



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Escola Politécnica

DCTM - Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais

Ciência dos Materiais

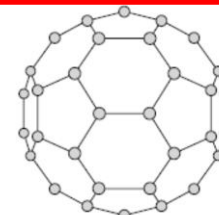
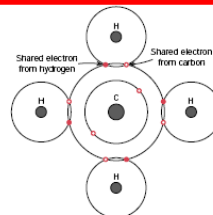
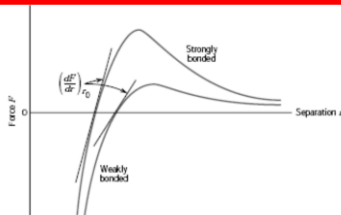
UNIDADE I

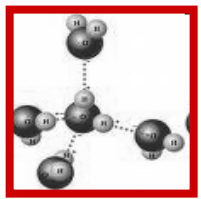
Ligações Químicas, Estrutura Cristalina, Defeitos e Imperfeições, Difusão, Propriedades Mecânicas, Ensaaios Mecânicos

Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla

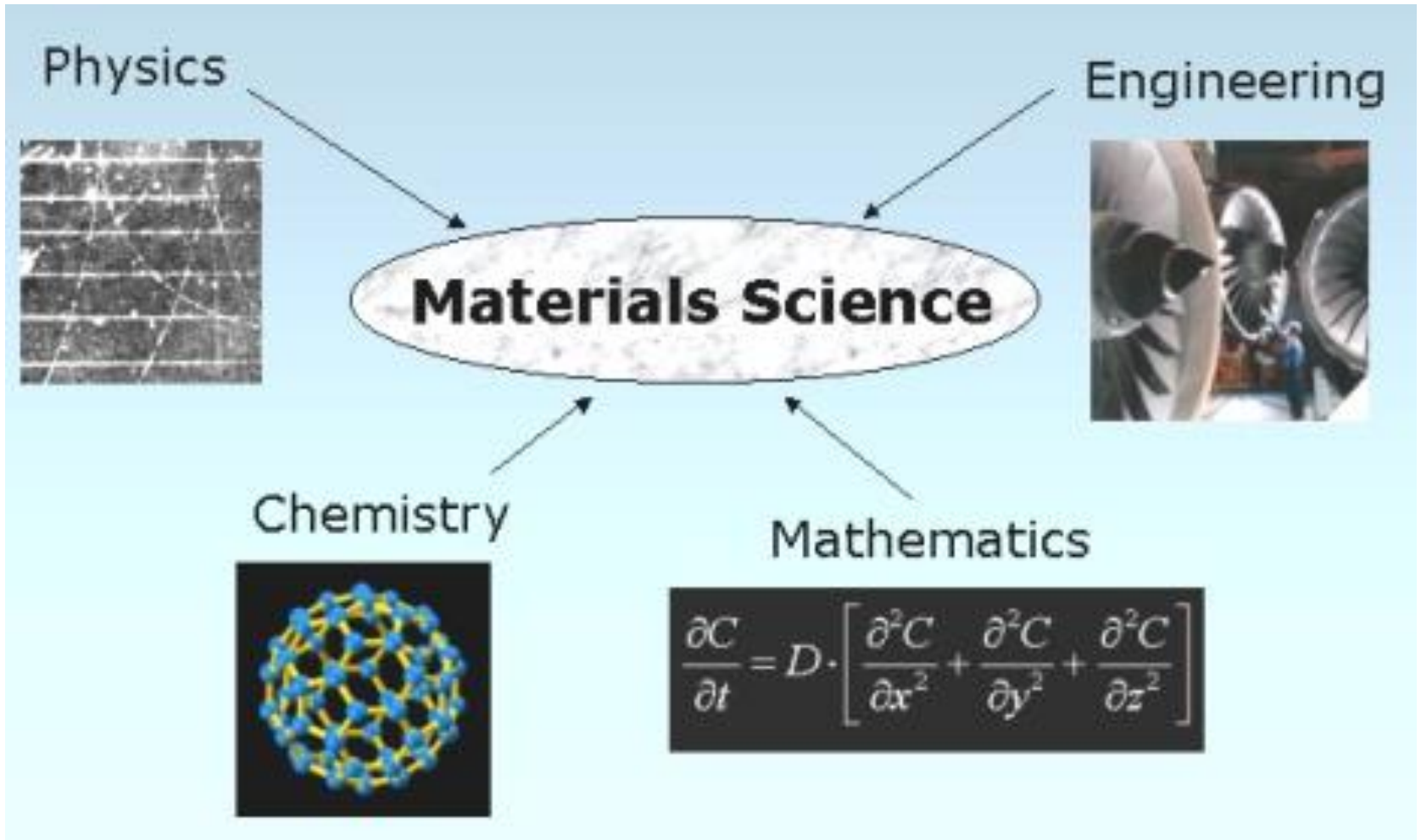
marceloscilla@gmail.com

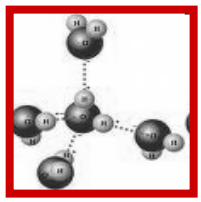
K ₁₂		K ₁₃		K ₁₄		K ₁₅		K ₁₆		K ₁₇		K ₁₈		K ₁₉		K ₂₀	
U	U	U	U	U	U	U	U	U	U	U	U	U	U	U	U	U	U
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108
109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126
127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144
145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162
163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180
181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198
199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216
217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234
235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252





Introdução

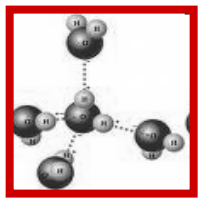




Introdução

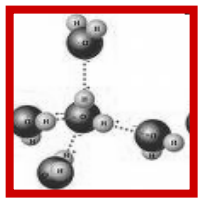
Você teria coragem de segurar nas mãos esse cubo incandescente?



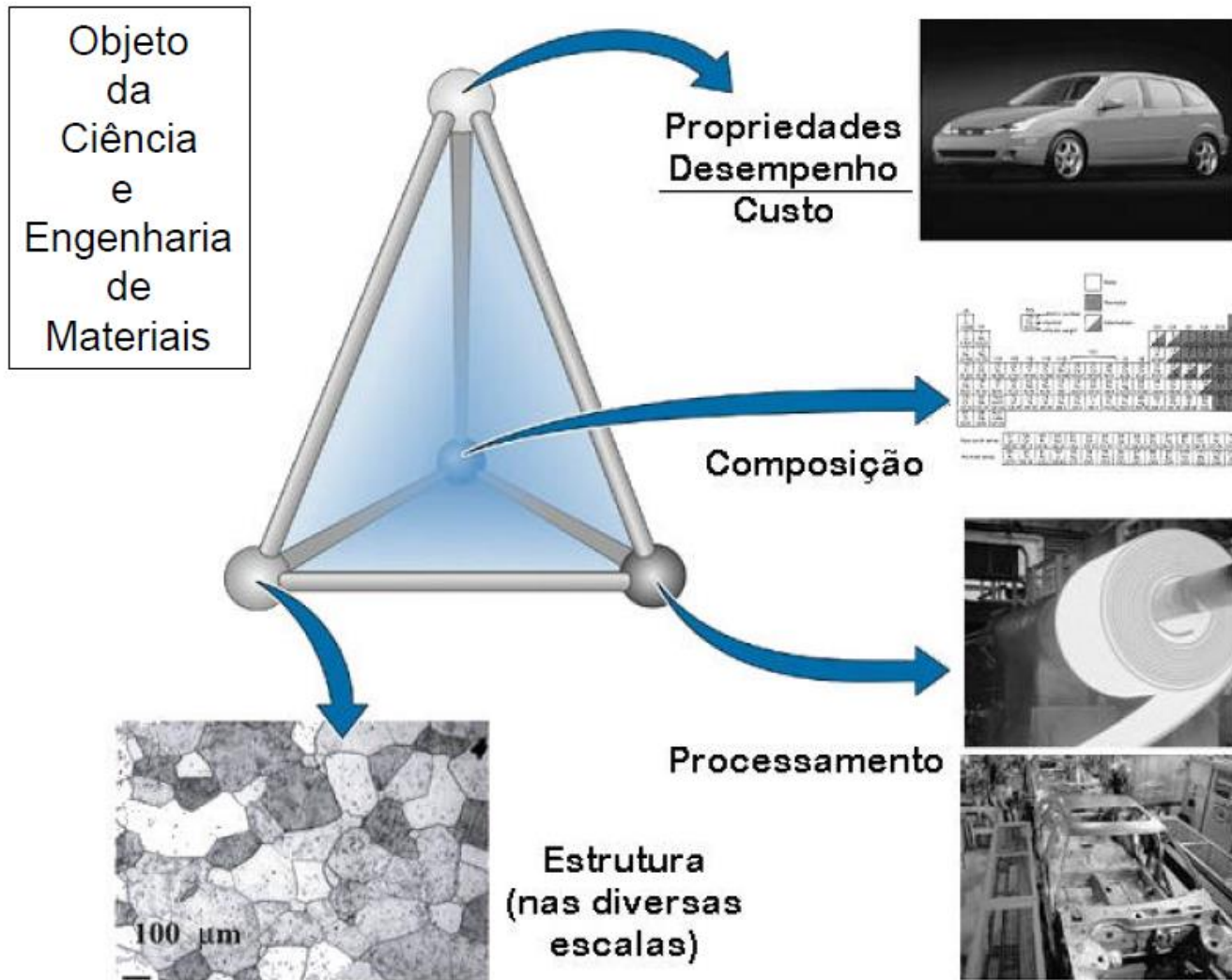


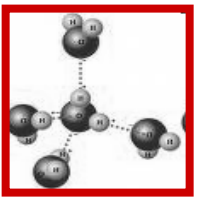
Introdução

Tecnologia de vidros

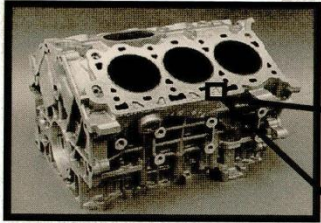


Introdução





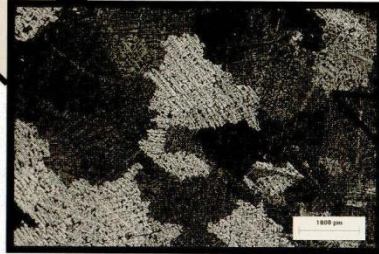
Introdução



Macro-Scale Structure
Engine Block
 ≅ upto 1 meter

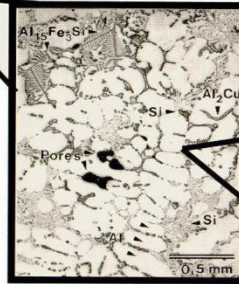
Performance Criteria

- Power generated
- Efficiency
- Durability
- Cost



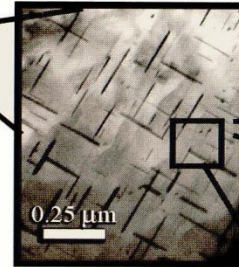
Microstructure
 - Grains
 ≅ 1 – 10 millimeters

- Properties affected*
- High cycle fatigue
 - Ductility



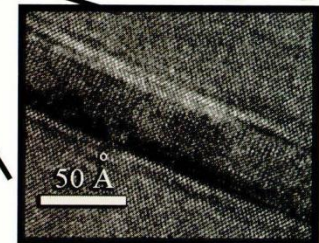
Microstructure
 - Dendrites & Phases
 ≅ 50 – 500 micrometers

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



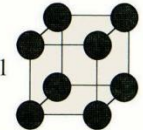
Nano-structure
 - Precipitates
 ≅ 3-100 nanometers

- Properties affected*
- Yield strength
 - Ultimate tensile strength
 - Low cycle fatigue
 - Ductility



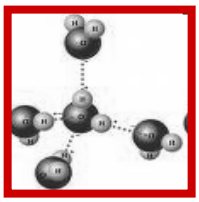
Atomic-scale structure
 ≅ 1-100 Angstroms
Property affected

- Young's modulus
- Thermal Growth



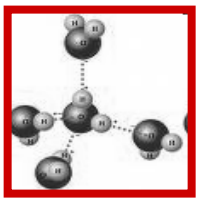
Unit Cell

*Bloco de motor em liga
 de alumínio fundido
 Ford Motor Company*



Introdução

- **Propriedade:**
 - Tipo e intensidade da resposta a um estímulo que é imposto ao material.
- **Classes de Propriedades:**
 - Mecânicas;
 - Elétricas;
 - Térmicas;
 - Magnéticas;
 - Ópticas;
 - Químicas;
 - de Degradação (corrosão, oxidação, desgaste).



Introdução

- **Classes de Materiais:**

- **Cerâmicas;**

- **Metais;**

- **Polímeros;**

Em função da constituição química e estrutura atômica

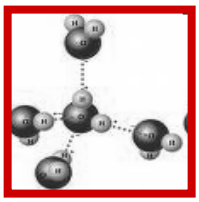
- **Semicondutores;**

- **Biomateriais;**

Materiais de engenharia

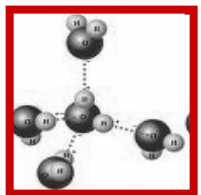
- **Materiais em aplicações de alta tecnologia.**

Materiais avançados



Introdução

- **Metais:**
 - Geralmente uma combinação de elementos metálicos (ligas);
 - Bons condutores térmicos e elétricos;
 - Não são transparentes à luz visível;
 - Geralmente são resistentes e deformáveis;
 - São muito utilizados para aplicações estruturais.



Introdução

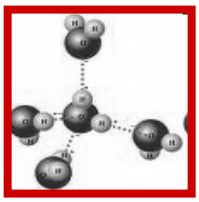
- Metals:

Key

- Atomic number
- Symbol
- Atomic weight

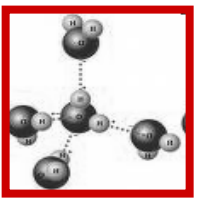
Metal
 Nonmetal
 Intermediate

IA												0																	
1 H 1.0080	IIA											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.183												
3 Li 6.939	4 Be 9.0122											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948												
11 Na 22.990	12 Mg 24.312	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII			IB	IIB	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	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	Rare earth series	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)	Actinide series																											
Rare earth series		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													
Actinide series		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)													



Introdução

- **Cerâmicas:**
 - Uma combinação de elementos metálicos e não-metálicos;
 - Exemplos: silicatos, óxidos, nitretos, carbetos, boretos;
 - Isolantes térmicos e elétricos;
 - Resistentes à altas temperaturas e à ambientes severos;
 - Duras e frágeis;
 - Incluem os vidros inorgânicos, cimento Portland,...



Introdução

- Cerâmicas:

Key

- Atomic number
- Symbol
- Atomic weight

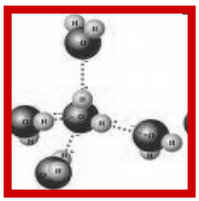
Metal
 Nonmetal
 Intermediate

Vidros (pointing to Si, B, Al, Ge)

Mais importantes (pointing to N, O, P, S, Cl, Br, I, At)

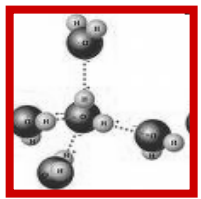
Silicatos (pointing to Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Rb, Cs, Fr)

1 H 1.0080	2 He 4.0026																	
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							VIII					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	Rare earth series	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)	Actinide series																
Rare earth series		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		
Actinide series		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)		



Introdução

- **Polímeros:**
 - São constituídos por macromoléculas;
 - Polímeros são compostos orgânicos baseados em carbono, hidrogênio e outros elementos não-metálicos;
 - Baixa densidade;
 - Podem ser extremamente flexíveis;
 - Materiais poliméricos incluem plásticos e borrachas.



Introdução

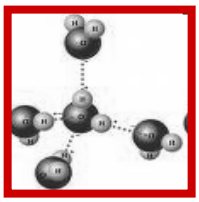
- Polímeros:

Key

- Atomic number
- Symbol
- Atomic weight

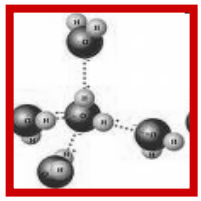
Metal
 Nonmetal
 Intermediate

IA												0						
1 H 1.0080	IIA																	
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	VII B	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	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	Rare earth series	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)	Actinide series																
Rare earth series		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		
Actinide series		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)		



Introdução

- **Compósitos:**
 - Mais de um tipo de material (insolúveis entre si);
 - Apresentam a combinação das melhores características de cada material constituinte;
 - Muitos dos materiais desenvolvidos recentemente envolvem compósitos.



Introdução

- **Compósitos:**

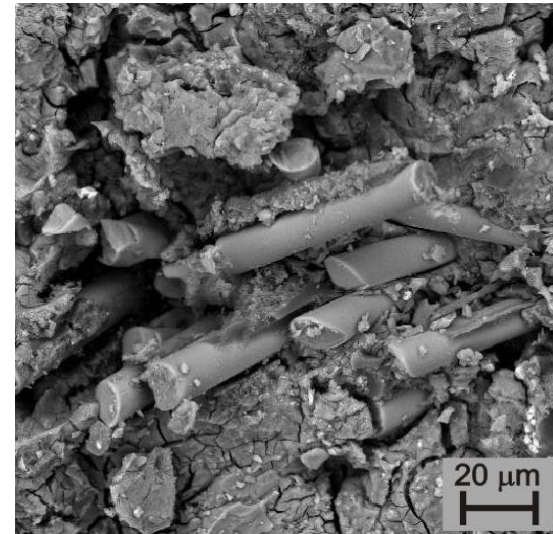
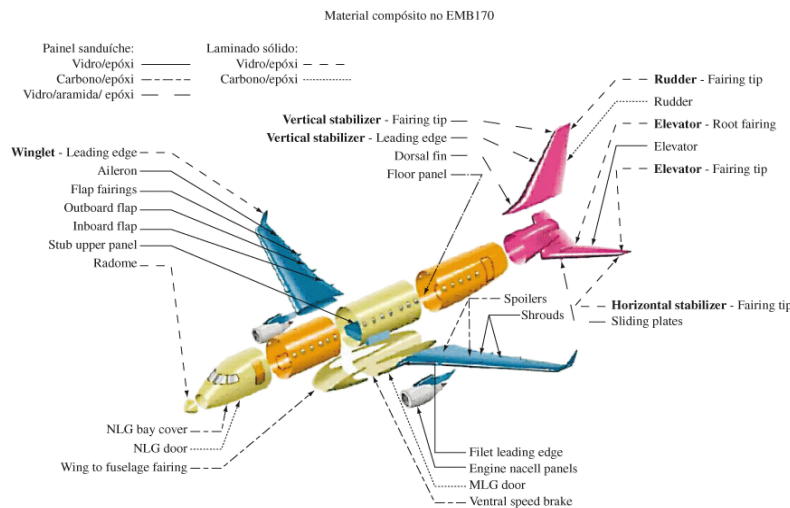
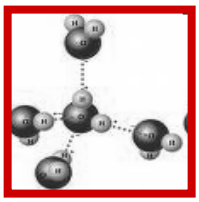


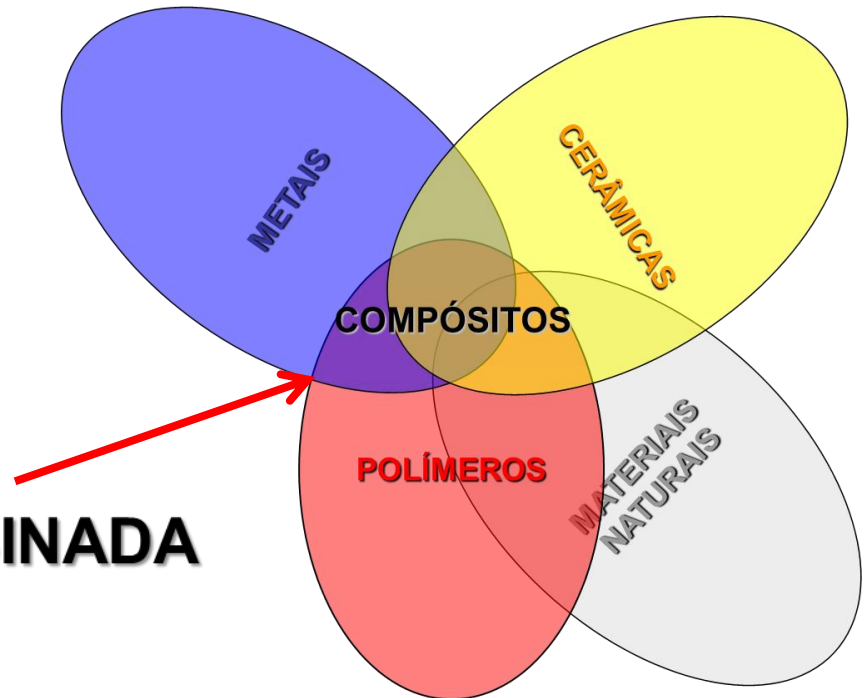
Figura 2. Vista explodida da aeronave EMB-170, mostrando os componentes fabricados em compósitos poliméricos avançados (cortesia da Embraer).1



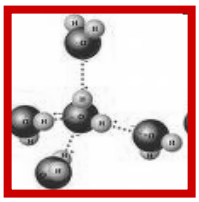
Introdução

- **Compósitos:**
- **Exemplo clássico**

Compósito de matriz polimérica com fibra de vidro.
(resistência da fibra de vidro + flexibilidade do polímero).



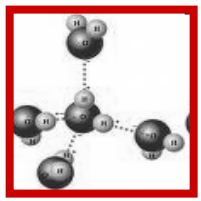
PRINCÍPIO DA AÇÃO COMBINADA



Introdução

- **Semicondutores:**
 - Propriedades elétricas que são intermediárias entre metais (condutores) e isolantes;
 - Características elétricas são extremamente sensíveis à presença de pequenas quantidades de impurezas (dopagens);

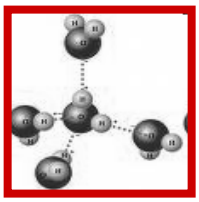
Ex: Si, Ge, GaAs, InSb, GaN, CdTe.



Introdução

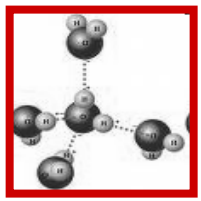
- **Biomateriais:**
 - Componentes para implantes de partes em seres humanos;
 - Metais: aço inox, Ti, Ni, Ag, Pt;
 - Cerâmicas: Al_2O_3 , ZrO_2 , hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), biovidros e vitrocerâmicas);
 - Polímeros: PE, PP, PET, PVC, quitosana;
 - Compósitos;
 - **Inertes e/ou biocompatíveis.**





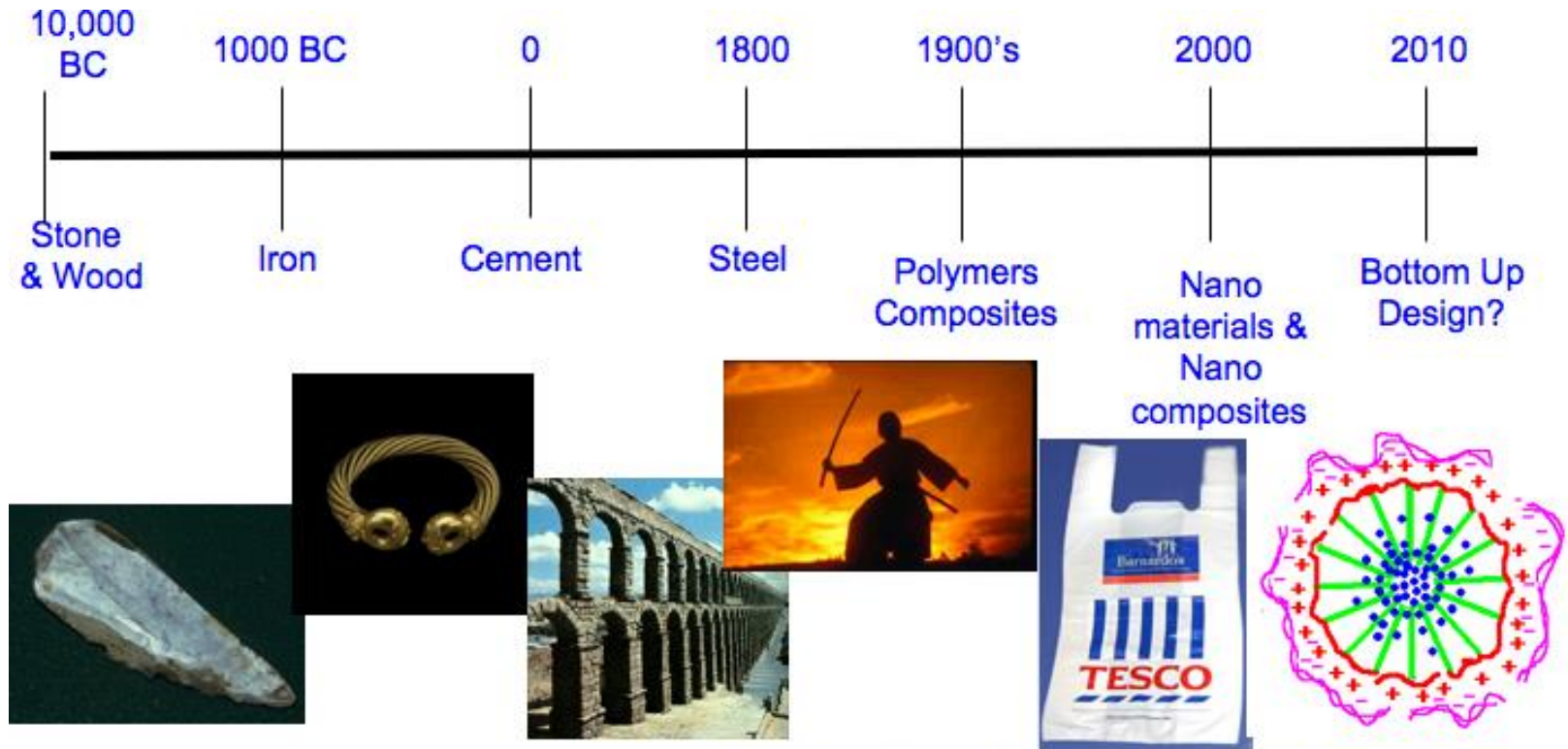
Introdução

- **Novos Materiais:**
 - Alto desempenho;
 - Alta resistência e baixa densidade;
 - Resistentes a altas temperaturas;
 - Voltados a fontes de energias novas e econômicas;
 - Desenvolvimento de materiais que sejam menos prejudiciais ao meio ambiente e mais fáceis de serem reciclados ou regenerados.

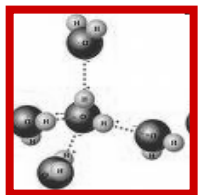


Introdução

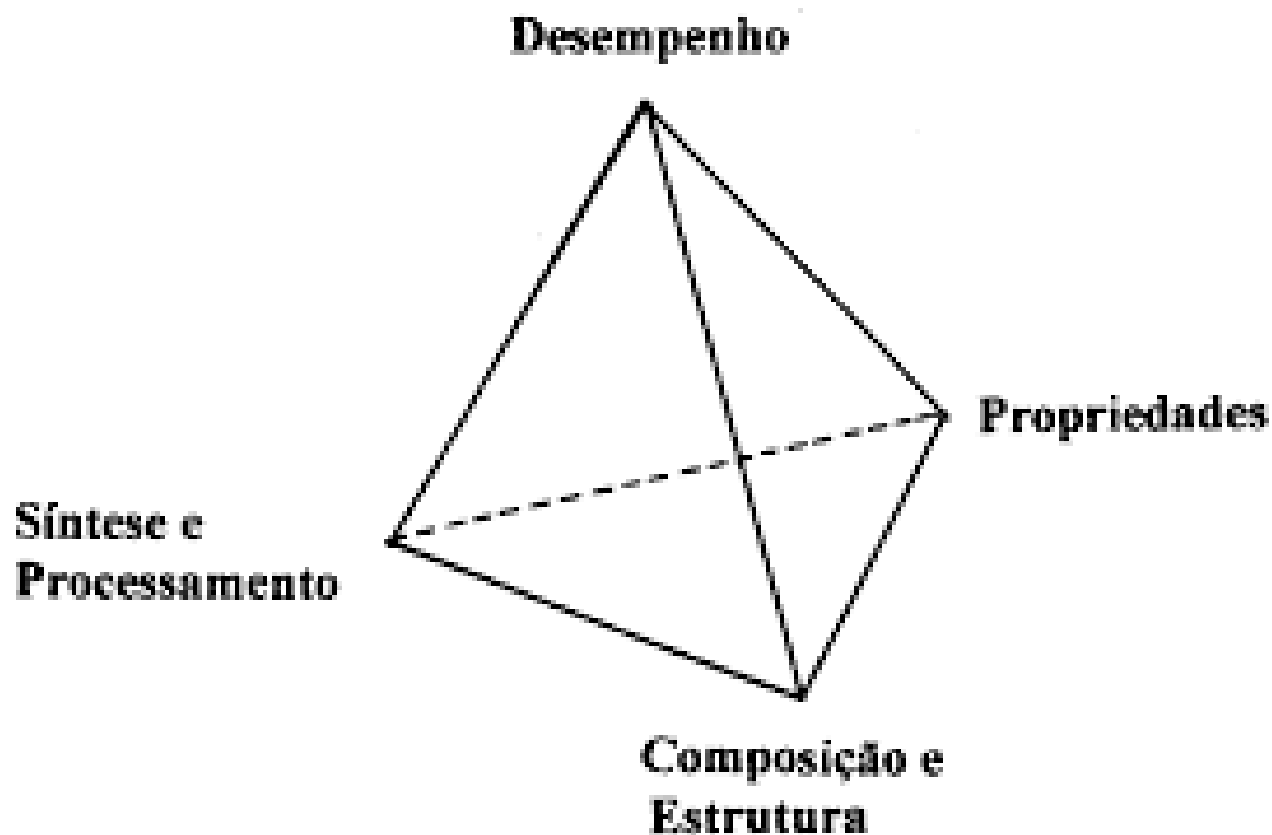
- **Evolução dos Materiais**

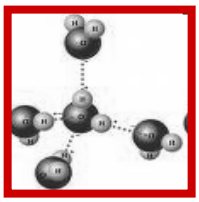


Adapted from Herrmann, W. Chem. Eng. Technol. 21(7), 549 (1998)



Introdução



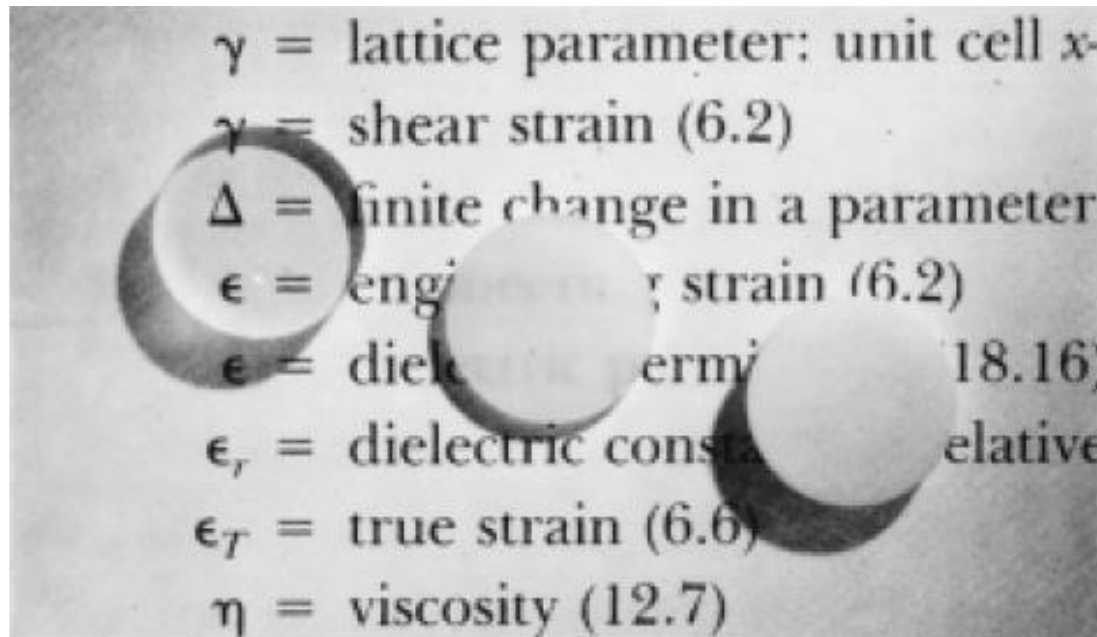


Introdução

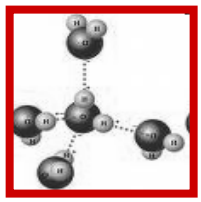
- **Exemplo:**

(processamento-estrutura-propriedades-desempenho)

Propriedade óptica: óxido de alumínio;



Da esquerda para direita: monocristal, policristal e policristal poroso.

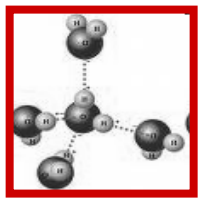


Ligações Químicas

Por que estudar Estrutura Atômica e Ligação Interatômica?

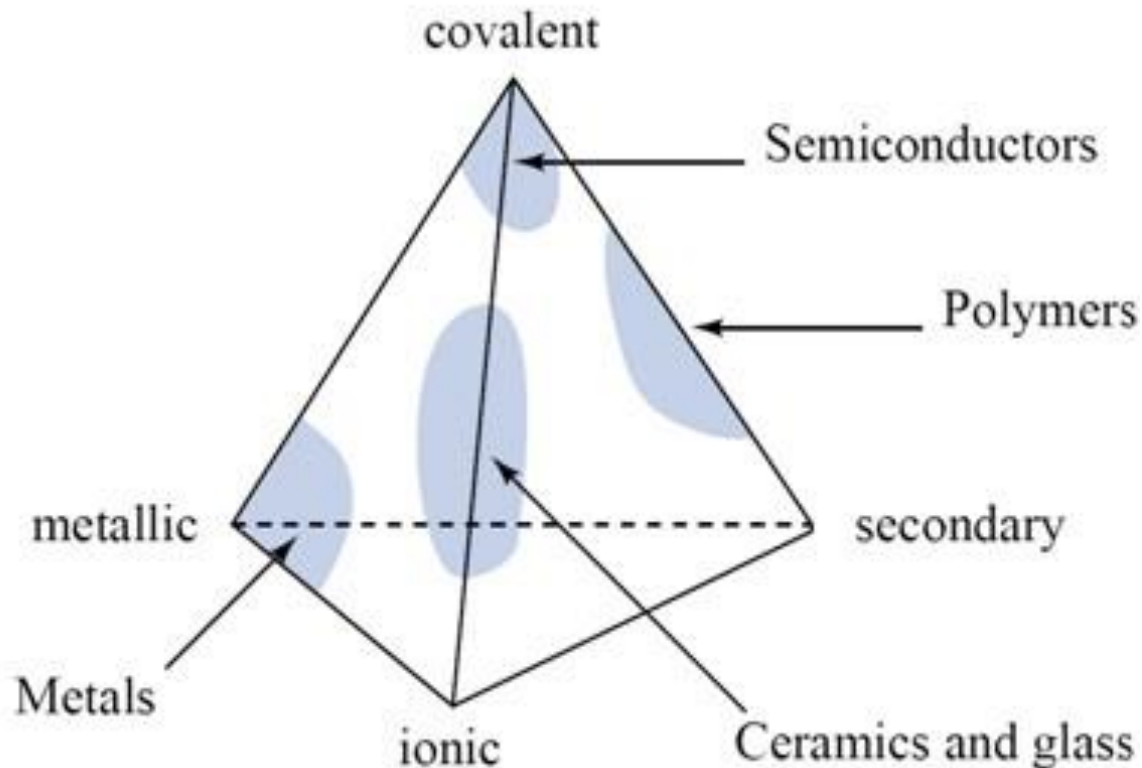


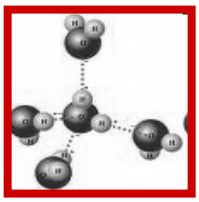
Porque algumas das propriedades de materiais sólidos dependem dos arranjos geométricos dos átomos e também das interações que existem entre os átomos ou moléculas constituintes.



Ligações Químicas

Tipos de materiais em função do tipo de ligação química

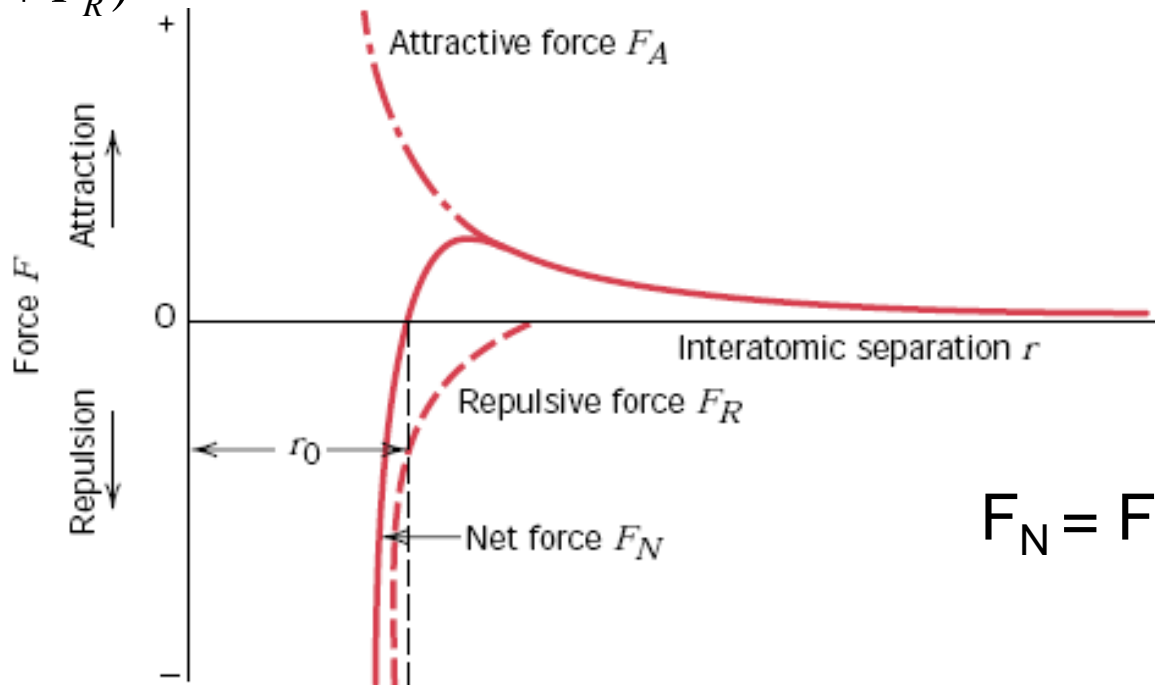




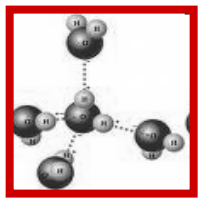
Ligações Químicas

- Força de ligação:

$$F = (F_A + F_R)$$

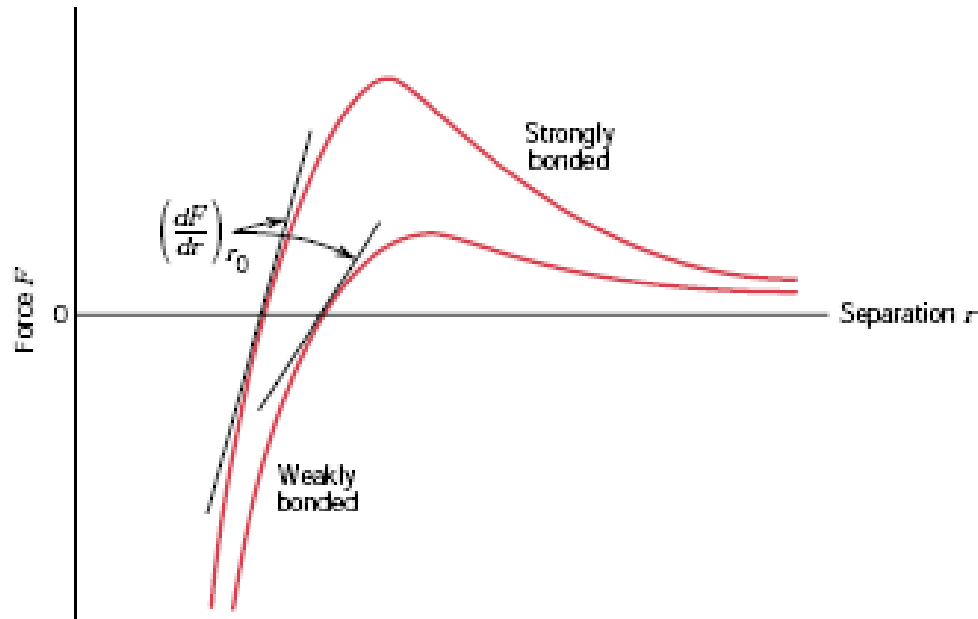


- O comprimento de ligação (distância de equilíbrio) ocorre onde as forças de atração e de repulsão são equilibradas

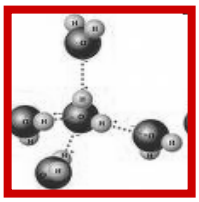


Ligações Químicas

- Força de ligação:



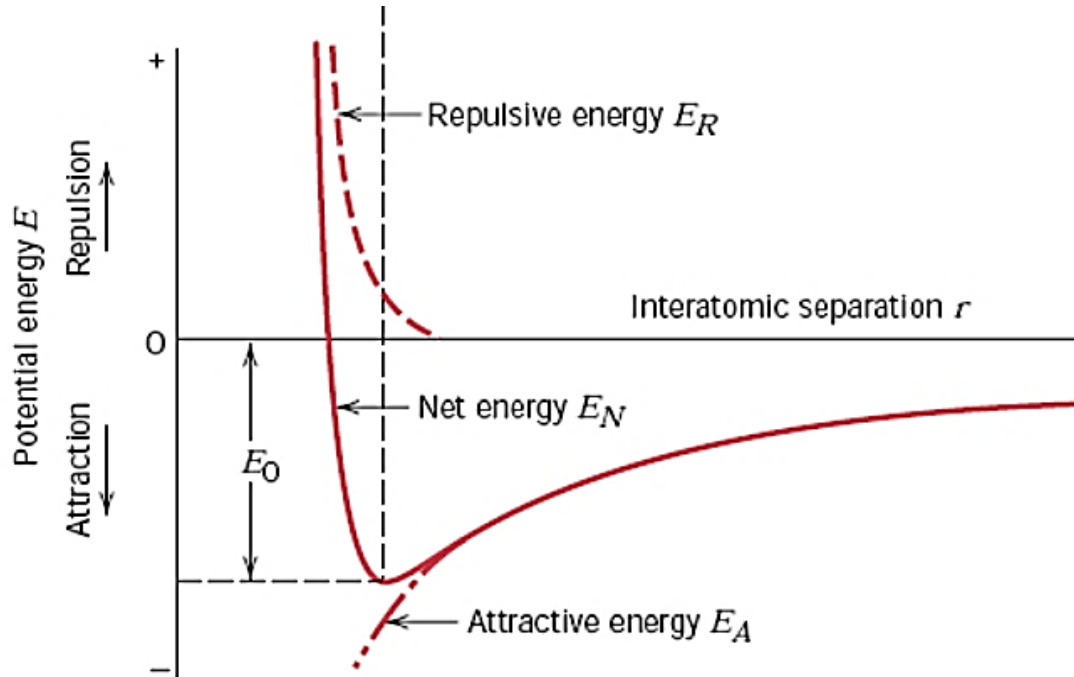
- Em r_0 , a inclinação da tangente é \sim ao Módulo de Young (E), relacionado à rigidez do material.



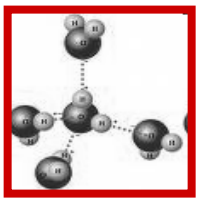
Ligações Químicas

- Energia de ligação:

$$E = \int F dr$$



- Ao analisar a Energia Potencial (E) ao invés da força, é possível observar que na distância de equilíbrio (r_0), a energia é mínima.



Ligações Químicas

- Energia de ligação:

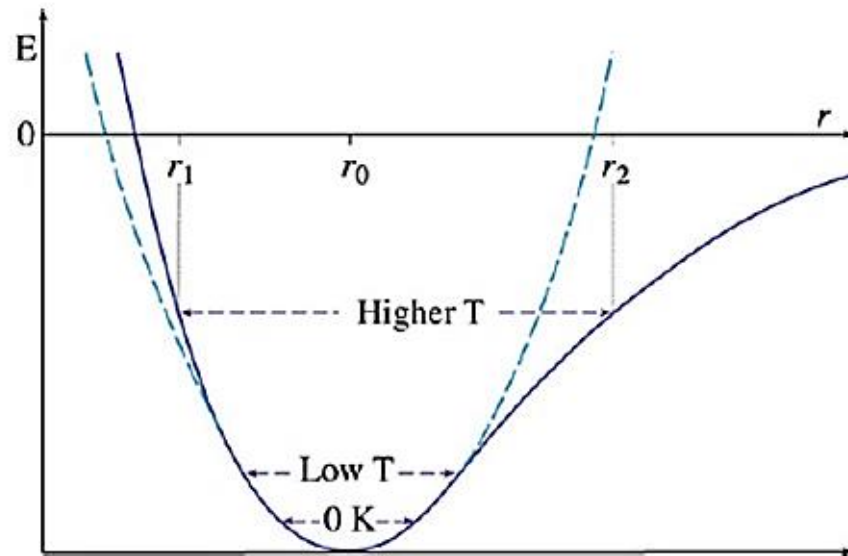
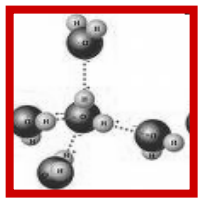


FIGURE 34.10. Typical bond-energy curve.

- Além disso, um poço estreito e profundo indica materiais com elevada energia de ligação, alto ponto de fusão e baixo coeficiente de expansão térmica.



Tipos de Ligações

- **Primárias**

- Iônicas;
- Covalentes;
- Metálicas.

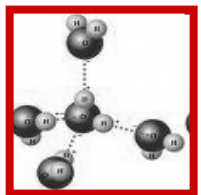
- **Secundárias**

- Van Der Waals;

Dipolo Induzido

Dipolo Permanente

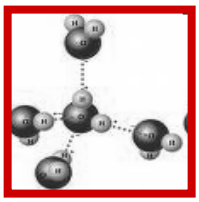
- Pontes de Hidrogênio.



Tipos de Ligações

<i>Bonding Type</i>	<i>Substance</i>	<i>Bonding Energy</i>		<i>Melting Temperature (°C)</i>
		<i>kJ/mol (kcal/mol)</i>	<i>eV/Atom, 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

Exemplos de Energia de Ligação e Temperaturas de Fusão para Várias Substâncias



Ligação Iônica

- **Atração Coulombiana:**

$$F_c = \frac{-K}{a^2}$$

F_c = força de atração coulombiana
 a = distância entre os íons opostos

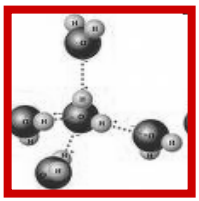
$$K = k_0(z_1e)(z_2e)$$

k_0 = constante (9×10^9 V m/C)
 z = valência do íon
 e = carga do elétron isolado

- **Força repulsiva (eletrônica e nuclear):**

$$F_r = \lambda e^{-a/\rho}$$

F_R = força de repulsiva
 λ = constante experimental
 ρ = constante experimental



Ligação Iônica

- Elemento metálico + não metálico;
- Todos os átomos adquirem uma configuração estável;
- Predominam nos materiais cerâmicos;
- Ligação “forte” não-direcional: 600 - 1500 KJ/mol

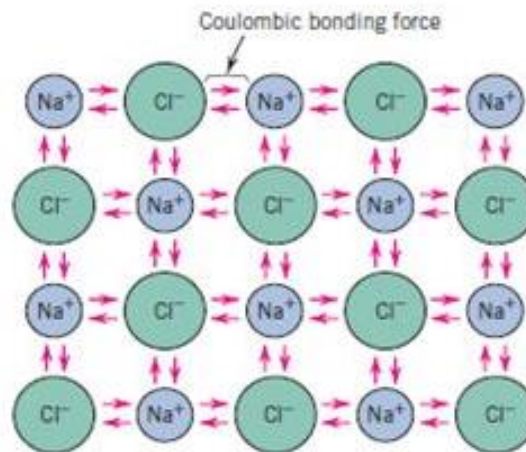
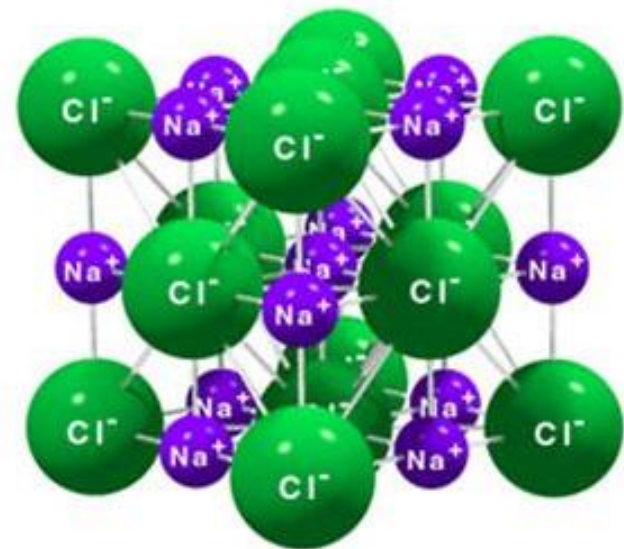
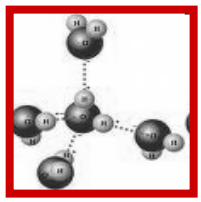
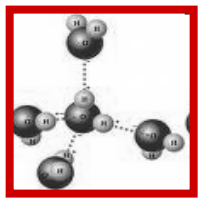


Figure 2.9 Schematic representation of ionic bonding in sodium chloride (NaCl).



Ligação Iônica

- **Consequências:**
 - Forte coesão, dureza, elevados pontos de fusão;
 - Frágil devido ao aumento da repulsão ao se deslocar da posição de equilíbrio;
 - Condutividade térmica e elétrica baixa.

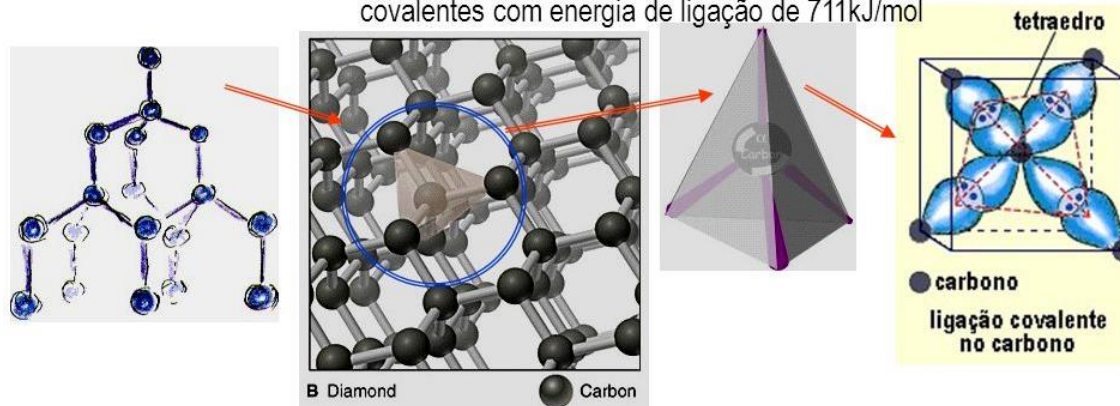


Ligação Covalente

- Configuração estável por compartilhamento de elétrons entre átomos adjacentes;
- Ligação direcional com grande variação.

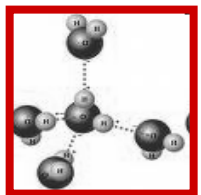
Diamante

- C → apresenta ligações tetraédricas: C no centro de um tetraedro regular formado de outros quatro carbonos
- Estrutura do diamante: molécula maciça → contínua em cada cristal
- Dureza do diamante → trincar um diamante significa quebrar milhões de ligações covalentes com energia de ligação de 711kJ/mol



- Podem ser muito fortes como no diamante ($T_f > 3550^\circ\text{C}$), ou muito fracas como no bismuto ($T_f \approx 270^\circ\text{C}$)

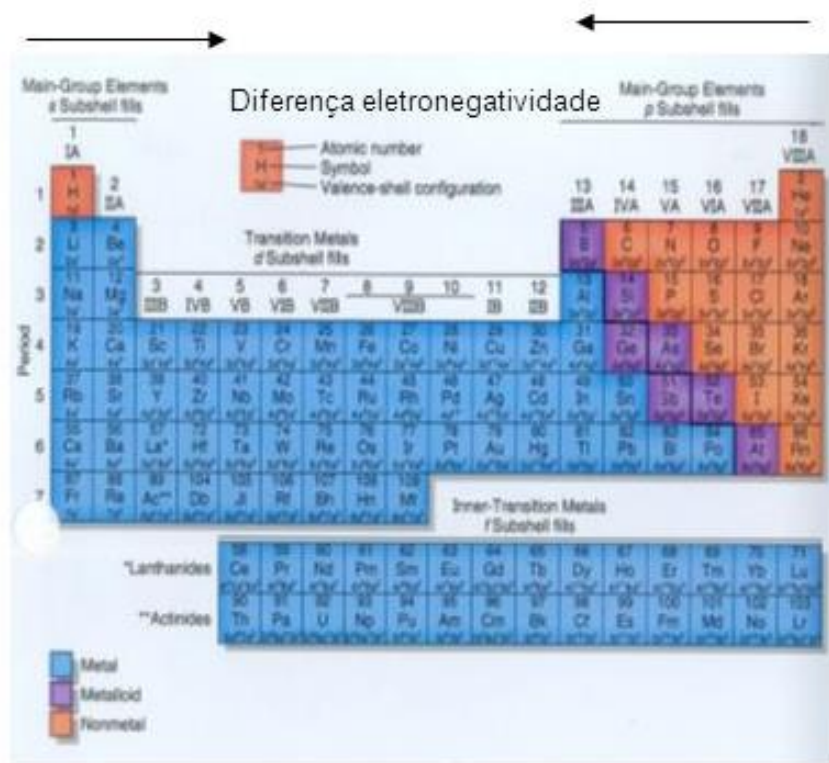
*Ligação típica dos materiais poliméricos

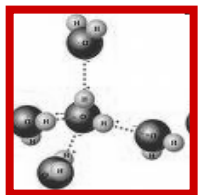


Ligação Covalente

Normalmente as ligações interatômicas são parcialmente iônicas e parcialmente covalentes, poucos compostos exibem ligações com caráter que seja exclusivamente iônico ou covalente;

Quanto maior for a diferença entre as eletronegatividades mais iônica será a ligação. De modo contrário, quanto menor for a diferença de eletronegatividade maior será o grau de covalência.





Ligação Covalente

- Caráter iônico das ligações covalentes;

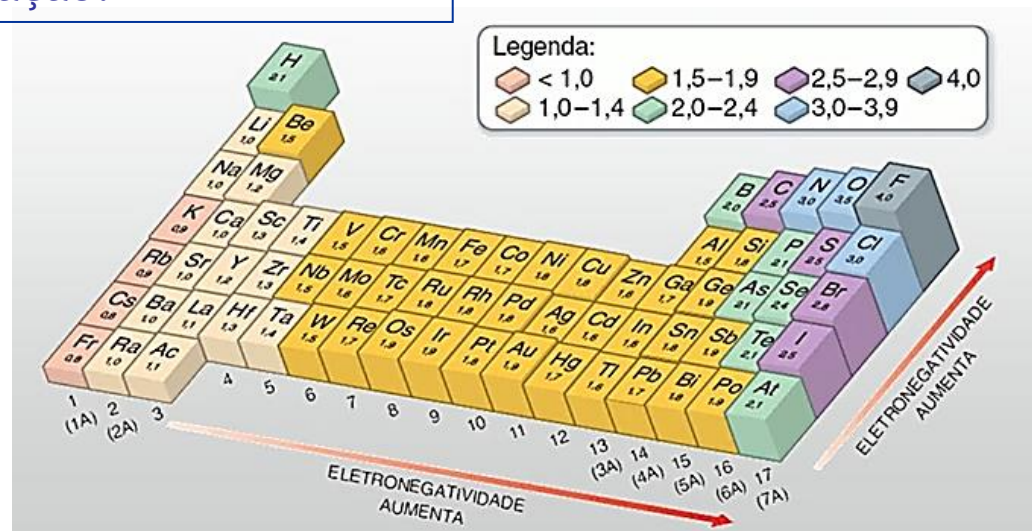
$$\% CI = \{1 - \exp[-0,25(X_A - X_B)^2]\} \times 100$$

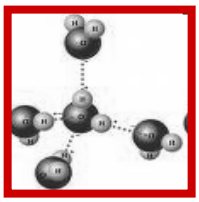
(X_A e X_B = eletronegatividades)



Quanto maior a diferença de eletronegatividade, maior o caráter iônico da ligação.

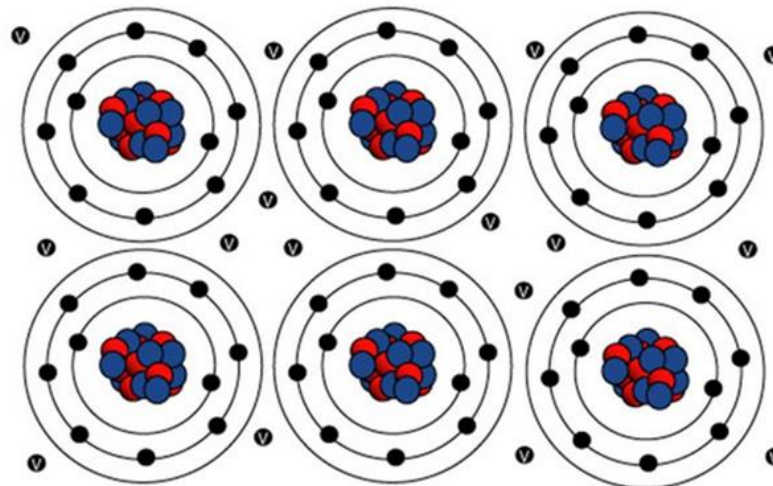
Material	Percent Ionic Character
CaF ₂	89
MgO	73
NaCl	67
Al ₂ O ₃	63
SiO ₂	51
Si ₃ N ₄	30
ZnS	18
SiC	12

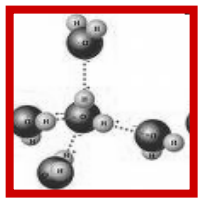




Ligação Metálica

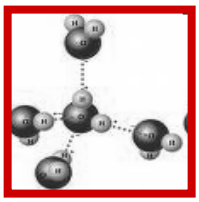
- Configuração estável por formação de uma “nuvem” de elétrons de valência livres;
- Ligação típica dos materiais metálicos;
- Ligação não direcional com grande variação (forte - fraca) : 68 - 850 KJ/mol.





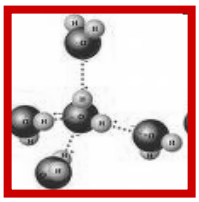
Ligação Metálica

- A ligação metálica não é direcional, porque os elétrons livres protegem o átomo carregado positivamente das forças repulsivas eletrostáticas.
- Estes elétrons atuam como cola, mantendo os íons centrais ligados.
- As ligações podem ser fracas como no mercúrio ($T_f = -39^\circ\text{C}$), ou fortes como no tungstênio ($T_f = 3410^\circ\text{C}$).



Ligação Metálica

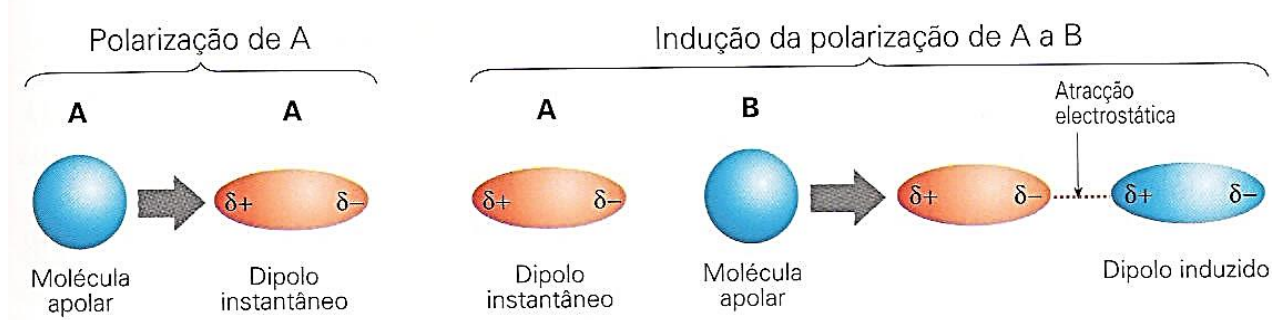
- **Consequências:**
 - Alta condutividade térmica e eletrônica
 - Brilho
 - Dureza: extremamente duros (W) ou maleáveis (Na)



Ligações Secundárias

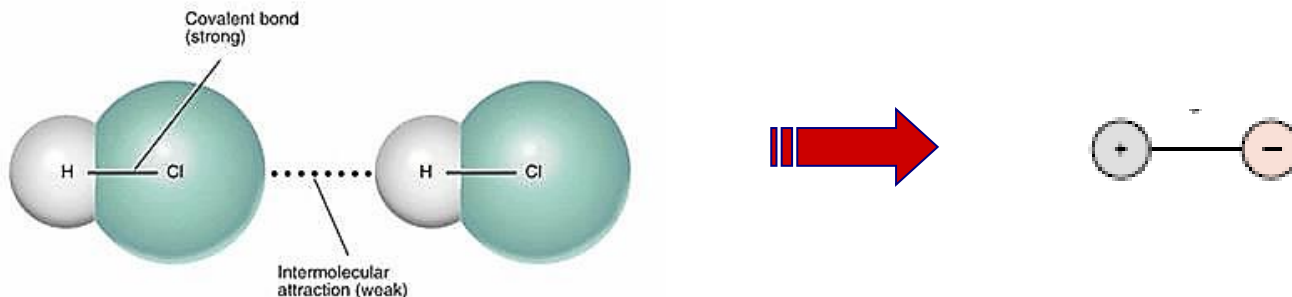
- Van Der Waals
- Dipolo Induzido

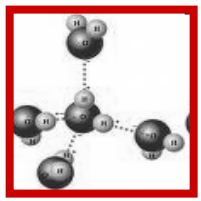
Moléculas neutras que ao se aproximarem sofrem distorções. Ex: H_2 e Cl_2



- Dipolo Permanente

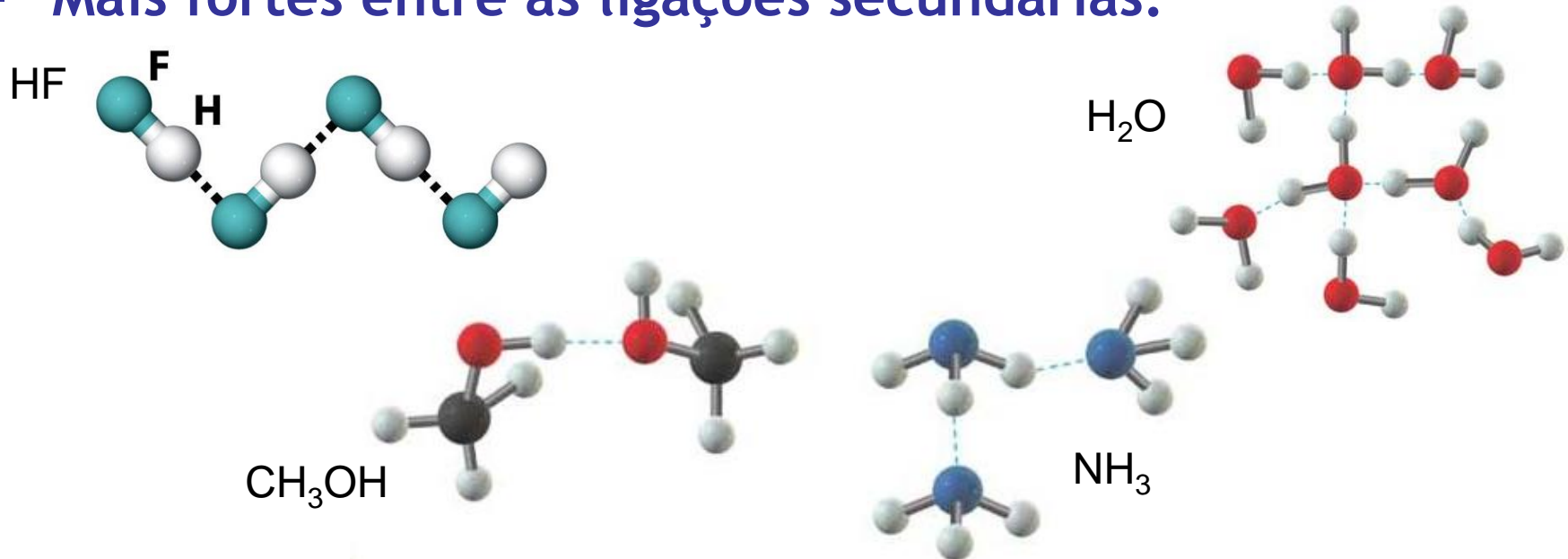
Momentos de dipolo permanente existem em moléculas com arranjo assimétrico de suas regiões positivas ou negativas. Ex: H_2O , NH_3 e HF



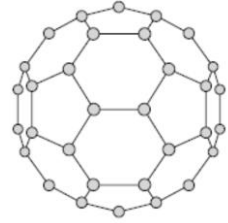
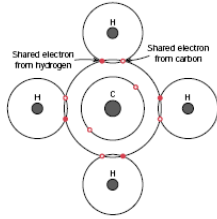
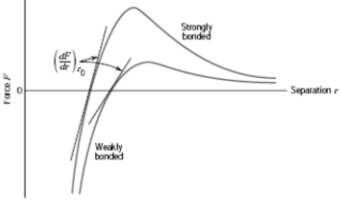


Ligações Secundárias

- Pontes de Hidrogênio.
- A Ligação de Hidrogênio ocorre quando o átomo de H fica entre dois átomos pequenos e altamente eletronegativos com um par de elétrons isolados (F, O e N);
- Mais fortes entre as ligações secundárias.

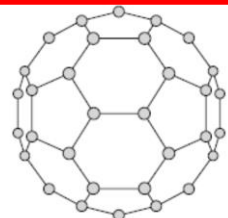
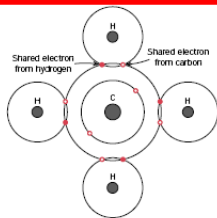
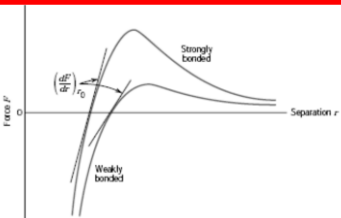


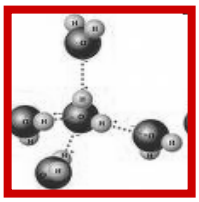
IA	Key		IIIA											0																																						
	Atomic number	Symbol		IV		V		VI		VII		VIII			IX		X		XI		XII																															
1	1	H	3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																																		
2	2	He	11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																																		
3	3	Li	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Cobalt	28	Nickel	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr														
4	4	Be	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Au	48	Hg	49	Tl	50	Pb	51	Sn	52	Sb	53	Te	54	Xe														
5	5	Ca	55	Cs	56	Ba	57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tm	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu																
6	6	Ca	87	Fr	88	Ra	89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pl	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Mn	102	Nv	103	Db	104	Rg														
7	7	Ca	119	Uu	120	Uu	121	Uu	122	Uu	123	Uu	124	Uu	125	Uu	126	Uu	127	Uu	128	Uu	129	Uu	130	Uu	131	Uu	132	Uu	133	Uu	134	Uu	135	Uu	136	Uu	137	Uu												



Estrutura Cristalina

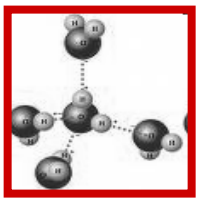
IA	Key		IIIA											0																																						
	Atomic number	Symbol		IV		V		VI		VII		VIII			IX		X		XI		XII																															
1	1	H	3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																																		
2	2	He	11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																																		
3	3	Li	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Cobalt	28	Nickel	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr														
4	4	Be	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Au	48	Hg	49	Tl	50	Pb	51	Sn	52	Sb	53	Te	54	Xe														
5	5	Ca	55	Cs	56	Ba	57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tm	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu																
6	6	Ca	87	Fr	88	Ra	89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pl	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Mn	102	Nv	103	Db	104	Rg														
7	7	Ca	119	Uu	120	Uu	121	Uu	122	Uu	123	Uu	124	Uu	125	Uu	126	Uu	127	Uu	128	Uu	129	Uu	130	Uu	131	Uu	132	Uu	133	Uu	134	Uu	135	Uu	136	Uu	137	Uu												





Introdução

- As propriedades dos materiais estão diretamente ligadas as suas estruturas cristalinas;
- Ex. Mg e Be são frágeis (fraturam em menor nível de deformação); Au e Ag se deformam plasticamente antes da fratura em função de sua estrutura cristalina;



Introdução

- **Material Cristalino:**

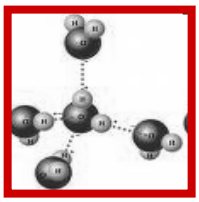
- Os átomos estão situados de acordo com uma matriz que se repete, isto é, é periódica a longo alcance (ordem ao longo alcance)

Ex. metais, materiais cerâmicos, polímeros

- **Material Não-cristalino (amorfo):**

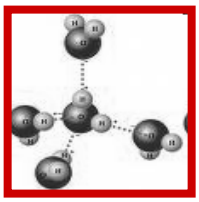
- materiais que não apresentam ordem ao longo alcance.

Ex. vidros inorgânicos, polímeros amorfos, metais amorfos



Introdução

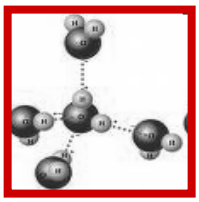
- **Estrutura Cristalina:**
 - Maneira segundo a qual os átomos ou íons estão arranjados espacialmente (geometria das células unitárias).
- **Microestrutura:**
 - Características estruturais encontradas nos materiais poligranulares (policristalinos ou polifásicos).



Introdução

- **Microestrutura:**

- Tamanho do grão;
- Forma e distribuição dos grãos;
- Orientação dos grãos;
- Quantidade de fases;
- Porosidade.



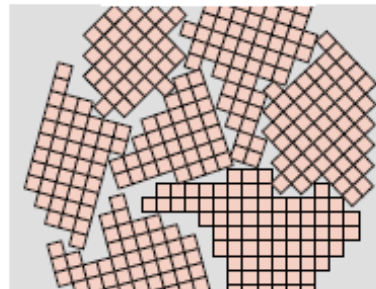
Cristalinidade dos Materiais

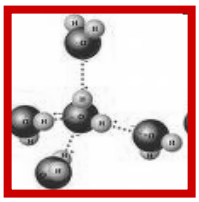
- **Monocristais:**

- O arranjo periódico e repetido dos átomos é perfeito, se estendendo ao longo da amostra, sem interrupção;

- **Policristais:**

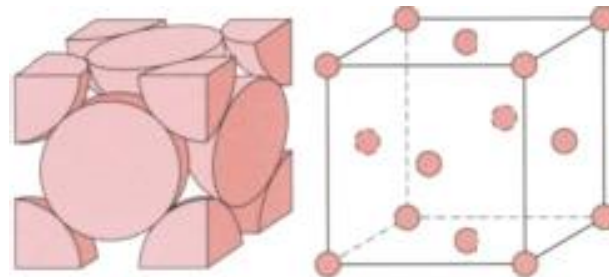
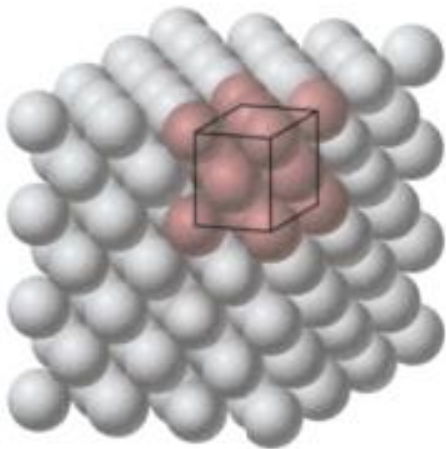
- Estrutura da grande maioria dos sólidos cristalinos, é composto por diversos pequenos grãos, delimitados pelos contornos de grão ;



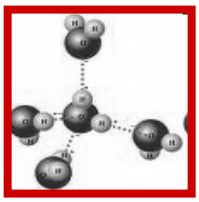


Célula Unitária

- Unidade básica de arranjo dos materiais;
- Forma regular e repetitiva em que os átomos se ordenam nas estruturas cristalinas.



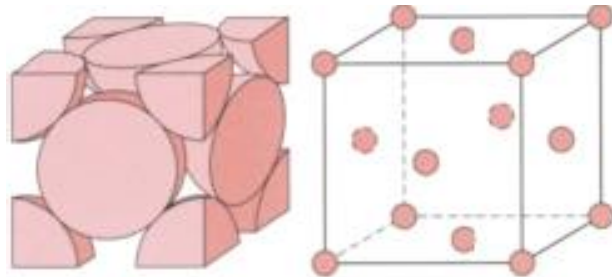
- Rede cristalina: matriz tridimensional de pontos que coincidem com as posições dos átomos (centros das esferas).

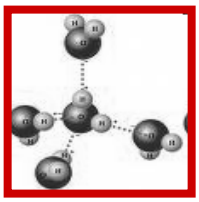


Célula Unitária

- Número de átomos inteiros por célula unitária;
- Número de coordenação: número de vizinhos mais próximos a um átomo;
- Fator de empacotamento atômico (FEA): fração de volume de uma célula unitária

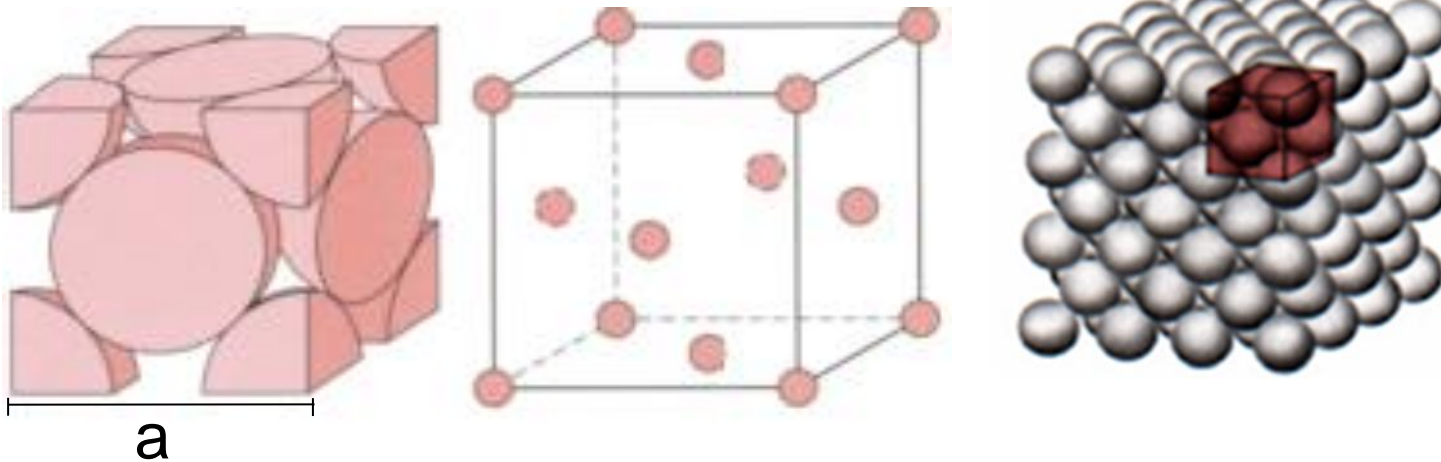
$$FEA = \frac{\text{volume dos átomos em uma célula unitária}}{\text{volume da célula unitária}}$$





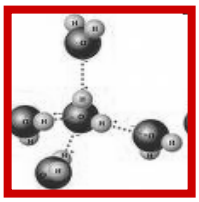
Célula Unitária - CFC

- Estrutura Cúbica de Faces Centradas (CFC);



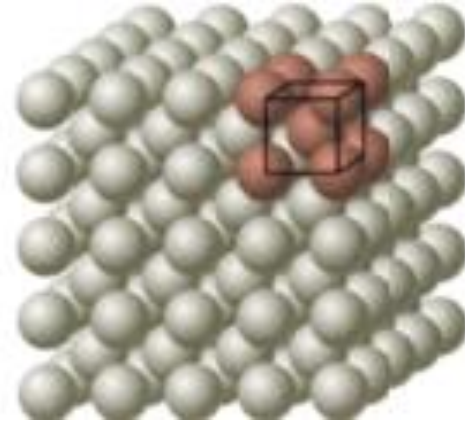
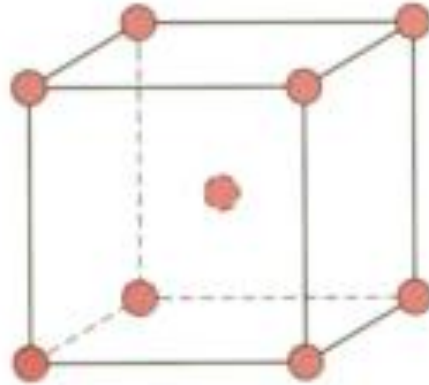
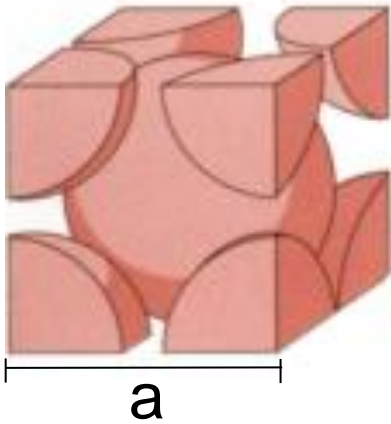
- Ex.: Cu, Al, Ag, Au.
- 4 átomos por célula unitária.
- Número de coordenação: 12.
- (FEA): 0,74.

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



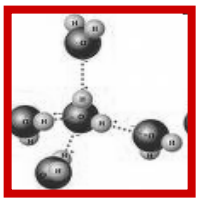
Célula Unitária - CCC

- Estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC);



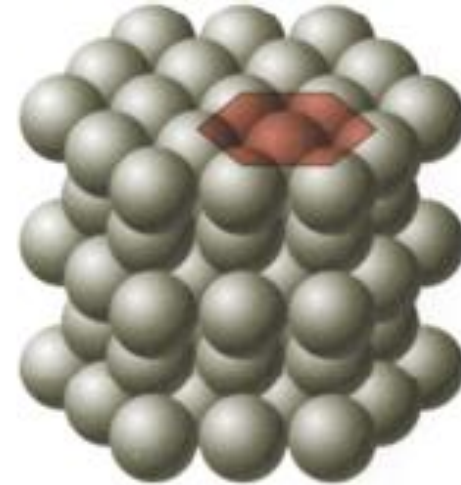
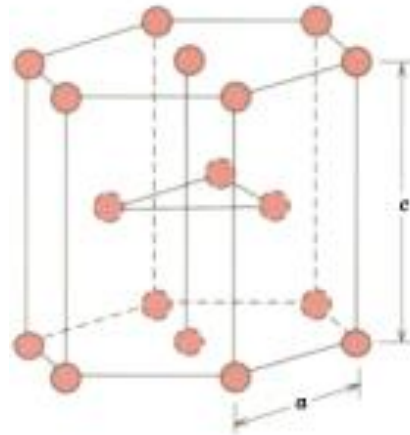
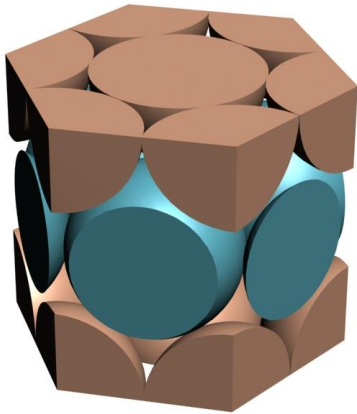
- Ex.: Fe, W, Mo.
- 2 átomos por célula unitária.
- Número de coordenação: 8.
- (FEA): 0,68.

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



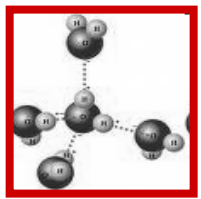
Célula Unitária - HC

- Estrutura Hexagonal Compacta (HC);



- Ex.: Cd, Mg, Ti, Zn.
- 6 átomos por célula unitária.
- Número de coordenação: 12.
- (FEA): 0,74.

$$\frac{c}{a} \cong 1,633\dots$$

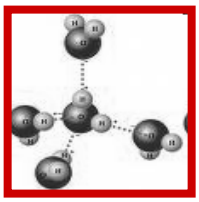


Célula Unitária

Table 3.1 Atomic Radii and Crystal Structures for 16 Metals

<i>Metal</i>	<i>Crystal Structure^a</i>	<i>Atomic Radius^b</i> (nm)	<i>Metal</i>	<i>Crystal Structure</i>	<i>Atomic Radius</i> (nm)
Aluminum	FCC	0.1431	Molybdenum	BCC	0.1363
Cadmium	HCP	0.1490	Nickel	FCC	0.1246
Chromium	BCC	0.1249	Platinum	FCC	0.1387
Cobalt	HCP	0.1253	Silver	FCC	0.1445
Copper	FCC	0.1278	Tantalum	BCC	0.1430
Gold	FCC	0.1442	Titanium (α)	HCP	0.1445
Iron (α)	BCC	0.1241	Tungsten	BCC	0.1371
Lead	FCC	0.1750	Zinc	HCP	0.1332

^a FCC = face-centered cubic; HCP = hexagonal close-packed; BCC = body-centered cubic.



Densidade

- **Metais.**
- Cálculo através da estrutura cristalina = densidade teórica

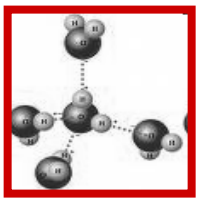
$$\rho = \frac{nA}{V_C N_A}$$

n = nº de átomos associados a cada célula unitária

A = massa molar

V_C = volume da célula unitária

N_A = nº de Avogadro



Densidade

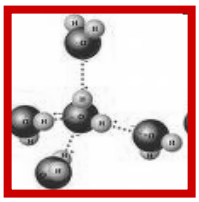
- Exemplo 2

Calcular a densidade teórica e comparar a resposta com a densidade do cobre (CFC) medida experimentalmente (8,94 g/cm³).

Dados: raio atômico=0,128 nm; peso atômico = 63,5 g/mol.

Resposta:

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{nA_{\text{Cu}}}{V_C N_A} = \frac{nA_{\text{Cu}}}{(16R^3\sqrt{2}) N_A} \\ &= \frac{(4 \text{ atoms/unit cell}) (63.5 \text{ g/mol})}{[16 \sqrt{2} (1.28 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 / \text{unit cell}] (6.023 \times 10^{23} \text{ atoms/mol})} \\ &= 8.89 \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$

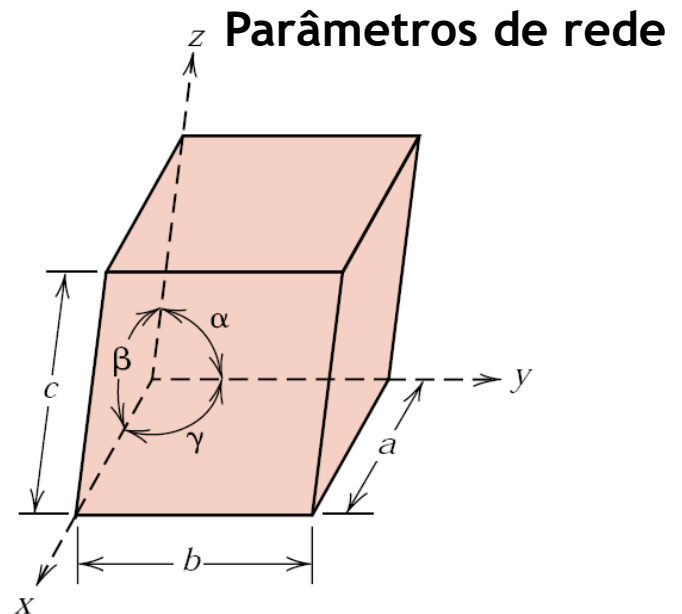


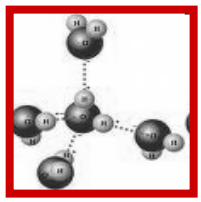
Parâmetros de Rede

- A geometria da célula unitária é 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).

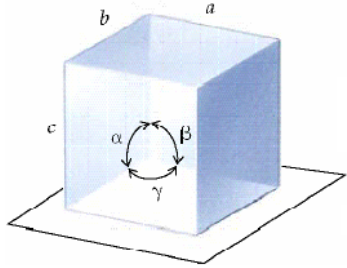
- Existem 7 possíveis combinações entre os parâmetros de rede, cada um dos quais representa um sistema cristalino distinto.

- Sistema Cúbico: + simétrico
- Sistema Triclínico: - simétrico

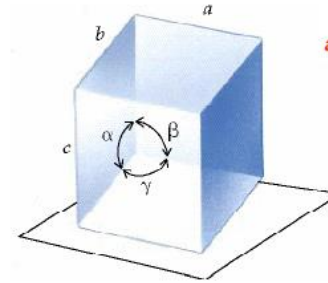
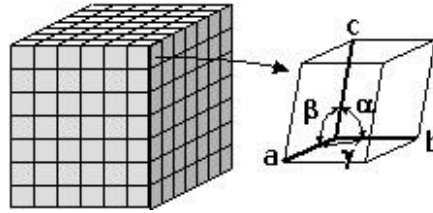




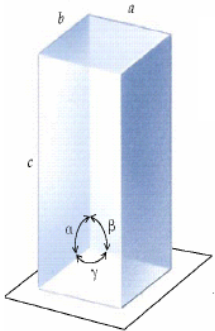
Sistemas Cristalinos



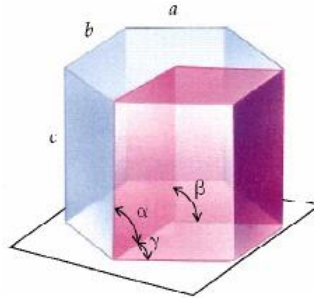
Cúbico
 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



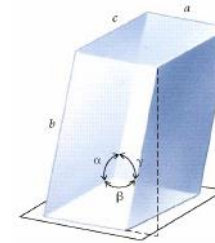
Romboédrico
 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



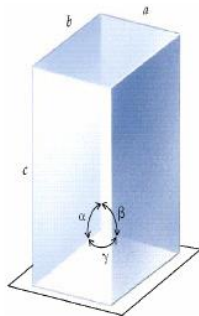
Tetragonal
 $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 (por convenção c é o eixo único)



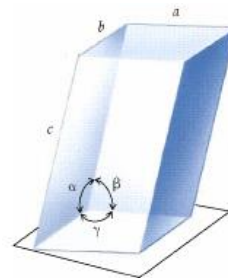
Hexagonal ou Trigonal
 $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
 (por convenção c é o eixo único)



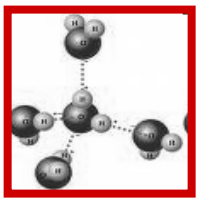
Monoclínico
 $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
 (por convenção b é o eixo único)



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

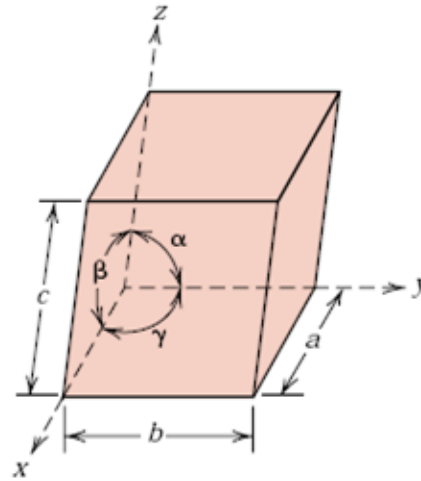


Triclínico
 $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$



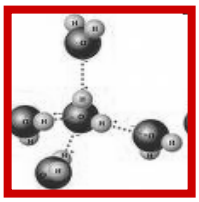
Sistemas Cristalinos

- Três números ou índices são designados para indicar a localização de pontos, direções e planos cristalográficos, o sistema de coordenadas cartesianas x , y e z , onde a origem é estabelecida em um dos vértices e as arestas coincidem com as arestas da célula unitária.



- Coordenadas de pontos: representadas pelo conjunto dos pontos, sem vírgulas e sem parênteses.

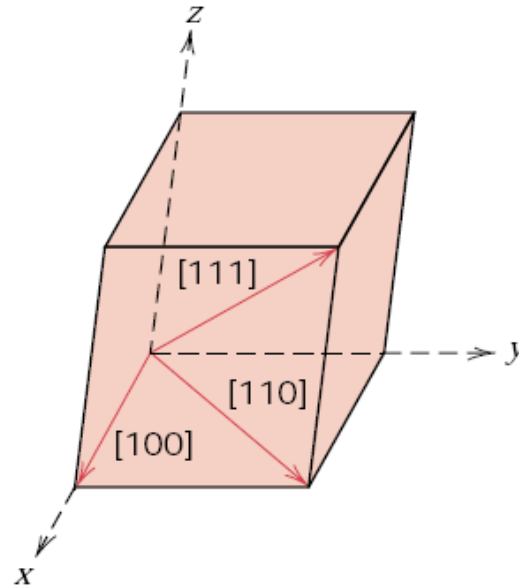
Ex.: 000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, 001.

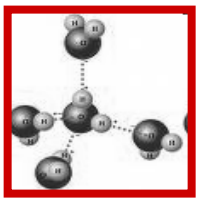


Sistemas Cristalinos

- **Direções Cristalográficas**

- o vetor passa através da origem do sistema de coordenadas;
- projeção em cada um dos eixos em termos de a , b e c ;
- multiplicados ou divididos por um fator comum para terem o menor valor de inteiros;
- representados por $[uvw]$;
- Índices negativos, \bar{n} .

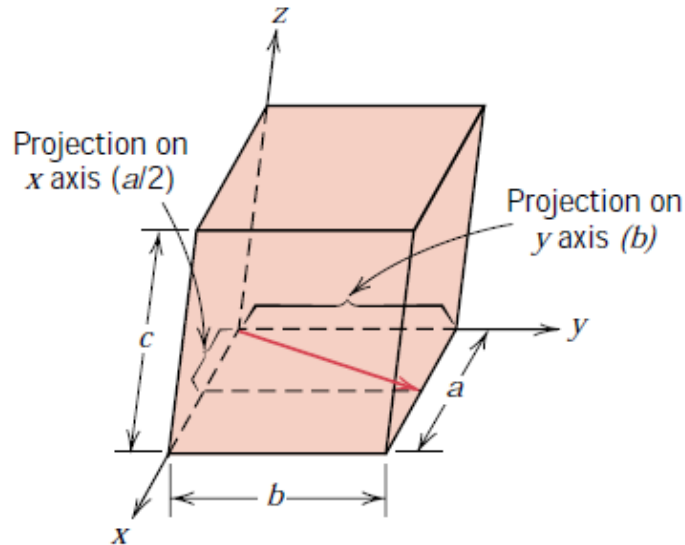




Sistemas Cristalinos

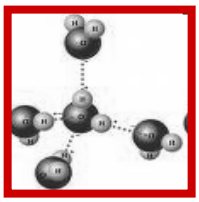
- Exemplo

Determinar os índices para a direção mostrada na Figura abaixo



- Resposta

	x	y	z
Projections	$a/2$	b	$0c$
Projections (in terms of a , b , and c)	$\frac{1}{2}$	1	0
Reduction	1	2	0
Enclosure		$[120]$	

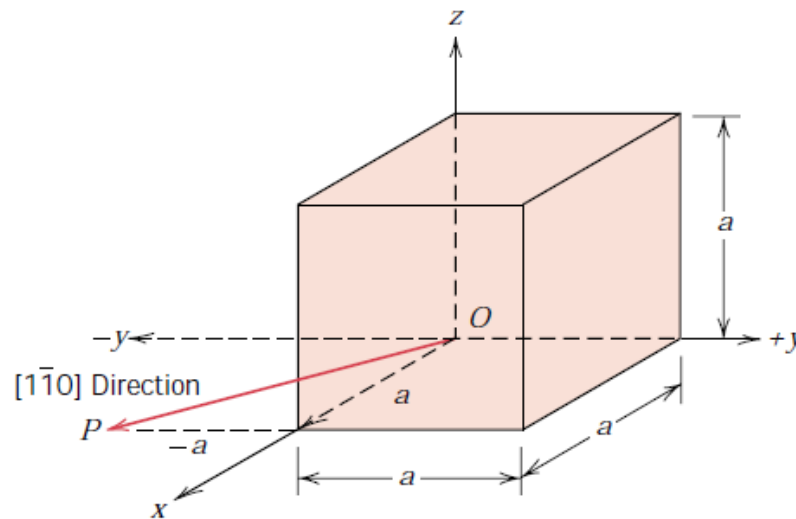


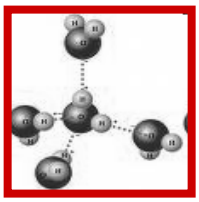
Sistemas Cristalinos

- Exemplo

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

- Resposta





Sistemas Cristalinos

- **Direções Cristalográficas (HC)**
 - Sistema de coordenadas de quatro eixos ou de Miller-Bravais;
 - Sistema $[uvtw]$ que diz respeito as projeções ao longo de a_1 , a_2 e a_3 .

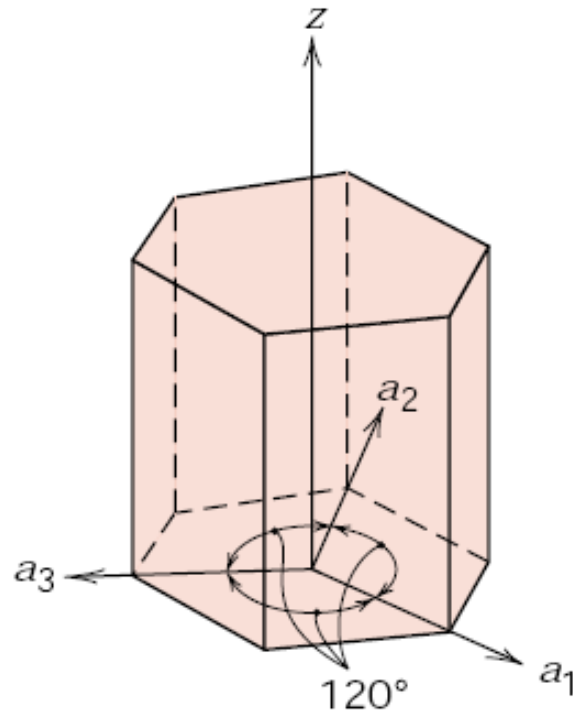
$$[u'v'w'] \rightarrow [u \ v \ t \ w]$$

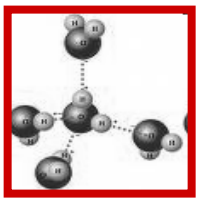
$$u = n/3(2u' - v')$$

$$v = n/3(2v' - u')$$

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

$$w = nw'$$

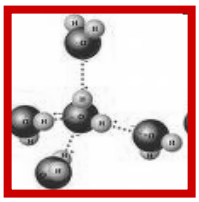




Sistemas Cristalinos

- **Planos Cristalográficos**

- Índices de Miller (hkl);
- A origem deve ser estabelecida no vértice de uma célula unitária;
- Os números inversos (recíprocos) das direções a, b e c são obtidos;
- Nem sempre os números podem ser modificados através de divisão e multiplicação. Por ex., (001) pode ser diferente de (002) em materiais cerâmicos.



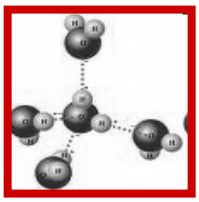
Sistemas Cristalinos

- Planos Cristalográficos (Regras)

1. Se o plano passa através da origem, um novo plano deve ser criado pela translação do plano original, ou então, selecionar uma nova origem numa célula unitária adjacente;
2. Observa-se onde o plano cristalográfico intercepta ou é paralelo a cada um dos três eixos. Essas condições determinam os termos dos parâmetros de rede a , b , e c ;
3. Toma-se os valores inversos de a , b e c . Se o plano cristalográfico é paralelo ao eixo, então considera-se que o encontro ocorre no infinito, neste caso:

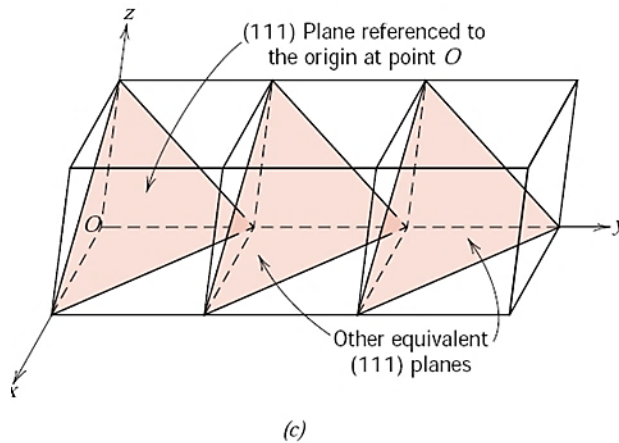
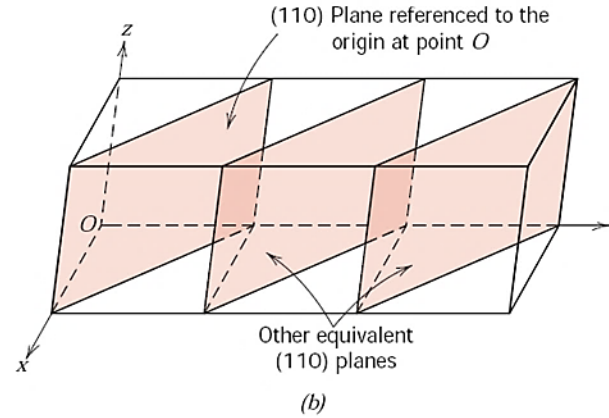
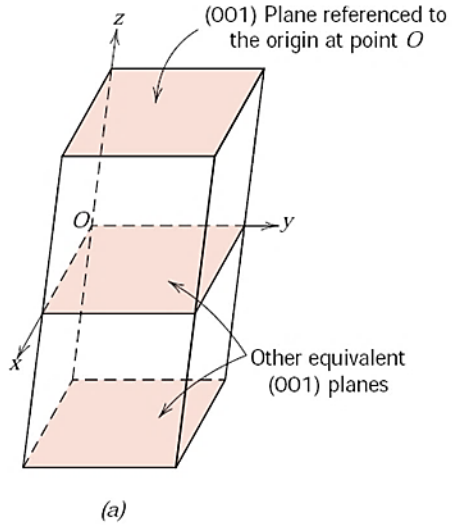
$$\frac{1}{\infty} = 0$$

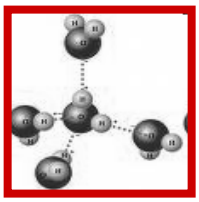
4. Se necessário, pode-se modificar os três números para que apresentem valores menores e inteiros pela multiplicação ou divisão por um fator comum;
5. São apresentados entre parênteses e não separados por vírgula: $(h k l)$. Família de planos entre chaves $\{ \}$.



Sistemas Cristalinos

- Planos Cristalográficos

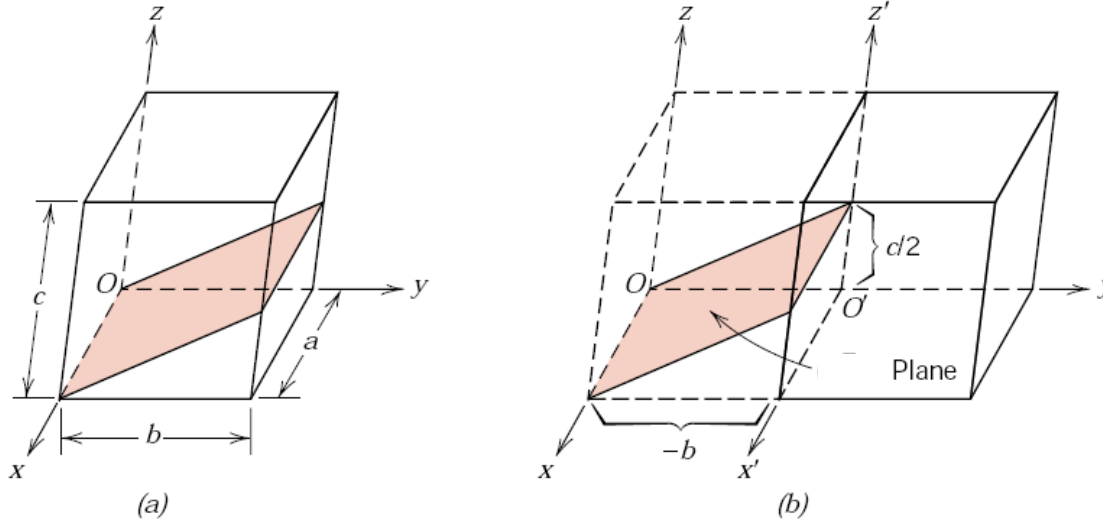




Sistemas Cristalinos

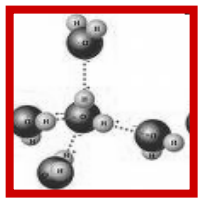
- Exemplo

Determinar os índices de Miller para o plano da figura abaixo



- Resposta

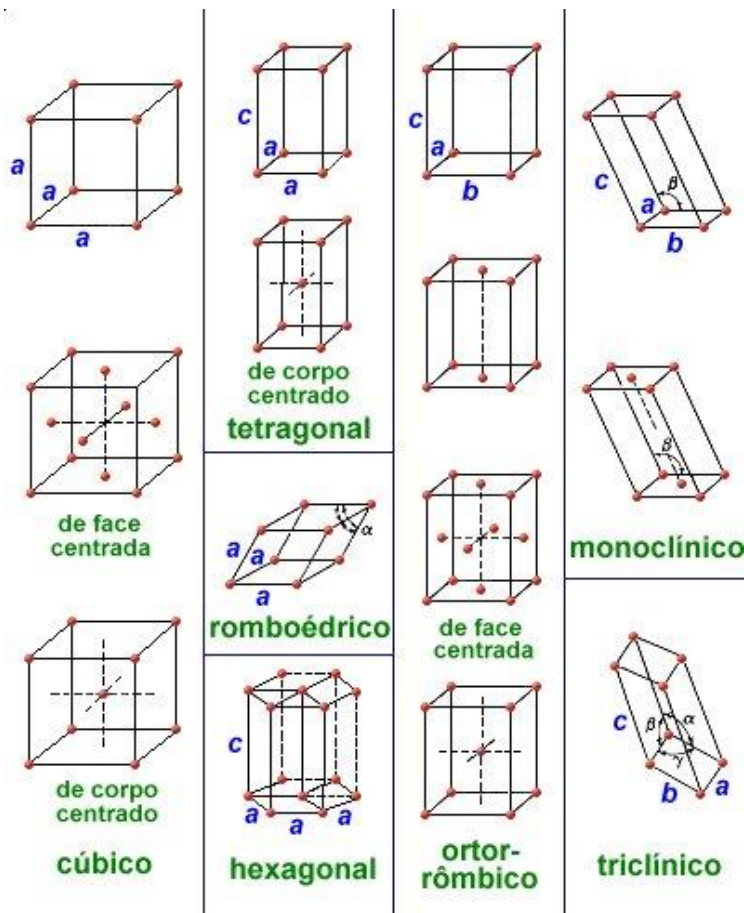
	x	y	z
Intercepts	∞a	$-b$	$c/2$
Intercepts (in terms of lattice parameters)	∞	-1	$\frac{1}{2}$
Reciprocals	0	-1	2
Reductions (unnecessary)			
Enclosure		$(\bar{0}\bar{1}2)$	



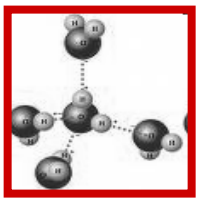
Sistemas Cristalinos

- As 14 Redes de Bravais

- Organização dos pontos de rede no espaço tridimensional.

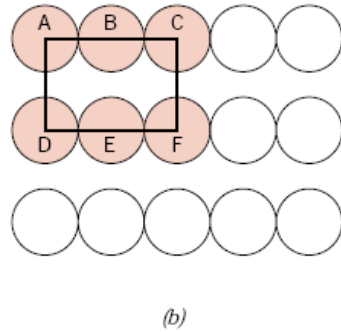
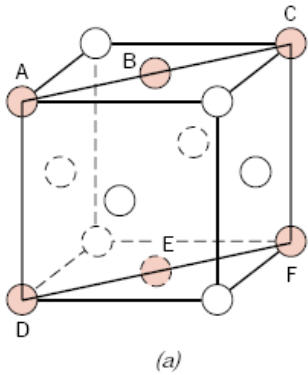


Bravais lattice cells	Axes and interaxial angles	Examples
<p>Cubic P Cubic I Cubic F</p>	<p>Three axes at right angles; all equal: $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>Copper (Cu), silver (Ag), sodium chloride (NaCl)</p>
<p>Tetragonal P Tetragonal I</p>	<p>Three axes at right angles; two equal: $a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>White tin (Sn), rutile (TiO₂), β-spodumene (LiAlSi₂O₆)</p>
<p>P C I F</p> <p>Orthorhombic</p>	<p>Three axes at right angles; all unequal: $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p>	<p>Gallium (Ga), perovskite (CaTiO₃)</p>
<p>Monoclinic P Monoclinic C</p>	<p>Three axes, one pair not at right angles, of any lengths: $a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$</p>	<p>Gypsum (CaSO₄ • 2H₂O)</p>
<p>Triclinic P</p>	<p>Three axes not at right angles, of any lengths: $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$</p>	<p>Potassium chromate (K₂CrO₇)</p>
<p>Trigonal R (rhombohedral)</p>	<p>Rhombohedral: three axes equally inclined, not at right angles; all equal: $a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$</p>	<p>Calcite (CaCO₃), arsenic (As), bismuth (Bi)</p>
<p>Trigonal and hexagonal C (or P)</p>	<p>Hexagonal: three equal axes coplanar at 120°, fourth axis at right angles to these: $a_1 = a_2 = a_3 \neq c;$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$</p>	<p>Zinc (Zn), cadmium (Cd), quartz (SiO₂) [P]</p>

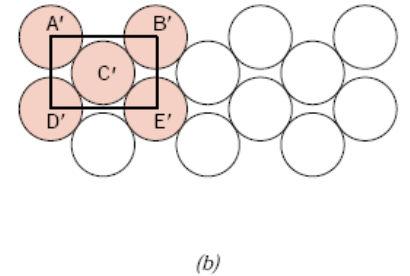
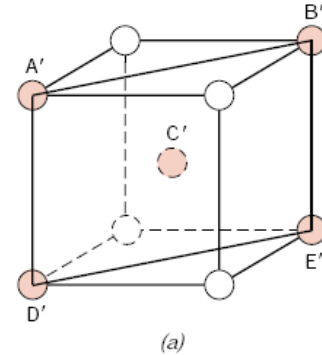


Arranjos Atômicos

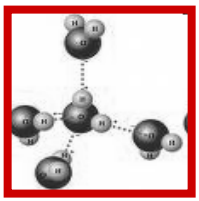
- Arranjo atômico para um plano cristalino = dependente da estrutura cristalográfica
- Ex. (110) para CFC e CCC: diferentes compactações.



(110) CFC



(110) CCC



Arranjos Atômicos

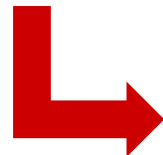
- **Densidades Linear e Planar**

- Direções ou planos equivalentes possuem densidades lineares ou planares idênticas;

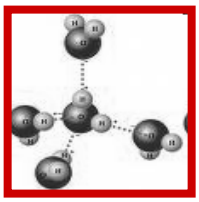
Densidade linear: $\frac{\text{número de átomos centrados sobre o vetor de direção}}{\text{comprimento do vetor de direção}}$

Densidade planar: $\frac{\text{número de átomos centrados sobre um plano}}{\text{Área do plano}}$

Relacionadas ao processo de escorregamento



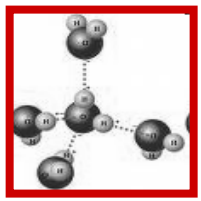
Deformação plástica (metais)



Estruturas Cerâmicas

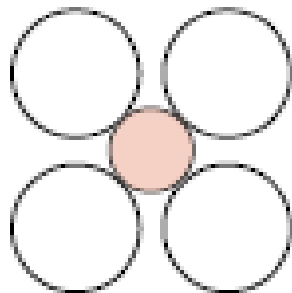
- Compostas por pelo menos dois elementos diferentes;
- Ligações variam de caráter predominantemente iônico ou predominantemente covalente.

<i>Material</i>	<i>Percent Ionic Character</i>
CaF ₂	89
MgO	73
NaCl	67
Al ₂ O ₃	63
SiO ₂	51
Si ₃ N ₄	30
ZnS	18
SiC	12

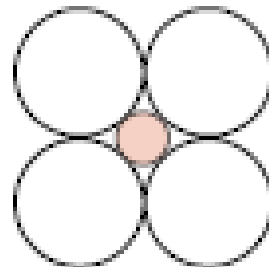


Estruturas Cerâmicas

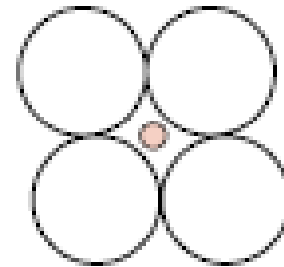
- Características que influenciam a estrutura do cristal: magnitude da carga de cada íon e tamanho relativo dos cátions e ânions;
- Para melhor estabilização cada cátion prefere ter o número máximo de ânions vizinhos e vice-versa;
- r_C e r_A : raios dos cátions e dos ânions, respectivamente. Geralmente, $r_C/r_A < 1$.



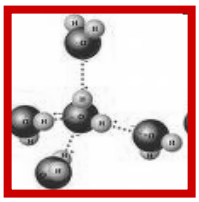
Stable



Stable



Unstable



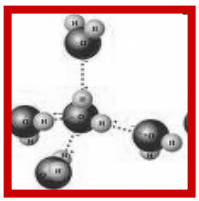
Estruturas Cerâmicas

- O n° de coordenação está relacionado com os raios dos cátions e dos ânions (r_C/r_A), ou seja, existe uma razão mínima r_C/r_A para que o contato seja estabelecido para determinada geometria;
- Os NC mais comuns em cerâmicas são 4, 6 e 8.

Table 12.2 Coordination Numbers and Geometries for Various Cation–Anion Radius Ratios (r_C/r_A)

Coordination Number	Cation–Anion Radius Ratio	Coordination Geometry
2	<0.155	
3	0.155–0.225	
4	0.225–0.414	
6	0.414–0.732	
8	0.732–1.0	

Source: W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.



Estruturas Cerâmicas

- Estruturas Cristalina Tipo AX

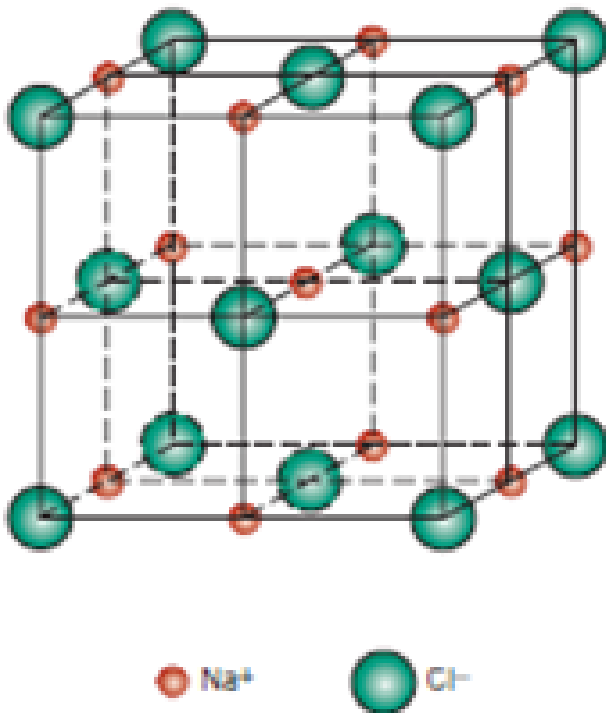
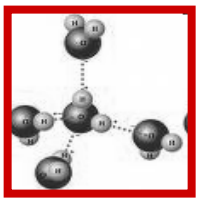


Figure 12.2 A unit cell for the rock salt, or sodium chloride (NaCl), crystal structure.

- Sal-gema ou cloreto de sódio (CFC para os ânions com um cátion no centro do cubo e em cada uma das arestas)
- Mais exemplos do tipo AX: MgO, MnS, LiF e FeO.



Estruturas Cerâmicas

- Cloreto de Césio (CsCl)

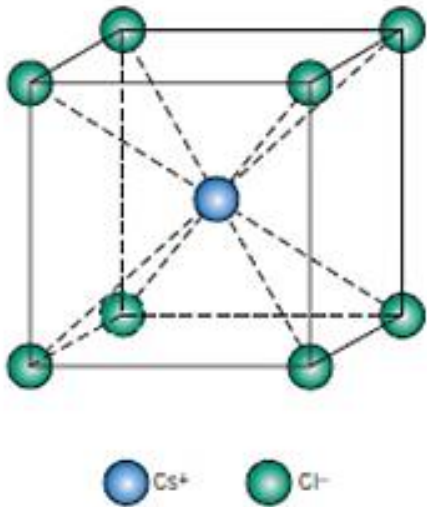


Figure 12.3 A unit cell for the cesium chloride (CsCl) crystal structure.

$$NC = 8$$

- Blenda de Zinco (ou esfarelita)

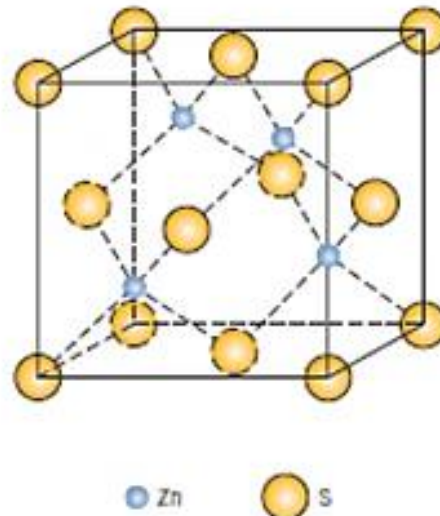
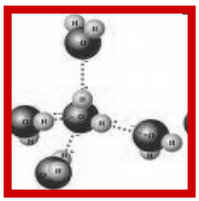


Figure 12.4 A unit cell for the zinc blende (ZnS) crystal structure.

$$NC = 4$$

(Ex.: ZnS, ZnTe, SiC)



Estruturas Cerâmicas

- Estruturas Cristalina Tipo A_mX_p

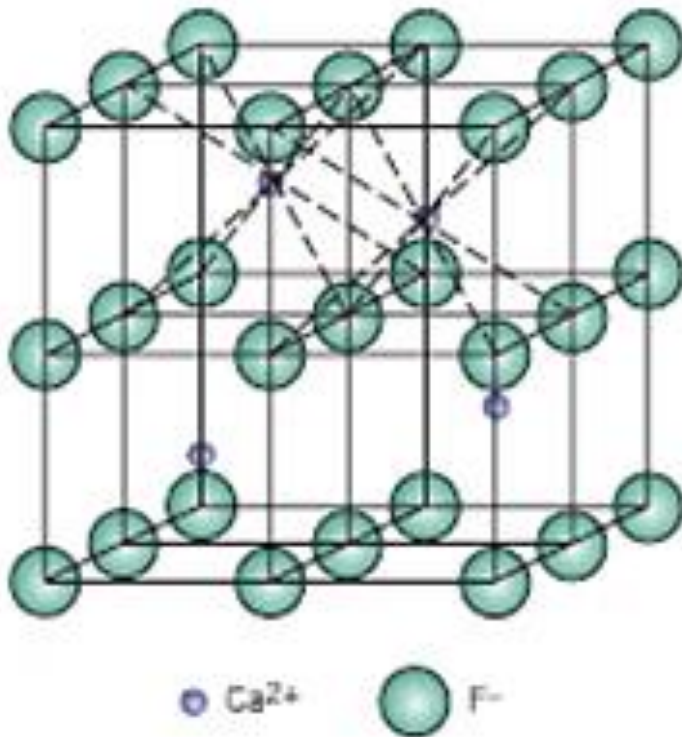
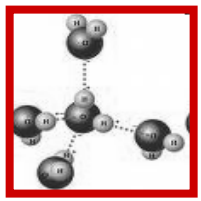


Figure 12.5 A unit cell for the fluorite (CaF_2) crystal structure.

- m e/ou p \neq 1

- NC = 8 ($r_C/r_A \approx 0,8$)

Ex. CaF_2 (fluorita),
 UO_2 , PuO_2 e ThO_2



Estruturas Cerâmicas

- Estruturas Cristalina Tipo $A_m B_n X_p$

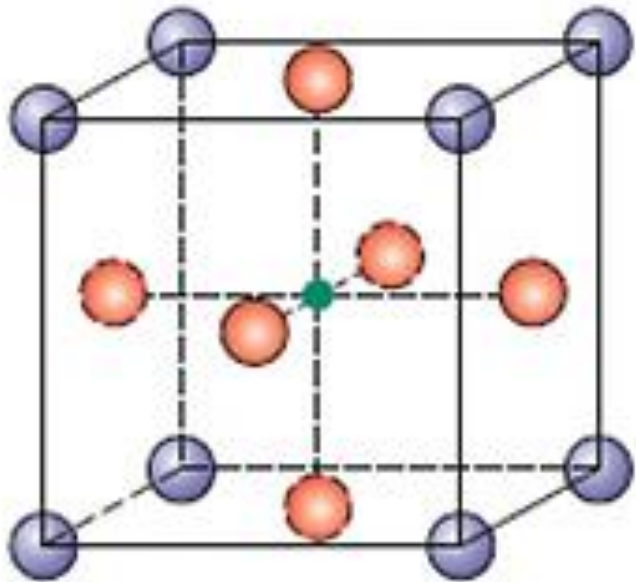
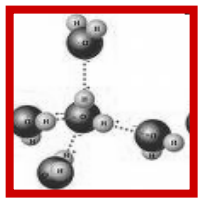


Figure 12.6 A unit cell for the perovskite crystal structure.

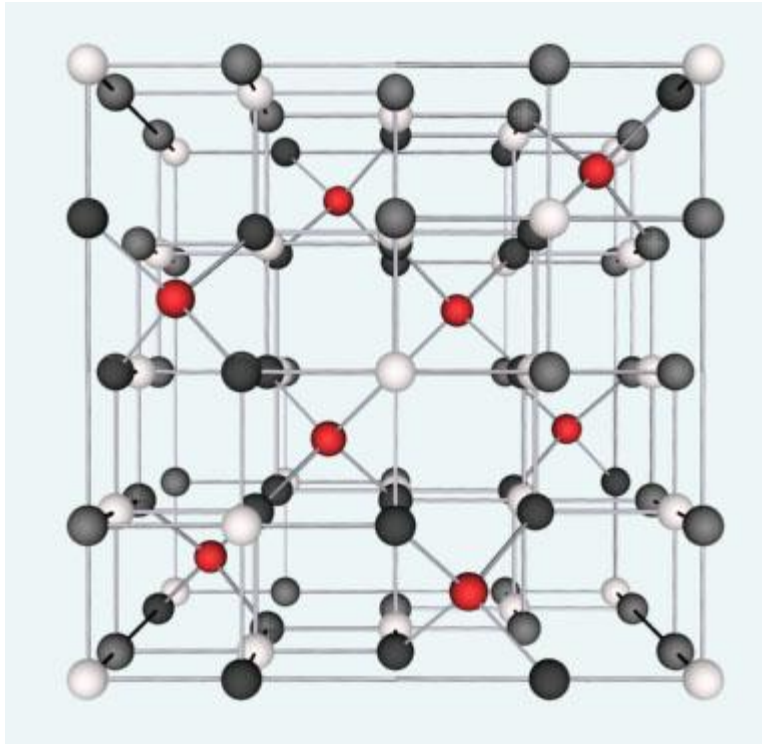


- Estrutura Perovskita
 $BaTiO_3$ (Ti^{4+} e Ba^{2+})



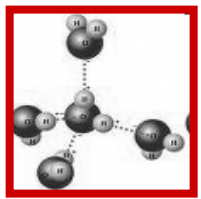
Estruturas Cerâmicas

- Estruturas Cristalina Tipo $A_m B_n X_p$



- Estrutura Espinélio
 $MgAl_2O_4$ (Mg^{2+} e Al^{3+})





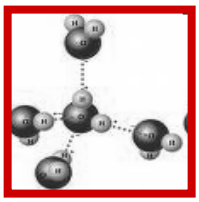
Estruturas Cerâmicas

- Resumo

Table 12.4 Summary of Some Common Ceramic Crystal Structures

Structure Name	Structure Type	Anion Packing	Coordination Numbers		Examples
			Cation	Anion	
Rock salt (sodium chloride)	AX	FCC	6	6	NaCl, MgO, FeO
Cesium chloride	AX	Simple cubic	8	8	CsCl
Zinc blende (sphalerite)	AX	FCC	4	4	ZnS, SiC
Fluorite	AX ₂	Simple cubic	8	4	CaF ₂ , UO ₂ , ThO ₂
Perovskite	ABX ₃	FCC	12(A) 6(B)	6	BaTiO ₃ , SrZrO ₃ , SrSnO ₃
Spinel	AB ₂ X ₄	FCC	4(A) 6(B)	4	MgAl ₂ O ₄ , FeAl ₂ O ₄

Source: W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.



Densidade

- **Cerâmicas.**
- Cálculo através da estrutura cristalina = densidade teórica

$$\rho = \frac{n'(\sum A_C + \sum A_A)}{V_C NA}$$

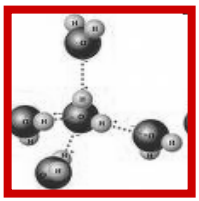
$n = n^{\circ}$ de átomos associados a cada célula unitária

$\sum A_C$ = somatório dos pesos atômicos dos cátions.

$\sum A_A$ = somatório dos pesos atômicos dos ânions.

V_C = volume da célula unitária

$NA = n^{\circ}$ de Avogadro



Densidade

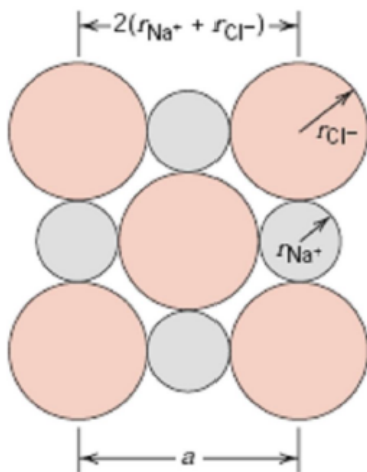
- Exemplo**

Com base na estrutura cristalina, calcular a densidade teórica para o cloreto de sódio.

(Densidade experimental = 2,16 g/cm³)

Dados: $A_{\text{Na}} = 22,99 \text{ g/mol}$, $A_{\text{Cl}} = 35,45 \text{ g/mol}$;

Resposta:



$$\Sigma A_C = A_{\text{Na}} = 22.99 \text{ g/mol}$$

$$\Sigma A_A = A_{\text{Cl}} = 35.45 \text{ g/mol}$$

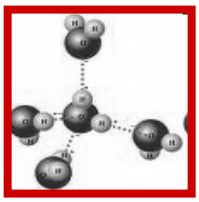
$$a = 2r_{\text{Na}^+} + 2r_{\text{Cl}^-}$$

$$V_C = a^3 = (2r_{\text{Na}^+} + 2r_{\text{Cl}^-})^3$$

$$\rho = \frac{n'(A_{\text{Na}} + A_{\text{Cl}})}{(2r_{\text{Na}^+} + 2r_{\text{Cl}^-})^3 N_A}$$

$$= \frac{4(22.99 + 35.45)}{[2(0.102 \times 10^{-7}) + 2(0.181 \times 10^{-7})]^3 (6.023 \times 10^{23})}$$

$$= 2.14 \text{ g/cm}^3$$



Polimorfismo e Alotropia

- Polimorfismo: A habilidade de um material em existir em mais do que uma forma ou estrutura cristalina.
- Alotropia: Possibilidade de existência de duas ou mais estruturas cristalinas diferentes para uma substância (geralmente em sólido elementar).

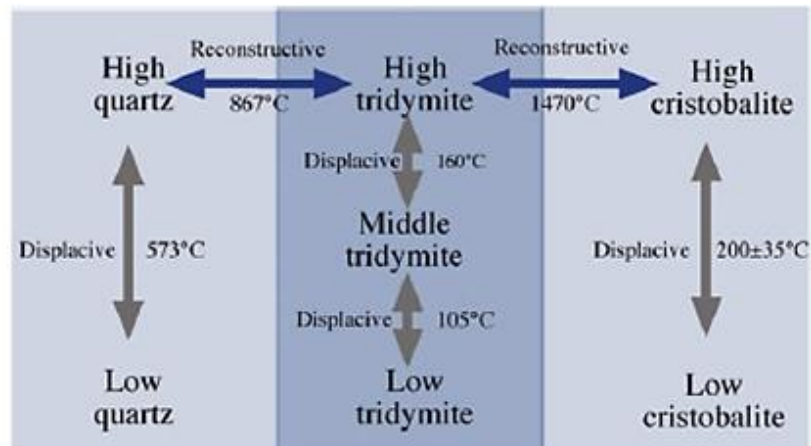
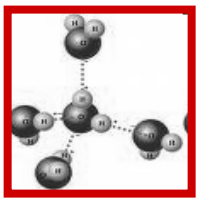
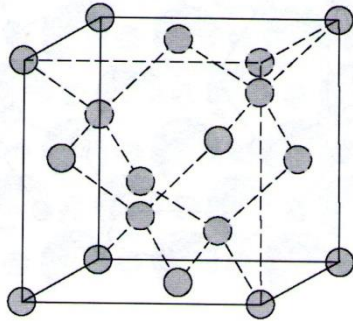


FIGURE 6.16. How polymeric forms of silica can be converted into one another by displacive or reconstructive structural transformations.

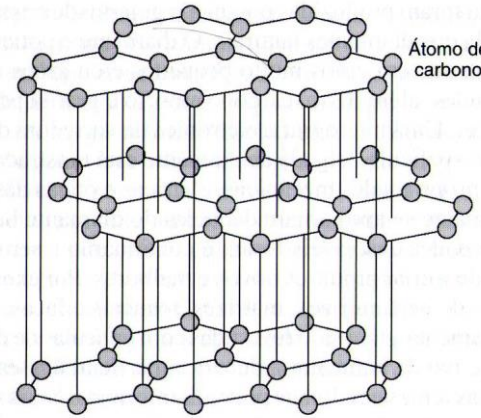


O Carbono (C)

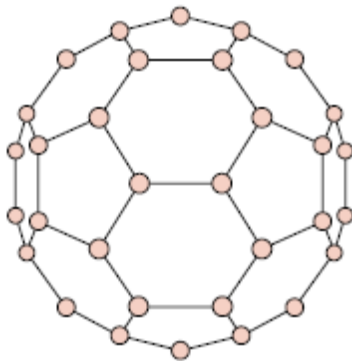
- Presente em várias fases polimórficas e também no estado amorfo.



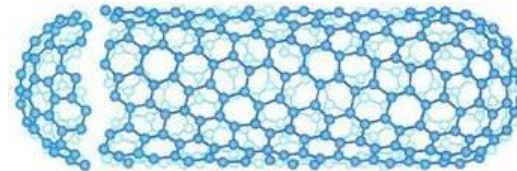
Diamante



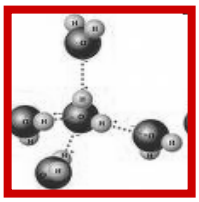
Grafita



Fullerenos



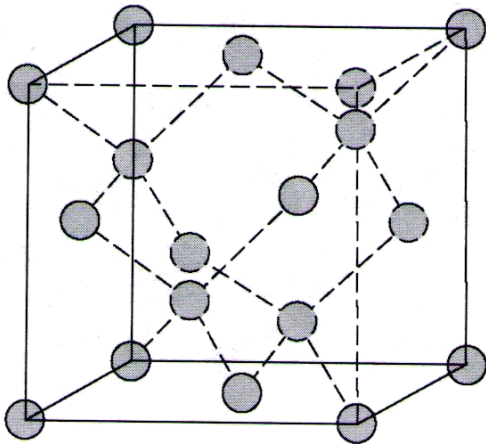
Nanotubos

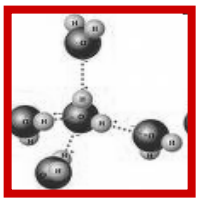


O Carbono (C)

- **Diamante**

- Estrutura é uma variação da blenda de zinco (ZnS) → estrutura cristalina cúbica do diamante;
- Ligações totalmente covalentes;
- Extremamente duro, condutividade elétrica baixa, condutividade térmica alta.



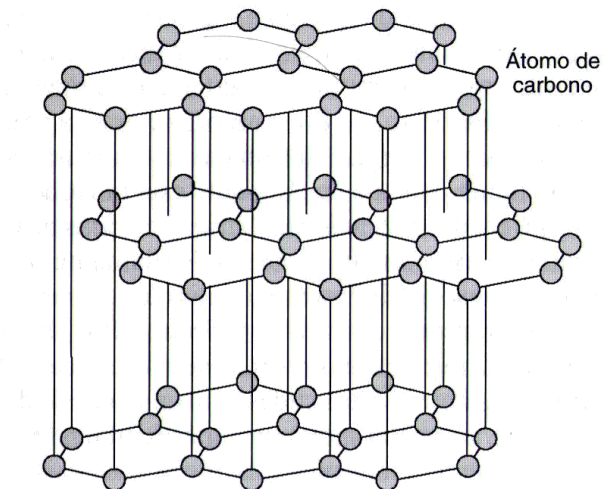


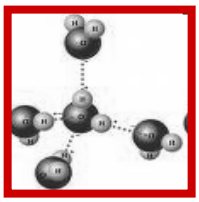
O Carbono (C)

- **Grafita;**
 - Ligações covalentes fortes dentro das camadas;
 - Ligações fracas entre as camadas (Van der Waals).

Clivagem interplanar fácil (propriedades lubrificantes)

Condutividade elétrica elevada em direções cristalográficas paralelas às lâminas axiais.

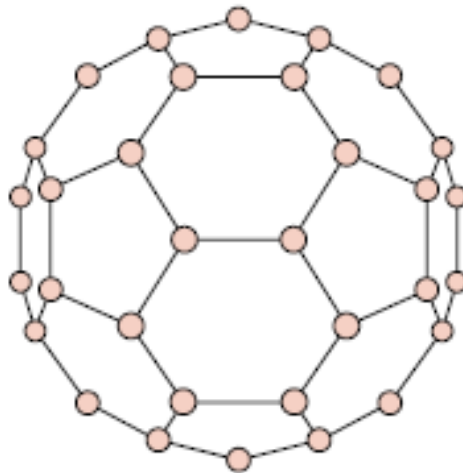


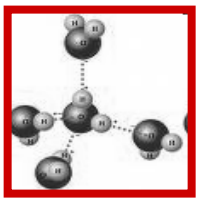


O Carbono (C)

- Fullerenos (C₆₀);
- Configurações geométricas hexagonais ou pentagonais;
- Ligações covalentes simples e duplas.

No estado puro são eletricamente isolantes

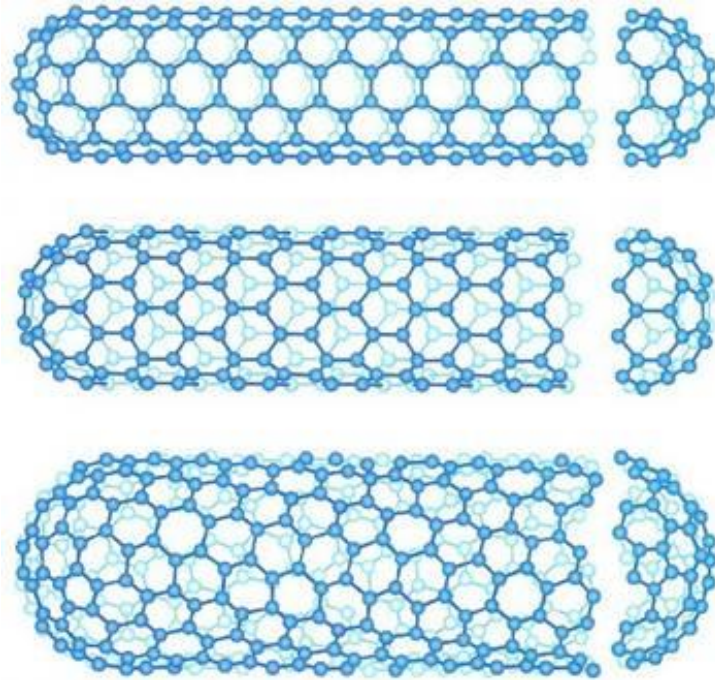


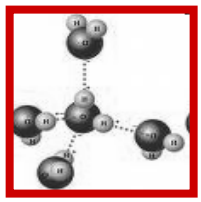


O Carbono (C)

- **Nanotubos de Carbono;**

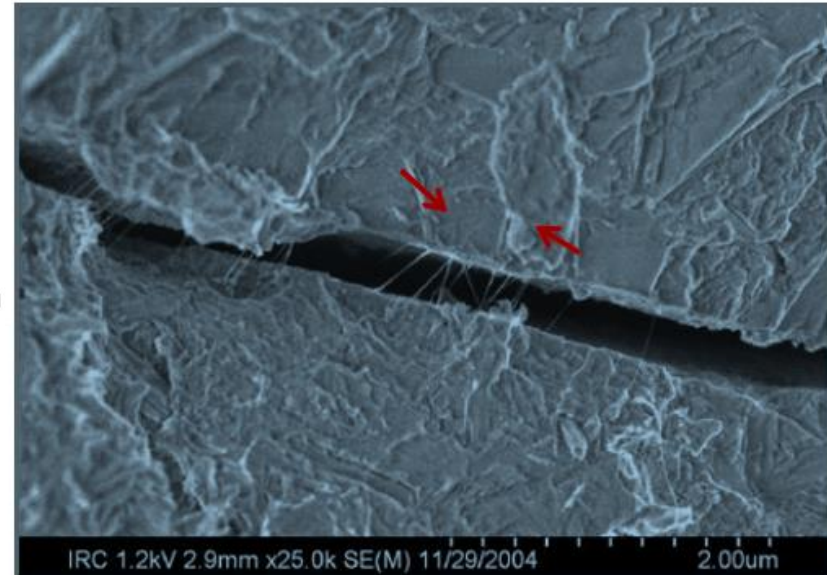
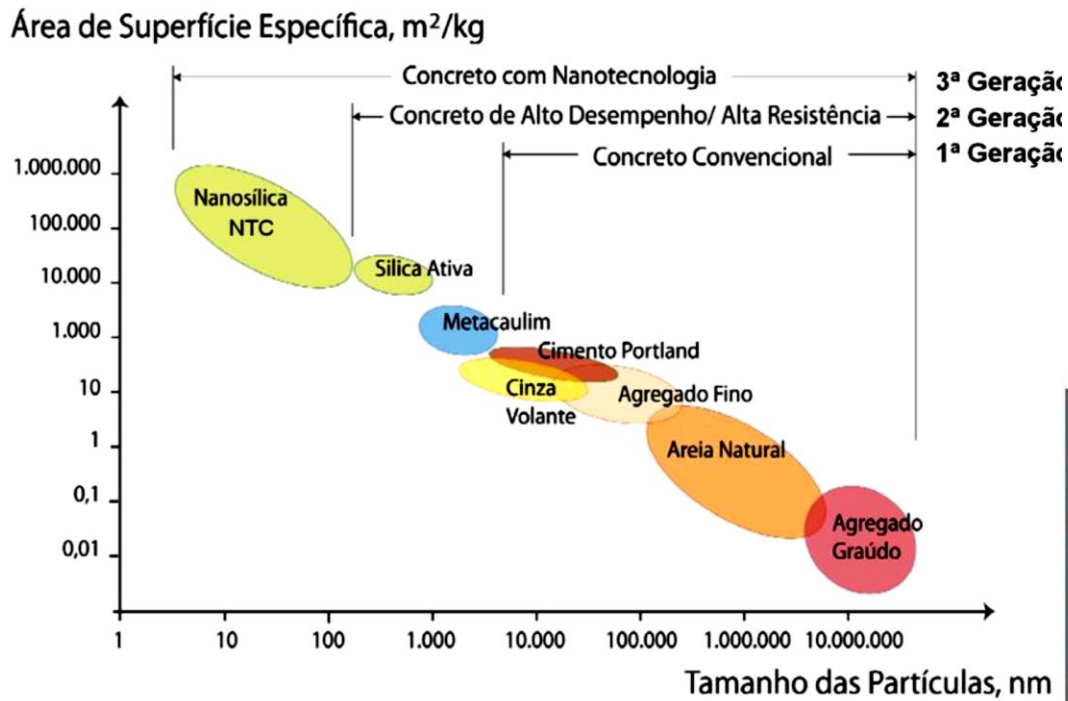
- Lâmina de grafite enrolada na forma de tubo com ambas as extremidades tapadas por hemisférios C_{60} de fullerenos.



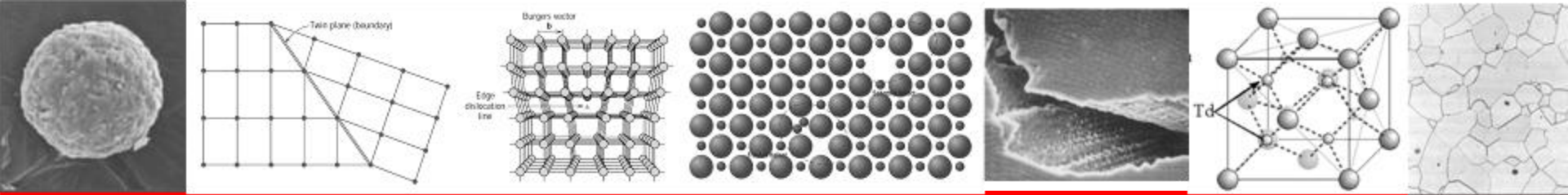


O Carbono (C)

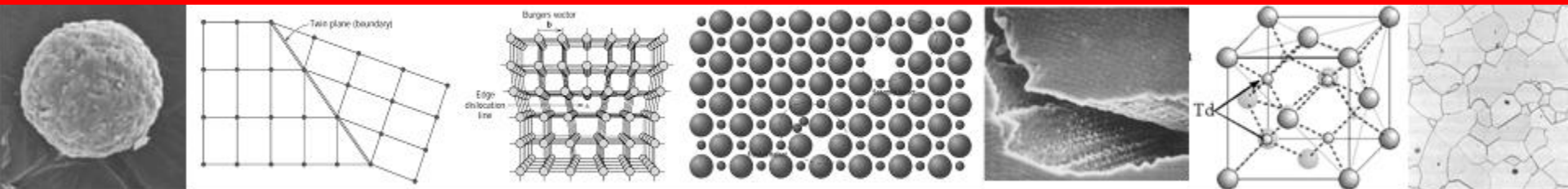
• Nanotubos de Carbono na Construção Civil

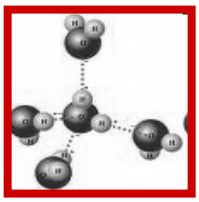


Microfissura na pasta de cimento com adição de NTCs agindo como pontes de aderência |



Vidros e Vitrocerâmicos





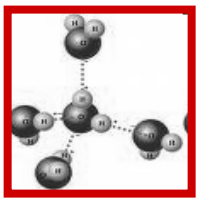
Vidros

- Principal tipo de vidro : vidro de sílica

- Sólido não cristalino apresenta apenas ordenação atômica de curto alcance.

- Composição Química

- Principal óxido: SiO₂ ; outros óxidos: CaO, Na₂O, K₂O e Al₂O₃.

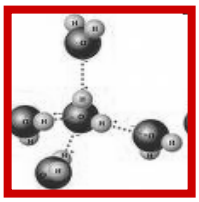


Vidros

Definição:

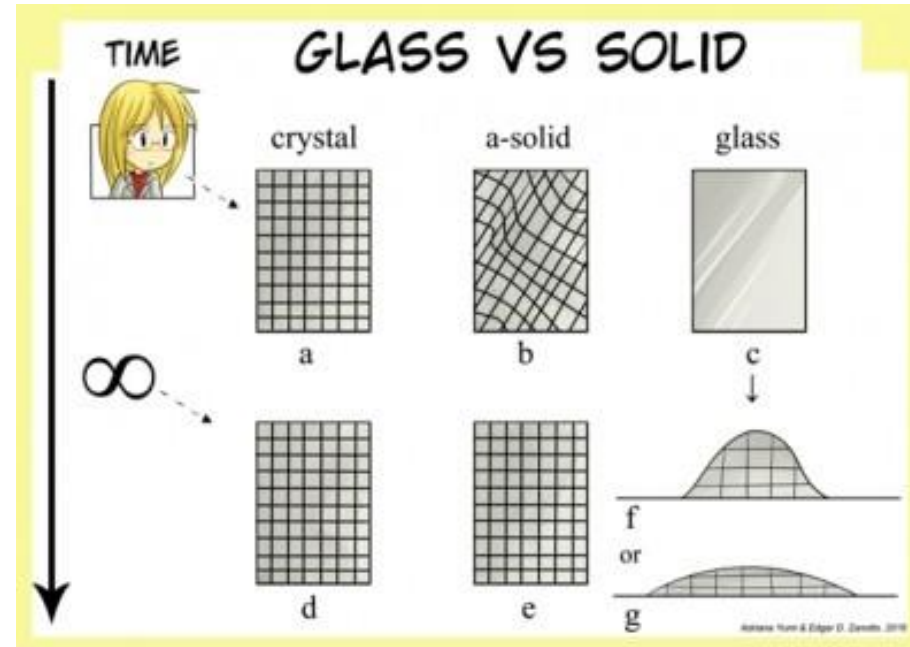
- “O vidro é um estado fora do equilíbrio termodinâmico (estado em que os equilíbrios térmico, químico e mecânico ocorrem simultaneamente) e não cristalino da matéria, que parece sólido em uma curta escala de tempo, mas que relaxa continuamente em direção ao estado líquido”.

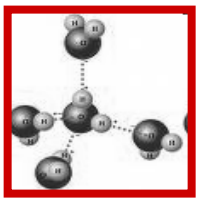
Edgar Dutra Zanotto (DEMa/UFSCar)
e John Mauro (Penn State University/EUA)



Vidros

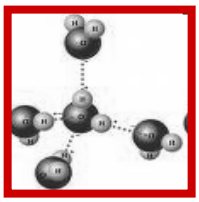
- Outra definição alternativa e mais detalhada é: "O vidro é um estado fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino da matéria condensada, que exibe uma transição vítrea."
- As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e relaxam de forma espontânea em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar".





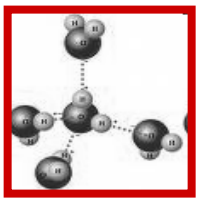
Vidros

- Principal tipo de vidro : vidro de sílica
- Sólido não cristalino que apresenta apenas ordenação atômica de curto alcance.
- Composição Química
- Principal óxido: SiO_2 ; outros óxidos: CaO , Na_2O , K_2O e Al_2O_3 .



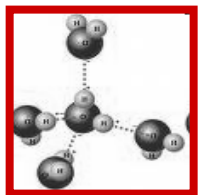
Vidros

- Material muito comum na vida cotidiana
 - Exemplos: embalagens, janelas, lentes, fibra de vidro.
- Os produtos de vidro são conformados (moldados) a quente, quando o material está “fundido” (apresentando-se como um material de elevada viscosidade, que pode ser deformado plasticamente sem se romper).



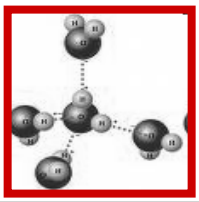
Vidros

- Material muito comum na vida cotidiana
 - Exemplos: embalagens, janelas, lentes, fibra de vidro.
- Os produtos de vidro são conformados (moldados) a quente, quando o material está “fundido” (apresentando-se como um material de elevada viscosidade, que pode ser deformado plasticamente sem se romper).



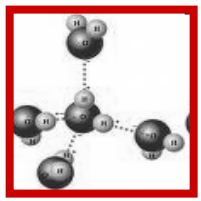
Tipos de vidro

tipo de vidro	composição (% em massa)						características e aplicações
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	outros	
sílica fundida	> 99,5						alta temperatura de fusão, baixo coeficiente de expansão térmica (resistente ao choque térmico)
96% de sílica (Vycor)	96				4		resistente ao choque térmico e ao ataque químico - material de laboratório
borosilicatos (Pyrex)	81	3,5		2,5	13,0		resistente ao choque térmico e ao ataque químico - artigos de cozinha
embalagem	74	16	5	1		4 MgO	baixo ponto de fusão, facilmente moldado, durável
fibra de vidro	55		16	15	14	4 MgO	facilmente transformado em fibras- compostos polímeros - fibras de vidro
vidro óptico (flint)	54	1				37PbO 8 K ₂ O	facilmente fabricado, resistente ao choque térmico, artigos de cozinha
Vitro-cerâmica	43,5	14		30	5,5	6,5TiO ₂ , 0,5As ₂ O ₃	facilmente fabricado; resistente; resiste a choques térmicos - usados em vidrarias para fornos

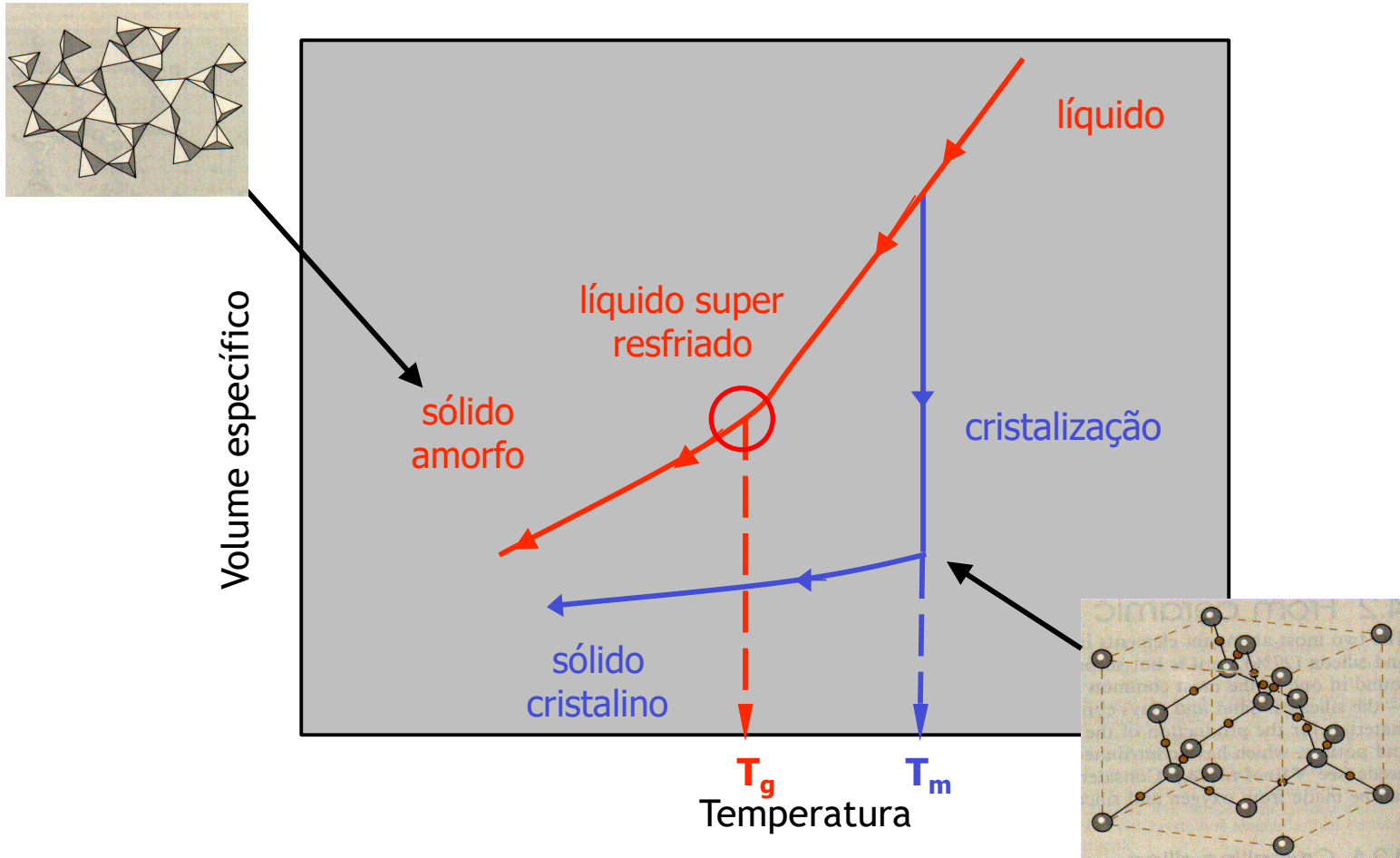


Propriedades dos vidros

- Não ocorre cristalização (ordenação dos íons em uma estrutura cristalina) durante o resfriamento.
- Quando o líquido é resfriado, aumenta a sua viscosidade (e diminui o seu volume) até que a viscosidade aumente tanto que o material comece a apresentar o comportamento mecânico de um sólido.
- Não existe uma temperatura de fusão cristalina, mas uma temperatura de transição vítrea (T_g).

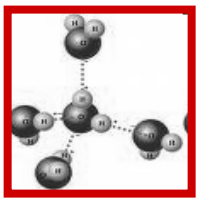


Volume específico x T



T_g □ temperatura de transição vítrea

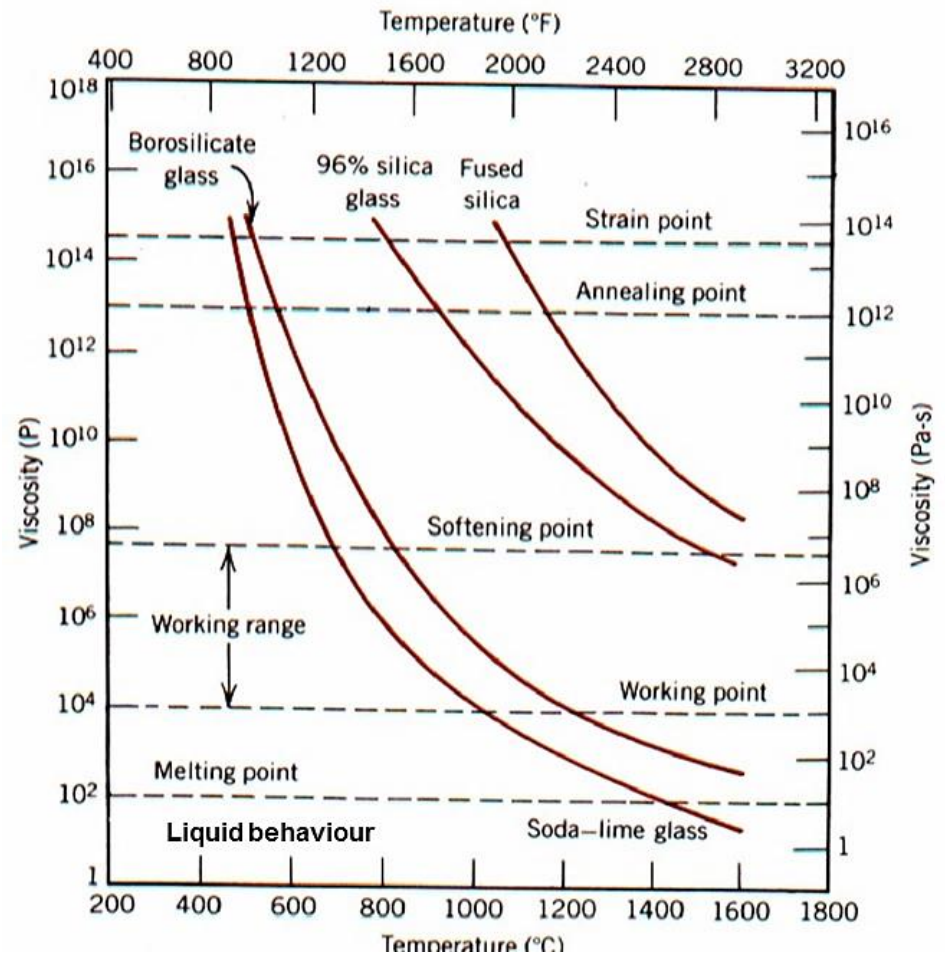
T_m □ temperatura de fusão cristalina

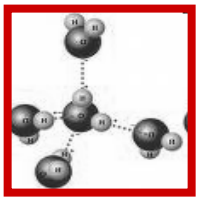


Conformação do vidro

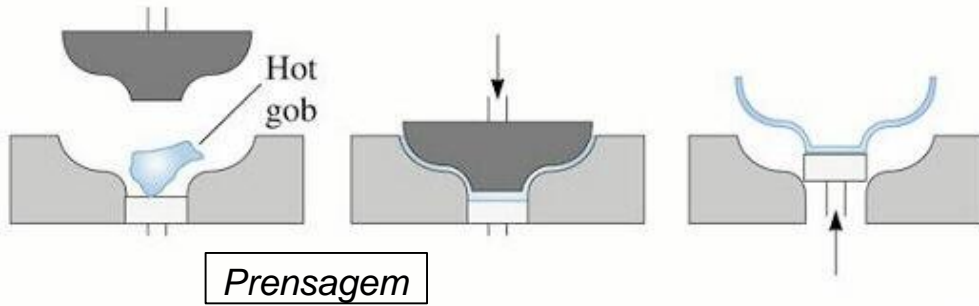
- Ponto de deformação (Strain Point)
 - abaixo desta temperatura o vidro fica frágil: viscosidade 3×10^{14} P.
- Ponto de recozimento (Annealing Point)
 - as tensões residuais podem ser eliminadas em até 15 min: viscosidade 10^{13} P.
- Ponto de amolecimento (Softening Point)
 - Máxima temperatura para evitar alterações dimensionais significativas: viscosidade 4×10^7 P.
- Ponto de trabalho (Working Point)
 - O vidro pode ser facilmente deformado: viscosidade 10^4 P.
- Abaixo de uma viscosidade de 100 P
 - O vidro pode ser considerado um líquido.

Viscosidade em função da temperatura para diferentes tipos de vidro.

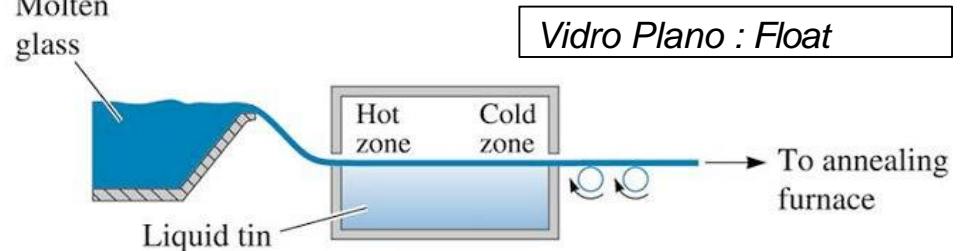
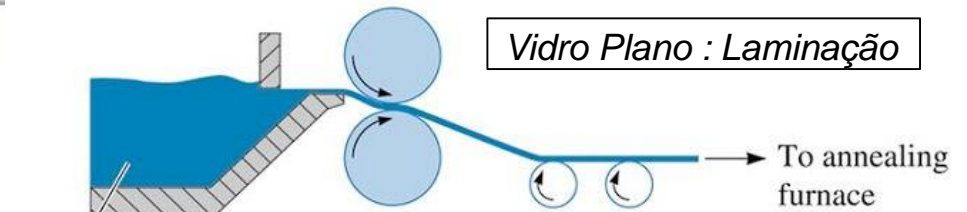
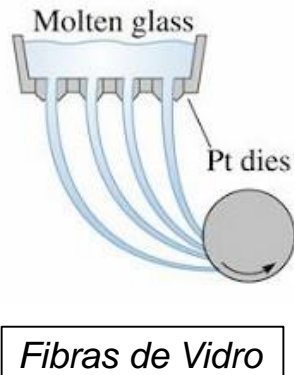
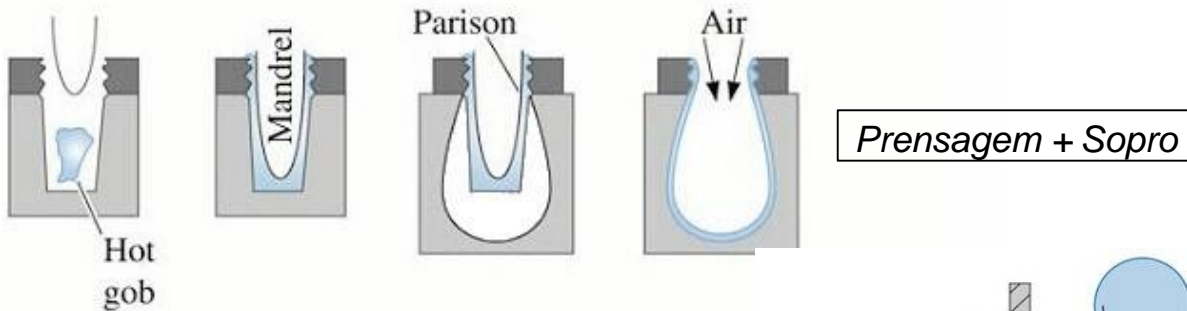


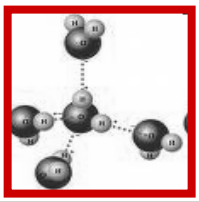


Conformação do vidro



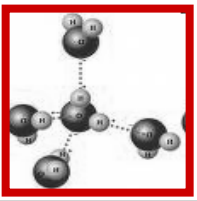
Conformação de produtos de vidro





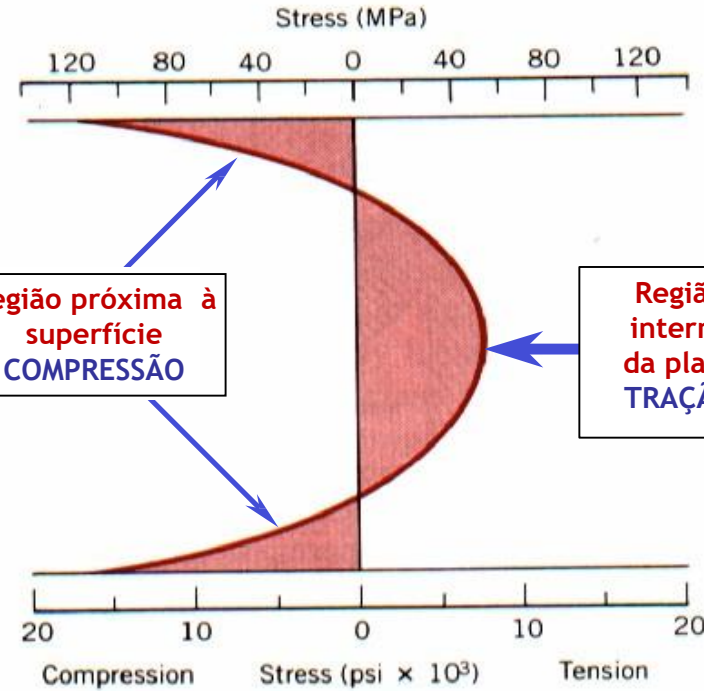
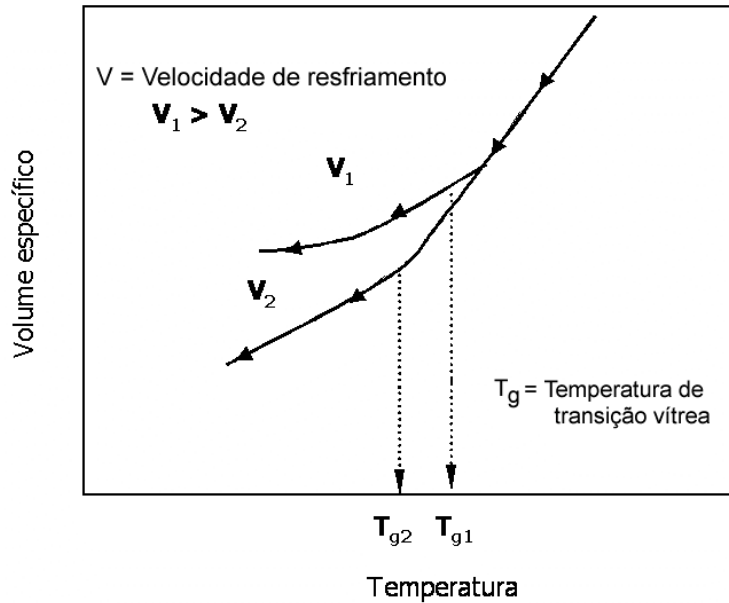
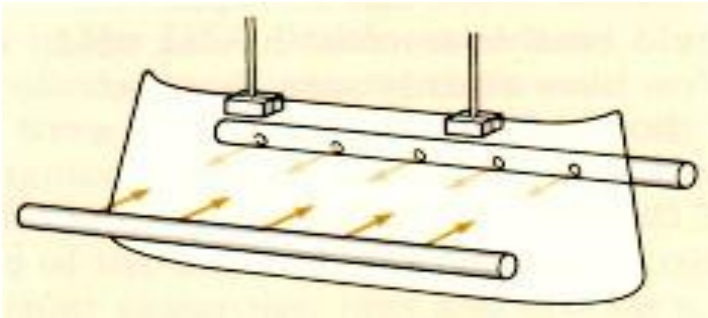
Tratamento térmico

- A **têmpera** tem por finalidade estabelecer elevadas tensões de compressão nas zonas superficiais do vidro e correspondentes altas tensões de tração no centro do mesmo.
- O vidro é colocado no forno a uma temperatura de aproximadamente 600°C até atingir seu ponto ideal.
- Neste momento recebe um esfriamento brusco, o que gera o estado de tensões.
- Assim, o vidro fica mais resistente a choques mecânicos e térmicos, preservando suas características de transmissão luminosa e de composição química.

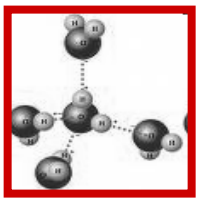


Têmpera

Exemplo de têmpera de um pára-brisas de automóvel.



Distribuição de tensões residuais na seção transversal de uma chapa de vidro temperada em decorrência das diferentes velocidades de resfriamento da superfície (V_1) e o núcleo (V_2)

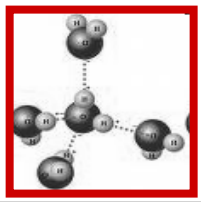


Têmpera

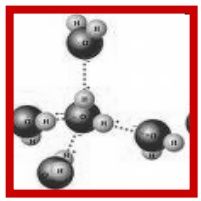
Vantagens	Desvantagens
<p>É um vidro de segurança: quando fraturado, fragmenta-se em pequenos pedaços com arestas menos cortantes</p>	<p>Não permite novos processamentos de cortes, furos ou recortes depois de acabado</p>
<p>Tem resistência mecânica cerca de 4 a 5 vezes superior à do vidro comum</p>	

Utilização dos vidros temperados:

- Box, vidro de automóveis, vitrines, portas, divisórias, etc.



Gota de Rupert

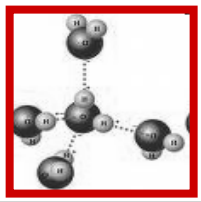


Laminação

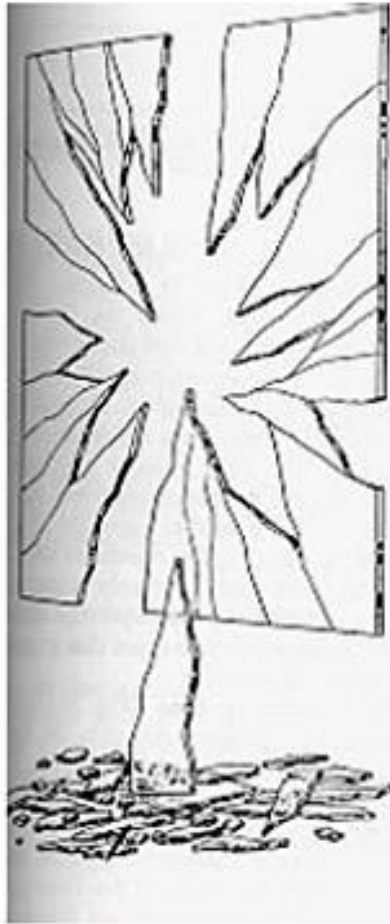
■ Laminamento: sanduíche

- Duas folhas de vidro com uma folha de PVB entre elas.
- O PVB, poli(vinil butiral), é um polímero borrachoso, com 0,76 mm de espessura, que tem o mesmo índice de refração do vidro.
- O conjunto “cola” em auto-clave (P e T).
- O conjunto apresenta ótima capacidade de absorção de impactos ao fraturar-se.





Fratura de Vidros Planos



Recozido



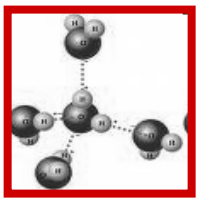
(b)

Laminado



(c)

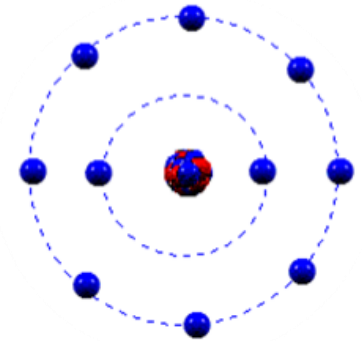
Temperado



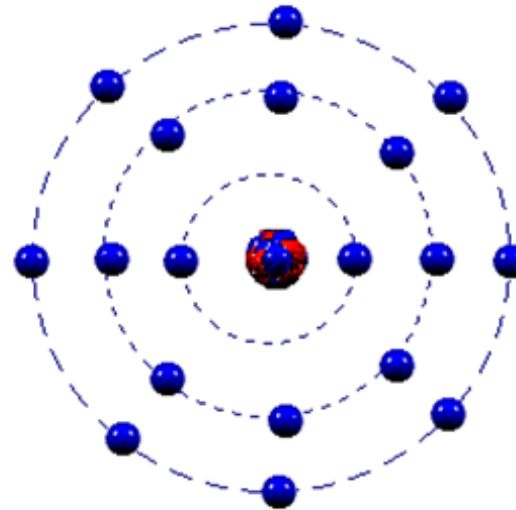
Gorilla Glass®

O Gorilla Glass®, desenvolvido pela Corning Inc., é um vidro feito de um material chamado álcali-aluminossilicato que foi projetado para ser fino, leve e especialmente resistente a danos e riscos.

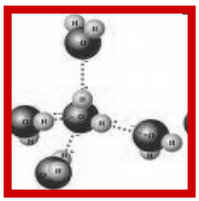
vidro álcali-aluminossilicato



Na⁺ (10é)



K⁺ (18é)



Vitrocerâmicos

- Tratamento térmico a alta temperatura;
- Devitrificação ou cristalização;
- Material policristalino com grãos finos;
- Adicionado agente de nucleação (frequentemente TiO_2) para promover a cristalização.

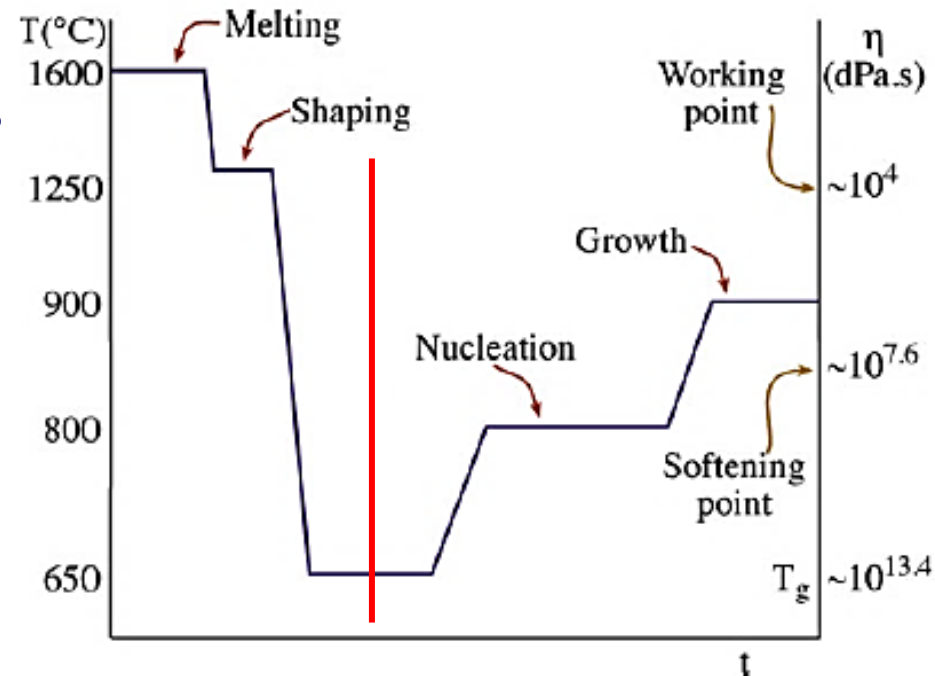
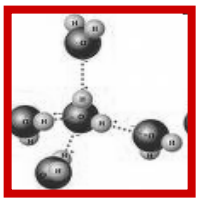


FIGURE 26.14. Processing cycle for a glass-ceramic.



Vitrocerâmicos

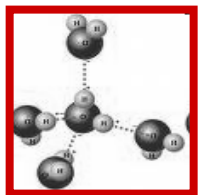
- **Propriedades:**

- Baixo coeficiente de expansão térmica.
- Resistência mecânica e condutividade térmicas relativamente elevadas.
- Opacos.

TABLE 26.5 Base Compositions (wt%) and Applications of Transparent Glass-Ceramics Based on Quartz Solid Solutions

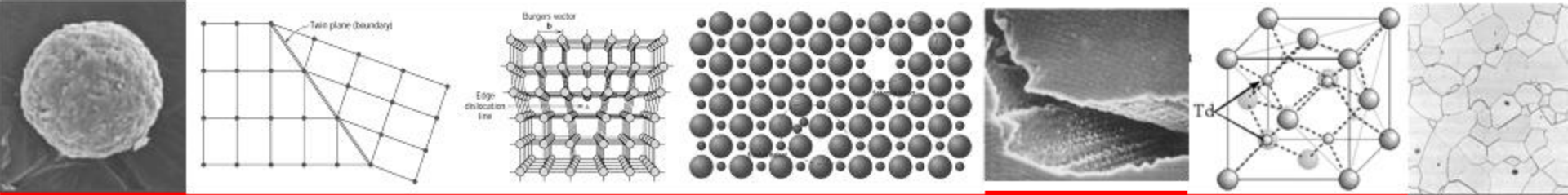
Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	Fe ₂ O ₃	Li ₂ O	BaO	P ₂ O ₅	F	TiO ₂	ZrO ₂	As ₂ O ₃	Commercial application
Vision(a)	68.8	19.2	1.8	0.2	0.1	1.0	0.1	2.7	0.8	—	—	2.7	1.8	0.8	Transparent cookware
Zerodur(b)	55.5	25.3	1.0	0.5	—	1.4	0.03	3.7	—	7.9	—	2.3	1.9	0.5	Telescope mirrors
Ceran(b)	63.4	22.7	u	0.7	u	1.3	u	3.3	2.2	u	u	2.7	1.5	u	Black infrared transmission cooktop
Narumi(c)	65.1	22.6	0.5	0.6	0.3	—	0.03	4.2	—	1.2	0.1	2.0	2.3	1.1	Rangetops; stove windows

u unknown

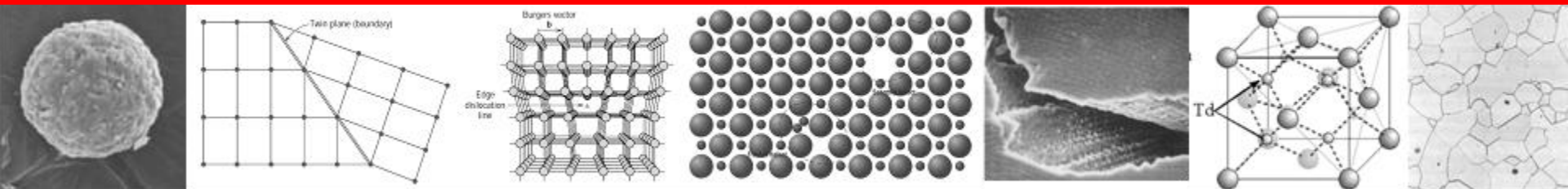


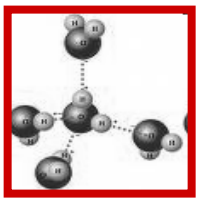
Tipos de vidro

tipo de vidro	composição (% em massa)						características e aplicações
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	outros	
sílica fundida	> 99,5						alta temperatura de fusão, baixo coeficiente de expansão térmica (resistente ao choque térmico)
96% de sílica (Vycor)	96				4		resistente ao choque térmico e ao ataque químico - material de laboratório
borosilicatos (Pyrex)	81	3,5		2,5	13,0		resistente ao choque térmico e ao ataque químico - artigos de cozinha
embalagem	74	16	5	1		4 MgO	baixo ponto de fusão, facilmente moldado, durável
fibra de vidro	55		16	15	14	4 MgO	facilmente transformado em fibras- compostos polímeros - fibras de vidro
vidro óptico (flint)	54	1				37PbO 8 K ₂ O	facilmente fabricado, resistente ao choque térmico, artigos de cozinha
Vitro-cerâmica	43,5	14		30	5,5	6,5TiO ₂ , 0,5As ₂ O ₃	facilmente fabricado; resistente; resiste a choques térmicos - usados em vidrarias para fornos



Vidros e vitrocerâmicos



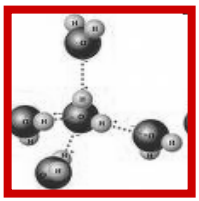


Vidros

Definição:

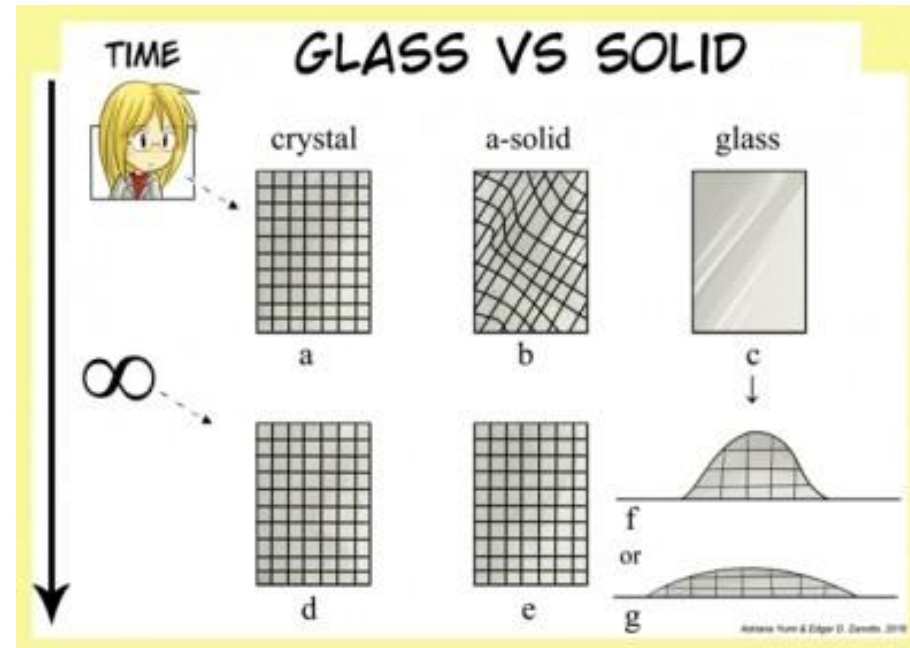
- “O vidro é um estado fora do equilíbrio termodinâmico (estado em que os equilíbrios térmico, químico e mecânico ocorrem simultaneamente) e não cristalino da matéria, que parece sólido em uma curta escala de tempo, mas que relaxa continuamente em direção ao estado líquido”.

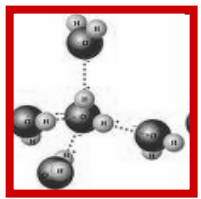
Edgar Dutra Zanotto (DEMa/UFSCar)
e John Mauro (Penn State University/EUA)



Vidros

- Outra definição alternativa e mais detalhada é: "O vidro é um estado fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino da matéria condensada, que exhibe uma transição vítrea".
- As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e relaxam de forma espontânea em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar".





Vidros

Formação dos Vidros

Questão:

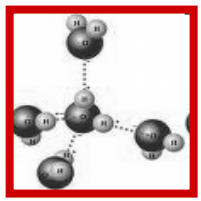
CINÉTICA x TERMODINÂMICA

- Vidros óxidos comerciais: resfriamento alguns °C/min
- Vidros metálicos: $> 10^6$ °C/s

Ou seja, a questão é evitar-se a cristalização!!

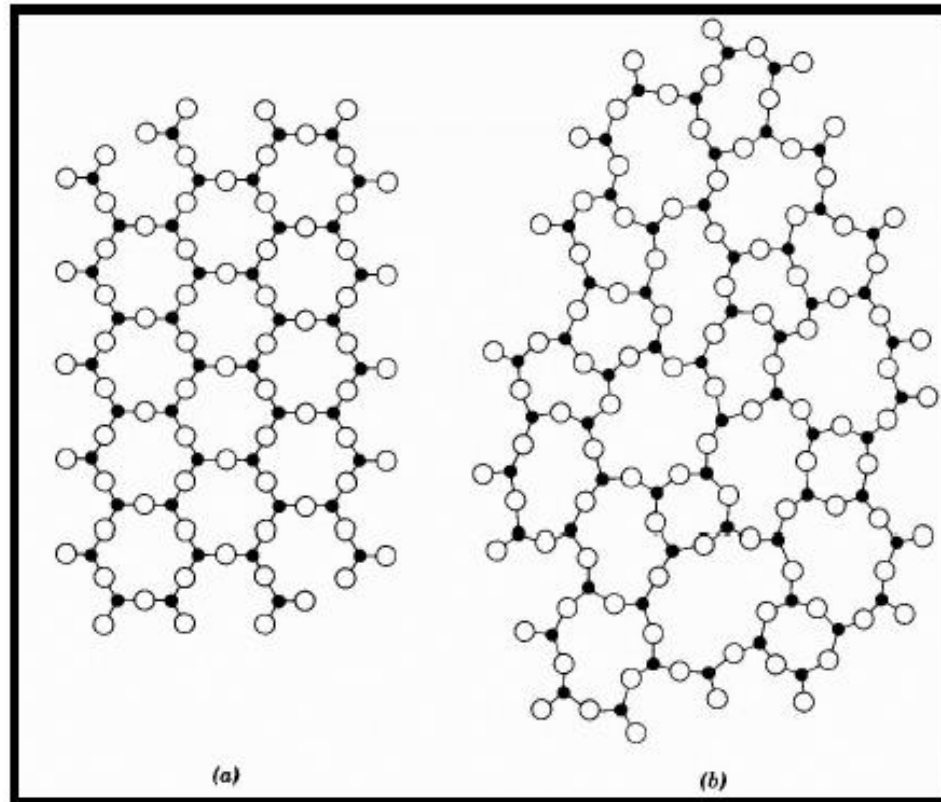
Porém, vidros também podem ser obtidos por:

- CVD
- PVD
- Sol-gel
- Irradiação e bombardeamento com íons = amorfização
- Oxidação do Si (geralmente resulta em SiO_2 amorfo)



Vidros

Continuous Random Network



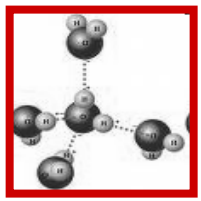
SiO_2



Cristalina

Vítrea

W. H. Zachariasen – The atomic arrangement in glass –
J. Am. Chem. Soc. 54, 3841(1932)



Vidros

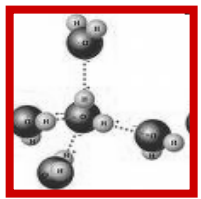
Continuous Random Network

Zachariasen, 1932

As quatro regras para determinar se o óxido de um metal vai resultar em estrutura do tipo CRN:

1. *No oxygen atom may be linked to more than two cations*
2. *The cation coordination number is small: 3 or 4*
3. *Oxygen polyhedra share corners, rather than edges or faces*
4. *For 3D networks, at least three corners of each oxygen polyhedra must be shared*

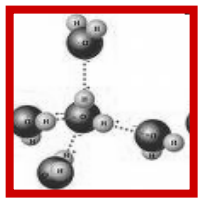
Prediz corretamente B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , etc. → Formadores de Rede



Vidros

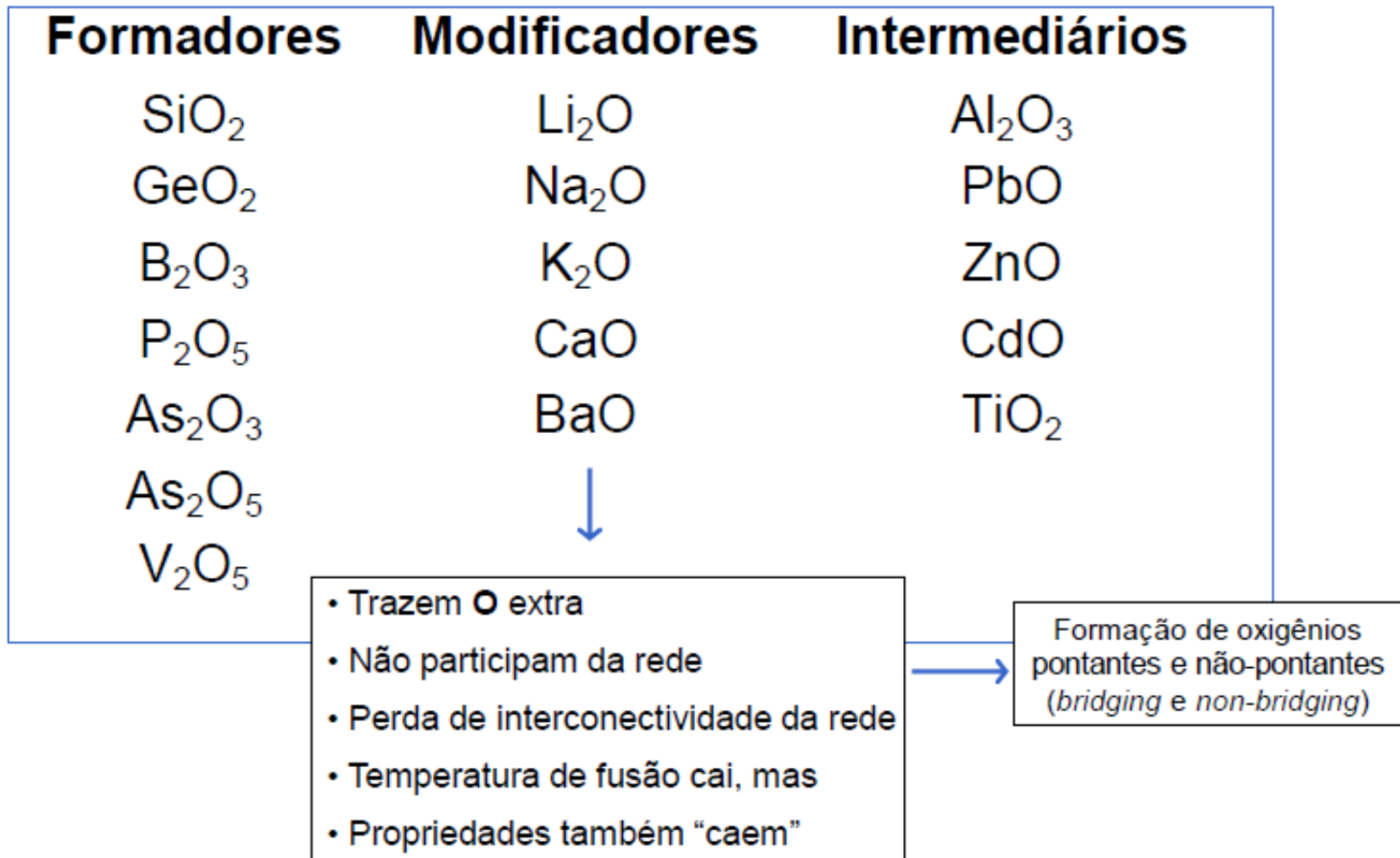
Continuous Random Network

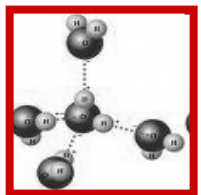
Formadores	Modificadores	Intermediários
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
GeO_2	Na_2O	PbO
B_2O_3	K_2O	ZnO
P_2O_5	CaO	CdO
As_2O_3	BaO	TiO_2
As_2O_5		
V_2O_5		



Vidros

Continuous Random Network



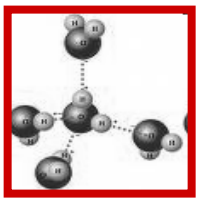


Vidros

Continuous Random Network

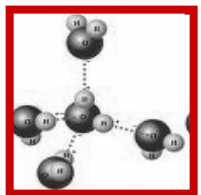
Formadores	Modificadores	Intermediários
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	CaO	CdO
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₅		↓
V ₂ O ₅		

- Podem contribuir com a formação do retículo (rede), em algumas situações
- Geralmente cations de valência maior (+ próximos do **Si**), mas não satisfazem Zach.
- Interessante:
$$\text{Al}^{3+} + \text{Na}^+ \xrightarrow{\text{substitue}} \text{Si}^{4+}$$



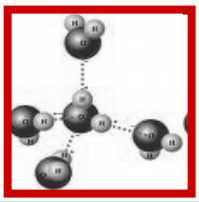
Vidros

- Material muito comum na vida cotidiana
 - Exemplos: embalagens, janelas, lentes, fibra de vidro.
- Os produtos de vidro são conformados (moldados) a quente, quando o material está “fundido” (apresentando-se como um material de elevada viscosidade, que pode ser deformado plasticamente sem se romper).



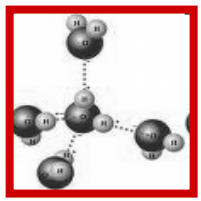
Tipos de vidro

tipo de vidro	composição (% em massa)						características e aplicações
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	outros	
sílica fundida	> 99,5						alta temperatura de fusão, baixo coeficiente de expansão térmica (resistente ao choque térmico)
96% de sílica (Vycor)	96				4		resistente ao choque térmico e ao ataque químico - material de laboratório
borosilicatos (Pyrex)	81	3,5		2,5	13,0		resistente ao choque térmico e ao ataque químico - artigos de cozinha
embalagem	74	16	5	1		4 MgO	baixo ponto de fusão, facilmente moldado, durável
fibra de vidro	55		16	15	14	4 MgO	facilmente transformado em fibras- compostos polímeros - fibras de vidro
vidro óptico (flint)	54	1				37PbO 8 K ₂ O	facilmente fabricado, resistente ao choque térmico, artigos de cozinha
Vitro-cerâmica	43,5	14		30	5,5	6,5TiO ₂ , 0,5As ₂ O ₃	facilmente fabricado; resistente; resiste a choques térmicos - usados em vidrarias para fornos



Propriedades dos vidros

- Não ocorre cristalização (ordenação dos íons em uma estrutura cristalina) durante o resfriamento.
- Quando o líquido é resfriado, aumenta a sua viscosidade (e diminui o seu volume) até que a viscosidade aumente tanto que o material comece a apresentar o comportamento mecânico de um sólido.
- Não existe uma temperatura de fusão cristalina, mas uma temperatura de transição vítrea (T_g).



Volume específico x T

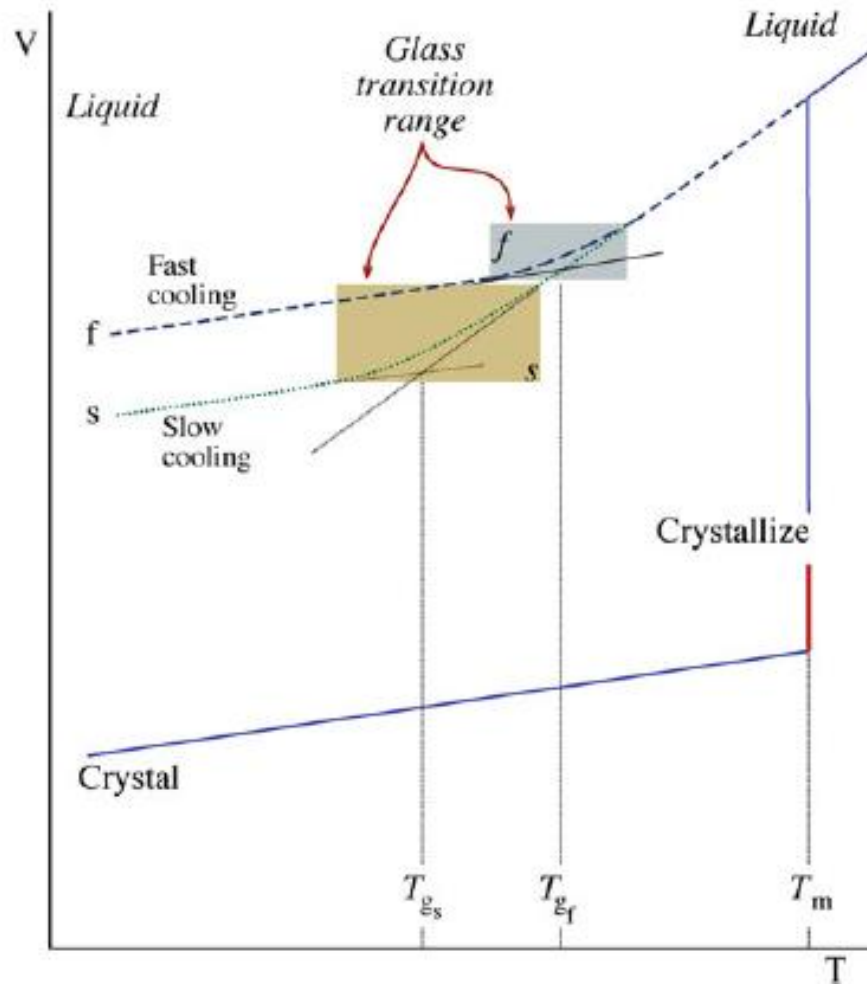
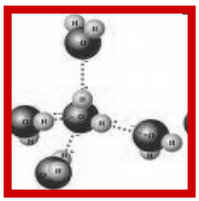


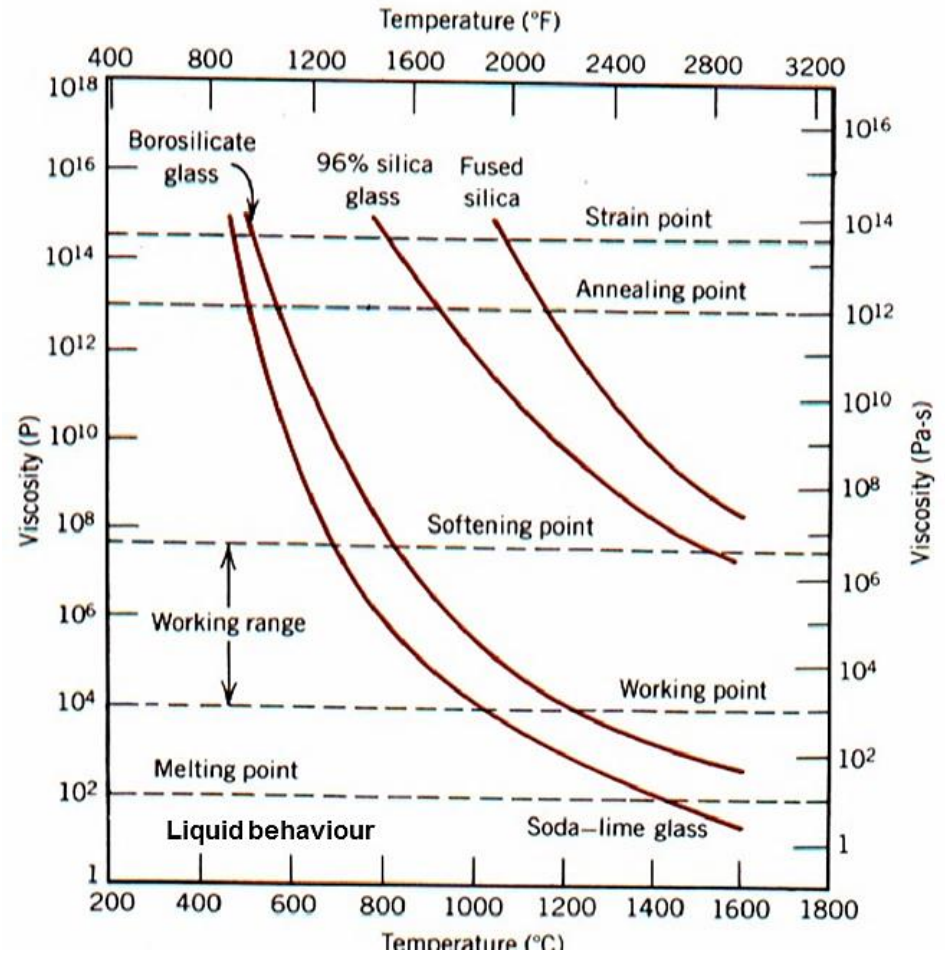
FIGURE 21.1. Plot of volume versus temperature for a liquid that forms a glass on cooling and one that forms a crystalline solid. The glass transition temperature, T_g depends on the cooling rate and is not fixed like T_m .

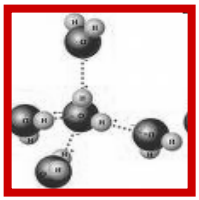


Conformação do vidro

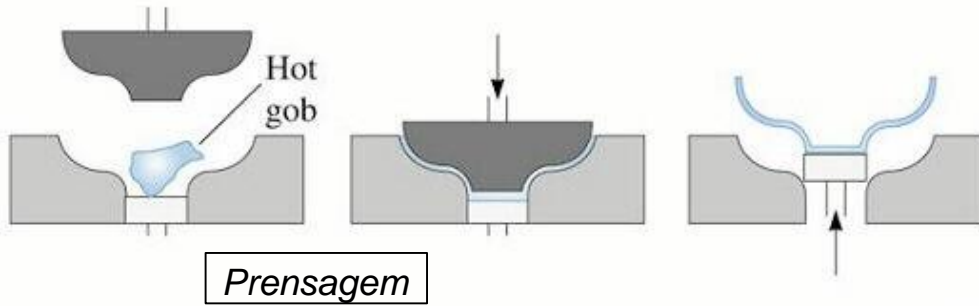
- Ponto de deformação (Strain Point)
 - abaixo desta temperatura o vidro fica frágil: viscosidade 3×10^{14} P.
- Ponto de recozimento (Annealing Point)
 - as tensões residuais podem ser eliminadas em até 15 min: viscosidade 10^{13} P.
- Ponto de amolecimento (Softening Point)
 - Máxima temperatura para evitar alterações dimensionais significativas: viscosidade 4×10^7 P.
- Ponto de trabalho (Working Point)
 - O vidro pode ser facilmente deformado: viscosidade 10^4 P.
- Abaixo de uma viscosidade de 100 P
 - O vidro pode ser considerado um líquido.

Viscosidade em função da temperatura para diferentes tipos de vidro.

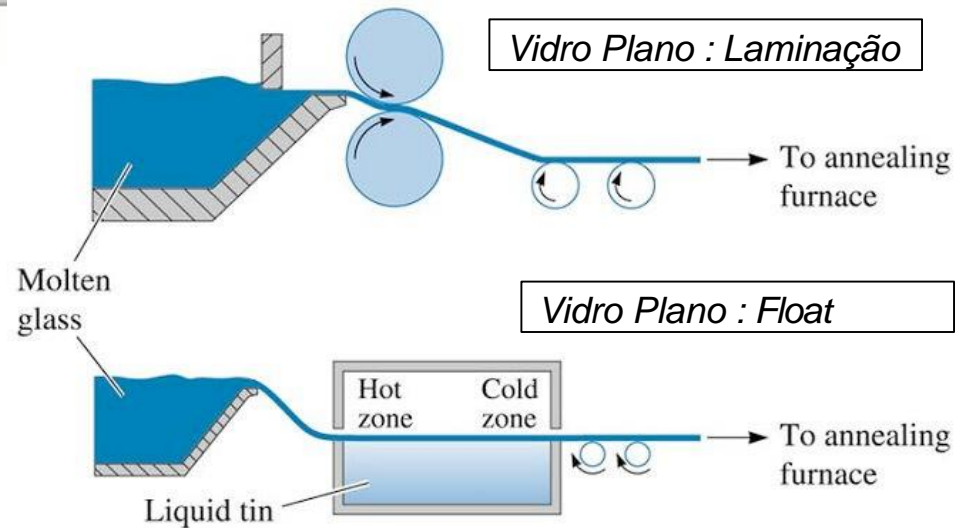
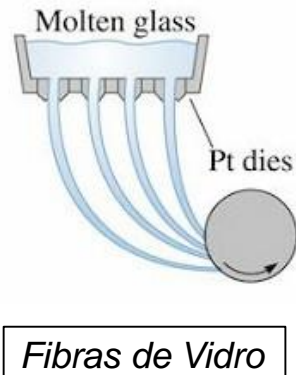
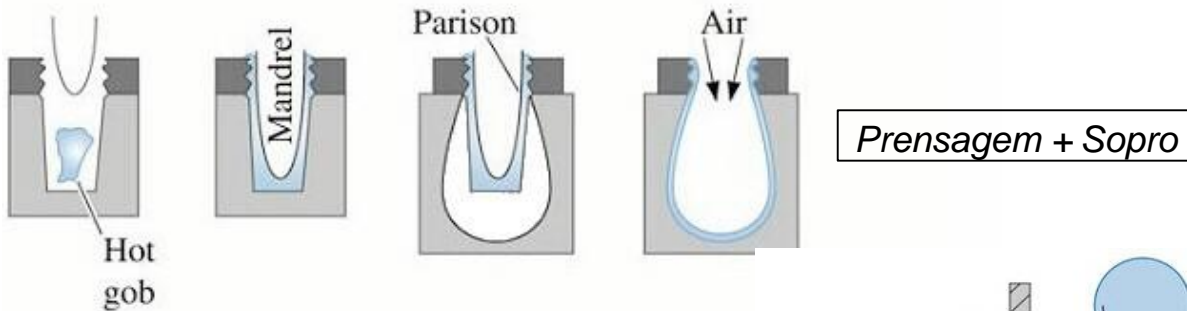


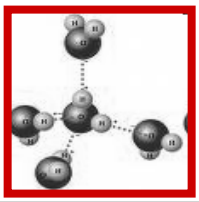


Conformação do vidro



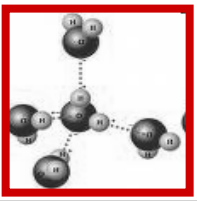
Conformação de produtos de vidro





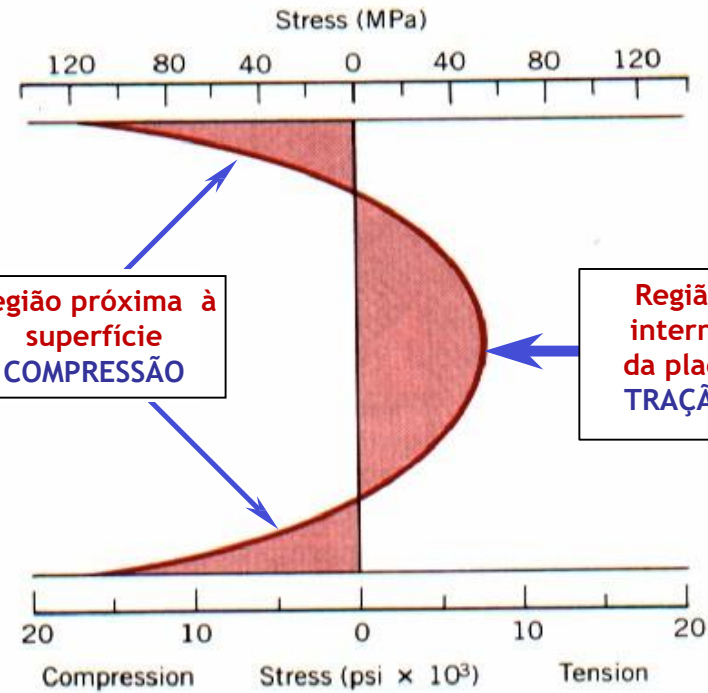
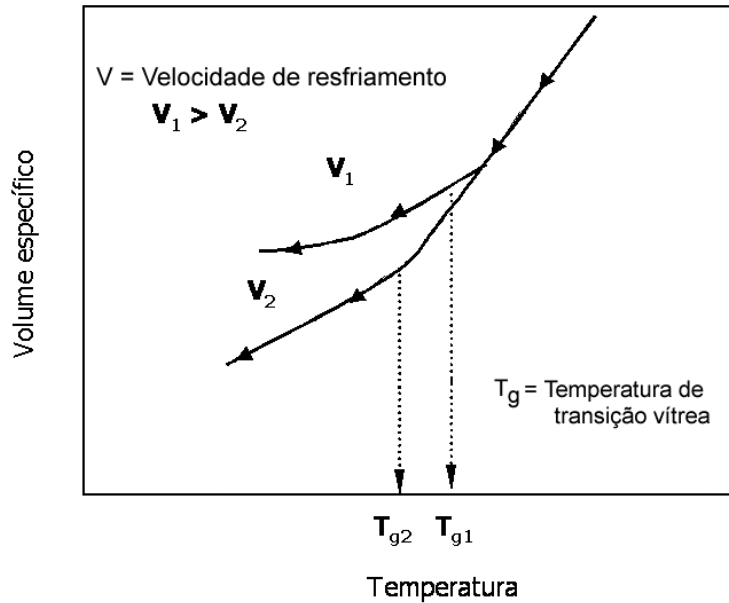
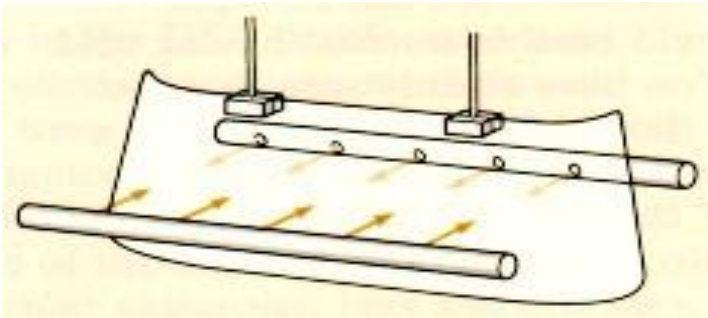
Tratamento térmico

- A **têmpera** tem por finalidade estabelecer elevadas tensões de compressão nas zonas superficiais do vidro e correspondentes altas tensões de tração no centro do mesmo.
- O vidro é colocado no forno a uma temperatura de aproximadamente 600°C até atingir seu ponto ideal.
- Neste momento recebe um esfriamento brusco, o que gera o estado de tensões.
- Assim, o vidro fica mais resistente a choques mecânicos e térmicos, preservando suas características de transmissão luminosa e de composição química.

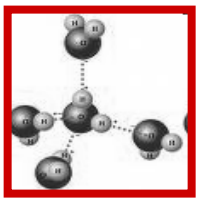


Têmpera

Exemplo de têmpera de um pára-brisas de automóvel.



Distribuição de tensões residuais na seção transversal de uma chapa de vidro temperada em decorrência das diferentes velocidades de resfriamento da superfície (V_1) e o núcleo (V_2)

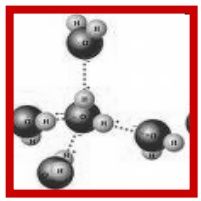


Têmpera

Vantagens	Desvantagens
É um vidro de segurança: quando fraturado, fragmenta-se em pequenos pedaços com arestas menos cortantes	Não permite novos processamentos de cortes, furos ou recortes depois de acabado
Tem resistência mecânica cerca de 4 a 5 vezes superior à do vidro comum	

Utilização dos vidros temperados:

- Box, vidro de automóveis, vitrines, portas, divisórias, etc.

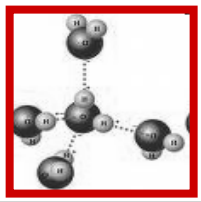


Laminação

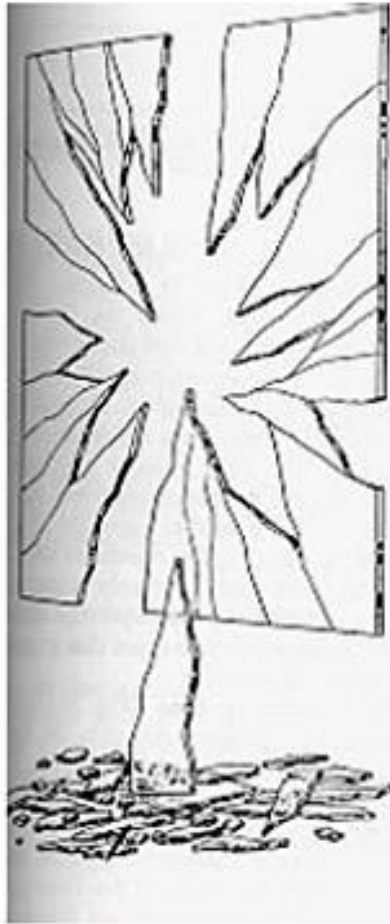
■ Laminamento: sanduíche

- Duas folhas de vidro com uma folha de PVB entre elas.
- O PVB, poli(vinil butiral), é um polímero borrachoso, com 0,76 mm de espessura, que tem o mesmo índice de refração do vidro.
- O conjunto “cola” em auto-clave (P e T).
- O conjunto apresenta ótima capacidade de absorção de impactos ao fraturar-se.





Fratura de Vidros Planos



Recozido



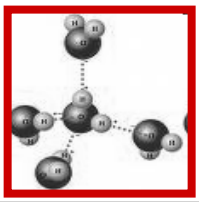
(b)

Laminado



(c)

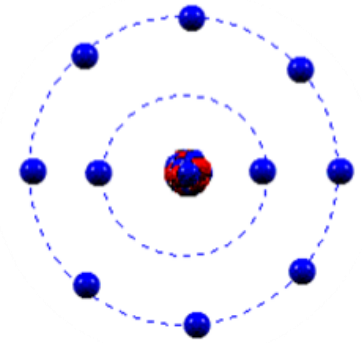
Temperado



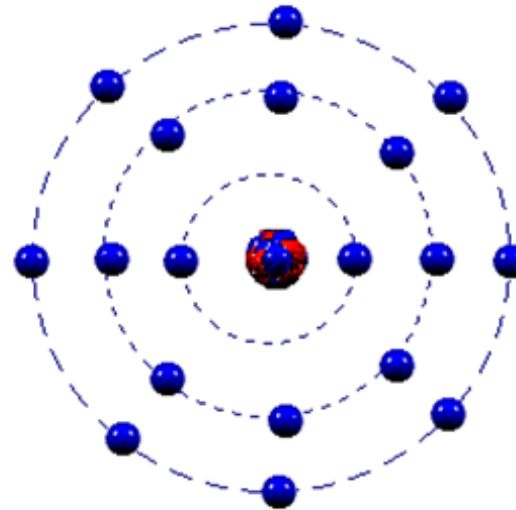
Gorilla Glass®

O Gorilla Glass®, desenvolvido pela Corning Inc., é um vidro feito de um material chamado álcali-aluminossilicato que foi projetado para ser fino, leve e especialmente resistente a danos e riscos.

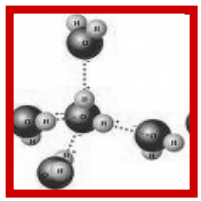
vidro álcali-aluminossilicato



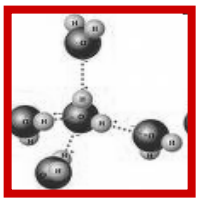
Na⁺ (10é)



K⁺ (18é)



Gota de Rupert



Vitrocerâmicos

- Tratamento térmico a alta temperatura:
- Devitrificação ou cristalização;
- Material policristalino com grãos finos;
- Adicionado agente de nucleação (frequentemente TiO_2) para promover a cristalização.

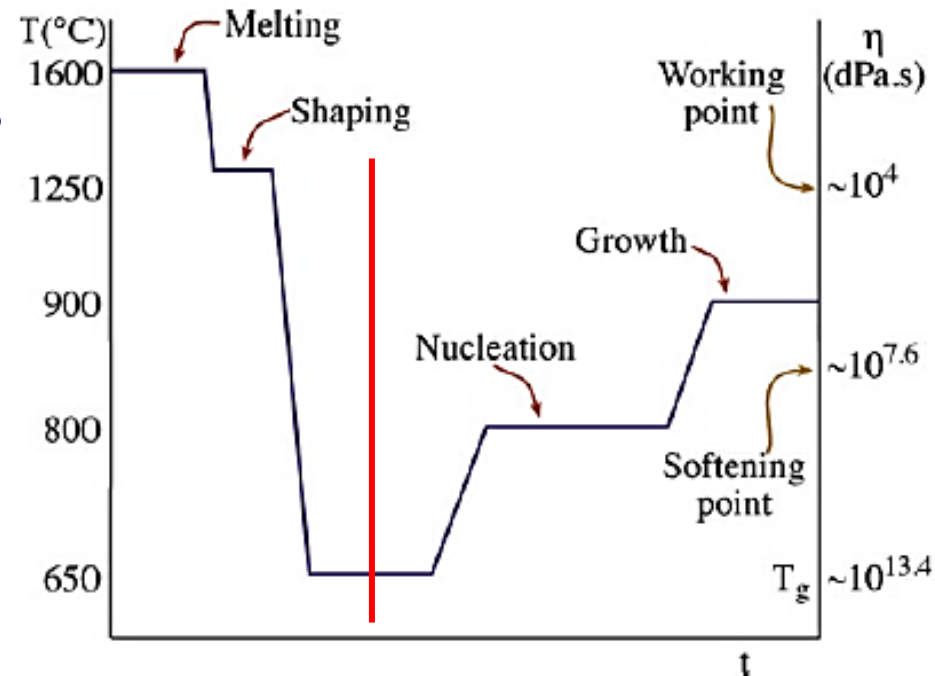
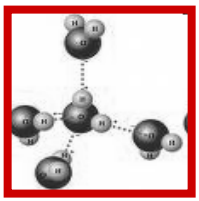


FIGURE 26.14. Processing cycle for a glass-ceramic.



Vitrocerâmicos

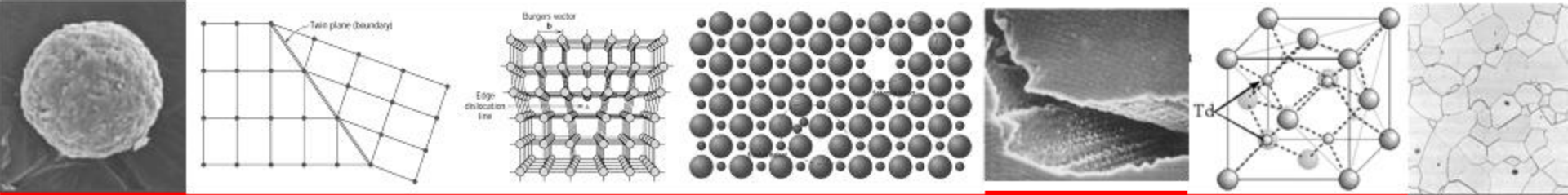
- **Propriedades:**

- Baixo coeficiente de expansão térmica.
- Resistência mecânica e condutividade térmicas relativamente elevadas.
- Opacos.

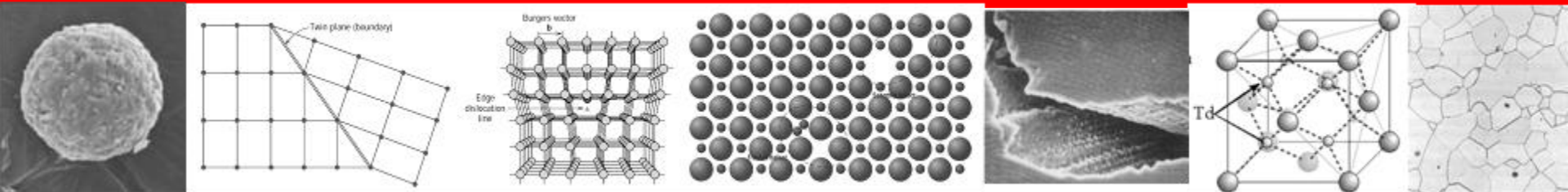
TABLE 26.5 Base Compositions (wt%) and Applications of Transparent Glass-Ceramics Based on Quartz Solid Solutions

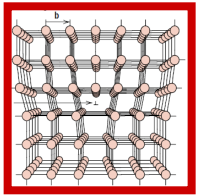
Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	Fe ₂ O ₃	Li ₂ O	BaO	P ₂ O ₅	F	TiO ₂	ZrO ₂	As ₂ O ₃	Commercial application
Vision(a)	68.8	19.2	1.8	0.2	0.1	1.0	0.1	2.7	0.8	—	—	2.7	1.8	0.8	Transparent cookware
Zerodur(b)	55.5	25.3	1.0	0.5	—	1.4	0.03	3.7	—	7.9	—	2.3	1.9	0.5	Telescope mirrors
Ceran(b)	63.4	22.7	u	0.7	u	1.3	u	3.3	2.2	u	u	2.7	1.5	u	Black infrared transmission cooktop
Narumi(c)	65.1	22.6	0.5	0.6	0.3	—	0.03	4.2	—	1.2	0.1	2.0	2.3	1.1	Rangetops; stove windows

u unknown



Defeitos e Imperfeições nos Sólidos





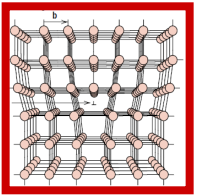
Introdução

- **Importância**

- As propriedades dos materiais são fortemente influenciadas pela presença de defeitos. Controlando-se a quantidade e o arranjo das imperfeições é possível desenvolver (melhorar/criar) materiais com propriedades desejadas.

Exemplos:

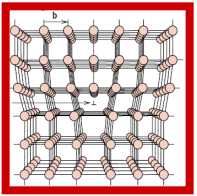
- Dopagem em semicondutores;
- Alteração da resistência mecânica, da dureza e da resistência à corrosão;
- Transparência;
- Favorecimento do processo de difusão.



Introdução

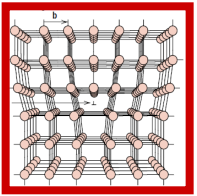
- **Como os defeitos podem ser gerados:**
 - Durante a solidificação;
 - Deslocamento de átomo por agitação térmica (aumento da probabilidade de átomo em deixar sua posição);
 - Processo de fabricação.

Obs.: As imperfeições nos cristais são resultantes tanto da variação na composição química (solvente x soluto) quanto de falhas no arranjo atômico. Existe ainda a ocorrência de movimentação atômica.



Tipos de Defeitos

- Defeitos puntiformes (associados com uma ou duas posições atômicas); lacunas e auto intersticiais, impurezas (soluções sólidas).
- Defeitos de linha (defeitos unidimensionais); discordâncias
- Defeitos bidimensionais (fronteiras entre duas regiões com diferentes estruturas cristalinas ou diferentes orientações cristalográficas); contornos de grão, interfaces entre fases, superfícies externas, contornos de macla, defeitos de empilhamento.
- Defeitos volumétricos (defeitos tridimensionais). poros, trincas e inclusões decorrentes do processamento.



Defeitos Pontuais

- **Lacunas ou vacâncias (“vacancy”):** ausência de um átomo em um ponto do reticulado cristalino.
- Podem ser formadas durante a solidificação ou como resultado de vibrações atômicas;
- Existe uma concentração de equilíbrio de lacunas.

Número de lacunas em equilíbrio

$$N_L = N \exp\left(-\frac{Q_L}{kT}\right)$$

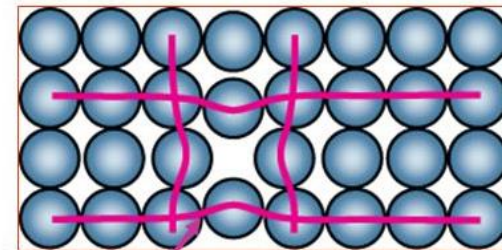
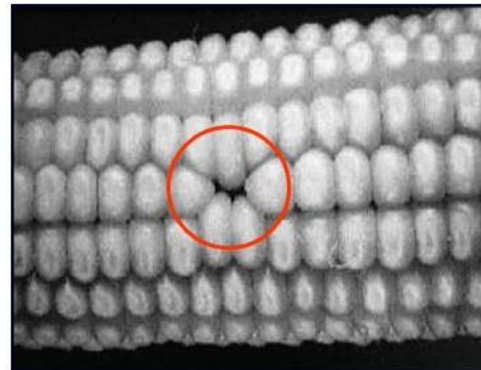
N ≡ número total de posições atômicas

N_L ≡ número de lacunas

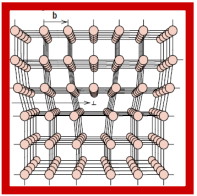
Q_L ≡ energia de ativação para formação de lacunas

k ≡ constante de Boltzmann

T ≡ temperatura absoluta

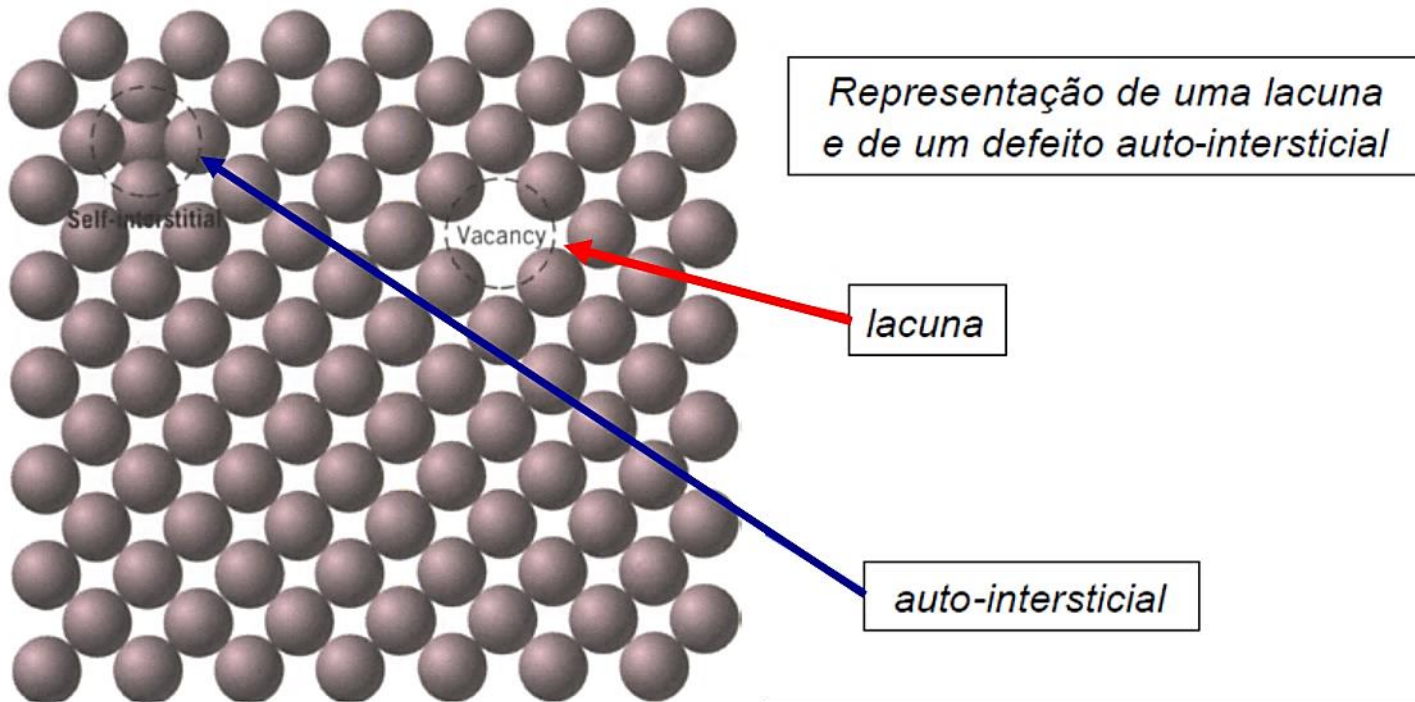


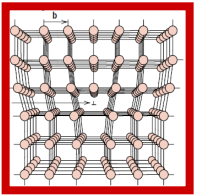
Distorção de planos



Defeitos Pontuais

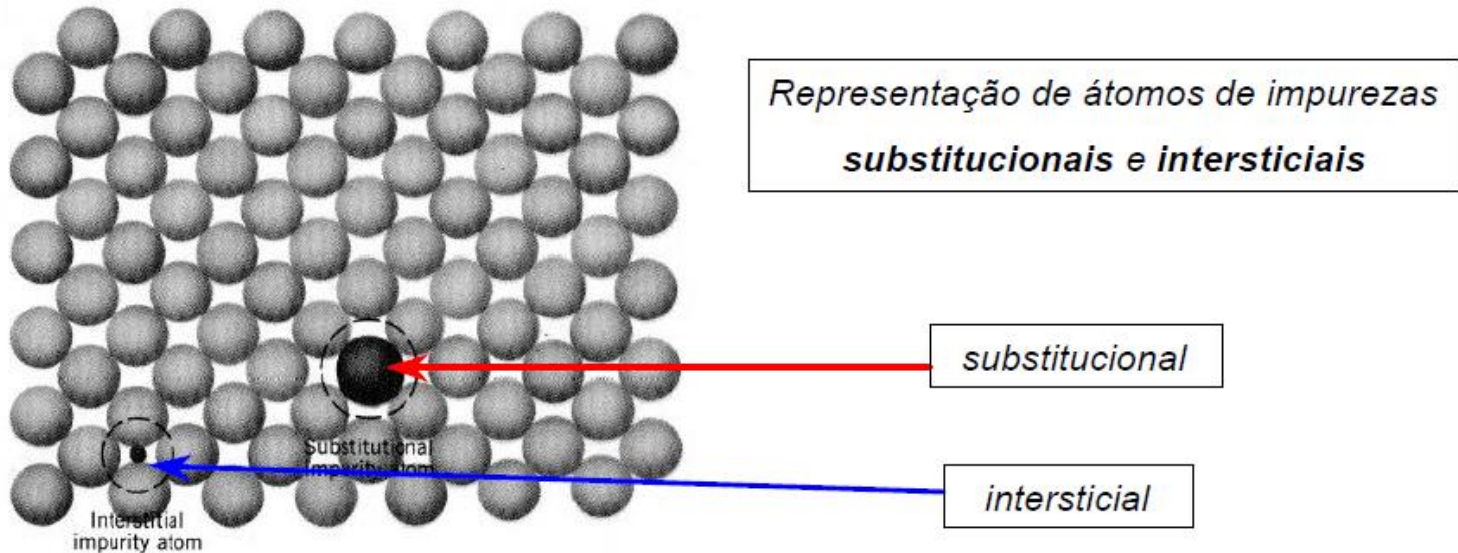
- **Auto intersticial:** é um átomo que ocupa um interstício da estrutura;
- Os defeitos auto intersticiais causam uma grande distorção do reticulado cristalino a sua volta.

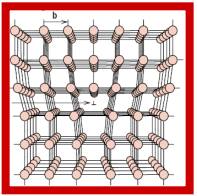




Impurezas

- É impossível existir um metal consistindo de um só tipo de átomo (metal puro);
- As técnicas de refino atualmente disponíveis permitem obter metais com um grau de pureza no máximo de 99,9999%.

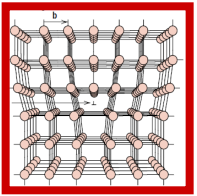




Solução Sólida

- Ocorre quando a adição de átomos do soluto (impureza) não modifica a estrutura cristalina nem provoca a formação de novas estruturas.
- Solução Sólida Intersticial: os átomos de soluto ocupam os interstícios existentes no reticulado;
- Solução Sólida Substitucional: os átomos de soluto substituem uma parte dos átomos de solvente no reticulado.

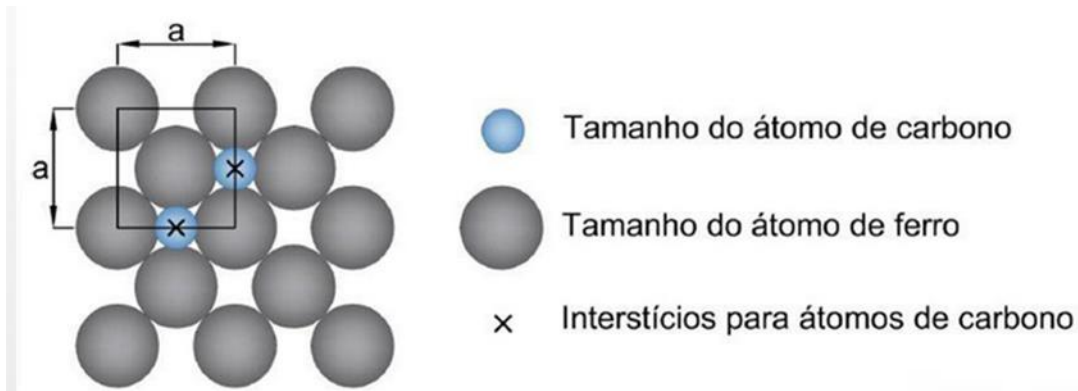
Obs.: Em uma liga, o elemento presente em menor concentração denomina-se soluto e aquele em maior quantidade, solvente.

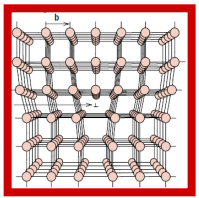


Solução Sólida

- Soluções Sólidas Intersticiais:

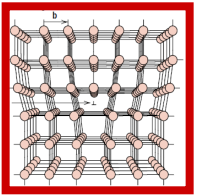
- É uma solução no estado sólido contendo o átomo do soluto localizado no interstício do solvente;





Solução Sólida

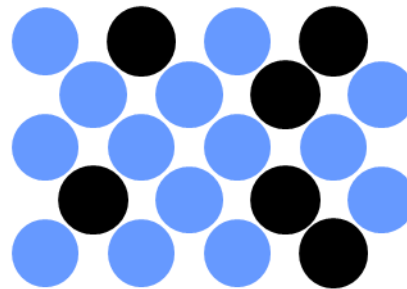
- Para a formação de uma solução sólida substitucional, os seguintes critérios devem ser observados/obedecidos (Regras de William Hume-Rothery) :
 - Os raios atômicos dos dois elementos (soluto e solvente) não devem diferir de 15%;
 - A estrutura cristalina (arranjo) do solvente e do soluto deve ser a mesma;
 - As eletronegatividades devem ser semelhantes - evitar a formação de composto intermetálico ou iônico;
 - Um metal terá uma maior tendência de dissolver um outro metal de maior valência do que um de menor valência.



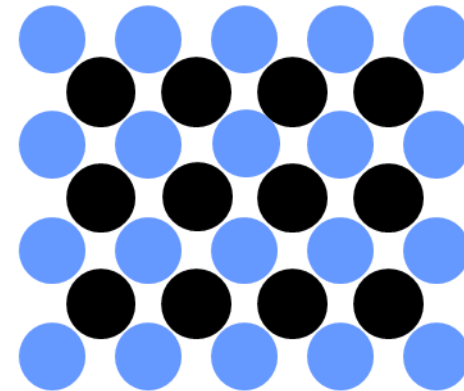
Solução Sólida

- **Soluções Sólidas Substitucionais:**

- É uma solução no estado sólido contendo a localização do átomo do solvente preenchida (substituída) pelo átomo do soluto;

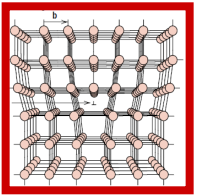


Desordenada



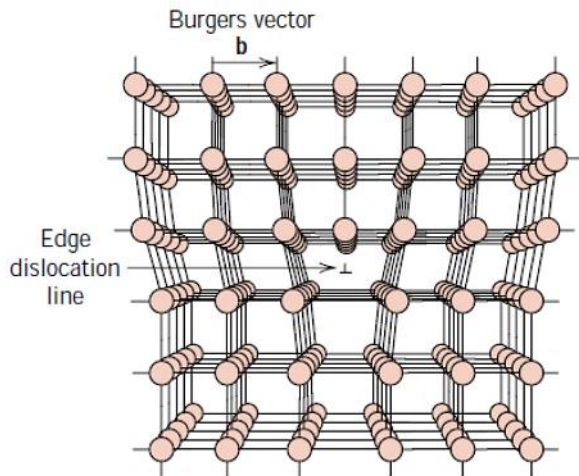
Ordenada

Exemplos: latão (Cu e Zn);
bronze (Cu e Sn);
monel (Cu e Ni).

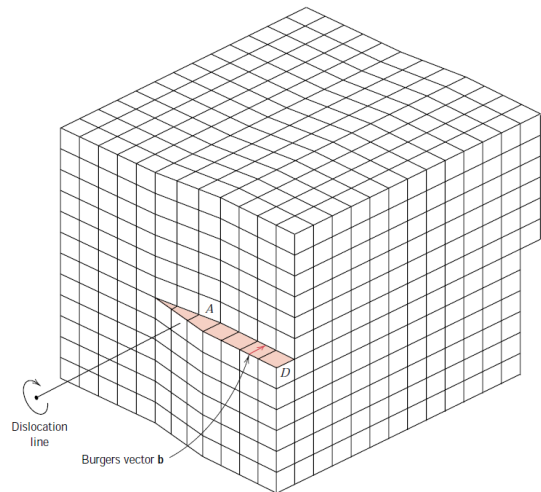


Defeitos Lineares

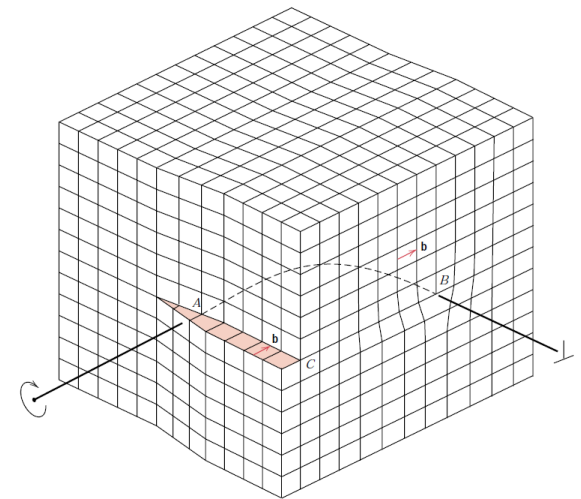
- **Discordância Aresta (ou “em cunha”)**
- **Discordância Espiral (ou “em hélice”)**
- **Discordâncias Mistas**



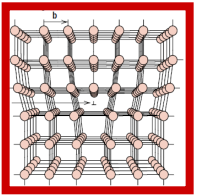
Aresta



Espiral

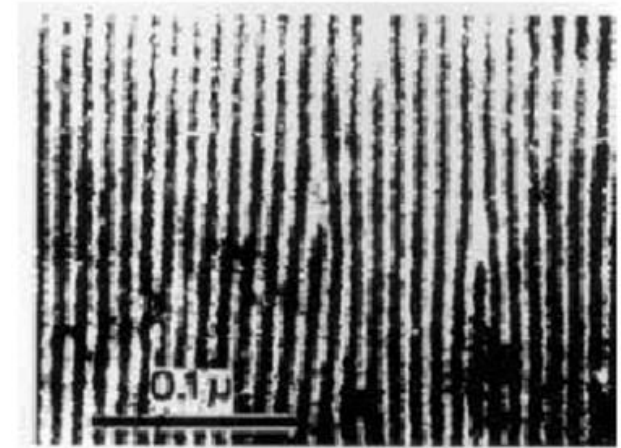
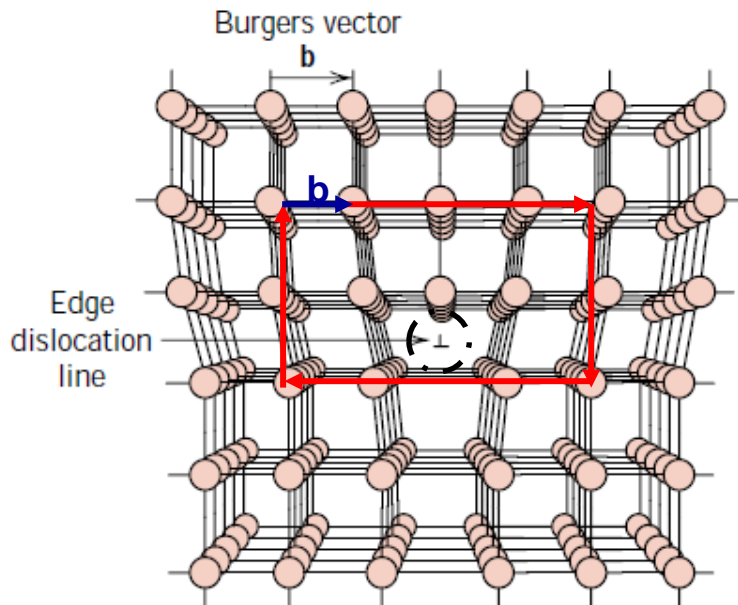


Mista



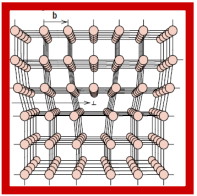
Defeitos Lineares

- **Discordância Aresta (ou “em cunha”).**
 - Pode ser entendida como um plano extra de átomos no reticulado que provoca uma imperfeição linear.
 - Na discordância aresta o vetor de Burgers (b) é perpendicular a linha de discordância (plano extra)



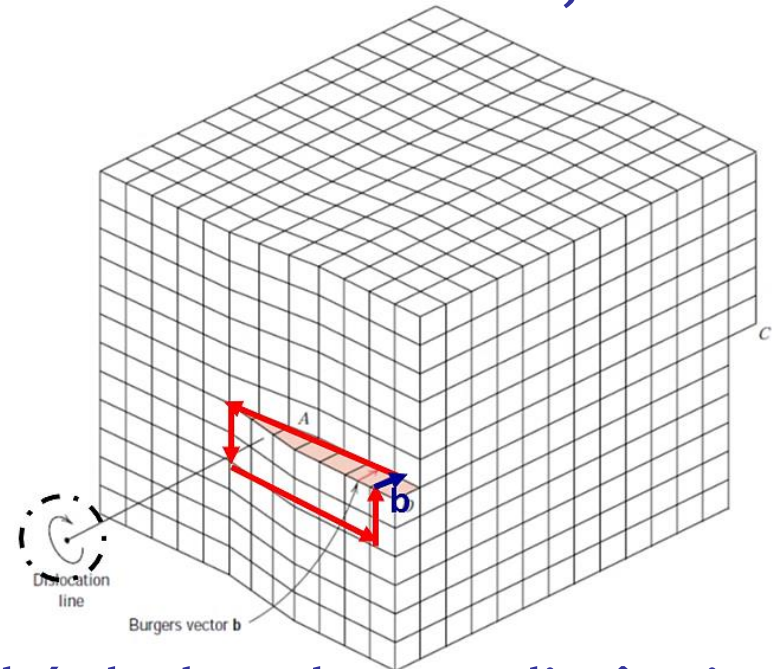
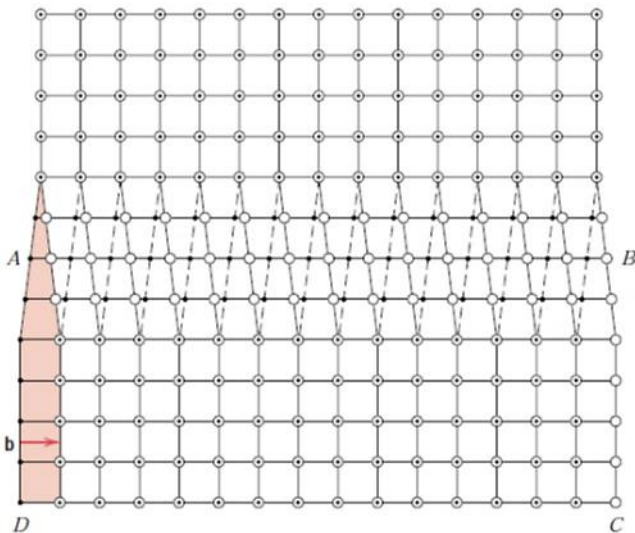
copper sulphide

Vetor de Burgers (b): Representa a magnitude e a direção da distorção do reticulado

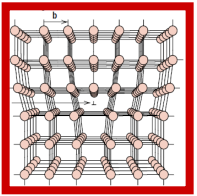


Defeitos Lineares

- **Discordância Espiral (ou “em hélice”).**
 - A discordância em hélice pode ser imaginada como sendo o resultado da aplicação de uma tensão de cisalhamento. O vetor de Burgers é paralelo a linha de discordância A-B;



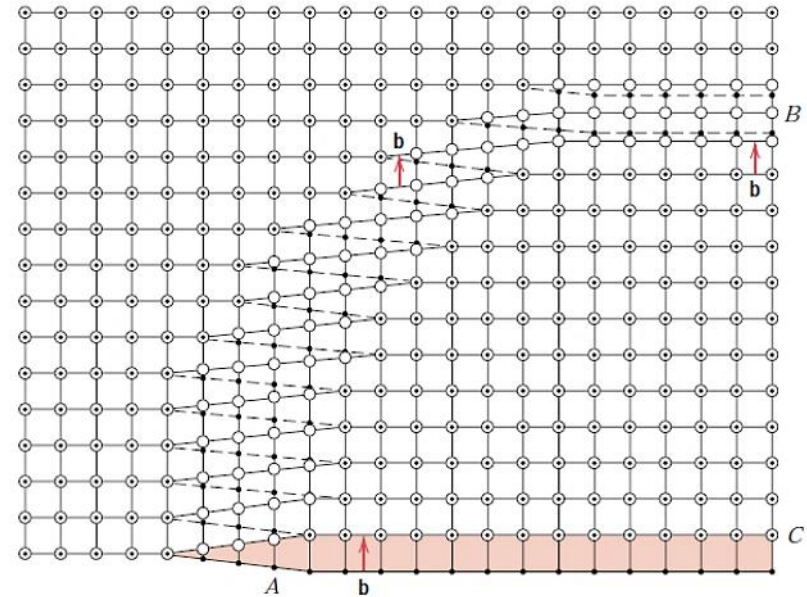
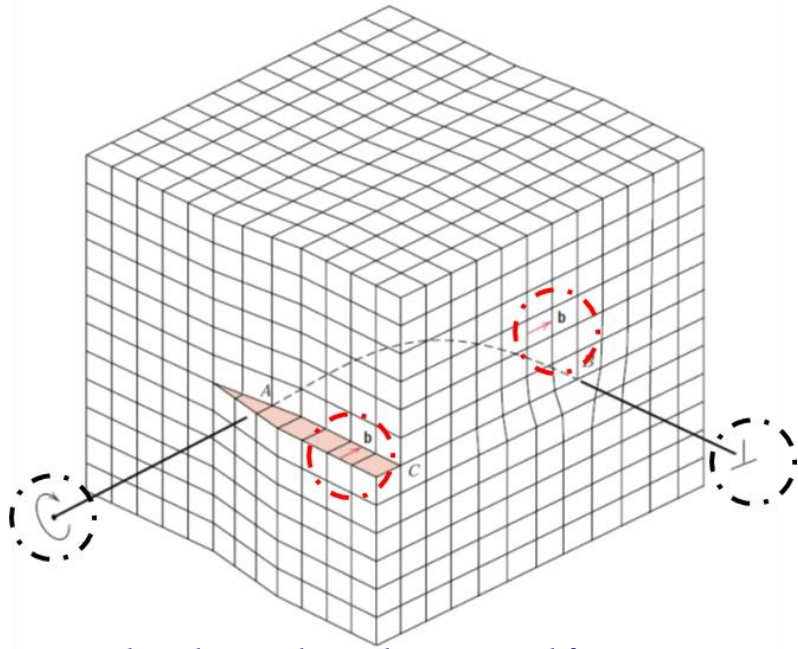
- A região anterior superior do cristal é deslocada uma distância atômica em relação à fração inferior.



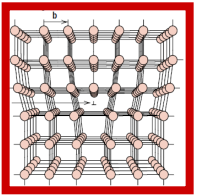
Defeitos Lineares

- **Discordância Mista.**

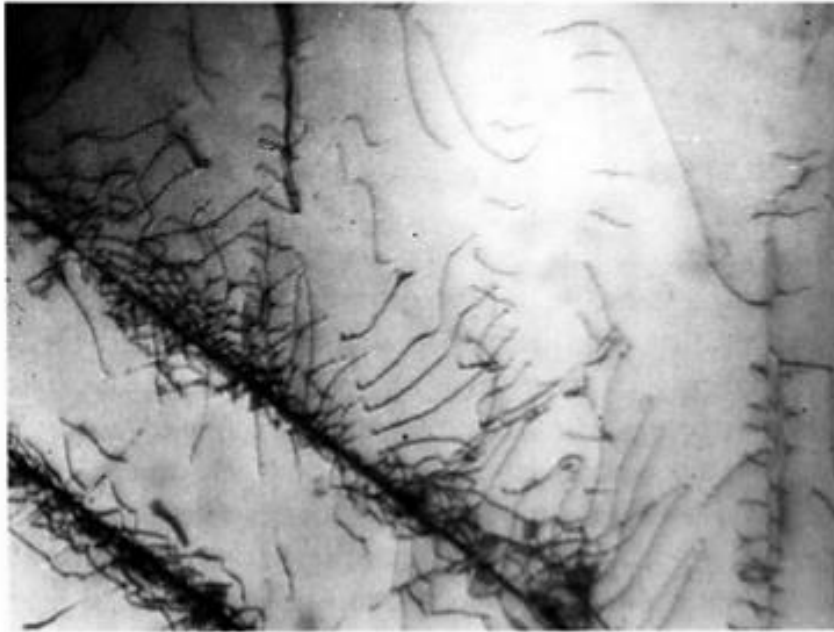
- A maioria dos materiais cristalinos apresentam discordâncias que não são puramente nem aresta nem hélice, sendo chamadas de **Discordância Mista**.



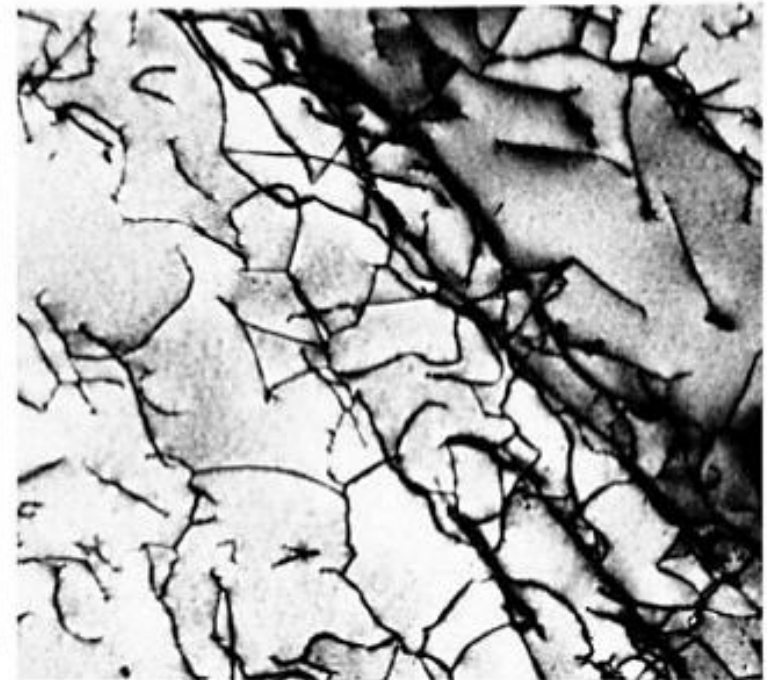
- A linha de discordância e o vetor de Burgers não são nem paralelos nem perpendiculares.



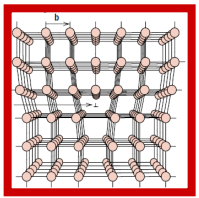
Defeitos Lineares



Concetração de discordâncias (floresta) em região adjacente à um contorno de grão.
MET 60.000X
(J. F. Shackelford)

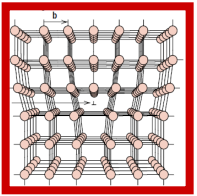


Micrografia eletrônica de transmissão em liga de Ti. As linhas escuras são discordâncias mistas.
51.450 X
(W. D. Callister)



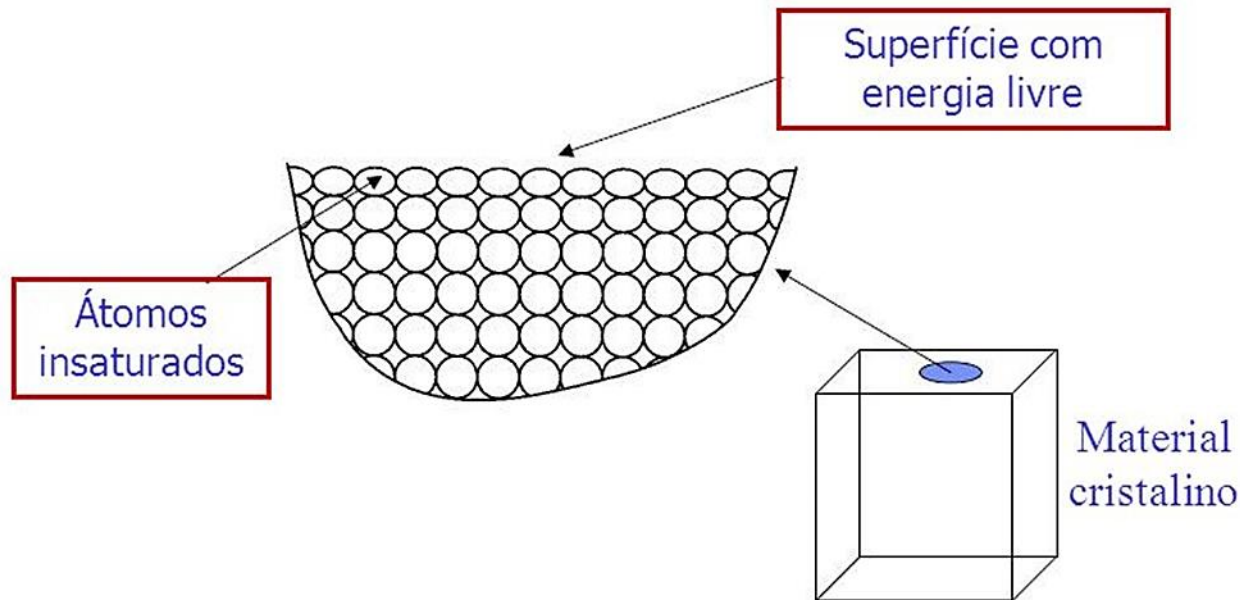
Defeitos Bidimensionais

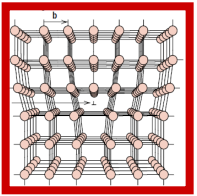
- **Superfície Externa:** superfície entre o cristal e o meio que o circunda;
- **Interface:** contorno entre duas fases diferentes;
- **Contornos de Grão:** contornos entre dois cristais sólidos da mesma fase;
- **Contorno de Macla:** tipo especial de contorno de grão que separa duas regiões com uma simetria tipo espelho”;
- **Falhas de Empilhamento:** ocorre nos materiais quando há uma interrupção na sequência de empilhamento, por exemplo na sequência ABCABCABC.... dos planos compactos dos cristais CFC.



Defeitos Bidimensionais

- **Superfície Externa (átomos da superfície):**
 - 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 (energia de superfície).

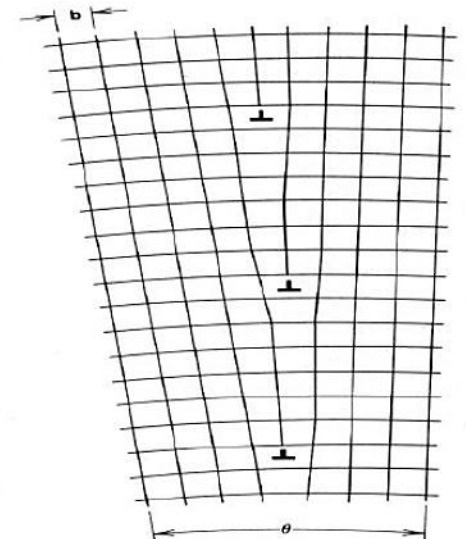
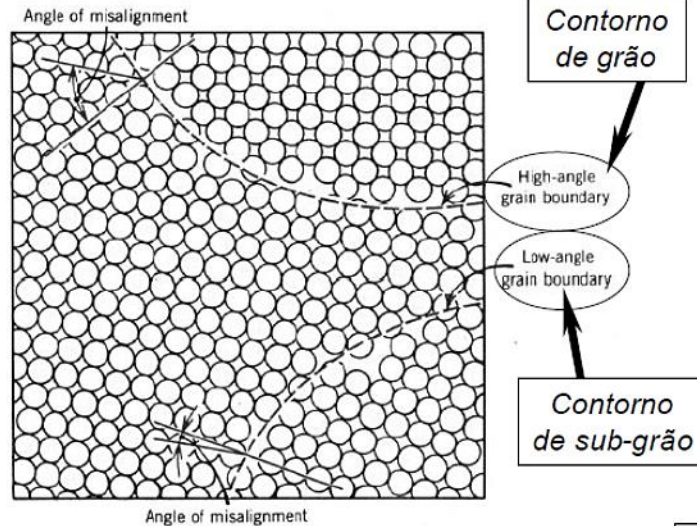
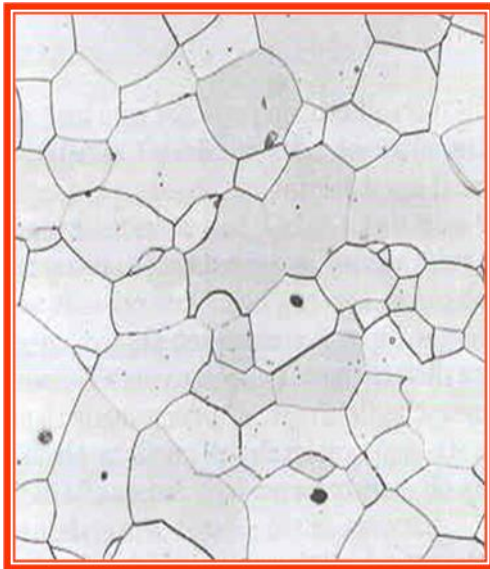




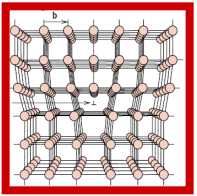
Defeitos Bidimensionais

- **Contornos de Grão**

- Quando o desalinhamento entre os grãos vizinhos é grande ($> 15^\circ$), o contorno formado é chamado contorno de grão de alto ângulo;
- Se o desalinhamento é pequeno (em geral, $< 5^\circ$), o contorno é chamado contorno de baixo ângulo, e as regiões que tem essas pequenas diferenças de orientação são chamadas de subgrãos.



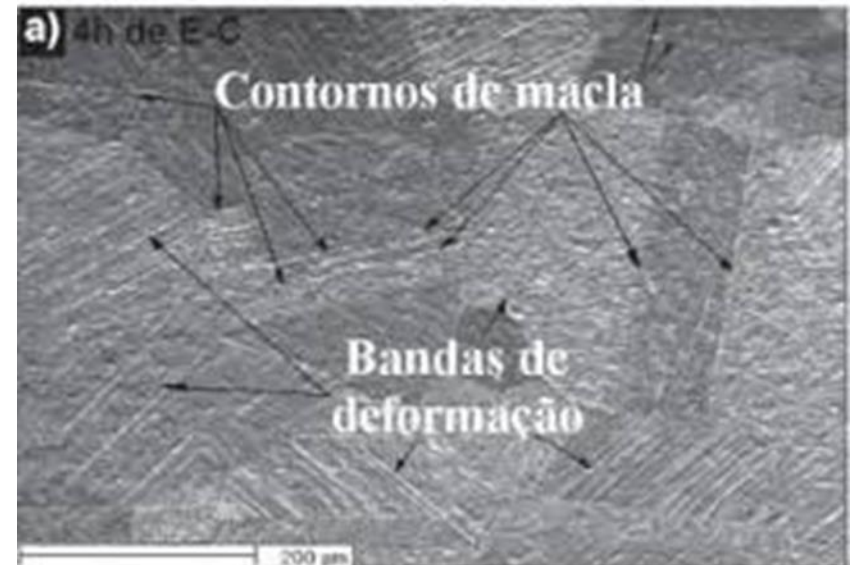
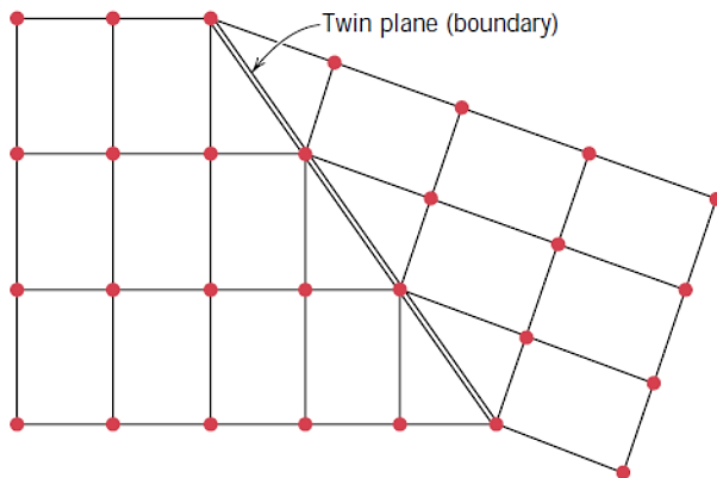
Contorno de pequeno ângulo resultante do alinhamento de discordâncias em cunha

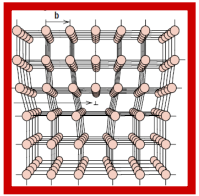


Defeitos Bidimensionais

- **Contornos de Macla**

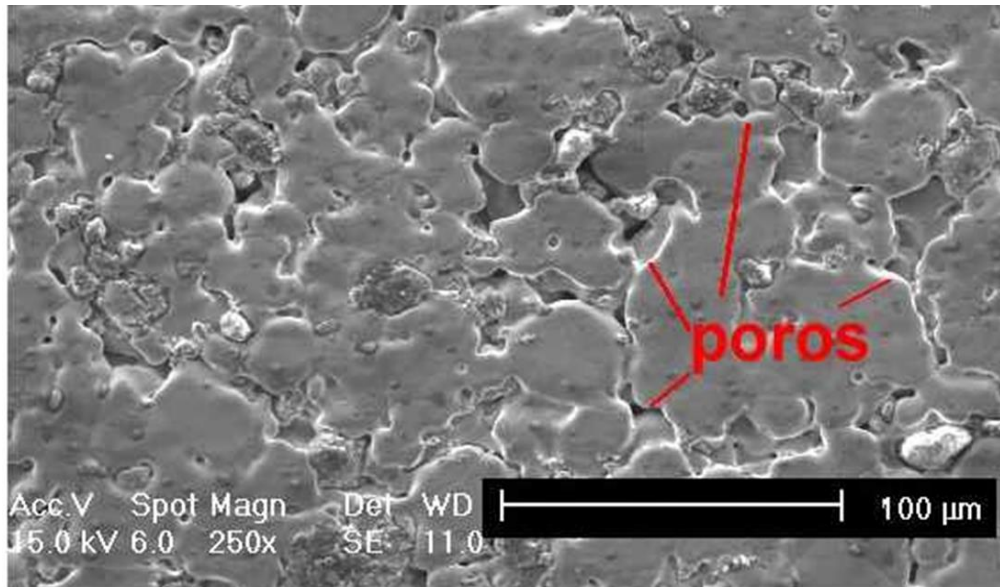
- Tipo especial de contorno de grão através do qual existe uma simetria específica em espelho da rede cristalina;
- A macla é um tipo de defeito cristalino que pode ocorrer durante a solidificação, deformação plástica, recristalização ou crescimento de grão;
- **Tipos de macla:** maclas de recozimento (CFC) e maclas de deformação (CCC e HC).



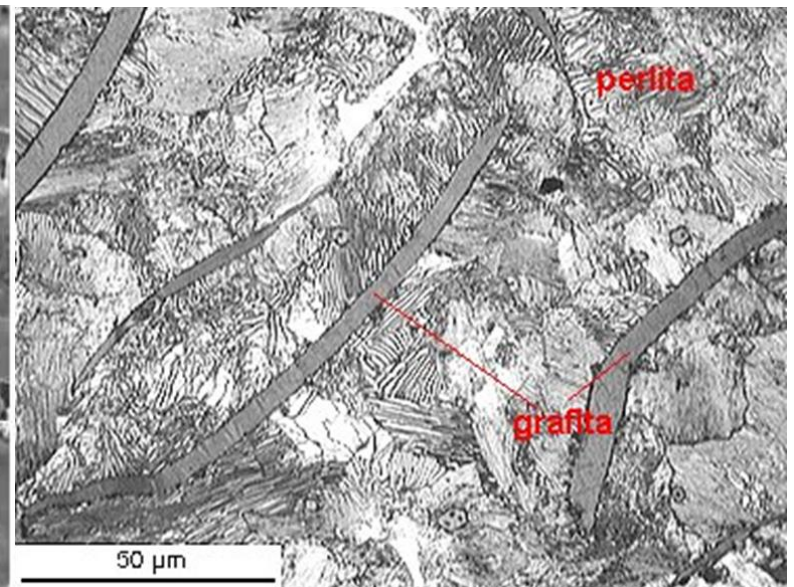


Defeitos Volumétricos

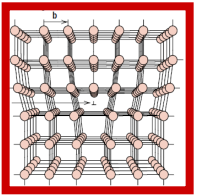
- Esses defeitos normalmente são introduzidos nos processos de fabricação, e podem afetar fortemente as propriedades dos produtos;
- Exemplos: inclusões, poros, trincas, precipitados.



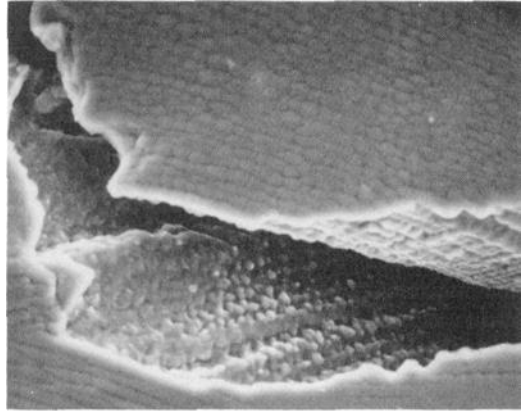
Poros



Precipitado

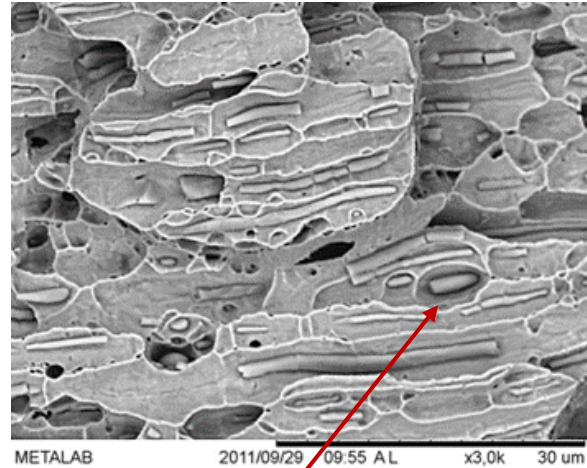


Defeitos Volumétricos

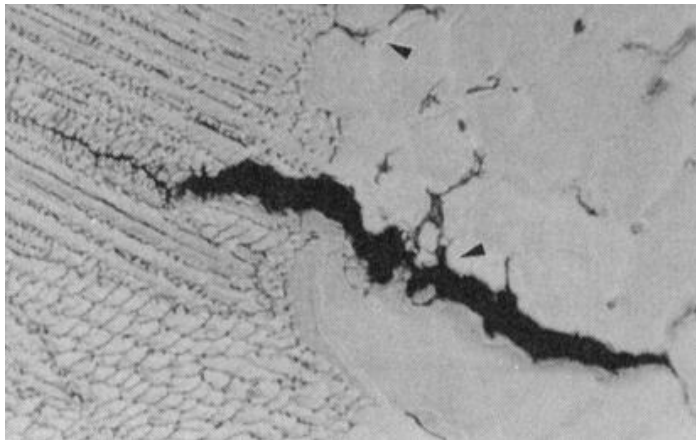


10 μm

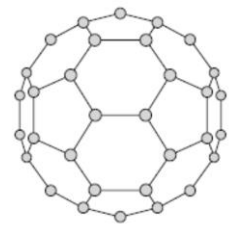
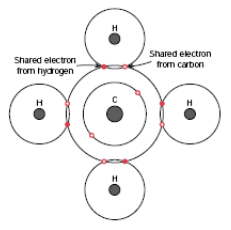
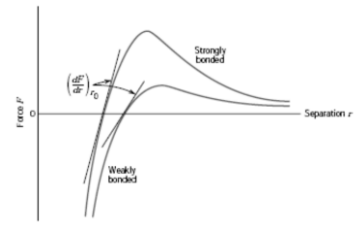
Trincas



Inclusões (sulfato de Mn)

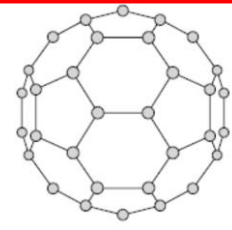
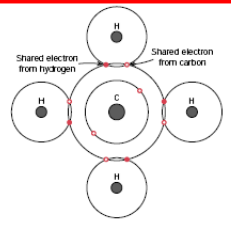
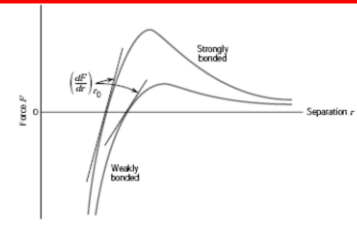


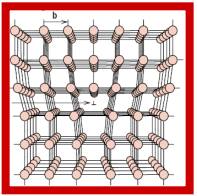
IA		IIA										IIIB										IIB										IIA										IIIB										IIB									
1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18		19		20																							
Li		Be		B		C		N		O		F		Ne		Na		Mg		Al		Si		P		S		Cl		Ar		K		Ca		Sc																									
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40																								
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77																							
78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116																							
117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156																						



Difusão

IA		IIA										IIIB										IIB										IIA										IIIB										IIB									
1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18		19		20																							
Li		Be		B		C		N		O		F		Ne		Na		Mg		Al		Si		P		S		Cl		Ar		K		Ca		Sc																									
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40																								
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77																							
78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116																							
117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156																						



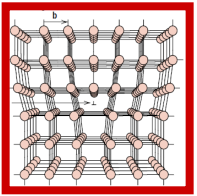


Difusão

- A difusão está associada ao transporte de massa que ocorre em um sistema quando nele existe uma diferença de potencial termodinâmico, que pode ser proporcional à diferença de concentração química quando o sistema estiver em equilíbrio térmico.

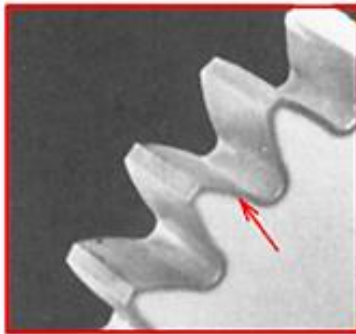


Diferentes mecanismos!!!

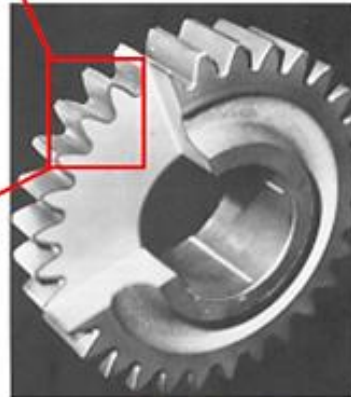


Difusão

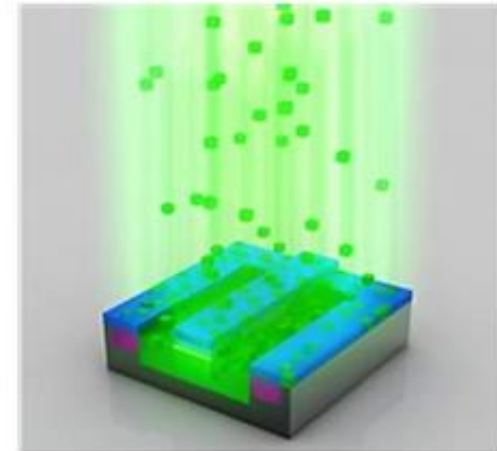
- No interior dos sólidos, a difusão ocorre por movimentação atômica (metais), iônica (cerâmicas) e macromoléculas (polímeros).



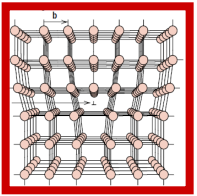
Cementação: tratamento termoquímico onde se acrescenta C (carbono) na superfície da peça para aumento de dureza.



Corte de uma engrenagem cementada

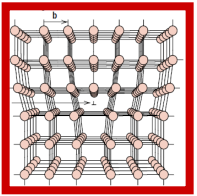


Esquema da dopagem de boro (verde) no silício (cinza escuro)



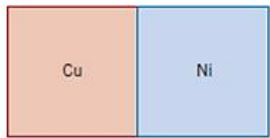
Difusão

- No interior dos sólidos, a difusão ocorre por movimentação atômica (metais), iônica (cerâmicas) e macromoléculas (polímeros).
- Para ocorrer a movimentação dos átomos são necessárias duas condições:
 - Deve existir um espaço livre adjacente ao átomo;
 - O átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações químicas que o une aos seus vizinhos, causar distorção no reticulado cristalino durante o deslocamento e formar novas ligações químicas com seus novos vizinhos.



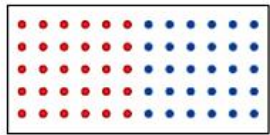
Difusão

- Para os metais, o fenômeno de difusão pode ser demonstrado com um par de difusão formando por duas barras de metais diferentes em contato.
- Interdifusão ou difusão de impurezas (metais puros: autodifusão)

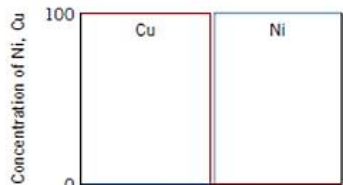


(a)

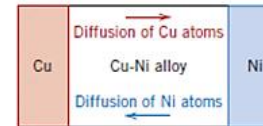
Figure 5.1 (a) A copper–nickel diffusion couple before a high-temperature heat treatment. (b) Schematic representations of Cu (red circles) and Ni (blue circles) atom locations within the diffusion couple. (c) Concentrations of copper and nickel as a function of position across the couple.



(b)

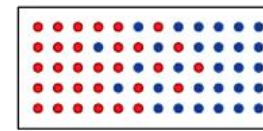


(c)

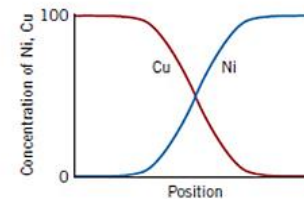


(a)

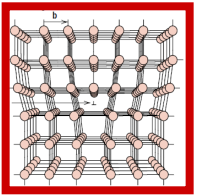
Figure 5.2 (a) A copper–nickel diffusion couple after a high-temperature heat treatment, showing the alloyed diffusion zone. (b) Schematic representations of Cu (red circles) and Ni (blue circles) atom locations within the couple. (c) Concentrations of copper and nickel as a function of position across the couple.



(b)



(c)



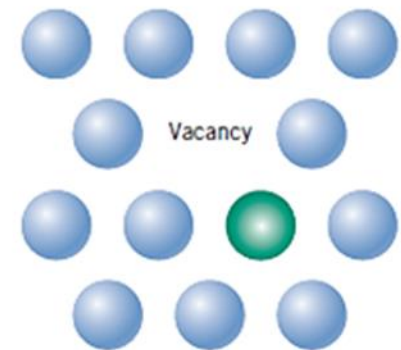
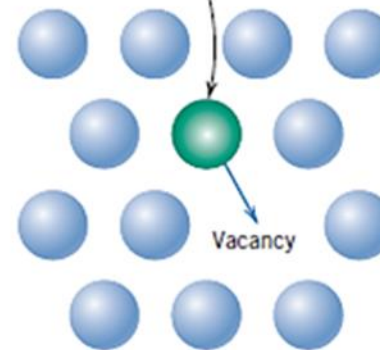
Difusão

- Mecanismos de difusão

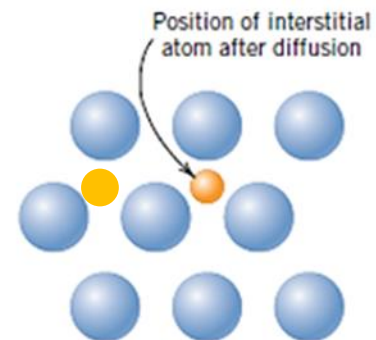
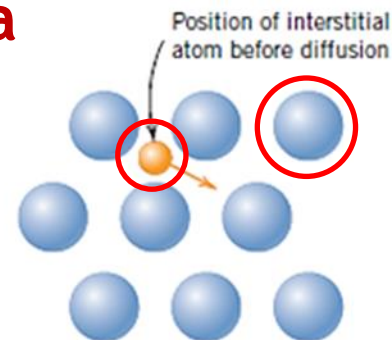
- Difusão por Vacâncias e Difusão Intersticial

Figure 5.3
Schematic
representations of
(a) vacancy diffusion
and (b) interstitial
diffusion.

Motion of a host or
substitutional atom

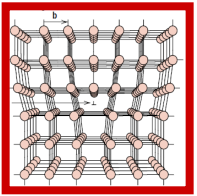


(a)



(b)

- Difusão intersticial mais rápida



Difusão

- Dependência do tempo
 - Para quantificar a rapidez com que o fenômeno da difusão se processa em função do tempo usamos o conceito de Fluxo de Difusão (J).

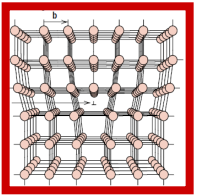
$$J = \frac{M}{At}$$

Onde:

M : massa ou número de átomos equivalentes que se difundem

A : área através da qual ocorre a difusão

t : tempo de difusão



Difusão

- Difusão em Regime Estacionário (J não varia com o tempo t)

- Considerando a equação do Fluxo de Difusão na forma diferencial, temos:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt}$$

$$\text{gradiente de concentração} = \frac{dC}{dx} = cte$$

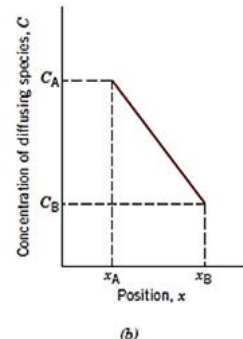
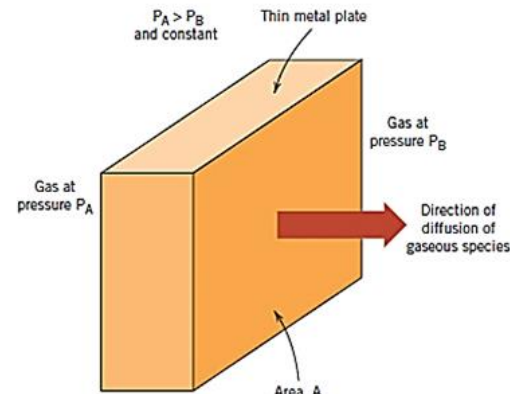
- Para o processo de difusão estacionário em uma única direção x , temos:

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

1º Lei de Fick

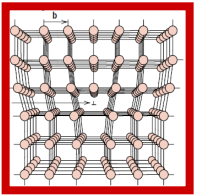
Coeficiente de Difusão [$m^2 \cdot s^{-1}$]

Figure 5.4
(a) Steady-state diffusion across a thin plate. (b) A linear concentration profile for the diffusion situation in (a).



(a)

(b)



Difusão

- Difusão em Regime Não-Estacionário (J e dC/dx variam com o tempo t)

- Temos agora, uma equação diferencial parcial:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad 2^\circ \text{ Lei de Fick}$$

- Se o coeficiente de difusão for independente da composição:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

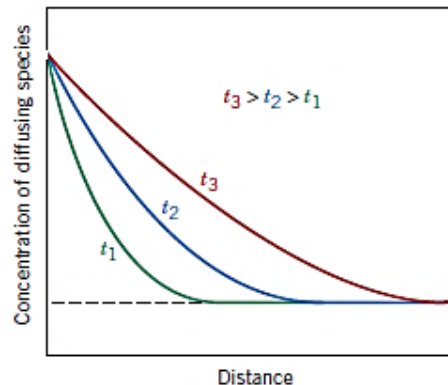
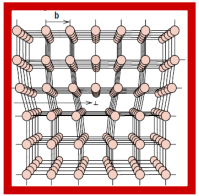
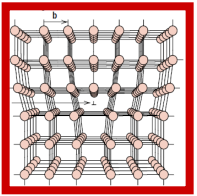


Figure 5.5 Concentration profiles for nonsteady-state diffusion taken at three different times, t_1 , t_2 , and t_3 .



Estado Não-Estacionário

- Para um semi-sólido infinito em que a concentração na superfície é mantida constante;
- Hipóteses:
 - Antes da difusão todos os átomos do soluto em difusão estão uniformemente distribuídos, mantendo a concentração C_0 ;
 - O valor de x na superfície é zero e aumenta com a distância para dentro do sólido;
 - O tempo zero é tomado como sendo o instante imediatamente anterior ao início da difusão.



Estado Não-Estacionário

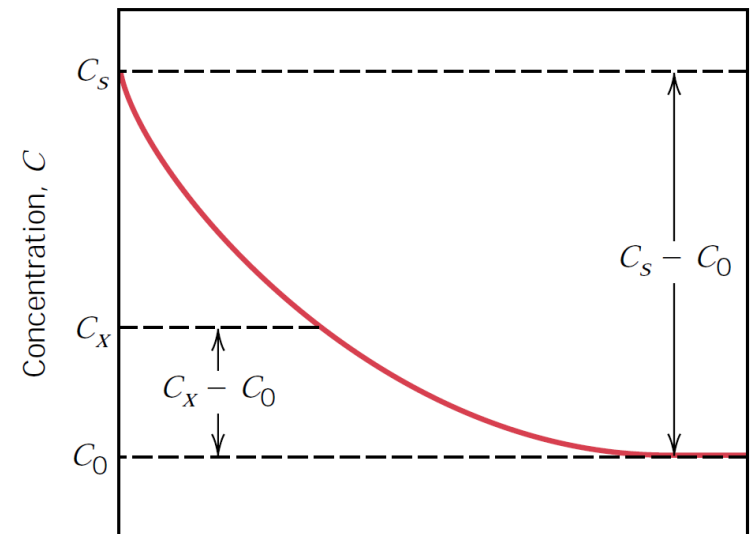
- Para $t = 0$, $C = C_0$ em $0 \leq x \leq \infty$
- Para $t > 0$, $C = C_s$ em $x = 0$ e $C = C_0$ em $x = \infty$

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

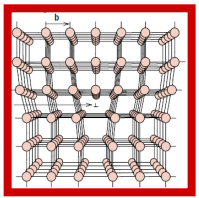
z	$\operatorname{erf}(z)$	z	$\operatorname{erf}(z)$	z	$\operatorname{erf}(z)$
0	0	0.55	0.5633	1.3	0.9340
0.025	0.0282	0.60	0.6039	1.4	0.9523
0.05	0.0564	0.65	0.6420	1.5	0.9661
0.10	0.1125	0.70	0.6778	1.6	0.9763
0.15	0.1680	0.75	0.7112	1.7	0.9838
0.20	0.2227	0.80	0.7421	1.8	0.9891
0.25	0.2763	0.85	0.7707	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

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

where $x/2\sqrt{Dt}$ has been replaced by the variable z .



Distance from interface, x



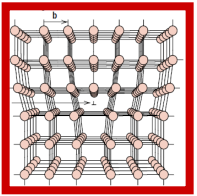
Fatores de Influência

- Espécies Difusivas

Table 5.2 A Tabulation of Diffusion Data

<i>Diffusing Species</i>	<i>Host Metal</i>	$D_0(m^2/s)$	<i>Activation Energy Q_d</i>		<i>Calculated Values</i>	
			<i>kJ/mol</i>	<i>eV/atom</i>	<i>T(°C)</i>	<i>D(m²/s)</i>
Fe	α -Fe (BCC)	2.8×10^{-4}	251	2.60	500	3.0×10^{-21}
					900	1.8×10^{-15}
Fe	γ -Fe (FCC)	5.0×10^{-5}	284	2.94	900	1.1×10^{-17}
					1100	7.8×10^{-16}
C	α -Fe	6.2×10^{-7}	80	0.83	500	2.4×10^{-12}
					900	1.7×10^{-10}
C	γ -Fe	2.3×10^{-5}	148	1.53	900	5.9×10^{-12}
					1100	5.3×10^{-11}
Cu	Cu	7.8×10^{-5}	211	2.19	500	4.2×10^{-19}
Zn	Cu	2.4×10^{-5}	189	1.96	500	4.0×10^{-18}
Al	Al	2.3×10^{-4}	144	1.49	500	4.2×10^{-14}
Cu	Al	6.5×10^{-5}	136	1.41	500	4.1×10^{-14}
Mg	Al	1.2×10^{-4}	131	1.35	500	1.9×10^{-13}
Cu	Ni	2.7×10^{-5}	256	2.65	500	1.3×10^{-22}

Source: E. A. Brandes and G. B. Brook (Editors), *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.



Fatores de Influência

• Temperatura

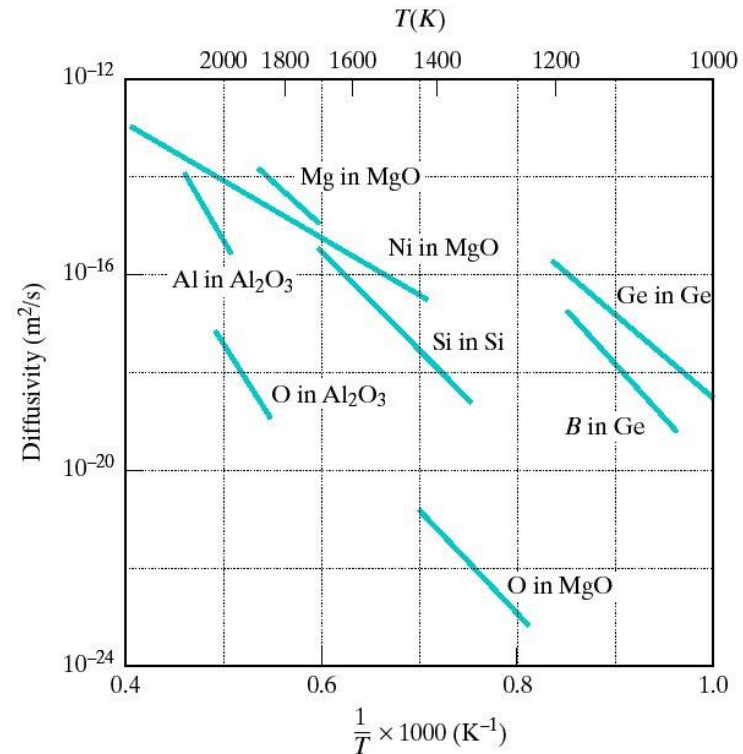
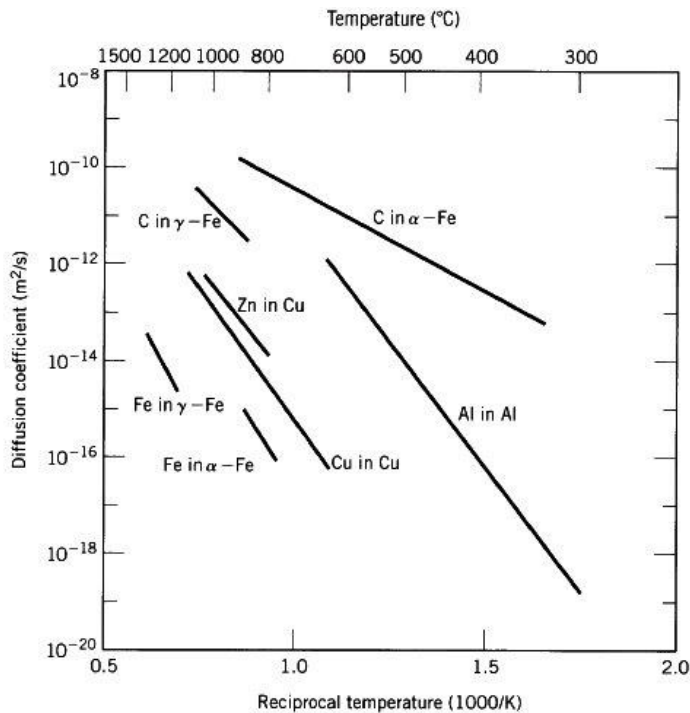
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)$$

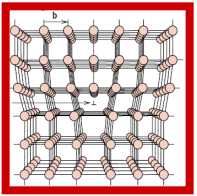
D_0 = fator exponencial independente da temperatura (m^2/s)

Q_d = energia de ativação da difusão (J/mol ou eV/átomo)

R = constante dos gases (8,314 J/mol ou $8,62 \times 10^{-5}$ eV/átomo)

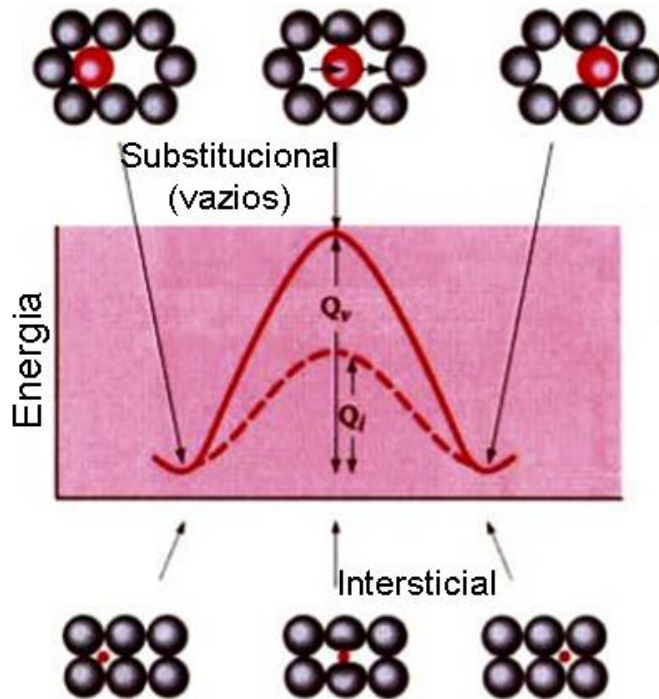
T = temperatura absoluta (K)



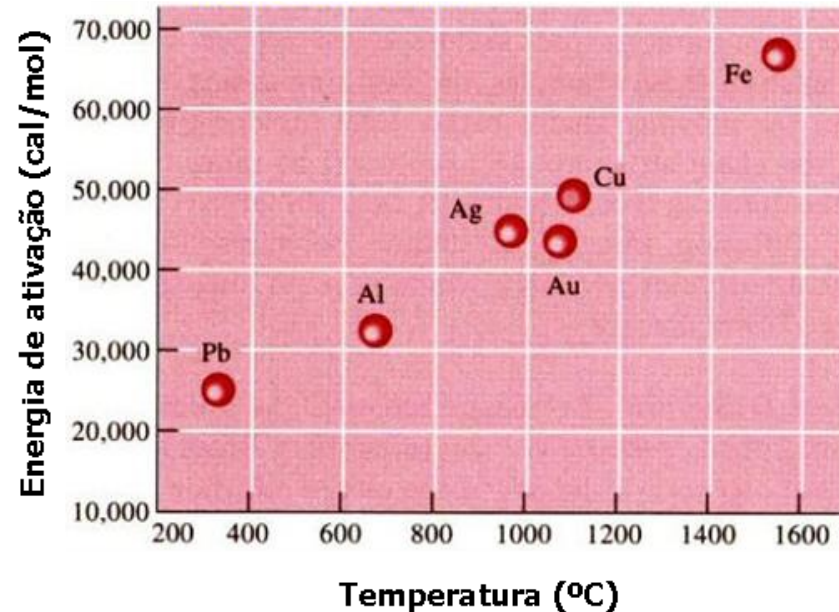


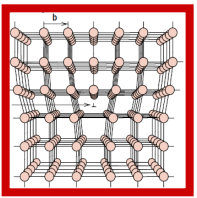
Fatores de Influência

- Energia de Ativação
- Força Motriz para as reações;
- Q_d difusão por lacuna $>$ Q_d difusão intersticial



Energia de ativação para ocorrer a auto-difusão aumenta com a temperatura de fusão dos metais.

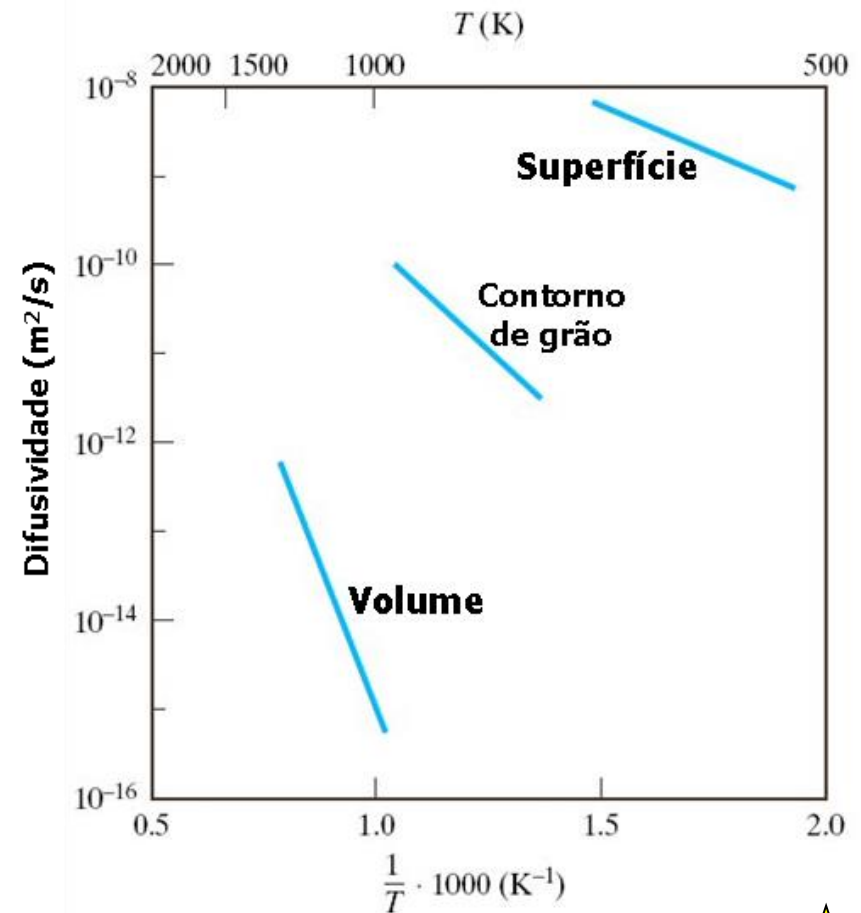


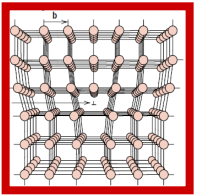


Fatores de Influência

• Microestrutura

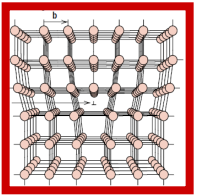
- Os coeficientes da difusão se modificam com os caminhos de difusão disponíveis no material;
- Geralmente a difusão ocorre mais facilmente em regiões estruturais menos restritivas;
- A difusão ocorre mais rapidamente em materiais policristalinos do que em monocristais, devido à presença de contornos de grão e discordâncias nos primeiros.





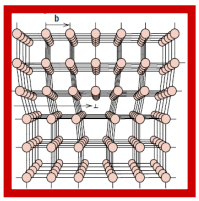
Introdução

- **Por que estudar as propriedades mecânicas dos materiais?**
 - A determinação e/ou conhecimento das propriedades mecânicas é muito importante para a escolha do material para uma determinada aplicação, bem como para o projeto e fabricação do componente.
 - As propriedades mecânicas definem o comportamento do material quando sujeitos à esforços mecânicos, pois estas estão relacionadas à capacidade do material de resistir ou transmitir estes esforços aplicados sem romper e sem se deformar de forma incontrollável.



Introdução

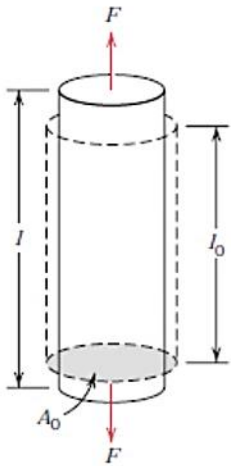
- **Normatização de métodos**
 - A Normalização dos ensaios tem por objetivo fixar os conceitos e procedimentos gerais que se aplicam aos diferentes métodos de ensaios.
- **Principais normas**
 - ASTM (American Society for Testing and Materials);
 - ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas);
 - ISO (International Standards Organization);
 - DIN (Deutsches Institut für Normung).



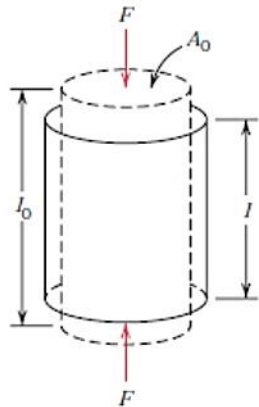
Introdução

- **Conceitos de Tensão e Deformação.**

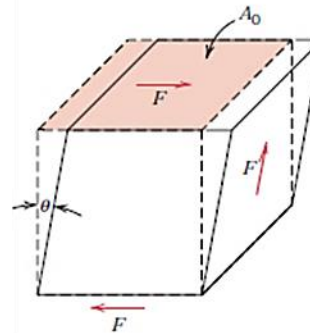
- **Tensões : tração, compressão, cisalhamento e torção**
- **Deformações: elásticas e plásticas.**



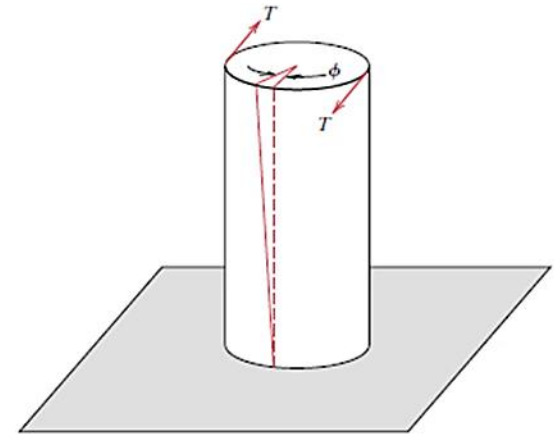
Tração



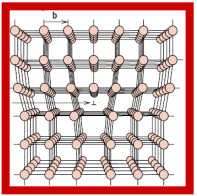
Compressão



Cisalhamento



Torção



Introdução

- **Tensão**

$$\sigma = \frac{F}{A_o}$$

Sendo:

σ = tensão (Pa);

F = carga instantânea aplicada (N) e

A_o = área da seção reta original antes da aplicação da carga (m^2).

Como efeito da aplicação de uma tensão, tem-se a deformação (variação dimensional).

- **Deformação**

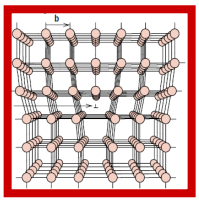
$$\varepsilon = \frac{l_i - l_o}{l_o} = \frac{\Delta l}{l_o}$$

Sendo:

ε = deformação (adimensional);

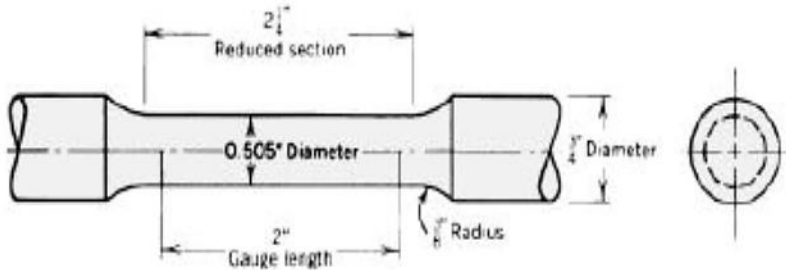
l_i = comprimento instantâneo e

l_o = comprimento original.

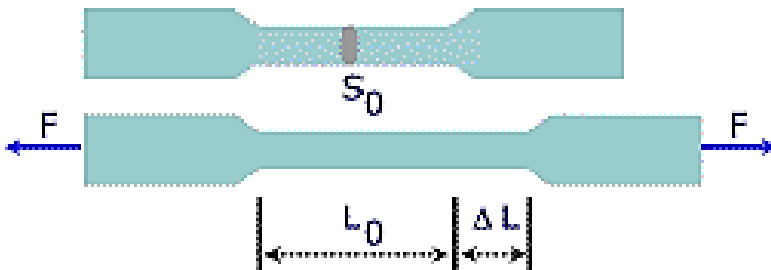


Introdução

- Ensaio de Tração



Seção transversal original

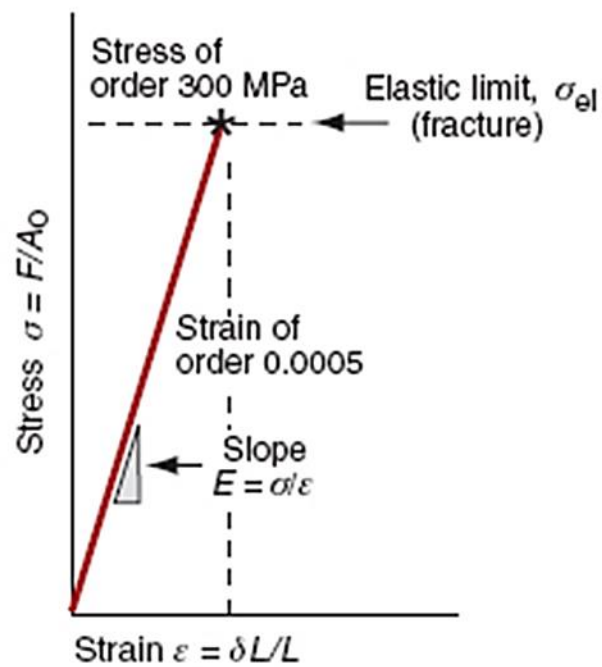


Corpo-de-prova antes e após ensaio de tração.

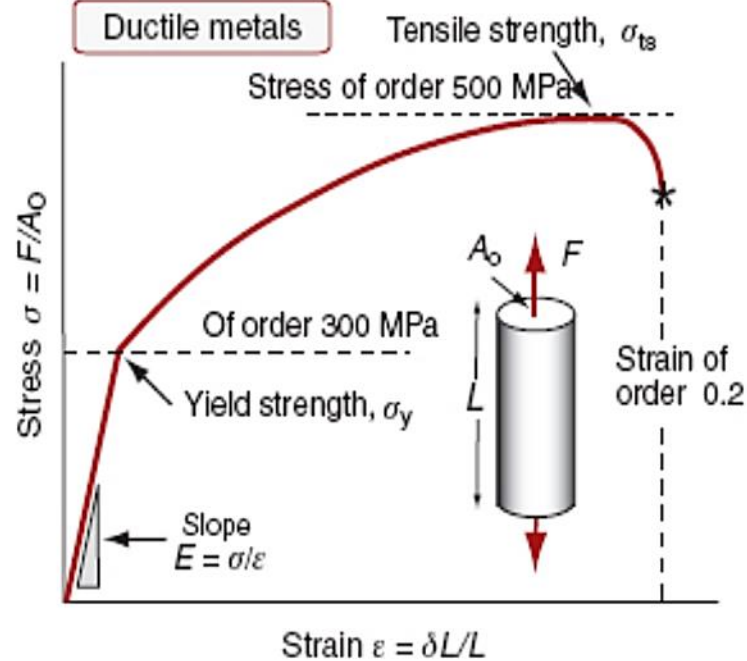
A amostra é deformada, geralmente até sua fratura, mediante uma carga de tração gradativamente crescente que é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido de um corpo de prova.

Durante o ensaio, a deformação fica confinada à região central, mais estreita do corpo de prova, que possui uma seção reta uniforme ao longo do seu comprimento.

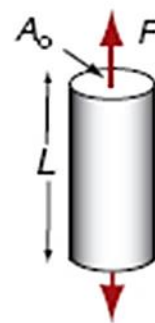
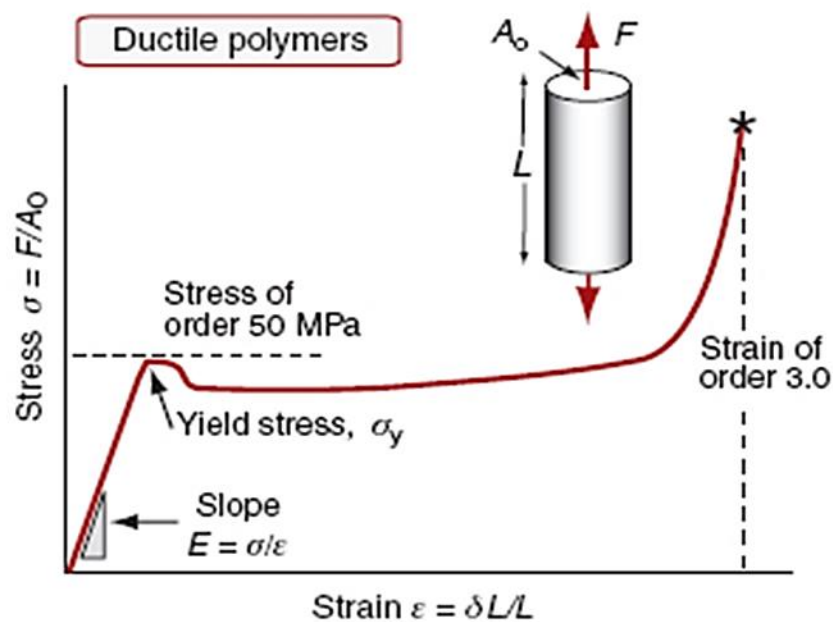
Brittle ceramics

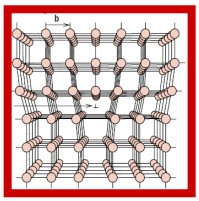


Ductile metals



Ductile polymers





Introdução

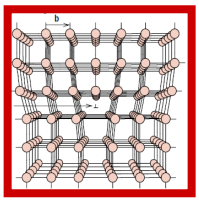
- Ensaio de Compressão

Os ensaios de compressão são feitos de maneira semelhante aos de tensão, considerando apenas a força compressiva como sendo negativa, o que acarreta em uma tensão (σ) negativa também.

Da mesma forma, o valor da deformação (ϵ) também é negativo, já que $l_0 > l_i$

Normalmente são usados para materiais cerâmicos (frágeis sob tração).





Introdução

- Ensaio de Cisalhamento

No caso do cisalhamento, a força é aplicada ao corpo na direção perpendicular ao seu eixo longitudinal. Esta força cortante, aplicada no plano da seção transversal (plano de tensão), provoca o cisalhamento.

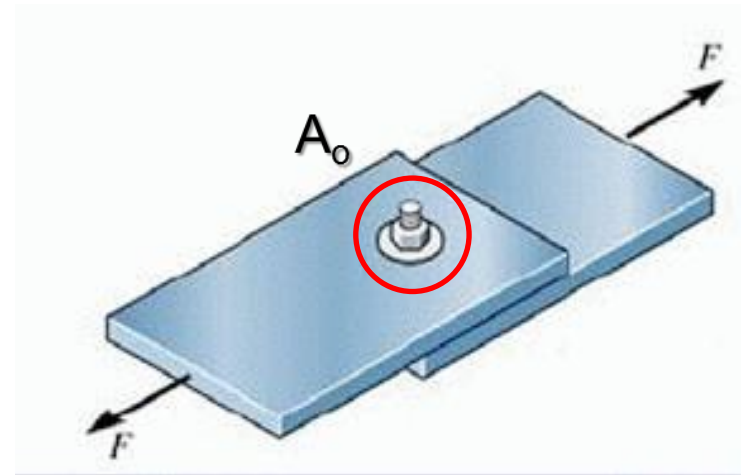
$$\tau = \frac{F}{A_0}$$

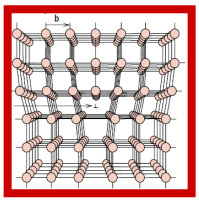
Sendo:

τ = tensão (Pa);

F = carga instantânea aplicada (N) e

A_0 = área da seção reta original antes da aplicação da carga (m²).





Introdução

- Ensaio de Torção

A torção é uma variação do cisalhamento puro, sendo que a tensão τ é função do torque (momento) aplicado.

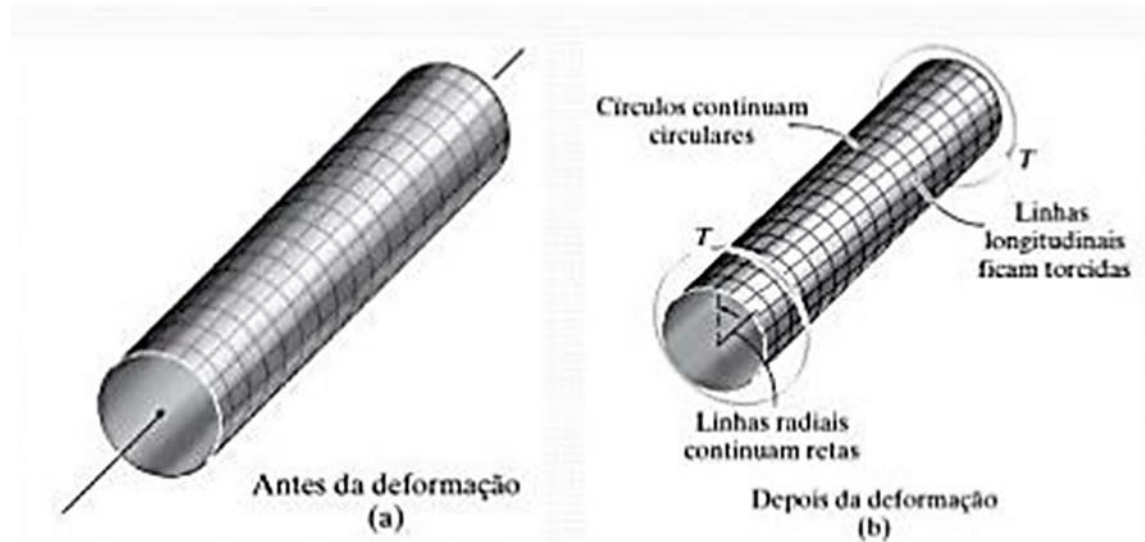
$$\tau = \frac{T}{A_o}$$

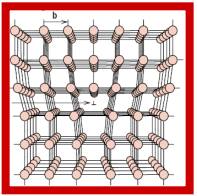
Sendo:

τ = tensão (Pa);

T = torque instantâneo aplicada (N.m) e

A_o = área da seção reta original antes da aplicação da carga (m²).





Deformação

- Em uma escala atômica...

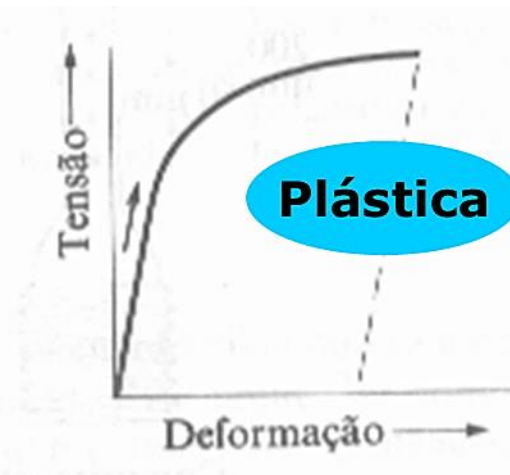
DEFORMAÇÃO ELÁSTICA

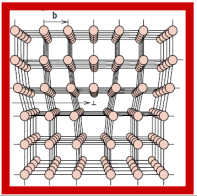
- É manifestada por pequenas alterações no espaçamento interatômico e na extensão das ligações interatômicas.



DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

- Corresponde à quebra de ligações com os átomos vizinhos originais e em seguida formação de novas ligações com novos átomos vizinhos.





Deformação Elástica

- Comportamento tensão-deformação

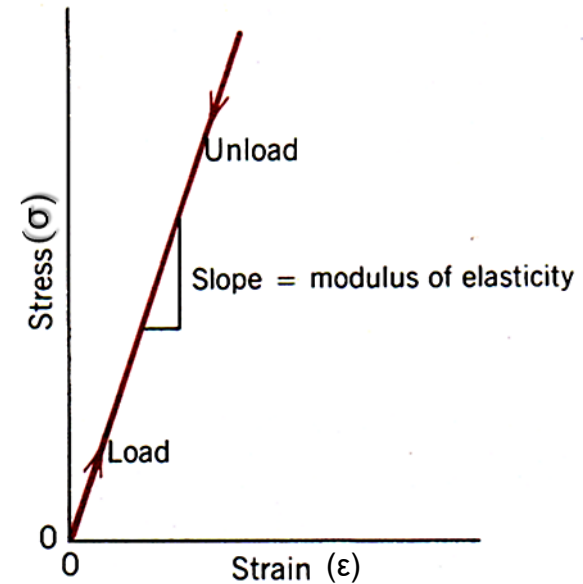
$$\sigma = E\varepsilon \quad \text{Lei de Hooke}$$

Sendo:

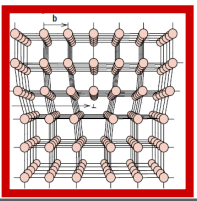
σ = tensão de engenharia

E = módulo de elasticidade
(Young)

ε = deformação



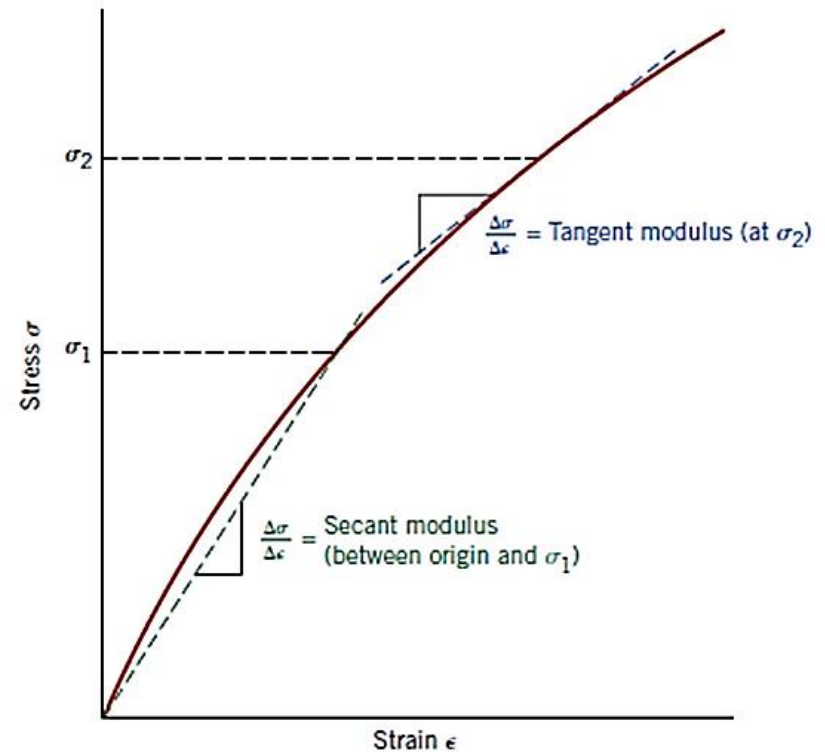
$$E = \tan \theta = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon}$$

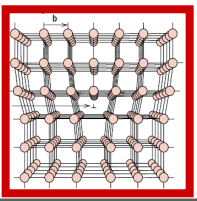


Deformação Elástica

- Comportamento tensão-deformação

Para materiais que apresentam um comportamento elástico não linear (fofo cinzento, concreto, alguns polímeros), o valor de E pode ser obtido de duas maneiras: *módulo tangente* e *módulo secante*.

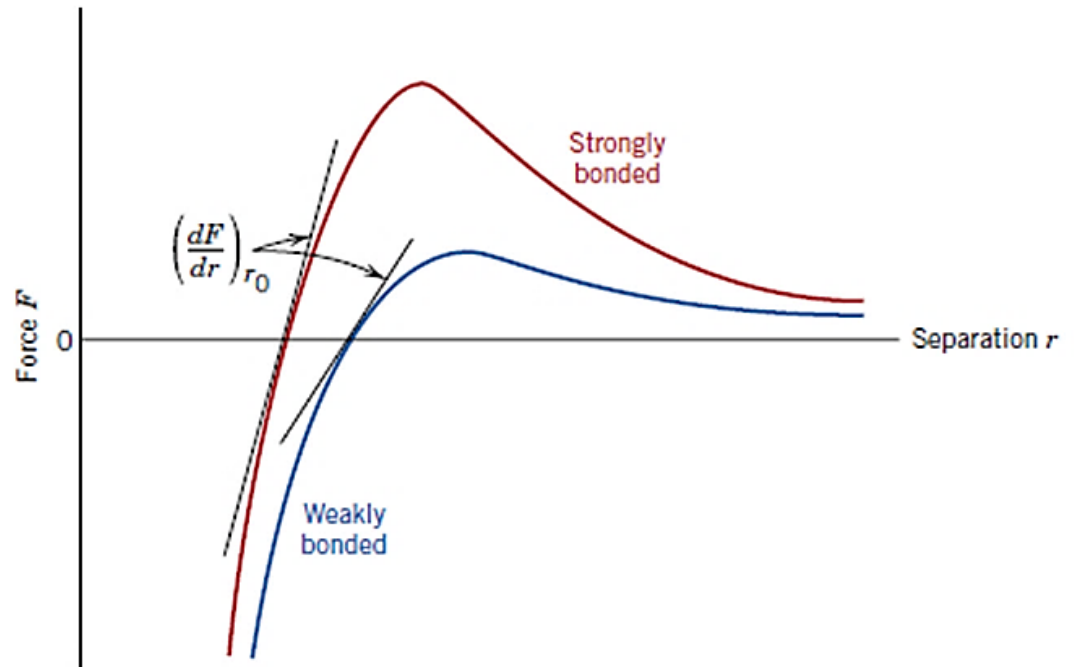


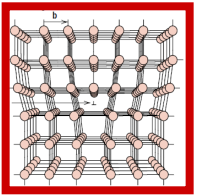


Deformação Elástica

- Comportamento tensão-deformação

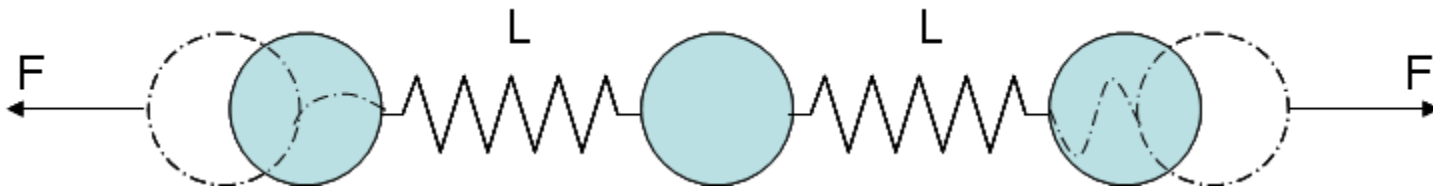
O módulo de elasticidade (E) tem uma relação direta com o tipo de ligação e distância interatômica.



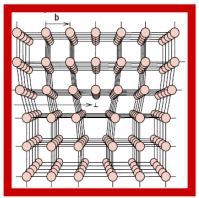


Módulo de Elasticidade (E)

- Propriedade Intrínseca do Material;
- f (rigidez e densidade das ligações atômicas)
- Ligação atômica \leftrightarrow mola (L)



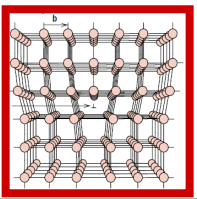
Tipo de Ligação	L (N/m)
Covalente	20 - 200
Metálica e Iônica	15 - 100
Van der Waals	0,5 - 2



Módulo de Elasticidade (E)

- Faixa de Valores: 1 a 1.000 GPa
- $E < 1 \text{ GPa}$ → presença de poros ou vazios (elastômeros, espumas e madeiras).

Composto	Módulo de elasticidade médio (10^6 psi)	Temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$)
Carbeto de titânio	45	3180
Tungstênio	60	2996
Carbeto de silício	50	> 2800
Periclásio (MgO)	30	2800
Berília (BeO)	45	2585
Espinélio (MgAl_2O_4)	35	2160
Coríndon (Al_2O_3)	53	2050
Ferro	30	1539
Cobre	16	1083
Halita (NaCl)	5	801
Alumínio	10	660
Magnésio	6	650
Poliestireno	0,4	< 300
Nylon	0,4	< 300
Borracha	0,01	< 300



Deformação Elástica

- Propriedades Elásticas dos Materiais
- O coeficiente de Poisson ν é a razão entre as deformações lateral e axial.

$$\nu = -\frac{\epsilon_x}{\epsilon_z} = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_z}$$

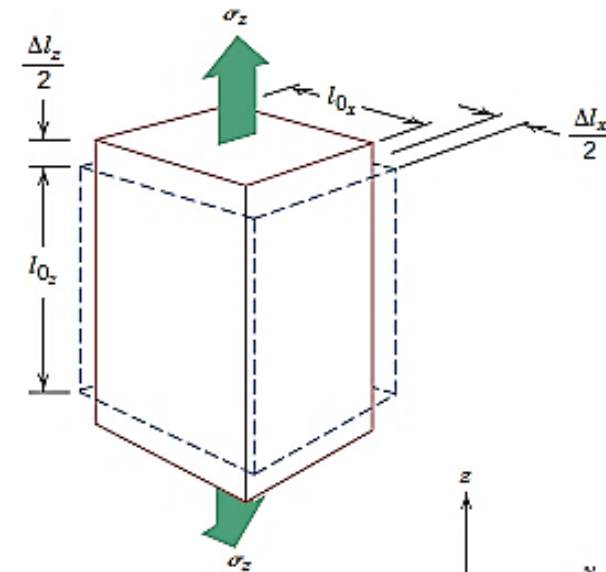
Sendo:

ν : Razão de Poisson

ϵ_x : Deformação na direção x

ϵ_y : Deformação na direção y

ϵ_z : Deformação na direção z



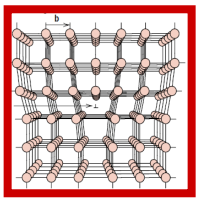
$$\frac{\epsilon_z}{2} = \frac{\Delta l_z/2}{l_{0z}}$$

$$-\frac{\epsilon_x}{2} = \frac{\Delta l_x/2}{l_{0x}}$$

Para materiais isotrópicos:

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

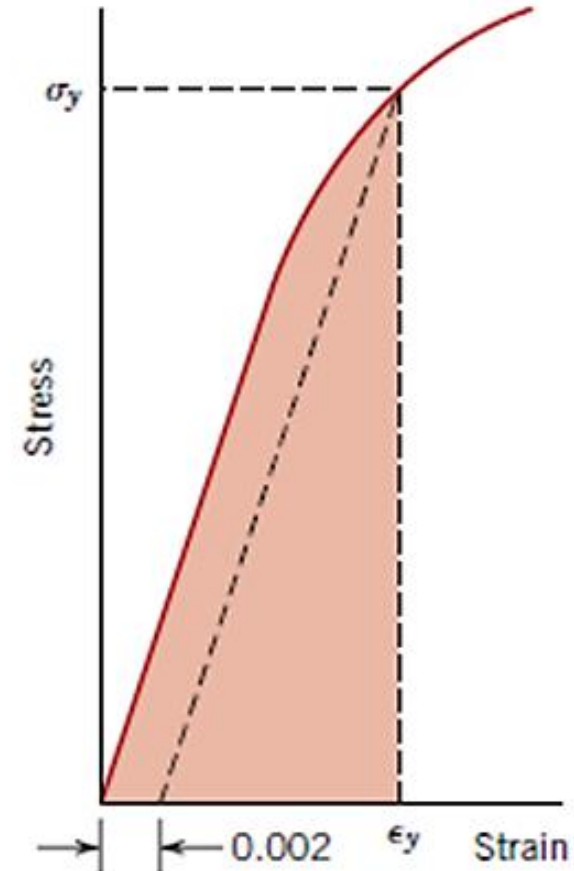
módulo de cisalhamento



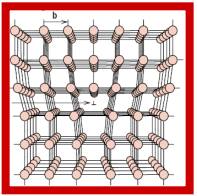
Deformação Elástica

- **Propriedades Elásticas dos Materiais**
- **Resiliência** corresponde à capacidade do material de absorver energia quando deformado elasticamente e depois, com o descarregamento, ter essa energia recuperada (área sob a curva $\sigma \times \epsilon$ até o escoamento).

$$U_r = \frac{1}{2} \sigma_l \epsilon_l = \frac{1}{2} \sigma_l \left(\frac{\sigma_l}{E} \right) = \frac{\sigma_l^2}{2E}$$



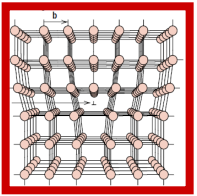
Materiais resilientes são aqueles que têm alto limite de escoamento e baixo módulo elástico (como os materiais utilizados para molas)



Anelasticidade

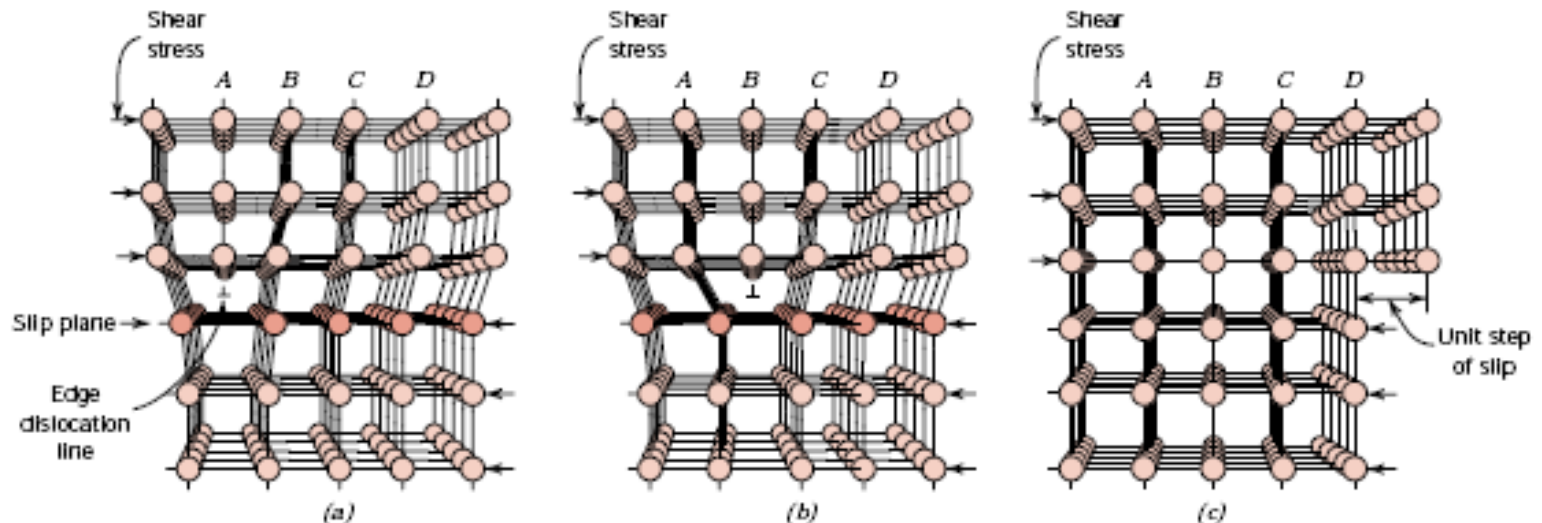
- A deformação elástica permanece após a aplicação da tensão, e com a liberação da carga será necessária a passagem de um tempo finito para que se dê a recuperação completa;
- Metais: Desprezível
- Polímeros: Significativa (comportamento viscoelástico)

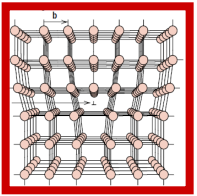




Deformação Plástica

- Quebra e formação de ligações;
- Escorregamento
- Processo pelo qual a deformação plástica ocorre;
- Sistemas de escorregamento;
- “a habilidade de um material para se deformar plasticamente depende da habilidade das discordâncias se moverem”.

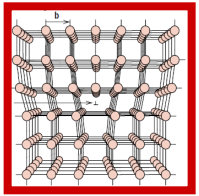




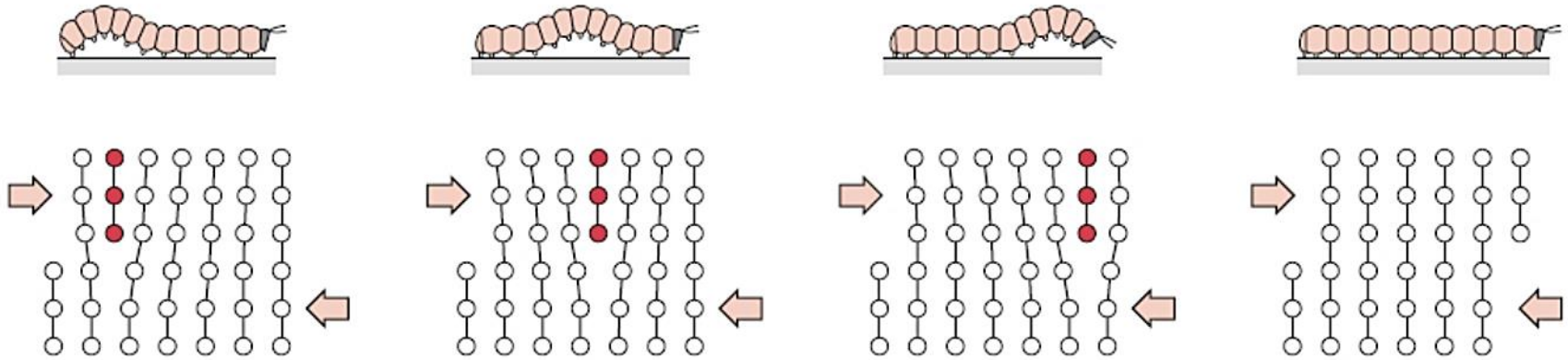
Deformação Plástica

- **Sistemas de Escorregamento**

- As discordâncias não se movem com a mesma facilidade em todos os planos cristalinos e em todas as direções cristalinas;
- A movimentação das discordâncias se dá preferencialmente através de planos específicos e, dentro desses planos, em direções específicas, ambos com a maior densidade atômica de um dado reticulado cristalino;
- Essa combinação de um plano e uma direção é chamada de sistema de escorregamento (“slip system”).

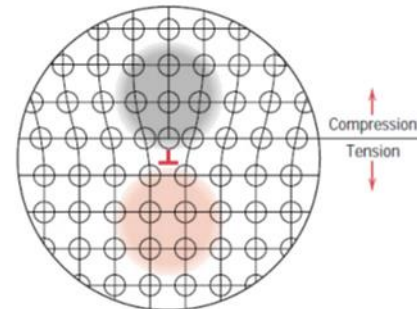


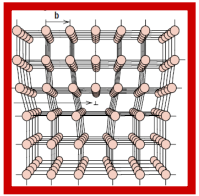
Deformação Plástica



• Metais (CFC e CCC) possuem um número relativamente grande de sistemas de escorregamento (pelo menos 12) → DÚCTEIS

• Metais (HC) possuem poucos sistemas de





Deformação Plástica

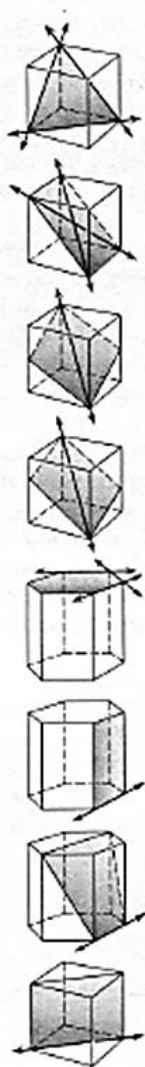
- **Monocristais**

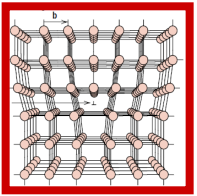
- As forças causadoras da deformação plástica são de cisalhamento, mesmo que muitas vezes as forças externas são de tração ou compressão.

- A intensidade da força de cisalhamento atuante sobre os planos dependerá da força externa e dos ângulos dessa força em relação ao plano e a direção de escorregamento.

Table 5.1 Observed Slip Systems in Crystals

STRUCTURE	SLIP PLANE	SLIP DIRECTION	NUMBER OF SLIP SYSTEMS
FCC Cu, Al, Ni, Pb, Au, Ag, γ Fe, ...	(111)	$\langle \bar{1}10 \rangle$	$4 \times 3 = 12$
BCC α Fe, W, Mo, β Brass	(110)	$\langle \bar{1}11 \rangle$	$6 \times 2 = 12$
α Fe, Mo, W, Na	(211)	$\langle \bar{1}11 \rangle$	$12 \times 1 = 12$
α Fe, K	(321)	$\langle \bar{1}11 \rangle$	$24 \times 1 = 24$
HCP Cd, Zn, Mg, Ti, Be, ...	(0001)	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$1 \times 3 = 3$
Ti	{1010}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$3 \times 1 = 3$
Ti, Mg	$\{10\bar{1}1\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$6 \times 1 = 6$
NaCl, AgCl	(110)	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$6 \times 1 = 6$





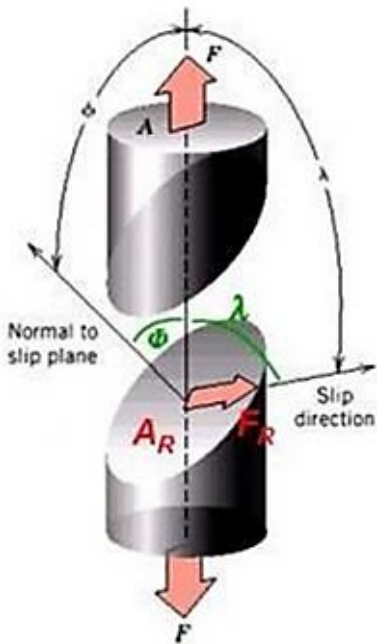
Deformação Plástica

- **Monocristais**

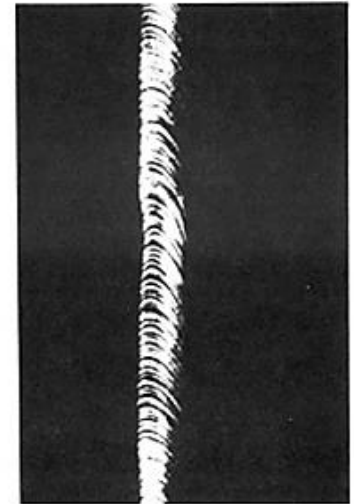
- O escorregamento ocorre no plano e direção de escorregamento;

$$\tau_R = \sigma \cos \phi \cos \lambda$$

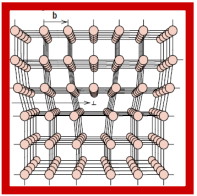
Tensão de cisalhamento rebatida



Se $\phi = \lambda = 45^\circ$, então a tensão de cisalhamento rebatida é máxima, ou seja, necessita-se de uma menor tensão axial (crítica) para provocar a deformação nessa orientação.



Escorregamento em um monocristal de zinco

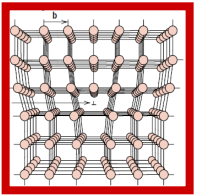


Deformação Plástica

- **Policristais**

- Quando se supera a tensão de escoamento inicia o movimento das discordâncias nos grãos melhores orientados com a tensão externa aplicada em relação ao sistema de escorregamento preferencial.
- Os grãos vizinhos, não tão bem orientados, terminam dificultando a deformação do primeiro. Além das dificuldades das discordâncias passarem pelos contornos de grão.



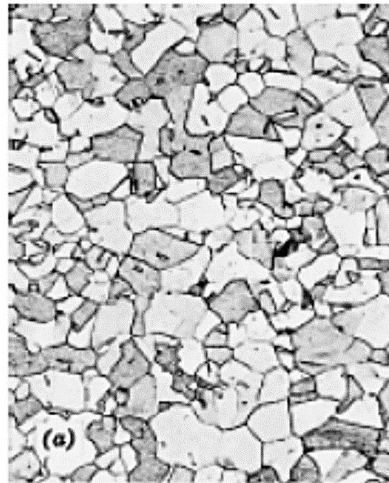


Deformação Plástica

- **Policristais**

-Orientações cristalográficas aleatórias dos grãos → Direção do escorregamento varia de um grão para outro;

- A integridade mecânica e a coesão são mantidas nos contornos de grão → restrição à deformação → maior resistência.



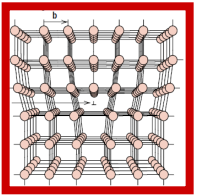


Diagrama Tensão-deformação

- **Comportamento Plástico:**

- Para a maioria dos materiais metálicos, as deformações puramente elásticas ocorrem até deformações de $\sim 0,5\%$.
- Quando as deformações ultrapassam esse limite, a relação entre a tensão e a deformação deixa de ser linear (lei de Hooke), produzindo-se deformação permanente (não recuperável), chamada deformação plástica.

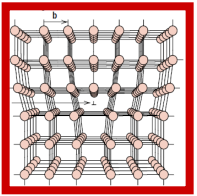
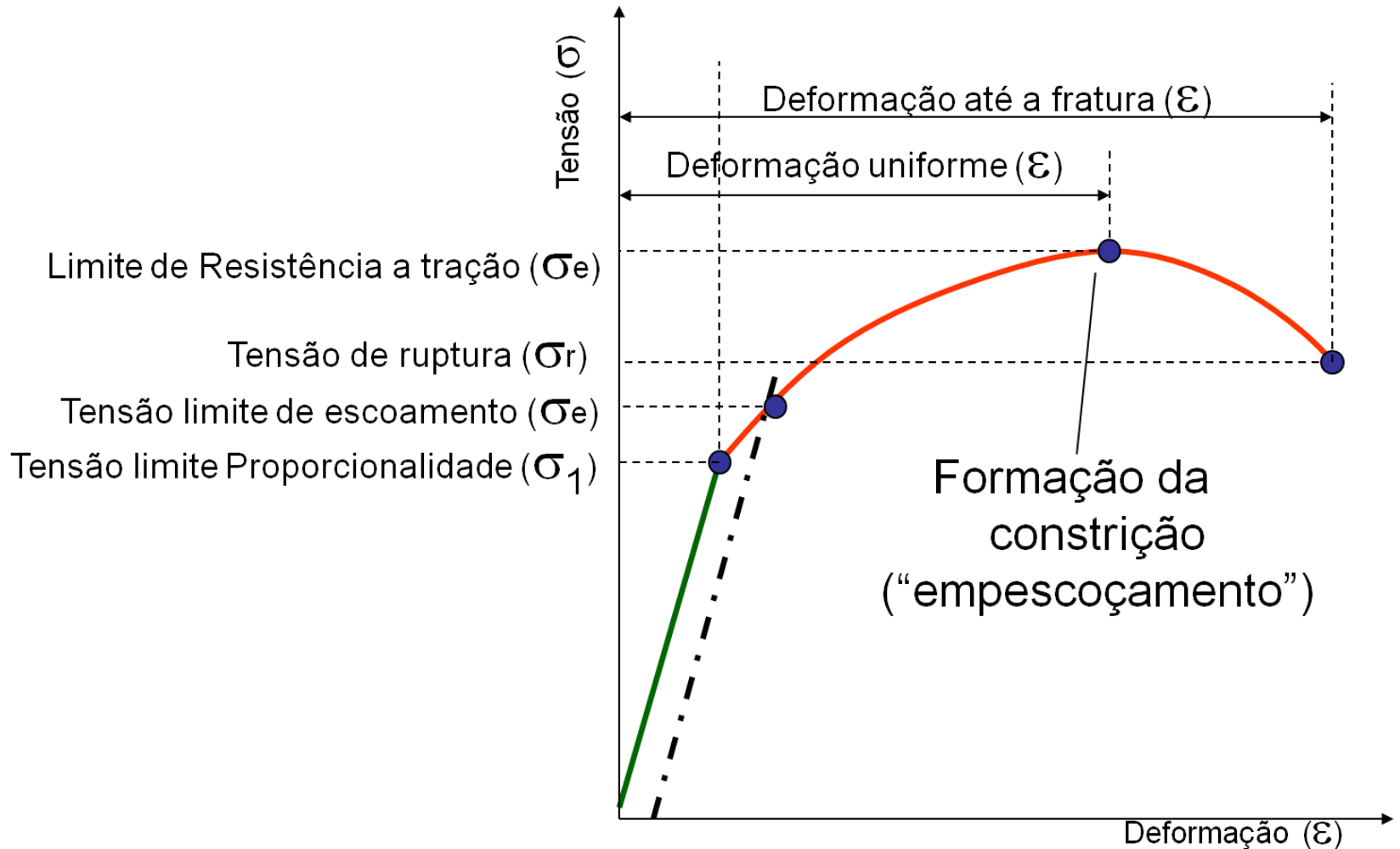


Diagrama Tensão-deformação

- Curva Típica Tensão x Deformação ($\sigma \times \epsilon$)



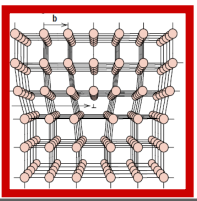
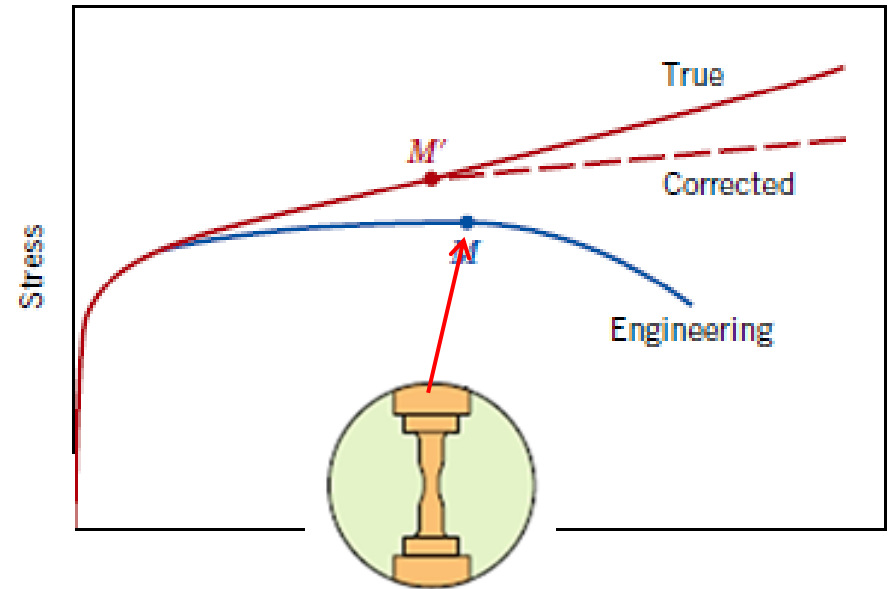


Diagrama Tensão-deformação

- Tensão verdadeira e deformação verdadeira

Após o ponto M a tensão necessária para continuar a deformação parece diminuir.

Mas isso é verdade???



Tensão verdadeira

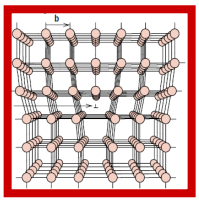
$$\sigma_v = \frac{F}{A_i}$$

Deformação verdadeira

$$\varepsilon_v = \ln \frac{l_i}{l_o}$$

$$\sigma_v = \sigma(1 + \varepsilon)$$

$$\varepsilon_v = \ln(1 + \varepsilon)$$



Ductilidade

- Representa a medida do grau de deformação plástica que foi suportado quando da fratura;

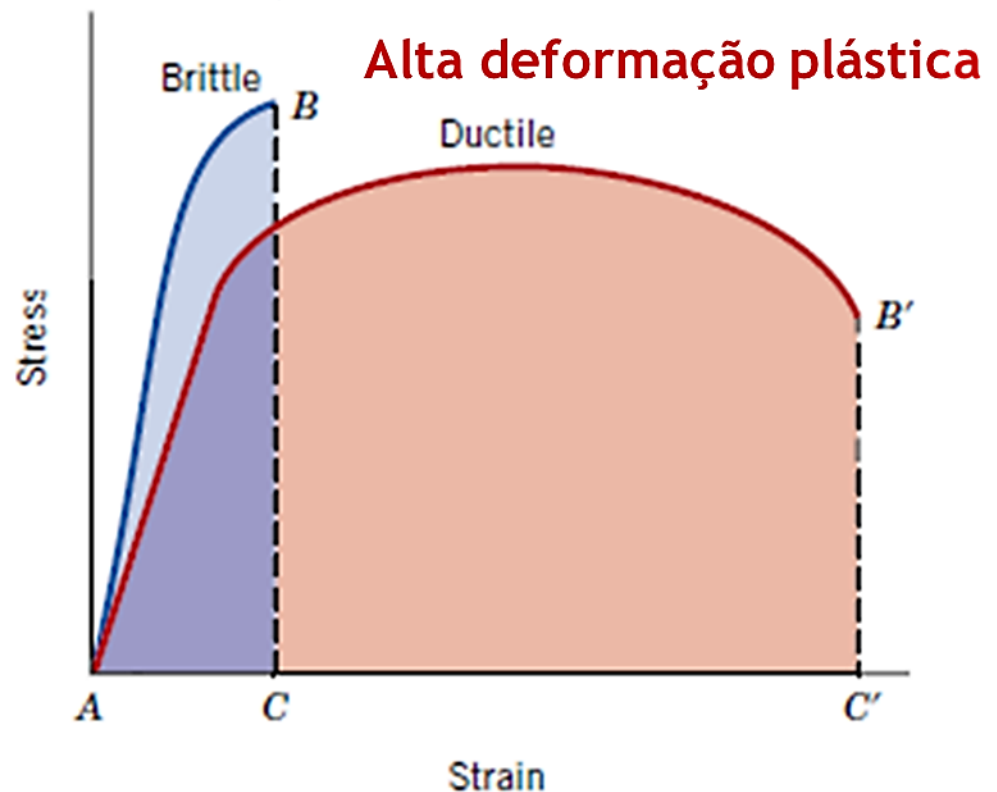
Alongamento percentual

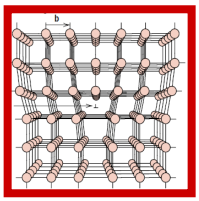
$$\% AL = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \times 100$$

Redução percentual na área

$$\% RA = \left(\frac{A_0 - A_l}{A_0} \right) \times 100$$

Baixa deformação plástica





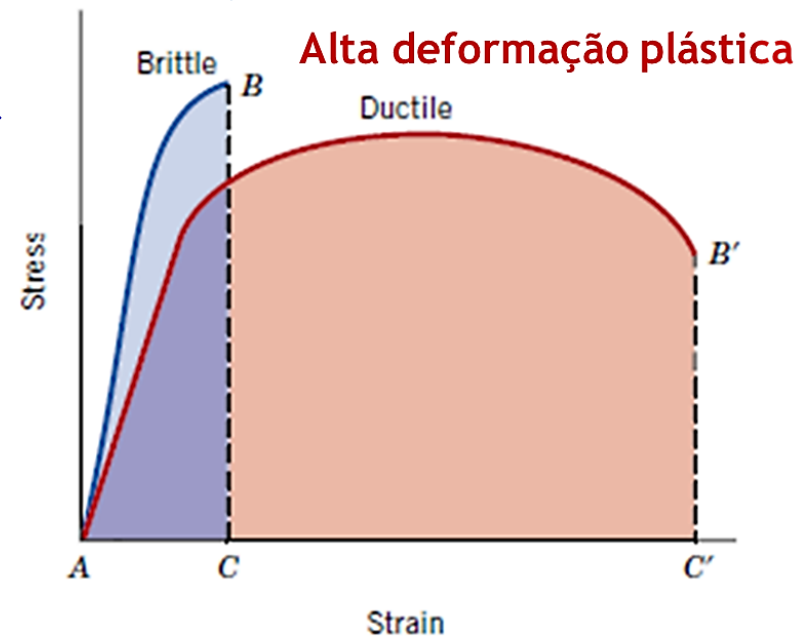
Tenacidade

- Representa uma medida da habilidade de um material em absorver energia até a sua fratura.

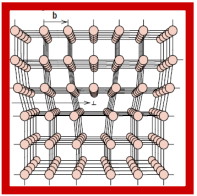
- f (geometria do CP e forma como a carga é aplicada)

- No exemplo, qual material apresenta maior tenacidade?

Baixa deformação plástica

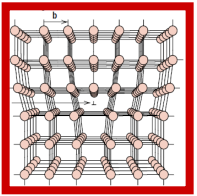


Tenacidade é a área sob a curva σ - ϵ até o ponto da fratura.



Ensaio de Tração

- **Fornece informações quantitativas das características mecânicas dos materiais:**
 - **Limite de resistência à tração;**
 - **Limite de escoamento;**
 - **Módulo de elasticidade;**
 - **Resiliência;**
 - **Tenacidade;**
 - **Ductilidade.**



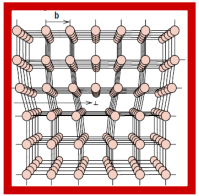
Ensaio de Tração

- **Precauções:**

- Bom alinhamento, para evitar esforços assimétricos;
- Controle da velocidade do ensaio (valores indicados por normas específicas).

- **É fortemente influenciado pela:**

- Temperatura;
- Velocidade de deformação;
- Anisotropia do material;
- Tamanho do grão;
- % de impurezas.



Ensaio de Tração

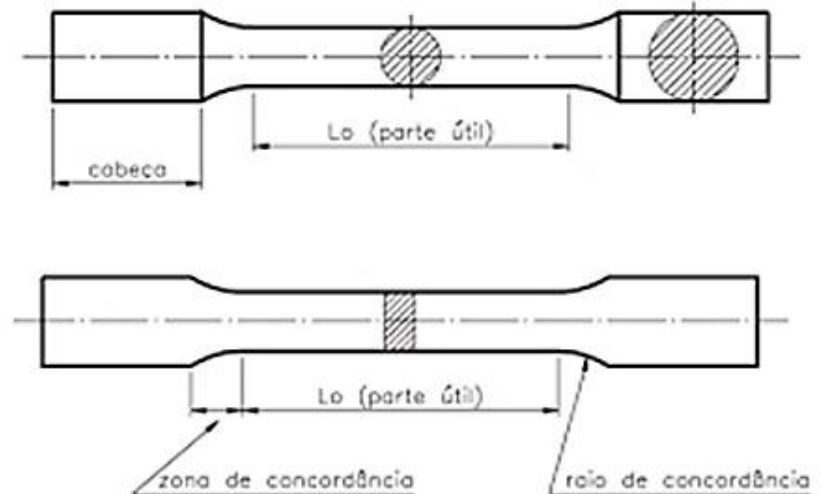
- O ensaio é realizado em CP's padronizados, de modo que os resultados possam ser comparados e reproduzidos.

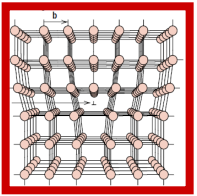
- Seção circular ou retangular;

- Geometria:

A deformação fica confinada à região central;

Reduzir a probabilidade de fratura nas extremidades.

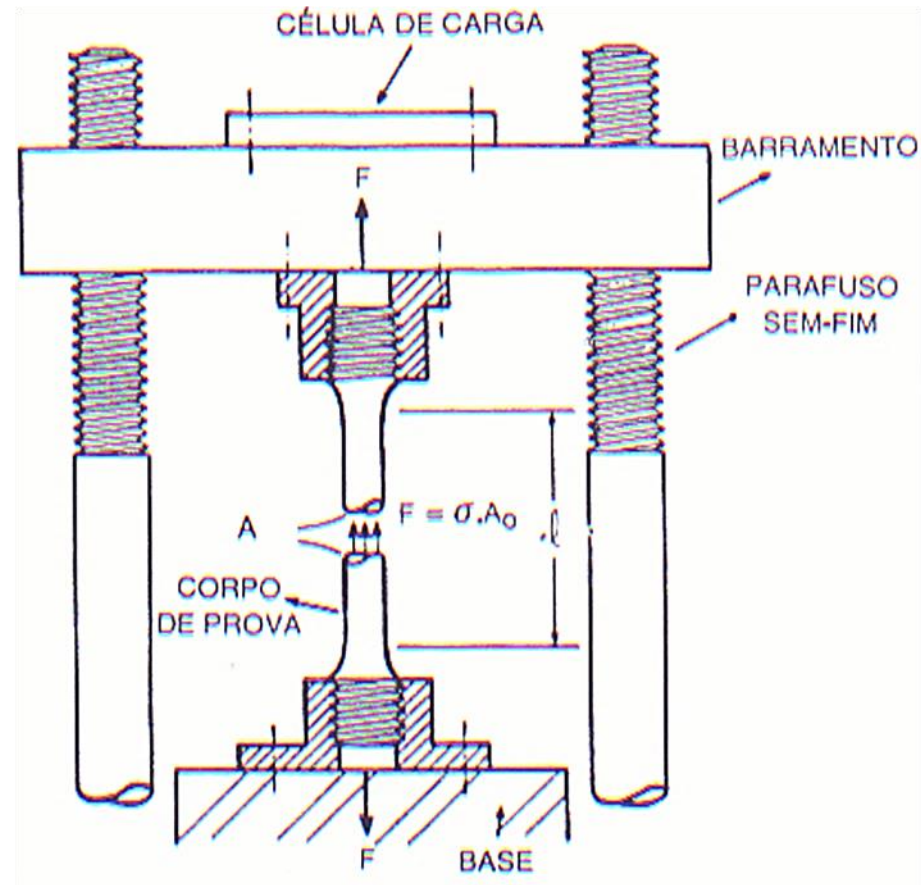


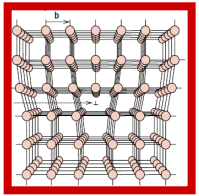


Ensaio de Tração

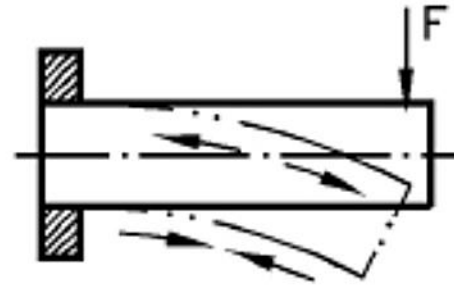
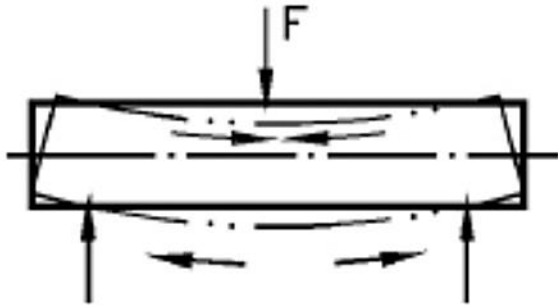
• Esquema.

- O CP é tracionado pelo deslocamento de um barramento acionado pela rotação de parafusos sem fim.
- O CP é submetido a uma força de tração uniaxial, continuamente crescente, com registro simultâneo da deformação do mesmo;
- Ocorrência de tensões uniformes até uma carga máxima;
- Estricção (materiais dúcteis);
- Ruptura no “pescoço”.

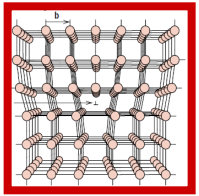




Flexão e Dobramento (metais)

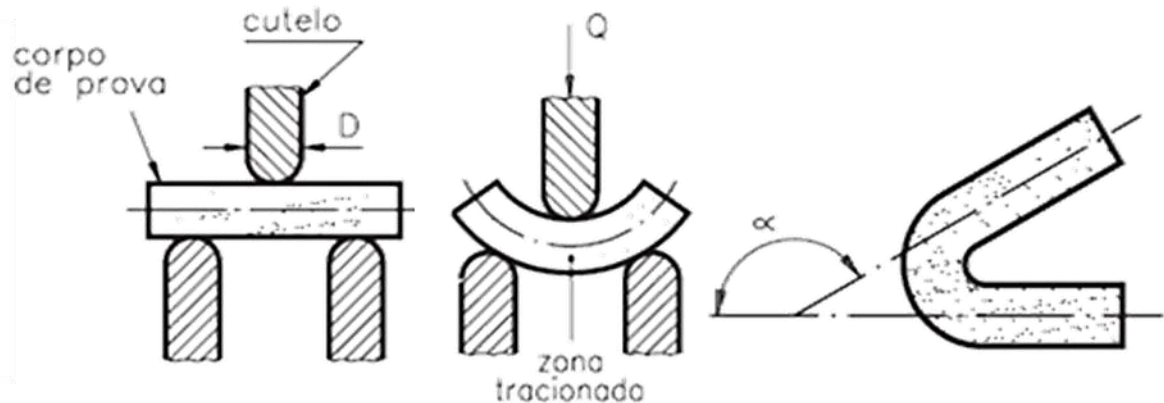
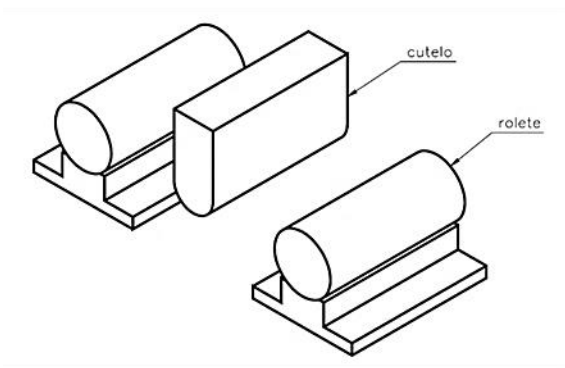


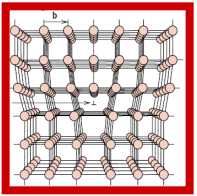
- **Deformação elástica;**
 - Flexão.
- **Deformação plástica.**
 - Dobramento.



Flexão e Dobramento (metais)

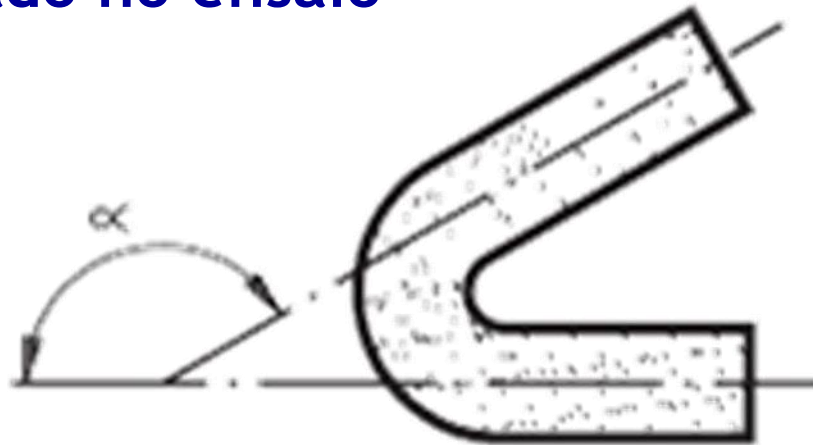
- Informação qualitativa sobre a ductilidade do material;
- Alumínio recozido X Alumínio encruado.
- Dobra-se um CP de eixo retilíneo, até que seja atingido um ângulo desejado.

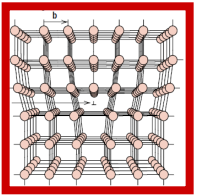




Flexão e Dobramento (metais)

- O ângulo de dobramento determina a severidade do ensaio e é geralmente de 90° , 120° ou 180° ;
- Ao se atingir o ângulo especificado, examina-se a olho nu a zona tracionada, que não deve apresentar trincas, fissuras ou fendas. Caso contrário, o material não terá passado no ensaio

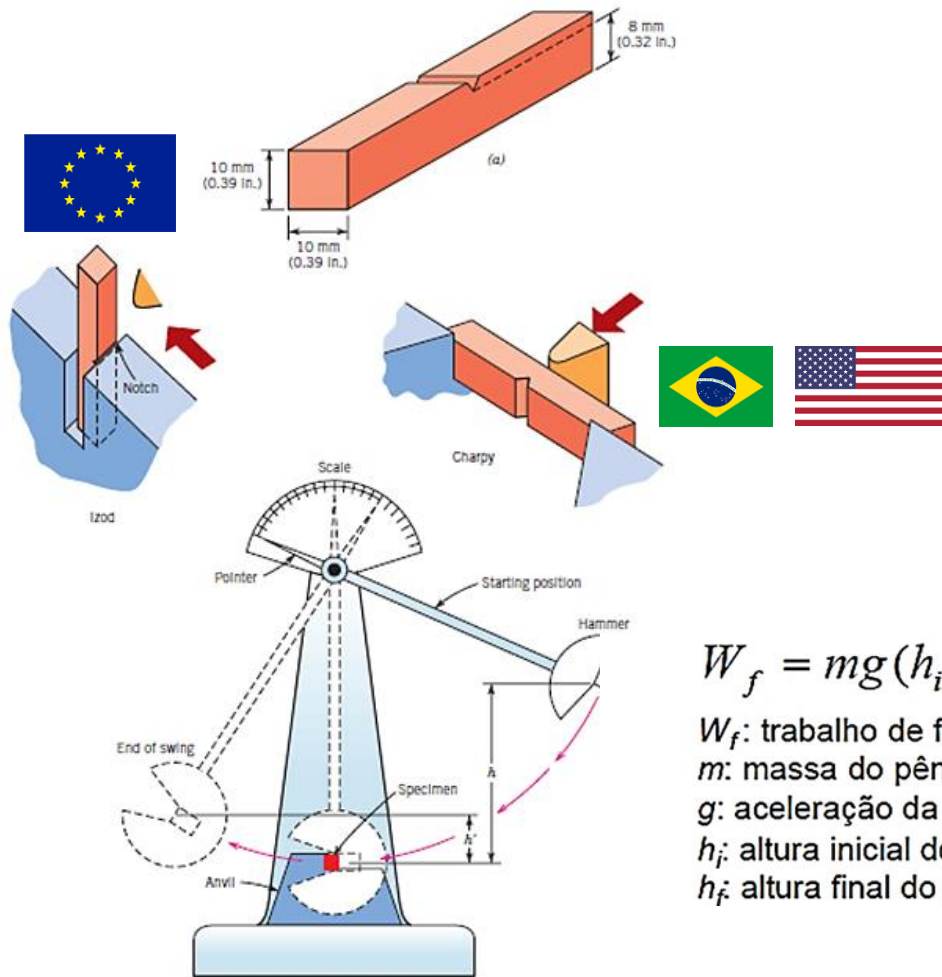




Tenacidade ao Impacto

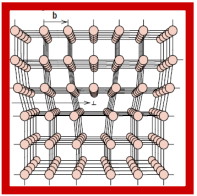
- Fratura por impacto: ensaio de Resistência ao choque (Tenacidade a Fratura - pêndulo);

Figure 8.12
 (a) Specimen used for Charpy and Izod impact tests. (b) A schematic drawing of an impact testing apparatus. The hammer is released from fixed height h and strikes the specimen; the energy expended in fracture is reflected in the difference between h and the swing height h' . Specimen placements for both Charpy and Izod tests are also shown. [Figure (b) adapted from H. W. Hayden, W. G. Moffatt, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III, *Mechanical Behavior*, p. 13. Copyright © 1965 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.]



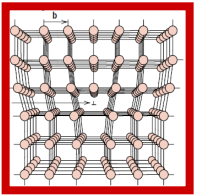
$$W_f = mg(h_i - h_f)$$

W_f : trabalho de fratura
 m : massa do pêndulo
 g : aceleração da gravidade
 h_i : altura inicial do pêndulo
 h_f : altura final do pêndulo

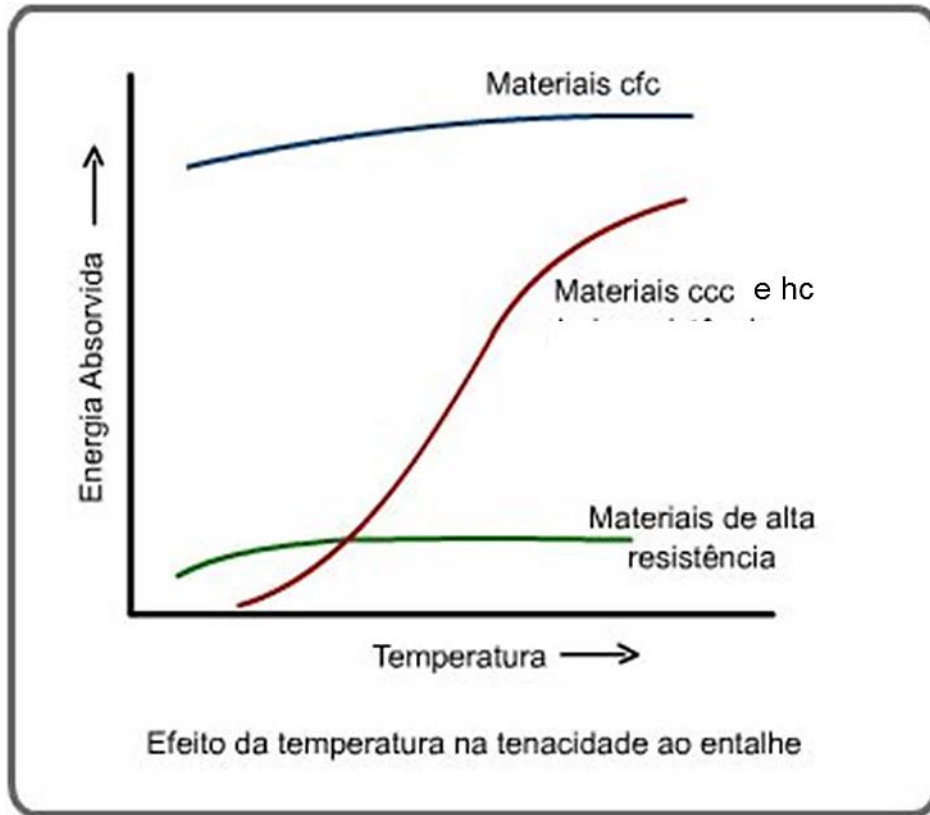


Transição Dúctil-Frágil

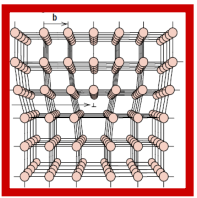
- Uma das funções principais dos testes Charpy e Izod é determinar se um material experimenta ou não uma **transição dúctil-frágil** com o abaixamento da temperatura e, se este for o caso, a faixa de temperatura na qual ela ocorre.
- A **transição dúctil-frágil** está relacionada à dependência em relação à temperatura da medida absorção de energia de impacto.
- Para muitas ligas existe uma faixa de temperatura na qual ocorre a transição **dúctil-frágil**.



Transição Dúctil-Frágil

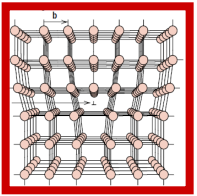


Estruturas construídas a partir de ligas que exibem este comportamento dúctil-frágil devem ser usadas apenas em temperaturas acima da temperatura de transição, a fim de evitar fratura frágil e catastrófica.



Dureza e Microdureza

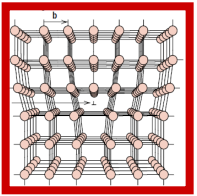
- É a medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada (por exemplo, uma pequena impressão ou um risco);
- Ao contrário do limite de escoamento e da tenacidade, a dureza não é um parâmetro característico do material; (depende da máquina, da carga, do tipo de penetrador, etc...).
- Sistemas Qualitativos de indexação da dureza
Ex: Escala de Mohs (minerais naturais).



Dureza e Microdureza

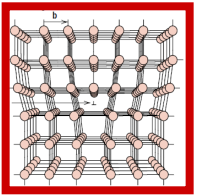


- O ensaio consiste na aplicação de uma carga conhecida através de um penetrador de geometria conhecida e na medição da área da impressão produzida na superfície do corpo de prova;
- Ensaio de grande importância tecnológica (controle de qualidade);
- Ensaio simples, rápido e barato.

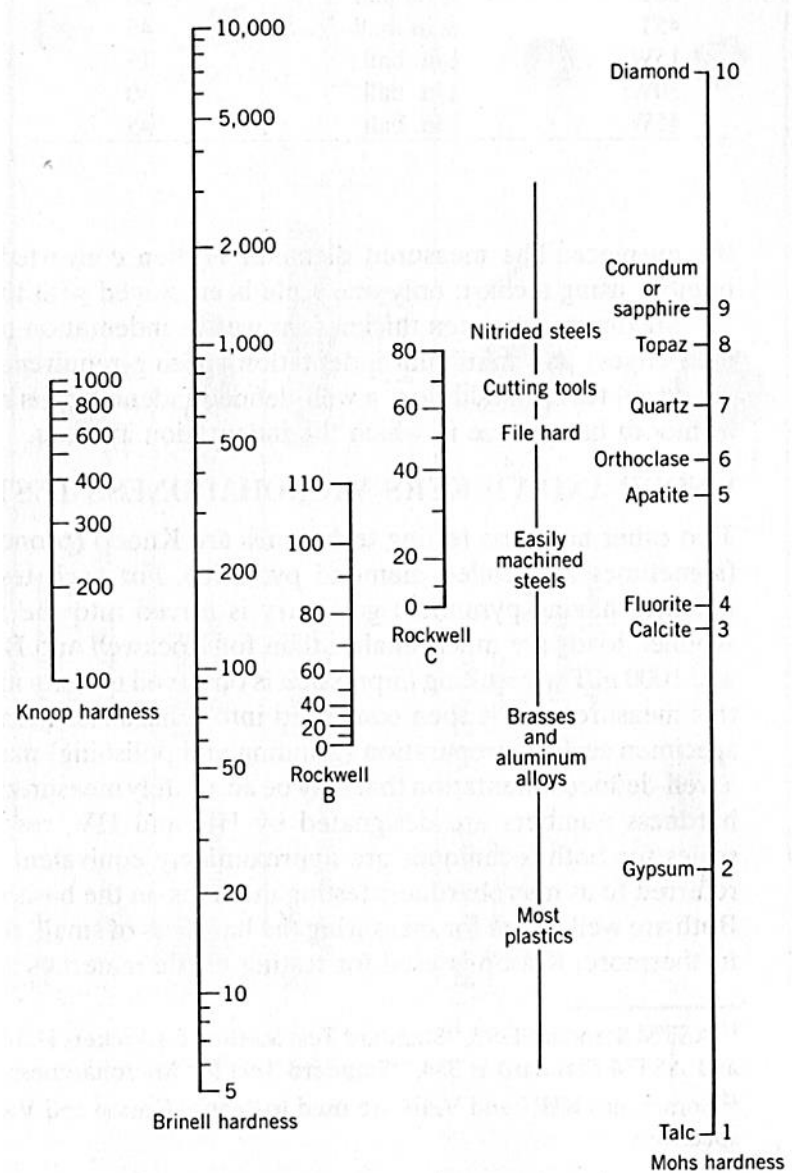


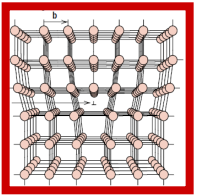
Durezza e Microdurezza

Test	Indenter	Shape of Indentation		Load	Formula for Hardness Number ^a
		Side View	Top View		
Brinell	10-mm sphere of steel or tungsten carbide			P	$HB = \frac{2P}{\pi D[D - \sqrt{D^2 - d^2}]}$
Vickers microhardness	Diamond pyramid			P	$HV = 1.854P/d_1^2$
Knoop microhardness	Diamond pyramid			P	$HK = 14.2P/l^2$
Rockwell and Superficial Rockwell	<ul style="list-style-type: none"> Diamond cone $\frac{1}{16}, \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ in. diameter steel spheres 	 	 	<ul style="list-style-type: none"> 60 kg 100 kg 150 kg } Rockwell <ul style="list-style-type: none"> 15 kg 30 kg 45 kg } Superficial Rockwell	

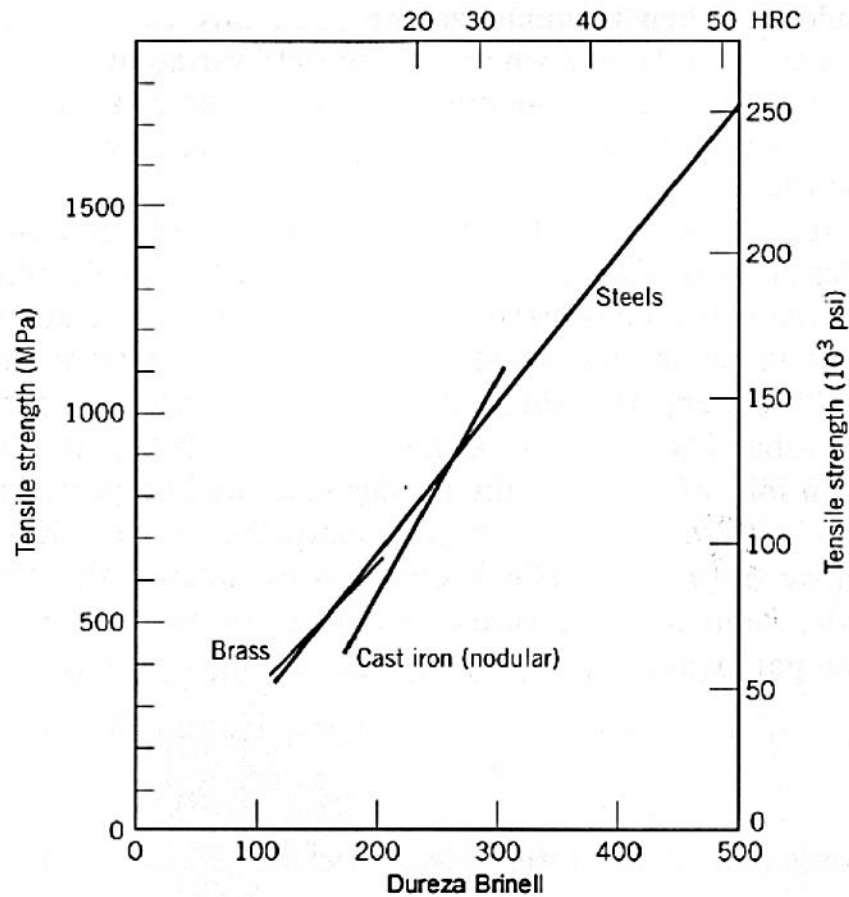


Durezza e Microdurezza





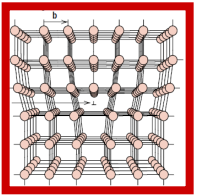
Dureza x Resistência



Para a maioria dos aços:

$$LR(\text{MPa}) = 3,45 \times \text{HB}$$

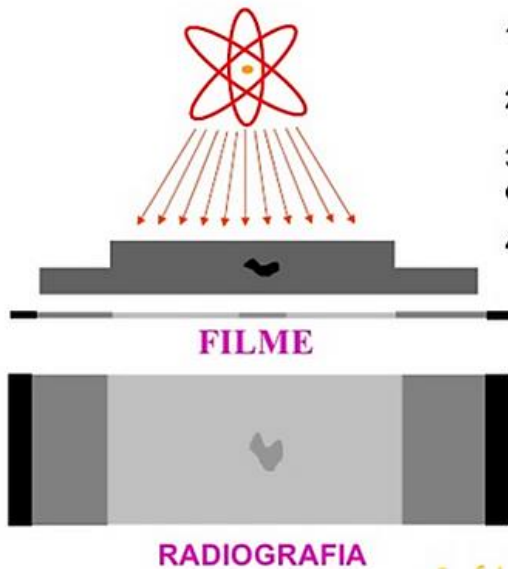




Radiografia Industrial

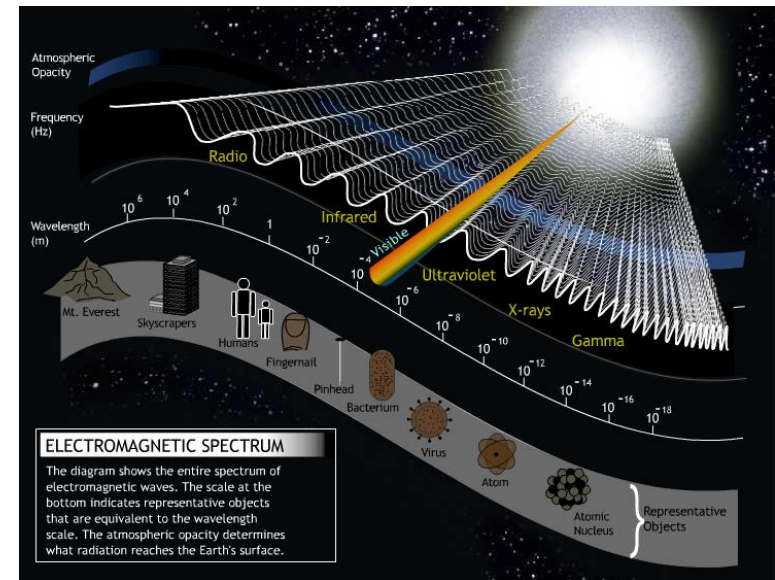
• Raios X e Raios Gama

- Possuem um comprimento de onda extremamente curto, o que lhe dá a capacidade de atravessarem materiais que absorvem ou refletem a luz visível;



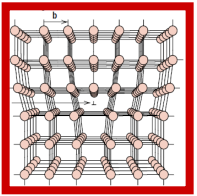
- 1- Uma fonte irradia a peça.
- 2- Radiação sensibiliza o filme.
- 3- Diferenças de absorção provocam diferentes graus de cinza (contraste).
- 4- A revelação mostra a imagem.

 = menor exposição.
 = maior exposição.



- Detecta discontinuidades internas com grande precisão;
- Custo Elevado e exame relativamente demorado.

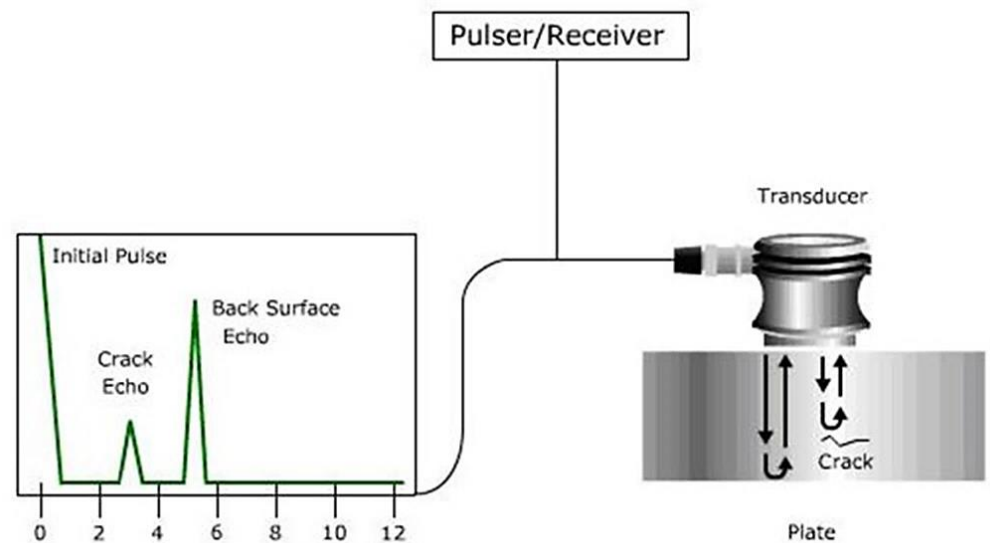




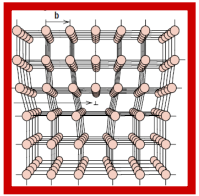
Ultrassom

- Usada para detectar defeitos, medir espessuras ou caracterizar materiais;

- Dispositivos especiais, chamados transdutores, permitem captar estas ondas de alta frequência, refletindo-se cada vez que encontra uma descontinuidade;

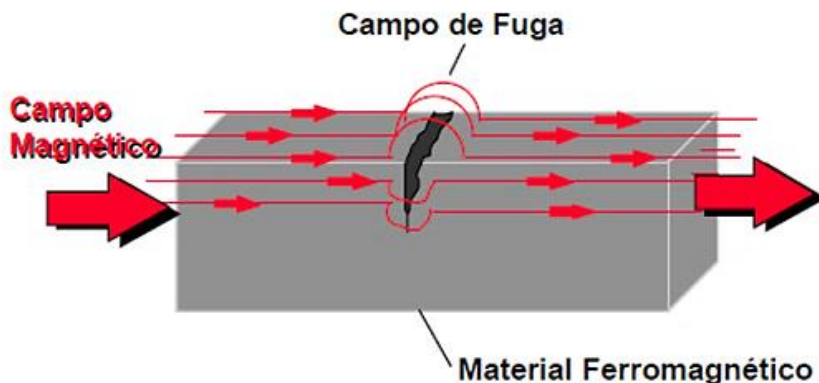


- O ensaio por ultrassom é utilizado na inspeção de soldas, avaliação do efeito da corrosão, detecção de defeitos laminares em chapas planas, etc., sendo largamente utilizado nos setores petroquímico, siderúrgico, naval, aeronáutico e nuclear.



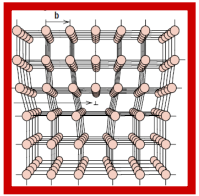
Partículas Magnéticas

- Utilizado na localização de descontinuidades superficiais e ou não em materiais ferromagnéticos;
- Pode ser aplicado tanto em peças acabadas quanto semiacabadas, durante as etapas de fabricação;
- O processo consiste em submeter a peça, ou parte desta, a um campo magnético e aplicar um pó magnético. Na região magnetizada da peça, as descontinuidades existentes irão causar um campo de fuga do fluxo magnético;



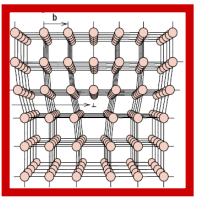
Peça contendo uma trinca superficial, dando origem ao campo de fuga





Líquidos Penetrantes

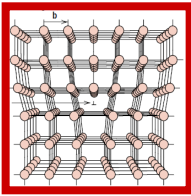
- Um dos métodos mais eficazes;
- Usado na detecção de descontinuidades abertas na superfície de materiais sólidos e não porosos;
- Emprega um líquido penetrante, o qual é aplicado na superfície, penetrando nas descontinuidades;
- Após um determinado tempo de penetração, o excesso é removido, aplica-se um revelador (talco) e é feita a observação das descontinuidades, com precisão, devido ao vazamento do líquido penetrante (capilaridade);
- É essencial que o material seja cuidadosamente limpo, de outra maneira será impossível que o líquido penetre no defeito.



Líquidos Penetrantes

- Um dos métodos mais eficazes;
- Usado na detecção de descontinuidades abertas na superfície de materiais sólidos e não porosos;
- Emprega um líquido penetrante, o qual é aplicado na superfície, penetrando nas descontinuidades.
- Após um determinado tempo de penetração, o excesso é removido, aplica-se um revelador (talco) e é feita a observação das descontinuidades, com precisão, devido ao vazamento do líquido penetrante (capilaridade).





Comparação END

EXAME RADIOGRÁFICO	EXAME POR LÍQUIDO PENETRANTE	EXAME POR PARTÍCULA MAGNÉTICA	EXAME POR ULTRA-SOM
Custo relativamente alto.	Baixo custo.	Baixo custo.	Custo relativamente alto.
Difícil utilização.	Fácil utilização.	Em alguns casos, é de fácil utilização.	Fácil utilização.
Detecta descontinuidade interna no material.	Detecta apenas descontinuidades na superfície do material.	Detecta apenas descontinuidades superficiais ou próximas à superfície.	Detecta descontinuidades internas no material.
Não requer preparo da superfície.	Exige superfície previamente preparada.	Exige superfície previamente preparada.	Exige superfície previamente preparada.
Permite registro permanente das falhas encontradas.	Dificuldade no registro das falhas encontradas.	É difícil manter um registro das falhas encontradas.	Não é possível manter um registro das falhas encontradas.
Pode ser aplicado em qualquer material.	Não pode ser aplicado em materiais porosos.	Só pode ser aplicado em materiais ferromagnéticos.	Dificuldade de aplicação em alguns materiais.
O tempo envolvido no exame é relativamente longo.	Rapidez na execução do exame.	Rapidez na execução do exame.	Rapidez na execução do exame.
Requer grau de conhecimento maior na execução e interpretação dos resultados.	Não requer grande conhecimento para sua execução e para a interpretação dos resultados.	Não requer grande nível de conhecimento para sua execução e para a interpretação dos resultados.	Requer elevado grau de conhecimento para sua execução e para a análise dos resultados.
Não detecta descontinuidades planas perpendiculares à direção da radiação.	Detecta qualquer tipo de descontinuidade, desde que seja aberta à superfície.	Detecta apenas descontinuidades perpendiculares às linhas de força do campo magnético.	Não detecta descontinuidades paralelas à direção do feixe sónico.
Exige medidas de segurança rígidas na sua execução.	Não requer medidas especiais de segurança.	Não requer medidas especiais de segurança.	Não requer medidas especiais de segurança.



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Escola Politécnica

DCTM - Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais

Ciência dos Materiais

UNIDADE I

Ligações Químicas, Estrutura Cristalina, Defeitos e Imperfeições, Difusão, Propriedades Mecânicas, Ensaio Mecânicos

Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla

marceloscilla@gmail.com

K ₁₂		K ₂₃		K ₃₄		K ₄₅		K ₅₆		K ₆₇		K ₇₈		K ₈₉		K ₉₀	
U	U	U	U	U	U	U	U	U	U	U	U	U	U	U	U	U	U
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108
109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126
127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144
145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162
163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180
181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198
199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216
217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234
235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252
253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270
271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288
289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306
307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324
325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342
343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360
361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378
379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396
397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414
415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432
433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450
451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468
469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486
487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504
505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522
523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540
541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558
559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576
577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594
595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612
613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630
631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648
649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666
667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684
685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702
703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720
721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738
739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756
757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774
775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792
793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810
811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828
829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846
847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864
865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882
883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900
901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918
919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936
937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954
955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972
973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990
991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008
1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026
1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044
1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062
1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080
1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098
1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116
1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134
1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152
1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170
1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188
1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206
1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223</	