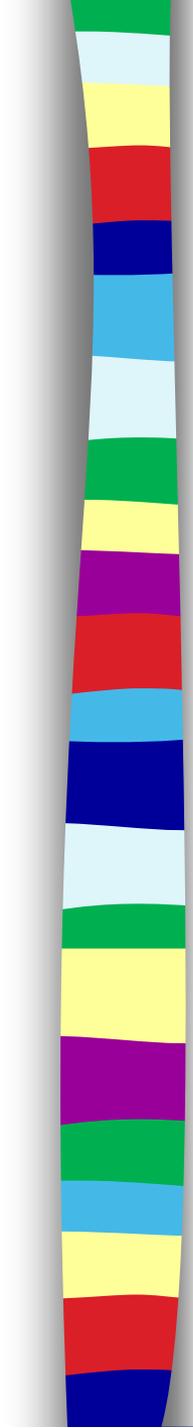


Propriedades Térmicas



Quais os pontos principais no estudo de propriedades térmicas?

- Como o material responde ao calor?
- Como definir...
 - Capacidade Calorífica
 - Expansão Térmica
 - Condutividade Térmica
 - Resistência ao choque térmico
- Como cerâmicas, polímeros e metais se comportam em termos de propriedades térmicas?

Capacidade Calorífica

- Habilidade do material de absorver calor
- Quantitativamente: Energia necessária para aumentar a temperatura de uma unidade para uma certa quantidade de material

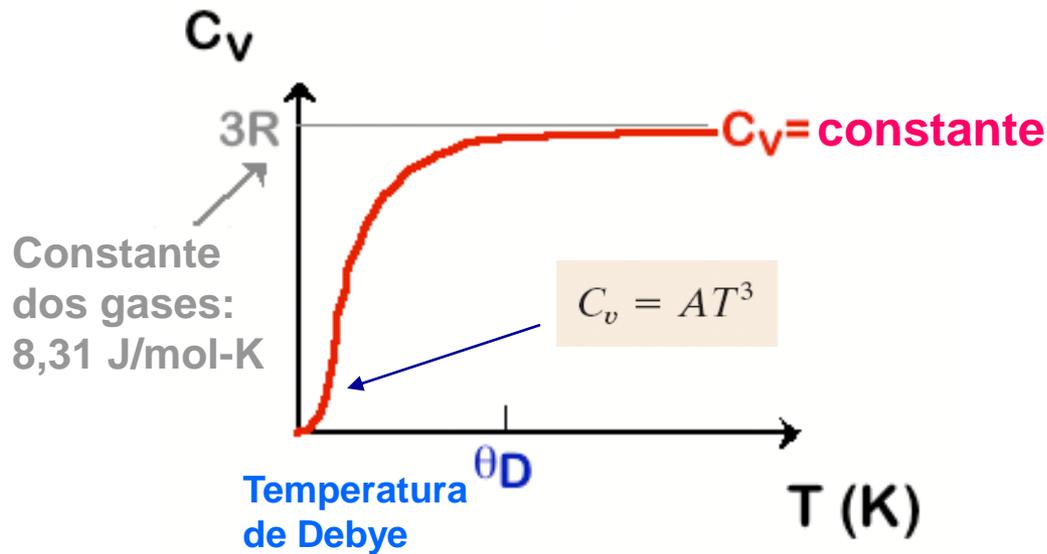
Capacidade Calorífica (J/mol-K) → $C = \frac{dQ}{dT}$

Energia fornecida (J/mol) ← dQ

Variação da temperatura (K) ← dT

- Duas maneiras de medir capacidade calorífica:
 - C_p : capacidade calorífica a pressão constante.
 - C_v : capacidade calorífica a volume constante.

Capacidade Calorífica vs T



Calor Específico

C_v ou C_p
(J/kg-K)

Capacidade calorífica para sólidos cristalinos simples...

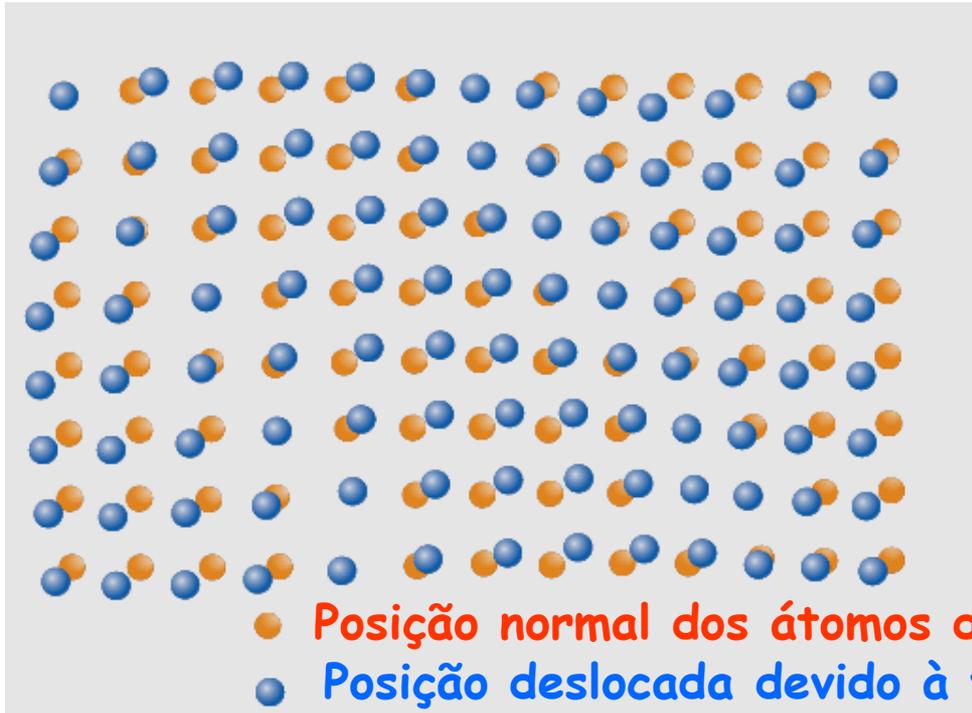
- Aumenta com a temperatura
- Atinge um valor limite de $3R$

Comparação entre calores específicos



material	c_p (J/kg-K)	
• Polymers		
Polypropylene	1925	c_p : (J/kg-K)
Polyethylene	1850	C_p : (J/mol-K)
Polystyrene	1170	
Teflon	1050	
• Ceramics		
Magnesia (MgO)	940	
Alumina (Al ₂ O ₃)	775	
Glass	840	
• Metals		
Aluminum	900	
Steel	486	
Tungsten	128	
Gold	138	

Origem da capacidade calorífica



A assimilação da energia térmica se dá pelo aumento da energia vibracional dos átomos.

- Ondas de altas frequências, pequenas amplitudes.
- **Átomos ligados** → são produzidas ondas que caminham pela rede.
- A energia térmica vibracional é formada por uma série destas ondas elásticas.
- Somente algumas frequências são permitidas → fônons (quantizados).

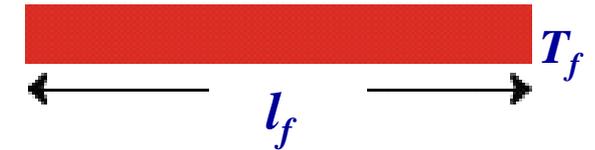
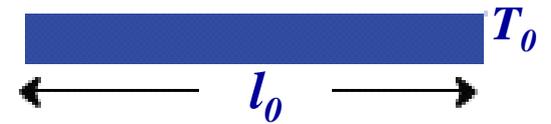
Expansão Térmica

$$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \alpha_l (T_f - T_0)$$

Coefficiente linear de expansão térmica

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \Delta T$$

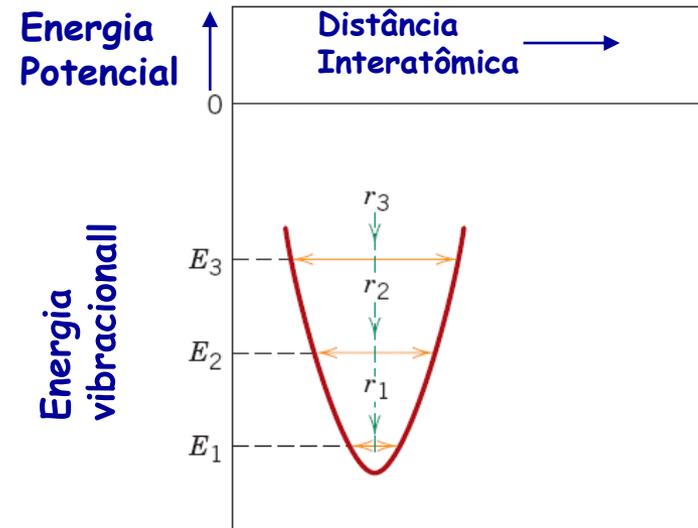
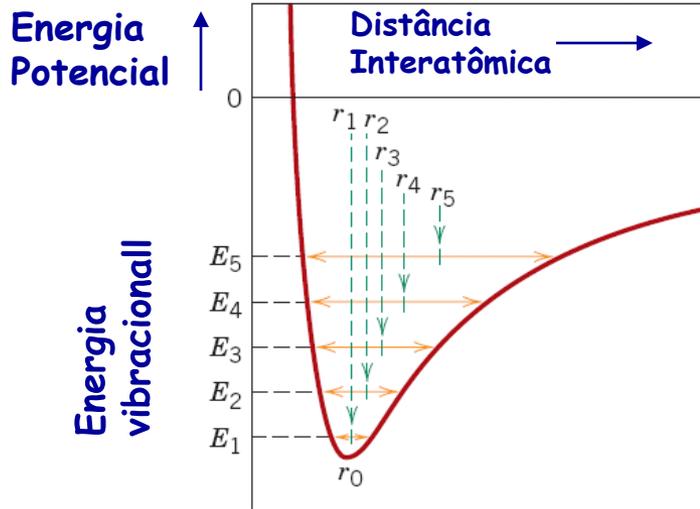
$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \Delta T$$



Expansão volumétrica
Material isotrópico

$$\alpha_v = 3 \times \alpha_l$$

Expansão Térmica - Perspectiva Atômica



- **Causa:** aumento da distância interatômica entre átomos (**potencial assimétrico**)

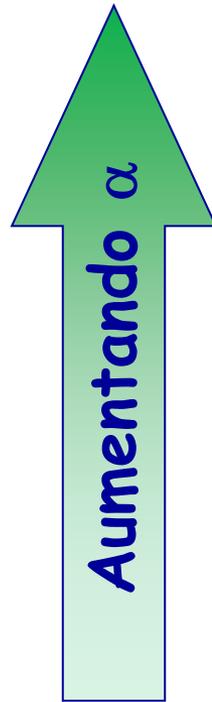
r_0 : **posição de equilíbrio – mínima energia**

↑ Temperatura ($T_1 < T_2 < T_3$, etc)

↑ a energia vibracional → ↑ a amplitude média de vibração.

- **Ligação atômica** (metal, cerâmica e polímero; forte ou fraca) define a profundidade e largura do poço de potencial, portanto define o **coeficiente de dilatação térmica**.

Expansão Térmica – Comparações

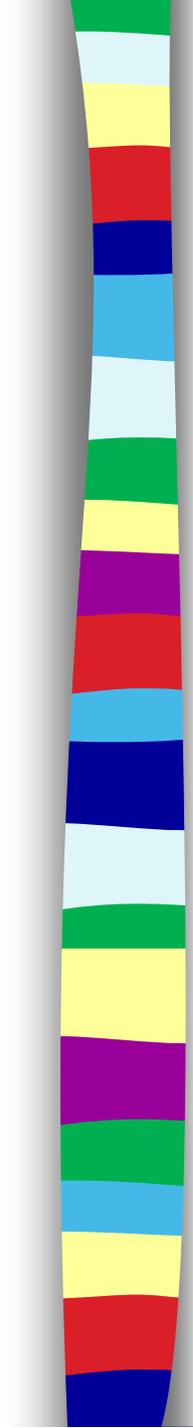


Material	α ($10^{-6}/K$) at room T
• Polymers	
Polypropylene	145-180
Polyethylene	106-198
Polystyrene	90-150
Teflon	126-216
• Metals	
Aluminum	23.6
Steel	12
Tungsten	4.5
Gold	14.2
• Ceramics	
Magnesia (MgO)	13.5
Alumina (Al ₂ O ₃)	7.6
Soda-lime glass	9
Silica (cryst. SiO ₂)	0.4

Cerâmica - ligação iônica/covalente

Metal - ligação metálica

**Polímeros - ligações secundárias fracas (pouco "crosslink");
polímeros do tipo fenol-formaldeído têm ligação covalente e
assim baixo coeficiente de expansão térmica**



Materiais com baixo α_l

Charles-Edouard Guillaume descobriu em 1896
INVAR (64%Fe-36Ni (% em peso))

Ganhou Nobel em 1920

É um metal e tem baixo coeficiente de expansão

$\alpha_l \sim 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}$; entre 27 e 230 $^\circ\text{C}$

Energia Potencial Simétrico? Não!

**Dilatação térmica compensada por
contração magnética - **magnetostricção****

**Materiais resfriados rapidamente e
deformados a frio têm baixo α_l
Tratamentos térmicos aumentam α_l**

Outros materiais com baixo α_l

Super-INVAR (64%Fe-32Ni-4Co (% em peso))
 $\alpha_l \sim 0,72 \cdot 10^{-6} (\text{°C})$; persiste em pequeno intervalo de temperatura

KOVAR (54Fe-29Ni-17Co (% em peso))
 α_l próximo ao do vidro pirex
Quando ligado a pirex e submetido a variações de temperatura são evitadas fraturas nas juntas

Uso (estabilidade dimensional)

- Pêndulos de compensação e engrenagens em balanças para relógios mecânicos e relógios de pulso.
- Componentes estruturais em lasers em que é necessário estabilidade dimensional \sim comprimento de onda.
- Recipientes e tubulações para guardar e transportar gás natural
- Tubos catódicos e telas de TV; melhora brilho e definição (antigamente...)

Junções de KOVAR com Pirex

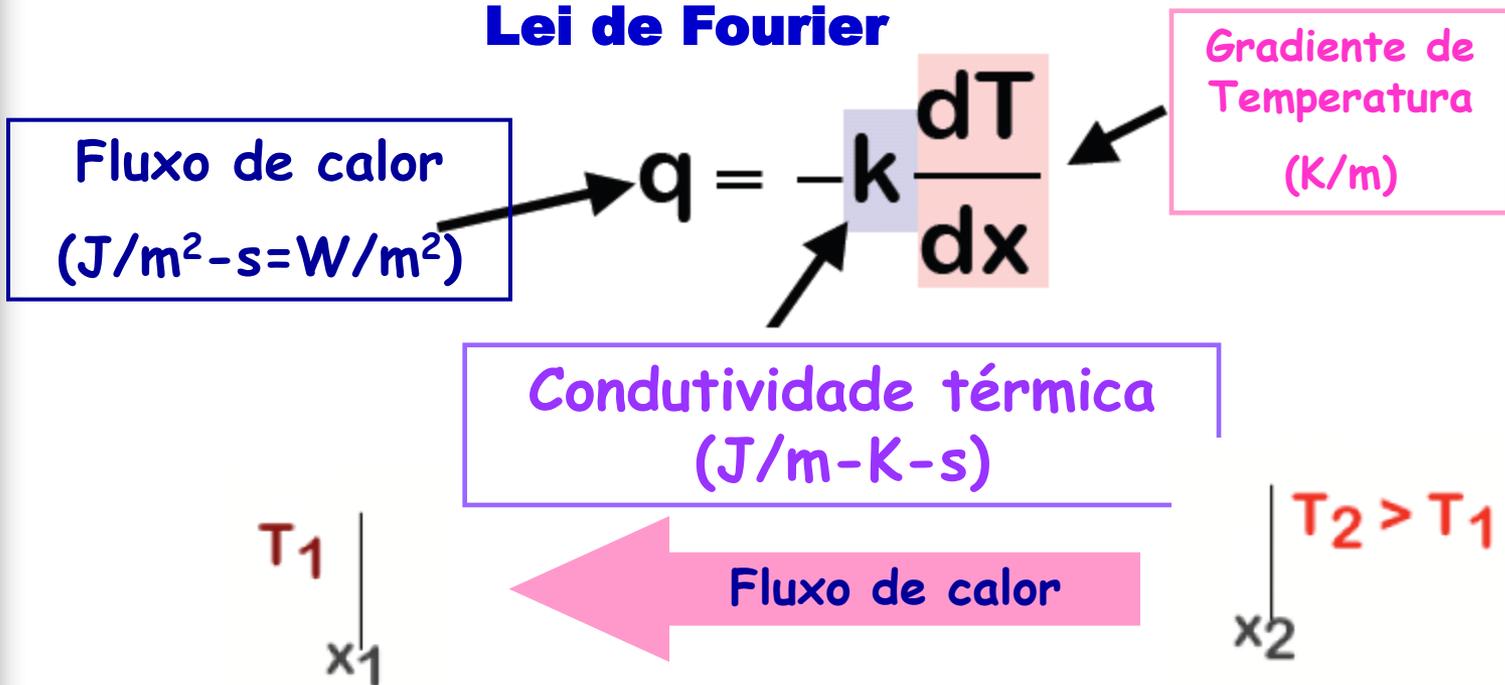


Fotografia mostrando produtos tubulares que têm junção vidro-metal. O coeficiente de expansão térmica da liga metálica (Kovar) que tem o mesmo coeficiente de expansão térmica do vidro pirex. Como os coeficientes de expansão térmica são próximos, minimiza-se fraturas devido a tensões térmicas.

Condutividade Térmica

Habilidade do material de transferir calor de uma região mais quente para uma região mais fria.

Lei de Fourier



Fônons e elétrons livres carregam energia (vibrações) da região mais quente para regiões mais frias.

Condutividade Térmica – Paralelo com a 1ª. lei de Fick

- **Lei de Fourier de resfriamento**

$$q = \frac{\dot{q}}{A} : \text{Fluxo de calor} \quad [\text{W m}^{-2}]$$

$$\frac{\dot{q}}{A} = -\kappa \frac{dT}{dx}$$

κ : Condutividade Térmica [W m⁻¹ K⁻¹]

$\frac{dT}{dx}$: Gradiente de temperatura [K m⁻¹]

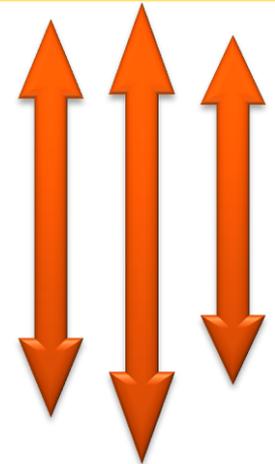
- Comparar com a **primeira Lei de Fick:**

J: fluxo de massa

D : Difusividade

$\frac{dC}{dx}$: Gradiente de concentração

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

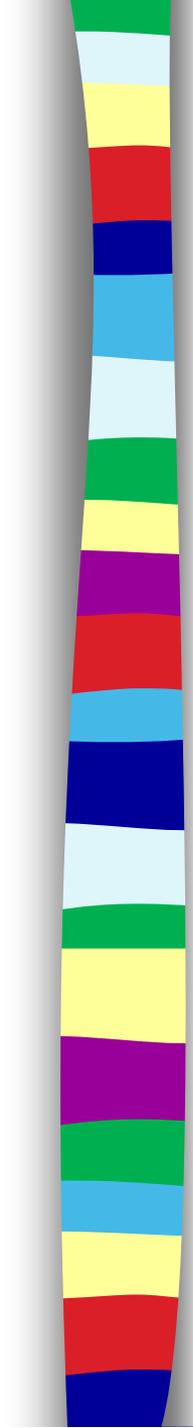


Mecanismos de Condução Térmica

$$k = k_l + k_e$$

k_l : Condutividade térmica da rede (vibração)

k_e : Condutividade térmica dos elétrons livres



↑ aumentando k

Material	k (W/m-K)	Transferência de Energia
<ul style="list-style-type: none">• <u>Metais</u>		
Alumínio	247	Vibração dos átomos e movimentação de elétrons
Aço	52	
Tungstênio	178	
Ouro	315	
<ul style="list-style-type: none">• <u>Cerâmicas</u>		
Magnesia (MgO)	38	Vibração de átomos
Alumina (Al ₂ O ₃)	39	
Vidro	1.7	
Silica (crist. SiO ₂)	1.4	
<ul style="list-style-type: none">• <u>Polímeros</u>		
Polipropileno	0.12	Vibração/ Rotação das cadeias de moléculas
Polietileno	0.46-0.50	
Poliestireno	0.13	
Teflon	0.25	

Condutividade Térmica – METAIS

- Elétrons de condução são responsáveis por ambas as conduções: elétrica e térmica
- ⇒ Metais que possuem alta condutividade térmica k , também possuem alta condutividade elétrica σ
- ⇒ *Lei de Wiedemann-Franz:*

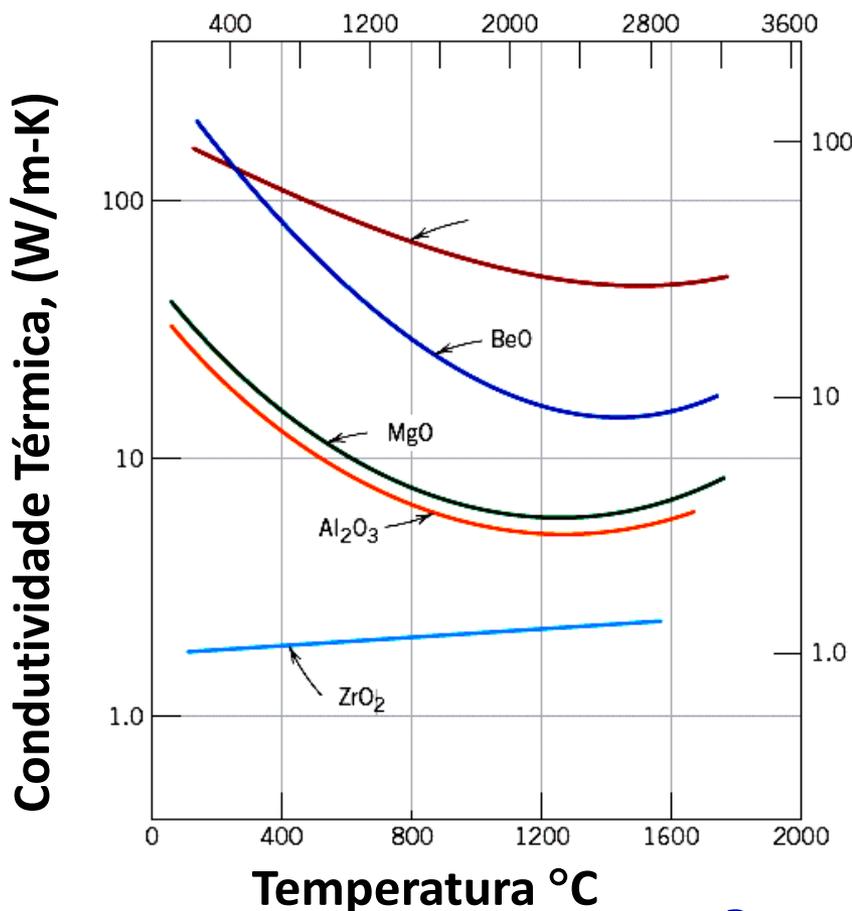
$$L_{Th} = 2.44 \cdot 10^{-8} \frac{\Omega W}{K^2}$$

$$L = \frac{k}{\sigma T}$$

Onde L é previsto ser constante em metais.

Condutividade Térmica

CERÂMICAS ~ 2 – 50 W/m-K



AR ~ 0,02 W/m-K

POLÍMEROS ~ 0,3 W/m-K

Baixos valores de k
Usados como isolantes
térmicos

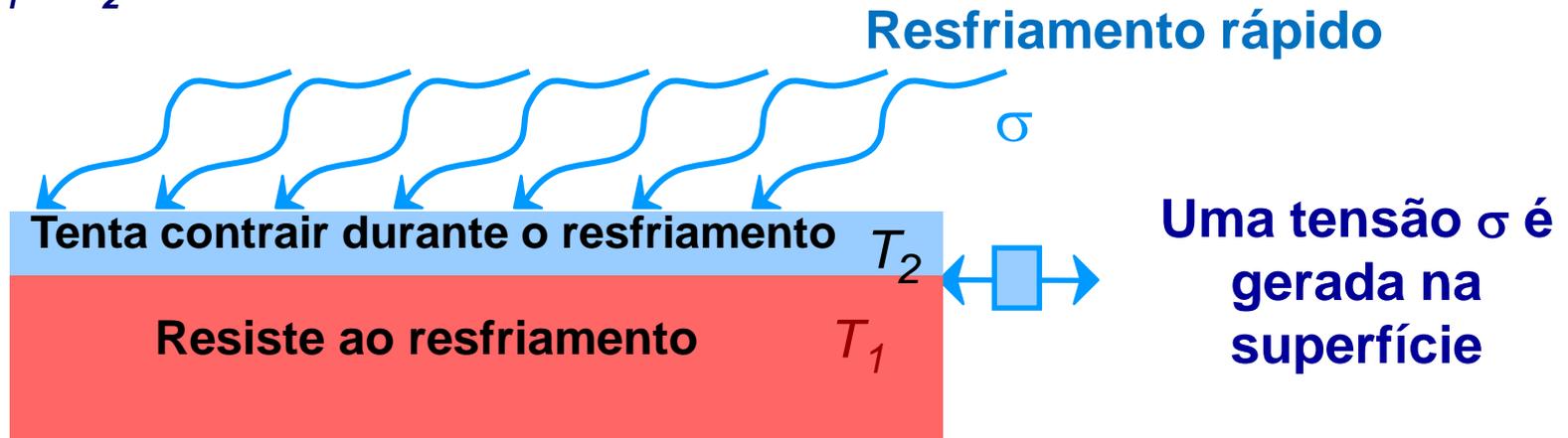
Porosidade $\rightarrow \downarrow k$
(isopor, espumas)

Cristalinidade $\rightarrow \uparrow k$
(amorfo $\downarrow k$)
Maior coordenação da
vibração das cadeias
moleculares

Porosidade $\rightarrow \downarrow k$
(usados como isolante térmico)

Resistência ao Choque Térmico

- Ocorre devido: aquecimento/resfriamento desigual
- Ex: Considere o topo de uma camada que é rapidamente resfriado de T_1 a T_2 :



$$\sigma = -E\alpha(T_1 - T_2)$$

E é o módulo de elasticidade

Para fratura, $\sigma = \sigma_f \rightarrow$ Diferença Crítica de Temperatura ΔT_{crit}

Metais e polímeros acomodam-se por deformação plástica
Cerâmicas apresentam problemas de fratura.

Diferença de temperatura
que pode ser produzida
pelo resfriamento

$$(T_1 - T_2) = \frac{\text{taxa de resfriamento}}{k} = \frac{q \cdot \Delta x}{k}$$

Diferença Crítica de
Temperatura para fratura

$(\sigma = \sigma_f)$

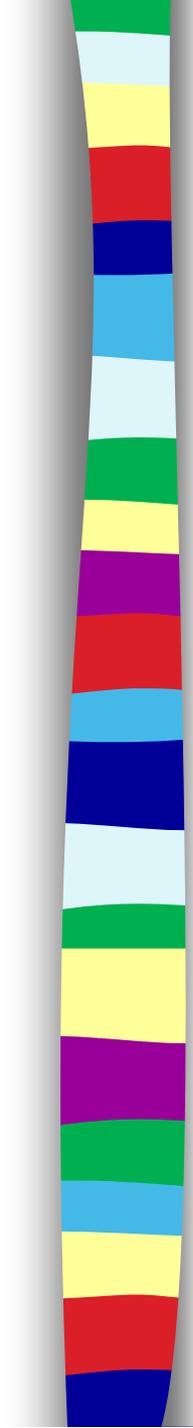
$$(T_1 - T_2)_{\text{fratura}} = \frac{\sigma_f}{E\alpha}$$



Resultado:

$$\text{(Taxa de resfriamento)}_{\text{para fratura}} \propto \frac{\sigma_f k}{E\alpha}$$

Alta resistência ao choque térmico : $\frac{\sigma_f k}{E\alpha_1}$ é grande.



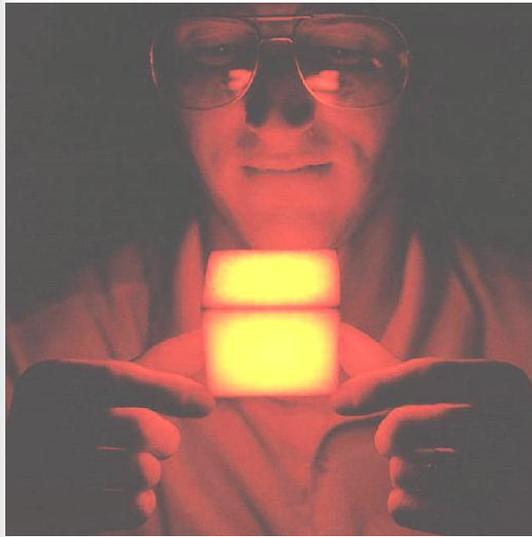
Resistência

ao choque térmico =
$$\frac{\sigma_f k}{E \alpha_l}$$

A forma mais fácil de aumentar a resistência ao choque térmico é **diminuir α_l** .

Exemplo: Vidro comum tem $\alpha_l = 9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Reduzindo-se CaO e Na_2O e adicionando-se Ba_2O_3
 $\rightarrow \alpha_l = 3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, que é o vidro pirex.

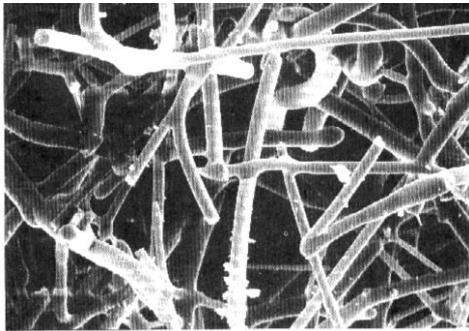
A adição de grandes poros e fases dúcteis também ajudam a aumentar a resistência ao choque térmico



Cubo de **fibra de sílica**: material isolante, que após alguns segundos de ser removido do forno (1250 °C) pode ser segurado pelas quinas com a mão. Inicialmente a condução de calor a partir da superfície é muito rápida. Mas com a condutividade deste material é extremamente baixa, a condução do interior para o exterior é muito lenta.

Além da baixa condutividade térmica, têm as características: baixa densidade e baixo coeficiente de expansão térmica

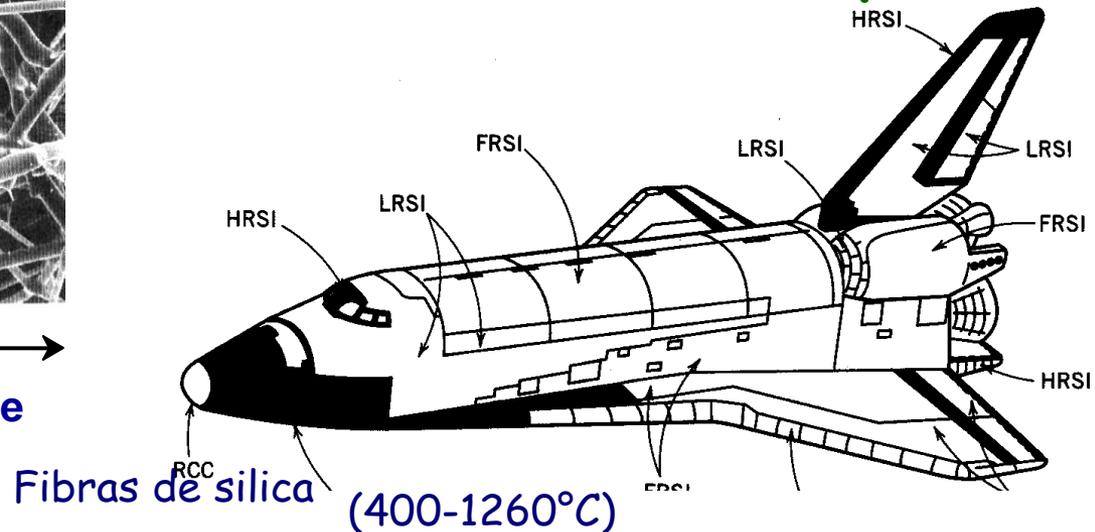
microestrutura



← 100 μm →

~90% de porosidade

Usado em veículos espaciais



<i>Material</i>	c_p (J/kg-K) ^a	α_1 [(°C) ⁻¹ × 10 ⁻⁶] ^b	k (W/m-K) ^c	L [Ω-W/(K) ² ×
<i>Metals</i>				
Aluminum	900	23.6	247	2.20
Copper	386	17.0	398	2.25
Gold	128	14.2	315	2.50
Iron	448	11.8	80	2.71
Nickel	443	13.3	90	2.08
Silver	235	19.7	428	2.13
Tungsten	138	4.5	178	3.20
1025 Steel	486	12.0	51.9	—
316 Stainless steel	502	16.0	15.9	—
Brass (70Cu–30Zn)	375	20.0	120	—
Kovar (54Fe–29Ni–17Co)	460	5.1	17	2.80
Invar (64Fe–36Ni)	500	1.6	10	2.75
Super Invar (63Fe–32Ni–5Co)	500	0.72	10	2.68
<i>Ceramics</i>				
Alumina (Al ₂ O ₃)	775	7.6	39	—
Magnesia (MgO)	940	13.5 ^d	37.7	—
Spinel (MgAl ₂ O ₄)	790	7.6 ^d	15.0 ^e	—
Fused silica (SiO ₂)	740	0.4	1.4	—
Soda–lime glass	840	9.0	1.7	—
Borosilicate (Pyrex™) glass	850	3.3	1.4	—
<i>Polymers</i>				
Polyethylene (high density)	1850	106–198	0.46–0.50	—
Polypropylene	1925	145–180	0.12	—
Polystyrene	1170	90–150	0.13	—
Polytetrafluoroethylene (Teflon™)	1050	126–216	0.25	—
Phenol-formaldehyde, phenolic	1590–1760	122	0.15	—
Nylon 6,6	1670	144	0.24	—
Polyisoprene	—	220	0.14	—