

Reologia, a "ciência do fluxo"

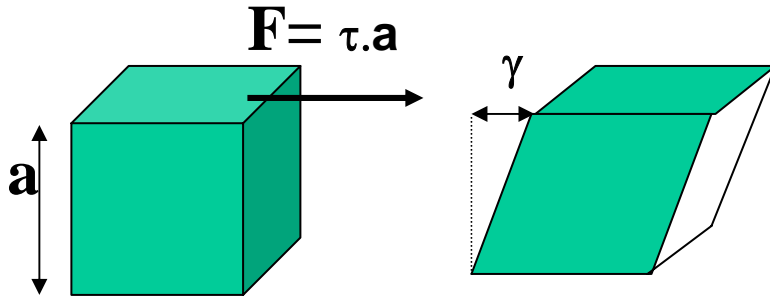
- Respostas das substâncias às forças (mecânicas, térmicas, elétricas ou magnéticas) que provocam fluxo (escoamento ou deformação).
 - Eletrorreologia, magnetorreologia (ferrofluidos)
- Fluxo reversível: *deformação elástica*; cessada a atuação da força motriz, o sistema recupera a forma original.
- Fluxo irreversível: *deformação permanente*.

Líquidos são viscosos (??), sólidos são elásticos (??)

- Líquidos e gases: a resistência à deformação é dada apenas pela sua *viscosidade*.
- Escoam sob a ação de tensões (ou pressões), dissipando a energia que provoca seu escoamento. Normalmente, omitimos sua *elasticidade*.
- Por outro lado, tendemos a tratar os sólidos como sendo sempre *elásticos*, isto é: armazenam a energia que lhes é aplicada. Implica em uma perfeita *memória de forma*.

Viscoelasticidade

- Necessária para considerar muitos tipos de sistemas, em muitas escalas de tempo.
- Coexistência de uma capacidade de dissipação de energia (viscosa) com uma capacidade de recuperar a forma, ou memória de forma:
 - Escala de tempo geológica: extrusão de rochas, “chaminés”, com diamantes.
 - Escala de tempo de minutos a horas: a penetração de um peso em gelatina.
 - Até os anos 60, pneus de automóveis *deformáveis*.

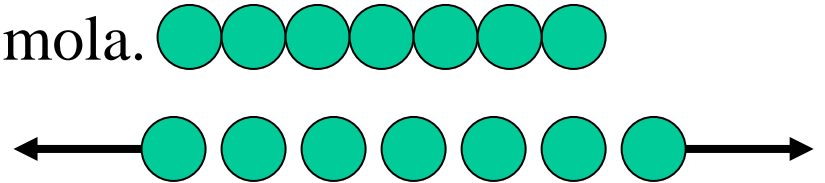


Elasticidade

- Um cubo sujeito a uma tensão de cisalhamento aplicada à face superior, enquanto a face inferior está fixada a uma superfície.
- Lei de Hooke: $\tau = G\gamma$, onde τ é a tensão de cisalhamento, (G , módulo elástico ou módulo de Young; γ , deformação medida pelo deslocamento da face sujeita à tensão).
- Sólido "mole", $G=10^8\text{N/m}^2$ ou J/m^3 , em sólidos covalentes; sólido "duro", $G=10^{11}\text{N/m}^2$, em sólidos metálicos ou macromoleculares.
- O sólido armazena energia livre, que pode ser recuperada:
$$W_{\text{el}} = \tau^2/2G$$

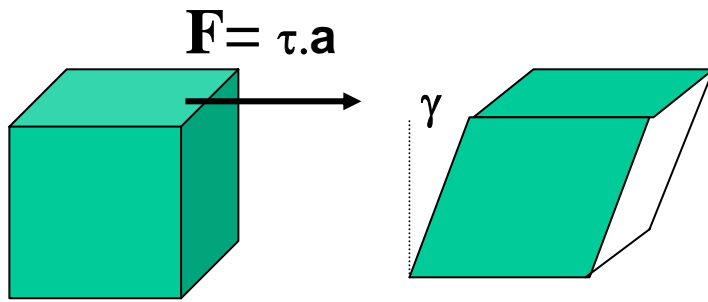
Elasticidade: energia e entropia

- O modelo elástico: mola em espiral. Deformação da mola provoca o afastamento de átomos e cristais das suas posições de equilíbrio. Requer energia mecânica mas não altera a entropia do sistema. cessada a tensão sobre a mola, átomos voltam à posição de equilíbrio, recuperando a forma e a energia originais da mola.



- Deformação de sólidos elastoméricos: as energias de interação entre as moléculas não são afetadas. Desenrolamento de moléculas, redução da sua *entropia* e consequentemente um aumento da sua energia livre.





Viscosidade

- i) relação entre a tensão de cisalhamento a que está sujeito um líquido, e a taxa de cisalhamento, $\tau = \eta d\gamma/dt$. A viscosidade é constante, nos líquidos newtonianos, e o seu valor pode ser de 10^{-3} Pa.s (em água, metais fundidos) até valores nove ordens de grandeza superiores.
- ii) é uma medida da potência dissipada no escoamento do líquido:

$$W_d = \tau d\gamma / dt = \eta (d\gamma / dt)^2$$

- O modelo de comportamento viscoso é um pistão, ou êmbolo em um cilindro cheio de óleo. Neste caso, a viscosidade é a relação entre a força aplicada sobre o êmbolo e a sua velocidade (constante) de deslocamento linear.

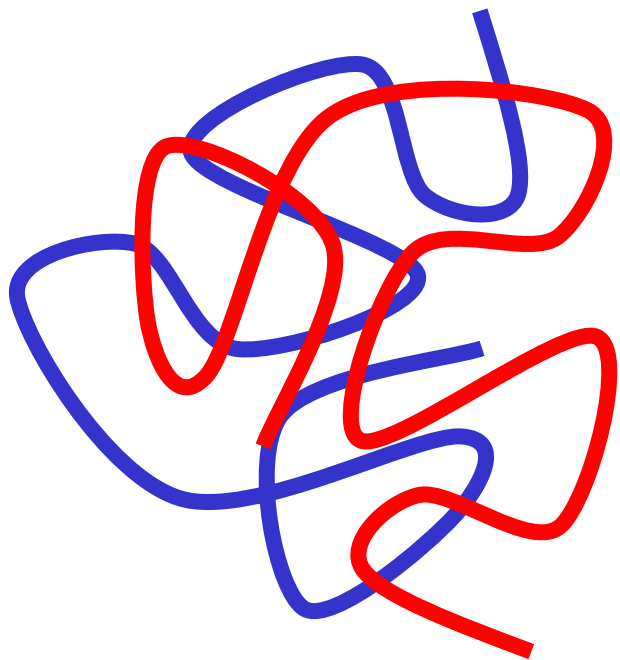


Plasticidade

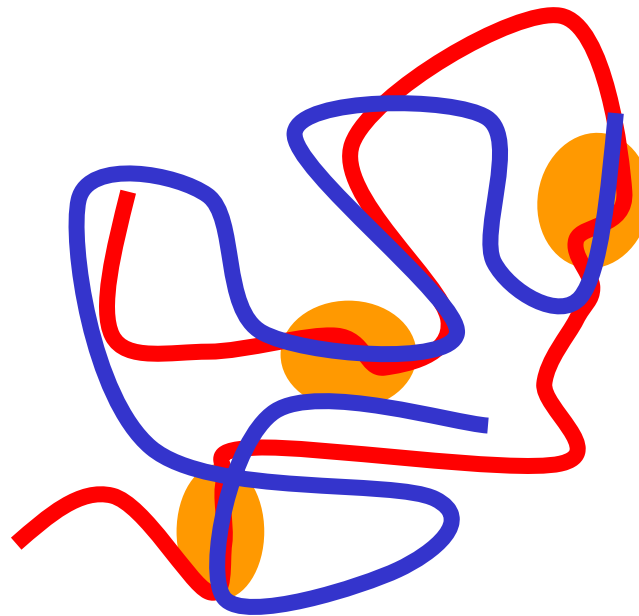
- Caracterizada por uma *tensão limite de cisalhamento* ou *limite de fluência*, seguida de uma região de escoamento. Schuchkin: analogia com os coeficientes de atrito estático e dinâmico.
- A energia dissipada no escoamento: $W_d = \tau^* d\gamma/dt$, onde τ^* é a tensão limite de cisalhamento.
- A plasticidade é uma propriedade essencial para a obtenção de materiais: permite a sua conformação quando se utiliza tensões superiores ao limite de fluência, mas também garante a sua estabilidade de forma em tensões inferiores a esse limite.

Viscoelasticidade: géis

- Qualquer sólido ou líquido: comportamento viscoelástico, em alguma escala de tempo.
- Gelatina: em temperaturas elevadas (50°C ou mais), uma solução de cadeias protéicas em água. Na temperatura ambiente, as cadeias se entrelaçam formando uma rede tridimensional de cadeias encharcada com água. A rede impede o escoamento da gelatina fria: a água está ligada às cadeias de proteína, que estão todas ligadas entre si.
- O entrelaçamento das cadeias é mantido apenas por pontes de hidrogênio, portanto, é lábil. Cadeias podem desenrolar-se e re-enrolar-se, em uma escala de tempos muito mais curtos se as ligações entre as cadeias fossem covalentes.
- Mantendo-se a gelatina sob tensão, por um tempo longo, ocorre a sua deformação permanente: a rede muda, e os seus nós passam a ser recombinados de uma maneira diferente da original.



*Rede de cadeias apenas
entrelaçadas:*
**fluido viscoso, pouca
elasticidade**



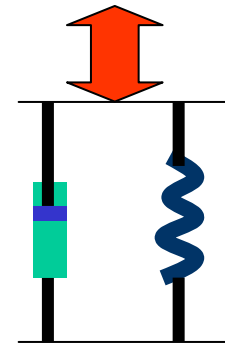
*Rede de cadeias
com contactos estáveis:*
**hélices (gelatina)
ligações covalentes (géis de
poliacrilamida)**

viscoelasticidade: géis (cont.)

- Géis de poliacrilamida reticulados com bis-metilenoacrilamida : a rede é formada também por cadeias poliméricas hidrofílicas, conectadas por ligações covalentes.
- Impressionante memória de forma. Por exemplo, podem ser secos (perdendo mais de 80% da sua massa) e depois re-hidratados, quando voltam à mesma forma anterior.
- Gel de poliacrilamida é mais perfeitamente elástico que gelatina. Sofrerá deformação plástica, se for mantido sob tensão durante um período de tempo da mesma ordem de grandeza da meia-vida das ligações carbono-carbono que mantêm suas cadeias conectadas.

Modelos de Maxwell e de Kelvin:

- Combinações de
 - amortecedores (componente dissipativa, ou viscosa)
 - e molas (componente elástica).
- No modelo de Maxwell, a mola e o amortecedor estão em série; no modelo de Kelvin, em paralelo.
- Modelos mais realísticos são construídos combinando-se elementos de Maxwell e de Kelvin.



Tempo de relaxação

- Aplicando-se tensão a um elemento viscoelástico, esta diminui exponencialmente, $\sigma = \sigma_0 \exp(-tG/\eta)$,
- $\eta/G =$ tempo de relaxação
- $t_{\text{rel}}/t_{\text{perturbação}} = \text{número de Deborah}$. Isto é, quanto menor a viscosidade, mais rapidamente a tensão diminui.
- A *taxa de dissipação de energia* em um sistema é máxima quando o número de Débora é igual a um, tende a zero quando ele tende a zero ou infinito. O tempo de relaxação é muito pequeno em líquidos de baixa viscosidade, de ordem de grandeza de 10^{-2} -1s no caso dos materiais que estão na temperatura de transição vítrea e é infinito em sólidos elásticos ideais. Bons absorvedores de som ambiente são misturas de materiais de T_g próximo da temperatura ambiente.

Dissipação e armazenagem de energia

- Sólido elástico: a tensão e a deformação estão em fase. No caso de solicitações periódicas: $\sigma(t) = \sigma_o \sin \omega t$ e $\gamma(t) = \gamma_o \sin \omega t$
- Material viscoelástico: a deformação é *atrasada* com relação à tensão: $\gamma(t) = \gamma_o \sin (\omega t - \vartheta)$.
- Uma maneira de representar: tensão é a soma de duas componentes:
uma que está em fase com a deformação: $(\sigma'(t) = \sigma_o \cos \vartheta)$,
outra que está fora de fase: $(\sigma''(t) = \sigma_o \sin \vartheta)$

Fator de perda

- Dois módulos:

$$G' = \sigma' / \gamma_o = \sigma_o / \gamma_o \cos \vartheta = G_o \cos \vartheta \text{ (em fase, elástico),}$$

$$\text{e } G'' = \sigma'' / \gamma_o = \sigma_o / \gamma_o \sin \vartheta = G_o \sin \vartheta \text{ (fora de fase, viscoso).}$$

- Usa-se também a notação de números complexos:

$$\sigma^* = \sigma_o \exp(i\omega t)$$

$$\gamma^* = \gamma_o \exp i(\omega t - \vartheta)$$

$$G^* = G' + iG'', \quad |G^*| = [(G')^2 + (G'')^2]^{1/2}.$$

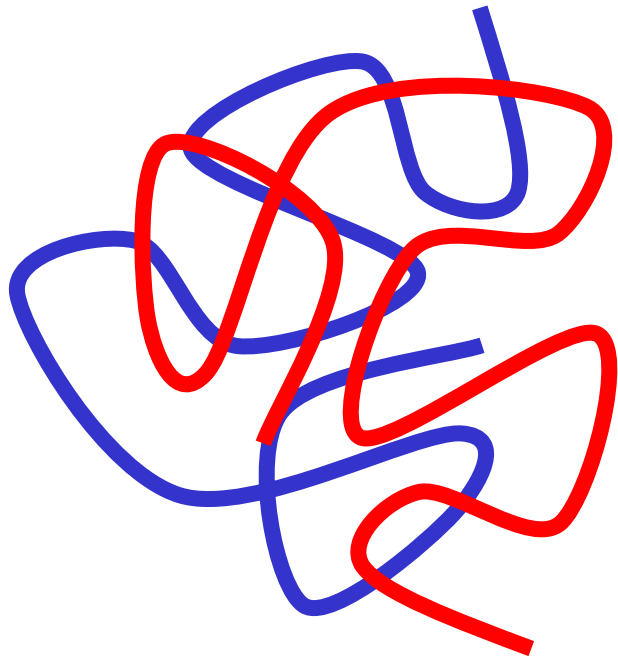
- A razão entre os módulos imaginário e real é chamada de *fator de perda ou dissipação*: $\Delta = G''/G' = \tan \vartheta$.

Espectros dinâmicos, ou dinâmico-mecânicos

- São gráficos dos módulos em função da frequência.
- Há frequências em que a dissipação é pequena, outras em que a dissipação é grande, o que depende essencialmente dos tempos de relaxação do material, portanto dos modos de deformação e de escoamento.
- Analogias: índice de refração + absorção: a parte real (elástica) é a que corresponde à refração propriamente dita, em que não há dissipação de energia; a parte imaginária corresponde à absorção da luz, ou "perdas".
- Análise de dissipação em circuitos de corrente alternada.

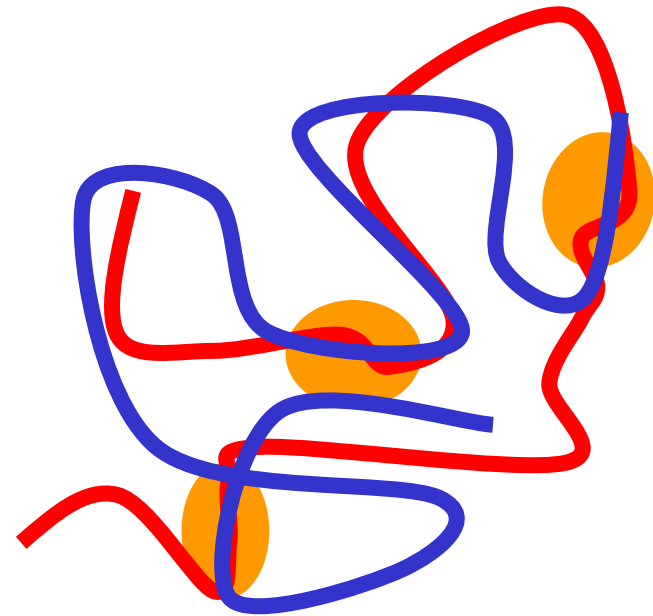
Tixotropia

- Viscosidade depende de estruturas : cadeias entrelaçadas, partículas ordenadas por repulsões eletrostáticas, cadeias adsorvidas em partículas, micelas grandes.
- Transientes e sensíveis ao cisalhamento: destruídas (ou facilitadas).
- Sua destruição e recomposição é dependente do tempo: rápida ou lenta.
- Um sistema estruturado cujas estruturas se recompõem espontaneamente é *tixotrópico*. Viscosidade modificada pelo cisalhamento, $\eta=f(t)$.
- A tixotropia é uma propriedade essencial no uso de muitas substâncias, por exemplo tintas, lamas de perfuração de petróleo, pasta dental.
- Para alguns autores: tixotropia = afinamento dependente do tempo. O fenômeno análogo mas de efeito oposto, de *espessamento* sob cisalhamento, dependente do tempo, é chamado de *reopexia*.



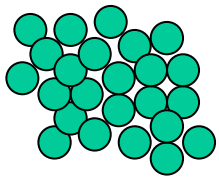
*Rede de cadeias
com contactos de vida mais longa:*
**viscosidade depende do tempo de
cisalhamento**
Tempo de cisalhamento curto,
poucos contactos rompidos,
viscosidade alta

*Rede de cadeias apenas
entrelaçadas, contactos de
vida curta:*
**viscosidade depende
pouco do tempo de
perturbação**

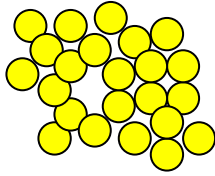


Volume livre, plasticidade e superplasticidade

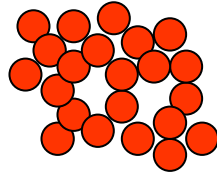
- Volume livre determina viscosidade e elasticidade.
- Argônio sólido: esferas rígidas em contato, ordenadas com vazios entre as esferas.
- Argônio líquido: esferas desordenadas, o espaço total vazio é maior que no sólido, e a densidade é menor.
- Para haver mobilidade no interior de um sólido: volume livre deve exceder um mínimo, de tal forma que átomos possam saltar de um ponto para outro, isto é, difundir.
- Plasticidade só pode se manifestar em um sólido em que haja possibilidade de escoamento, o que também exige que o volume livre exceda um valor mínimo.



Vidro



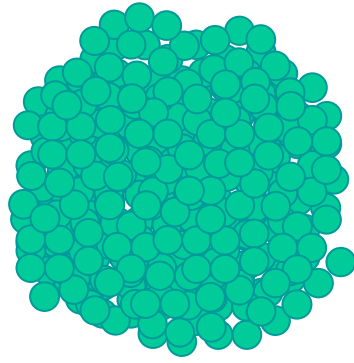
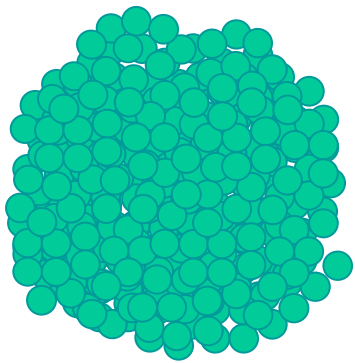
T_g



Fluido

De vidro a fluido

- Vidro: sólido homogêneo não-cristalino, pouco plástico, sem difusão em taxas significativas.
- Os aumentos de difusão e de plasticidade ocorrem (como regra) simultaneamente, quando se supera um limite inferior do volume livre.
- Duas maneiras: $T > T_g$; adição de *plastificante*.
- O aumento de temperatura provoca a dilatação dos sólidos, devido ao aumento na amplitude média das vibrações dos átomos e moléculas.
- Os plastificantes são, na grande maioria dos casos, semelhantes aos materiais sobre os quais atuam. Solventes, em vidros poliméricos.
- Em vidros de silicatos: a temperatura de amolecimento diminui, quando se aumenta a relação Na/Si; quando se substitui parte do Na^+ por K^+ , e aumenta quando se substitui parte do Na^+ por Ca^{2+} .



Superplasticidade

- **Noção recente, associada ao comportamento de partículas de dimensões nanométricas:**
 - aproximação a distâncias muito pequenas: forças intermoleculares atingem valores significativos, ocorre a auto-adesão;
 - uma fração significativa do número de átomos na partícula se encontra na superfície, onde a difusão pode ocorrer independentemente do volume livre no interior do sólido.
- **Nanopartículas podem ser moldáveis por compressão, a frio. Ainda não existe (??) nenhuma aplicação tecnológica já desenvolvida, baseada na superplasticidade de nanopartículas.**

Transição vítrea e relações temperatura-tempo (WLF)

- A distinção entre um vidro e uma borracha depende da escala de tempo de observação. T_g muda com a *escala de tempo* em que é feita a medida. Williams-Landell-Ferry (WLF):

$$\log (t(T)/t(T_g)) = (-17.44 (T-T_g) / (51.6 + (T - T_g)))$$

- Um material dissipativo à temperatura ambiente comporta-se como um vidro, na mesma temperatura mas sob impacto muito rápido.

Mecânica físico-química. O efeito Rebinder.

- O vidro molhado é mais fácil de cortar que o vidro em contato com o ar; cristais de haletos alcalinos sofrem deformação plástica quando mantidos sob água corrente; a resistência mecânica de monocristais de naftaleno diminui quando estes se acham imersos em soluções aquosas de ácidos graxos, e o efeito é mais pronunciado no caso dos ácidos de cadeia mais longa.
- Efeitos da *adsorção* sobre as energias de superfície, e consequentemente sobre as energias de nucleação de fratura.