



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Escola Politécnica

DCTM - Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais

# ENG 017

## Ciência dos Materiais Cerâmicos

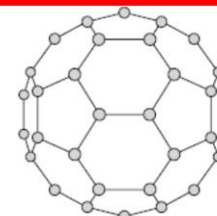
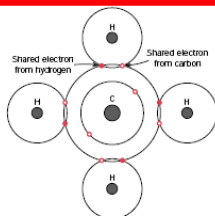
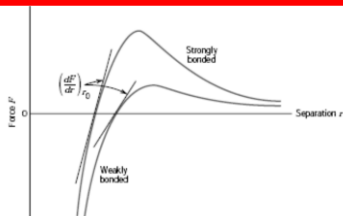
### UNIDADE II

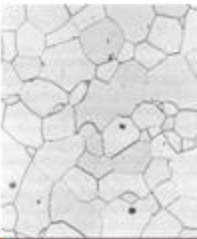
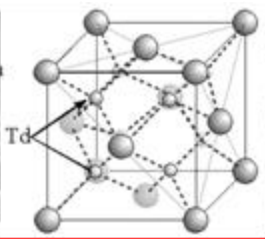
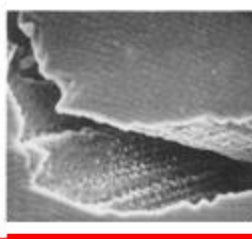
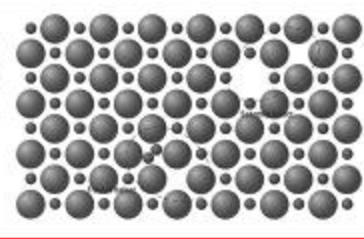
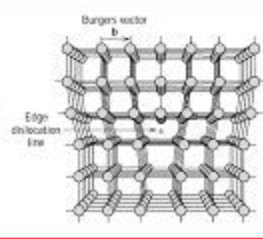
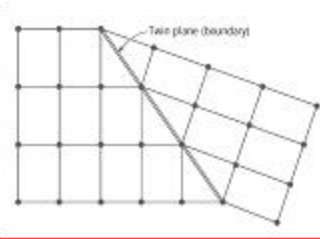
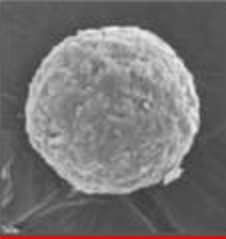
Pós-processamento, Vidros e Vitrocerâmicos,  
Microestrutura e Propriedades, Geopolímeros

Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla

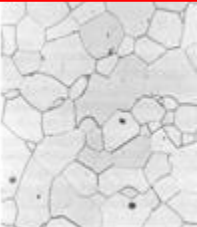
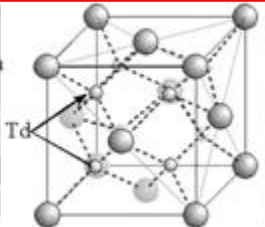
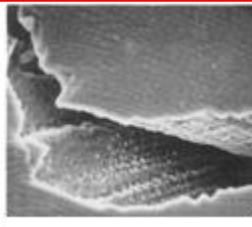
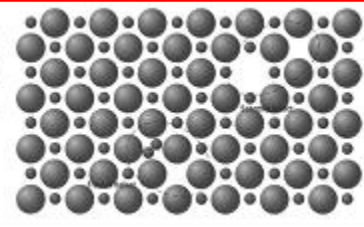
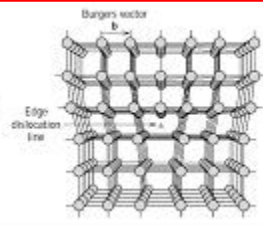
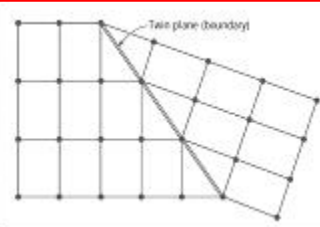
marceloscilla@gmail.com

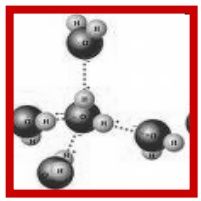
IA		IIA										IIIB										IIIA										IVA										VA										VIA										VIIA										VIIIA										IIIX										0																																																																																																							
Li		Be		B		C		N		O		F		Ne		Na		Mg		Al		Si		P		S		Cl		Ar		K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr		Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe		Cs		Ba		La		Hf		Ta		W		Re		Os		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn		Fr		Ra		Ac		Th		Pa		U		Np		Pu		Am		Cm		Bk		Cf		Es		Fm		Md		No																											
3	6.941	9	10.811	11	12.011	14	12.011	14	14.007	16	15.999	19	18.998	20	18.998	23	22.990	24	24.305	27	26.982	28	27.977	31	30.974	32	32.06	35	34.96	37	36.966	39	38.963	40	39.962	41	40.931	42	41.904	43	42.943	44	43.959	45	44.956	46	45.963	47	46.941	48	47.887	49	48.956	50	49.946	51	50.942	52	51.940	53	52.941	54	53.940	55	54.938	56	55.935	57	56.905	58	57.907	59	58.906	60	59.907	61	60.908	62	60.908	63	61.909	64	62.909	65	62.909	66	63.909	67	64.909	68	64.909	69	64.909	70	64.909	71	64.909	72	64.909	73	64.909	74	64.909	75	64.909	76	64.909	77	64.909	78	64.909	79	64.909	80	64.909	81	64.909	82	64.909	83	64.909	84	64.909	85	64.909	86	64.909	87	64.909	88	64.909	89	64.909	90	64.909	91	64.909	92	64.909	93	64.909	94	64.909	95	64.909	96	64.909	97	64.909	98	64.909	99	64.909	100	64.909	101	64.909	102	64.909	103	64.909	104	64.909	105	64.909	106	64.909	107	64.909	108	64.909	109	64.909	110	64.909	111	64.909	112	64.909	113	64.909	114	64.909	115	64.909	116	64.909	117	64.909	118	64.909	119	64.909	120	64.909



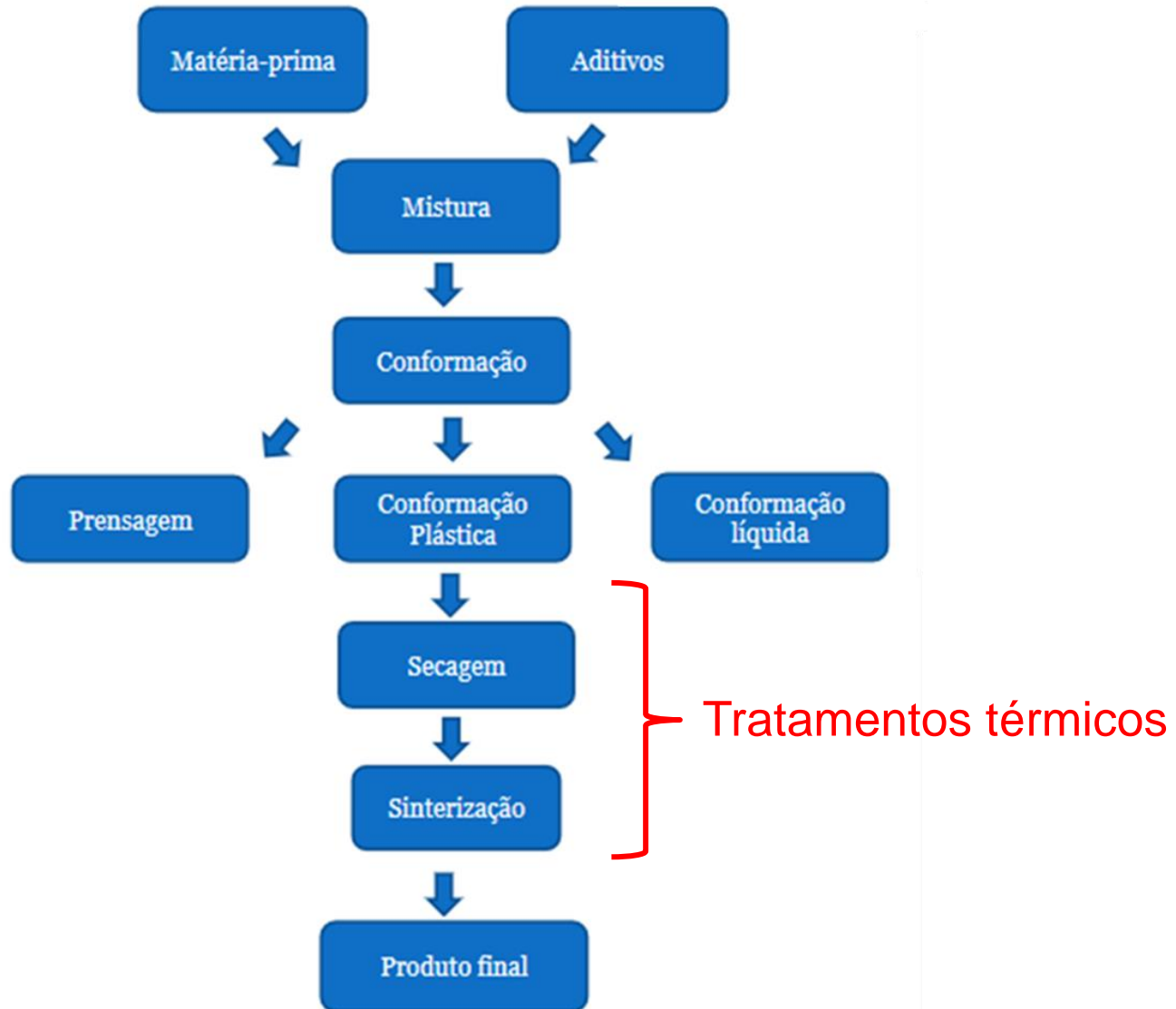


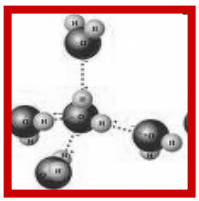
# Secagem





# Processamento Cerâmico





# Tratamentos Térmicos

- Os **Tratamentos térmicos** (**Operações Unitárias**) **estão intimamente ligadas aos fenômenos de transporte e à termodinâmica.**

## FENÔMENOS DE TRANSPORTE

Permitem o cálculo das taxas de transformação (ou de escoamento), no espaço ou no tempo, com base na força motriz e na resistência oferecida a essa transformação.

Rapidez (cinética)

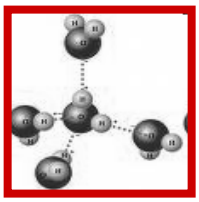
Trajeto

## TERMODINÂMICA

Permite o cálculo dos estados de equilíbrio para as substâncias ou materiais antes e depois da transformação.

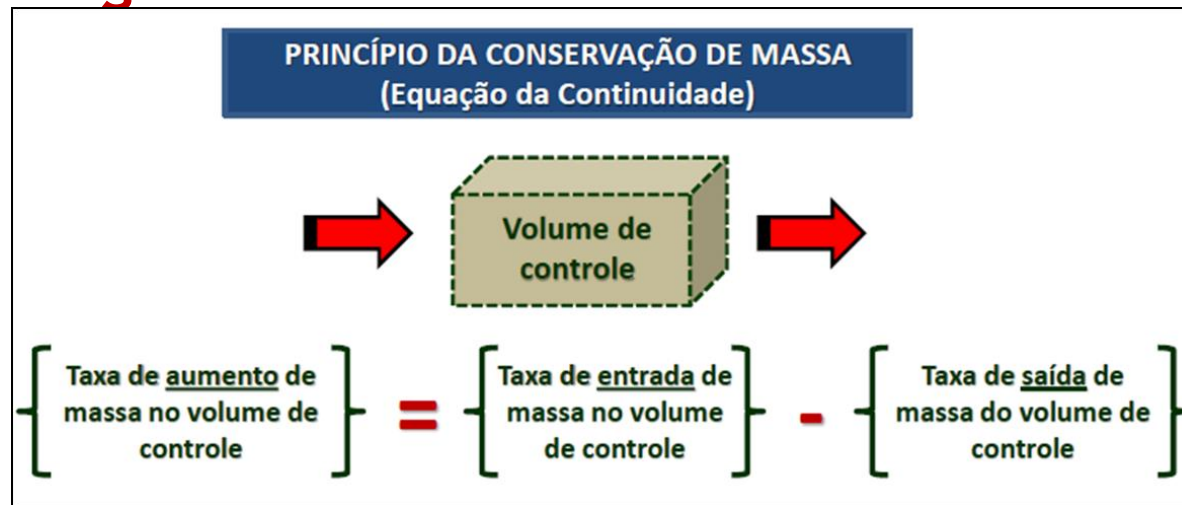
Origem

Destino final



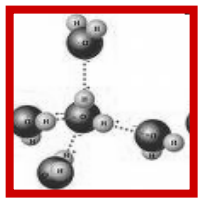
# Tratamentos Térmicos

- Em uma Operação Unitária e em um Processo Unitário, os princípios da Conservação de Massa e de Energia devem ser obedecidos.



Na forma diferencial temos:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \left( \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} \right)$$

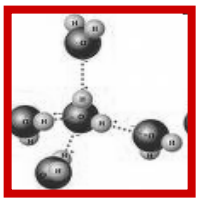


# Tratamentos Térmicos

- Em uma Operação Unitária e em um Processo Unitário, os princípios da Conservação de Massa e de Energia devem ser obedecidos.

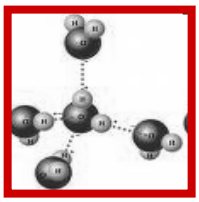


$$\Delta U = Q - W$$

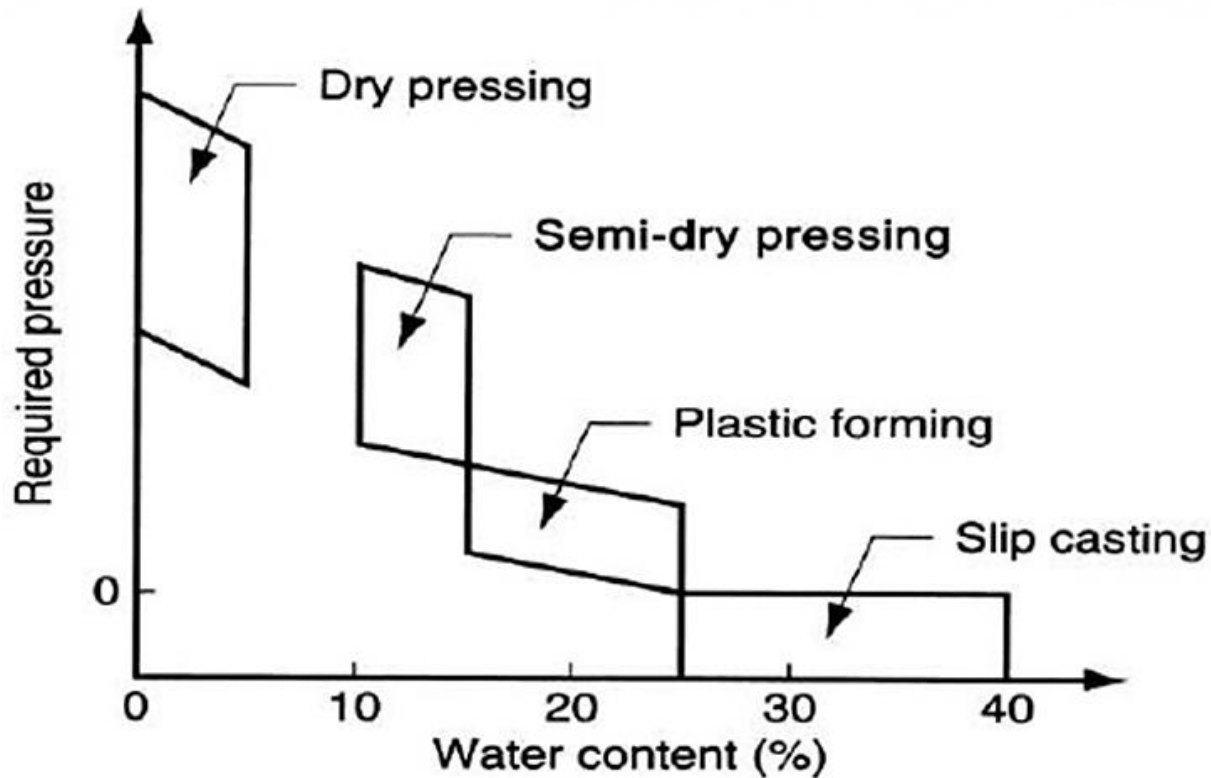


# Secagem

- **Secagem** é a remoção do líquido de um material poroso através do seu transporte e evaporação em um gás não saturado.
- A evaporação de líquidos **de processamento representa um consumo relativamente intensivo de energia e a eficiência de secagem é sempre uma consideração importante.**

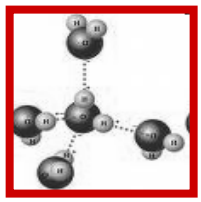


# Secagem



Diferentes rotas de processamento de materiais cerâmicos mostrando a relação: pressão aplicada x conteúdo de água

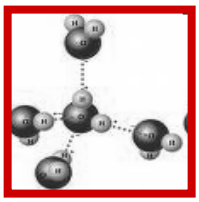




# Mecanismos de Secagem

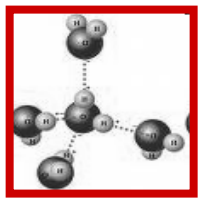
- **Transferência de calor**
  - **A transferência de calor no corpo cerâmico durante a secagem pode ocorrer por diferentes mecanismos.**



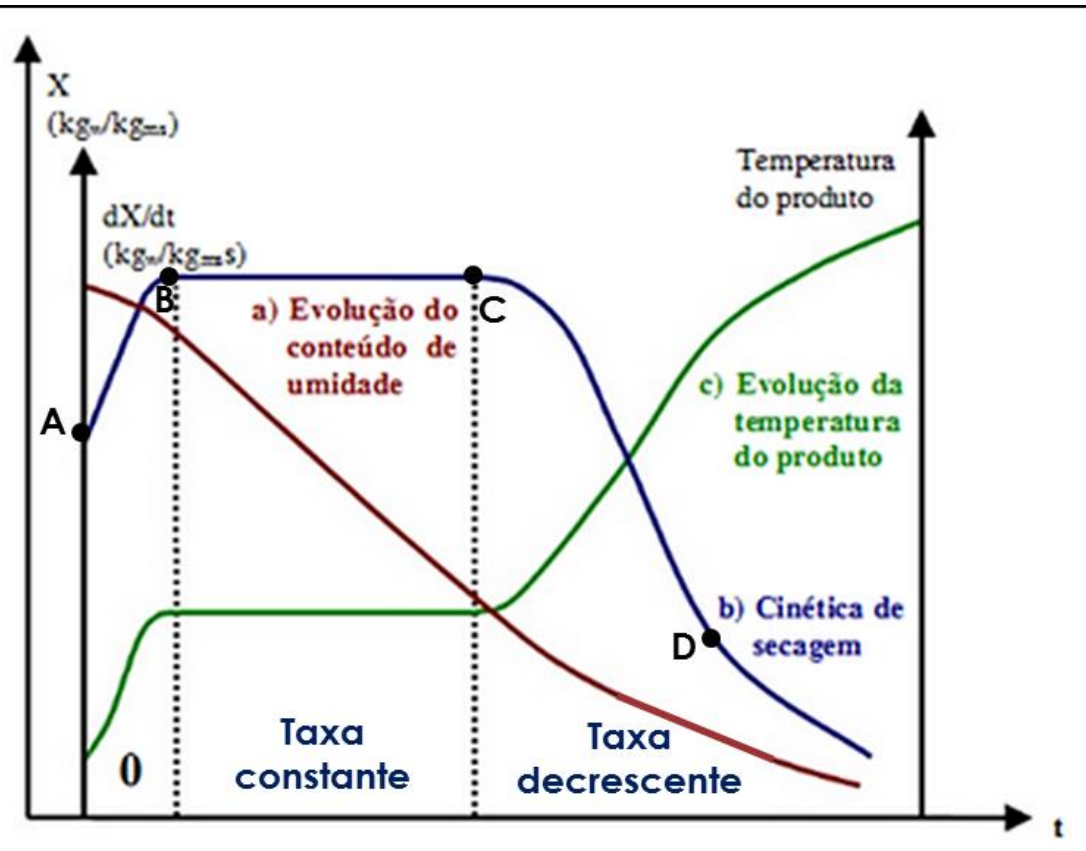


# Mecanismos de Secagem

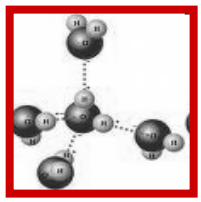
- **Transferência de massa**
  - A transferência de massa para a corrente gasosa depende da natureza física do sólido (poroso, denso), das propriedades físicas do líquido e da temperatura aplicada.
  - Em geral, os mecanismos são difusão, capilaridade, pressão osmótica, pressão de vapor.



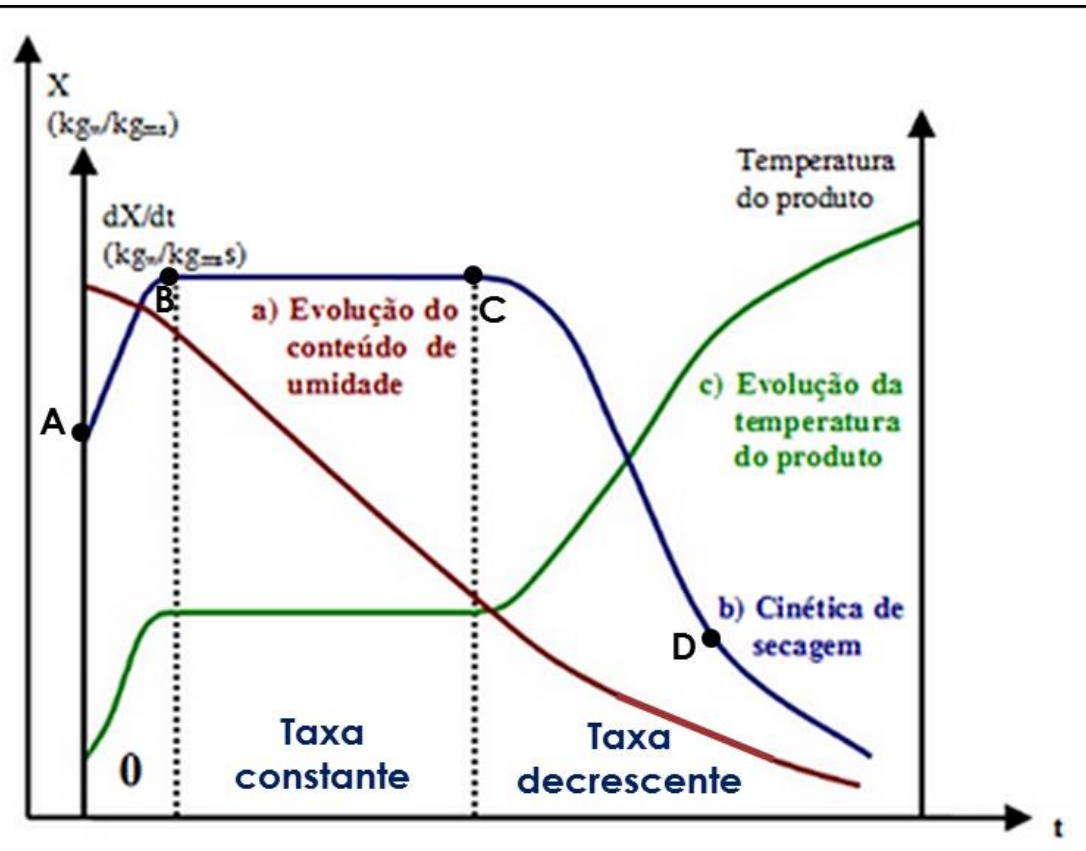
# Períodos de Secagem



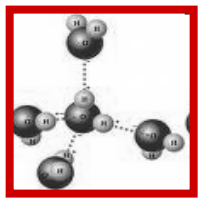
A curva (a) representa a diminuição do teor de água do produto durante a secagem (conteúdo de umidade do produto em relação à evolução do tempo de secagem  $t$ ).



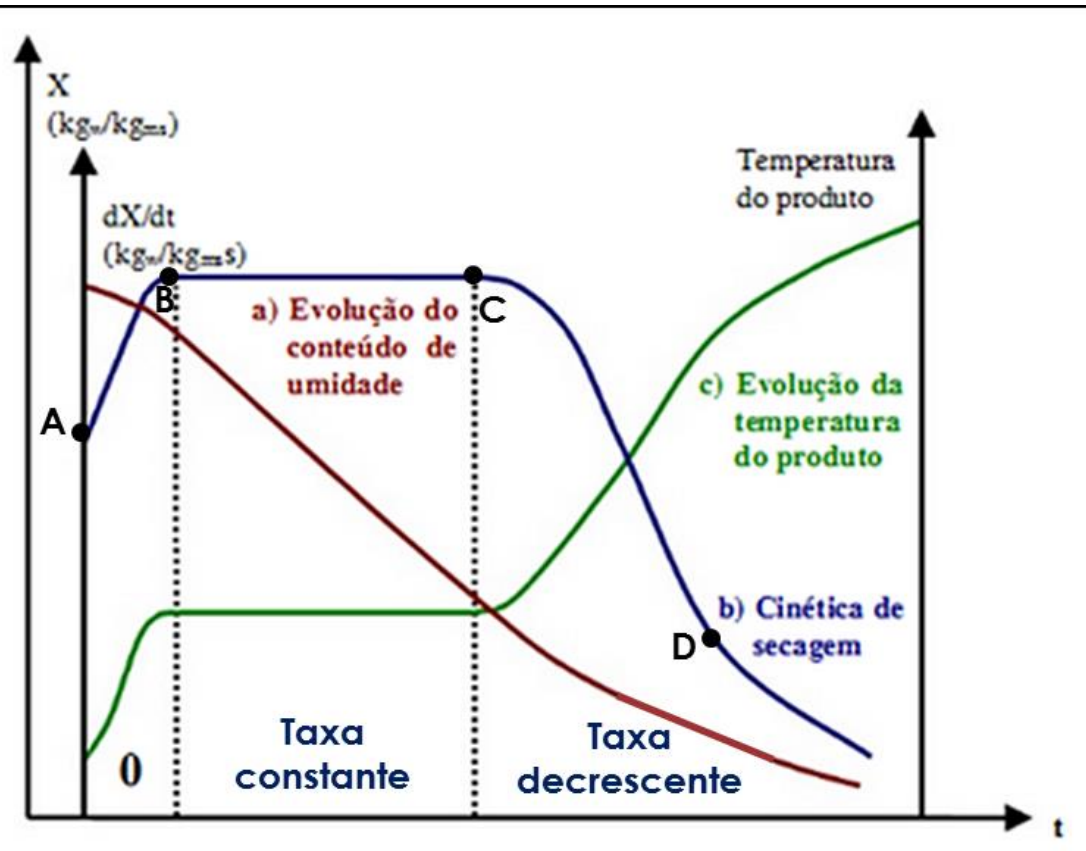
# Períodos de Secagem



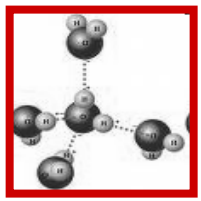
A curva (b) representa a velocidade de secagem do produto (variação do conteúdo de umidade do produto por tempo,  $dX/dt$  em relação à evolução do tempo t).



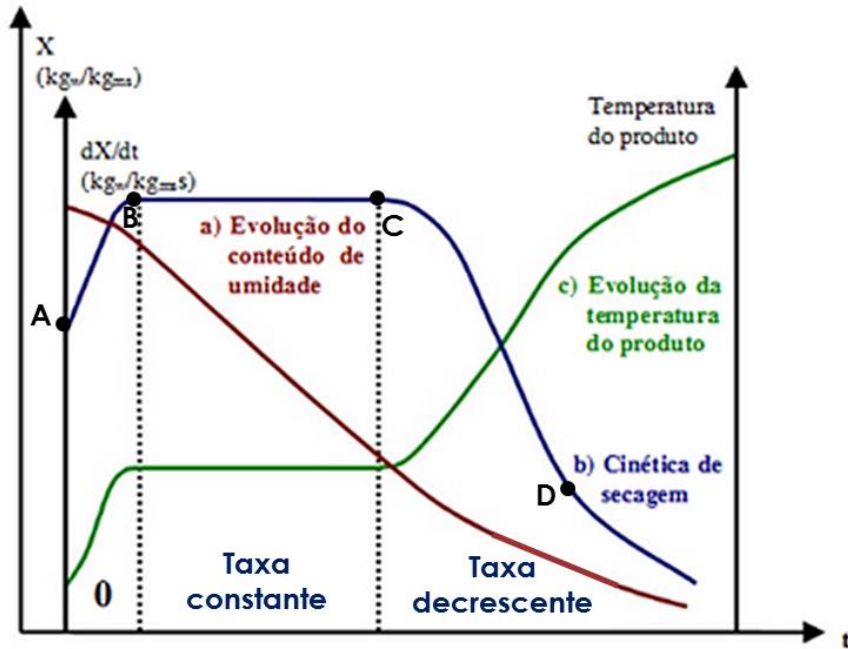
# Períodos de Secagem



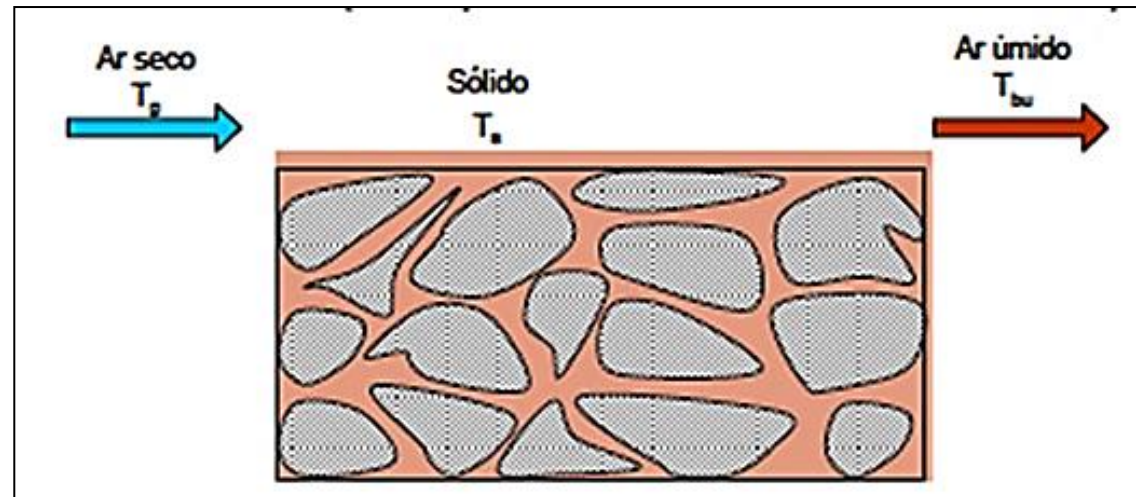
A curva (c) representa a variação da temperatura do produto durante a secagem: variação da temperatura (T) do produto em relação à evolução do tempo (t).

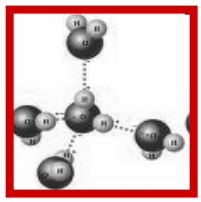


# Períodos de Secagem

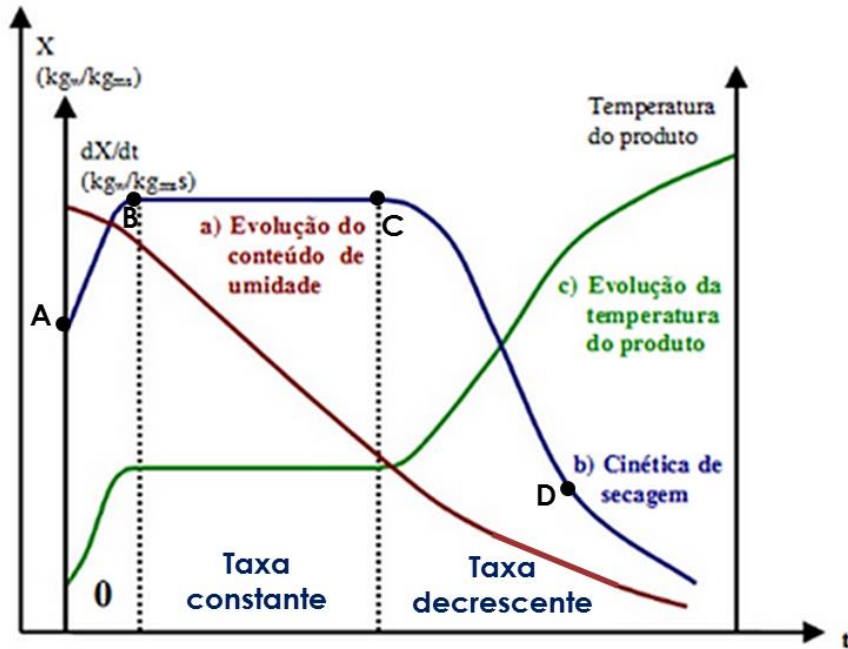


Trecho A  $\rightarrow$  B: período inicial de secagem, durante o qual a temperatura no sólido atinge seu valor de regime permanente.



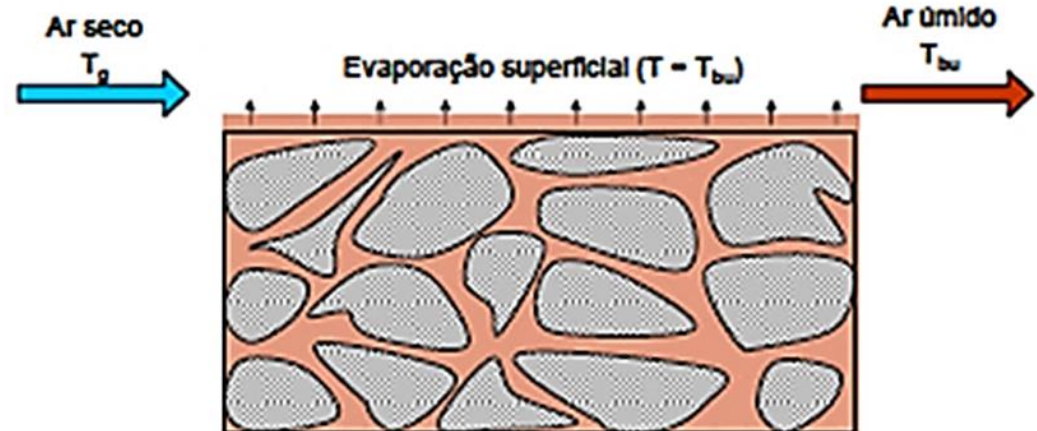


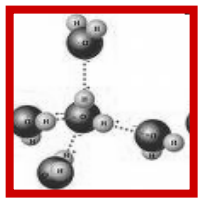
# Períodos de Secagem



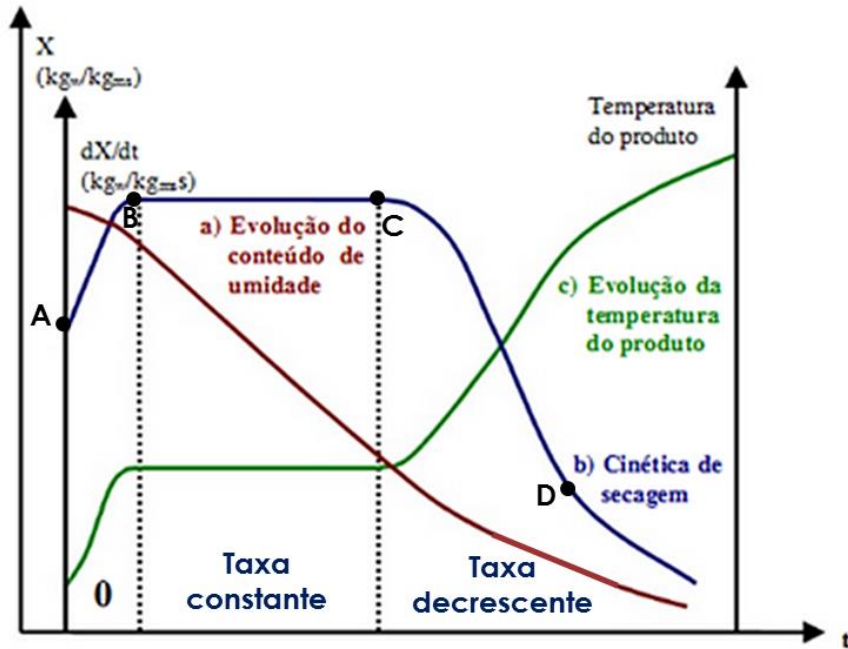
Trecho B  $\rightarrow$  C: Período de Taxa Constante de secagem (PTC), durante o qual a umidade é removida somente na superfície externa do corpo.

Nessas condições, a evaporação é controlada apenas pelas condições externas, e independe das características do sólido.



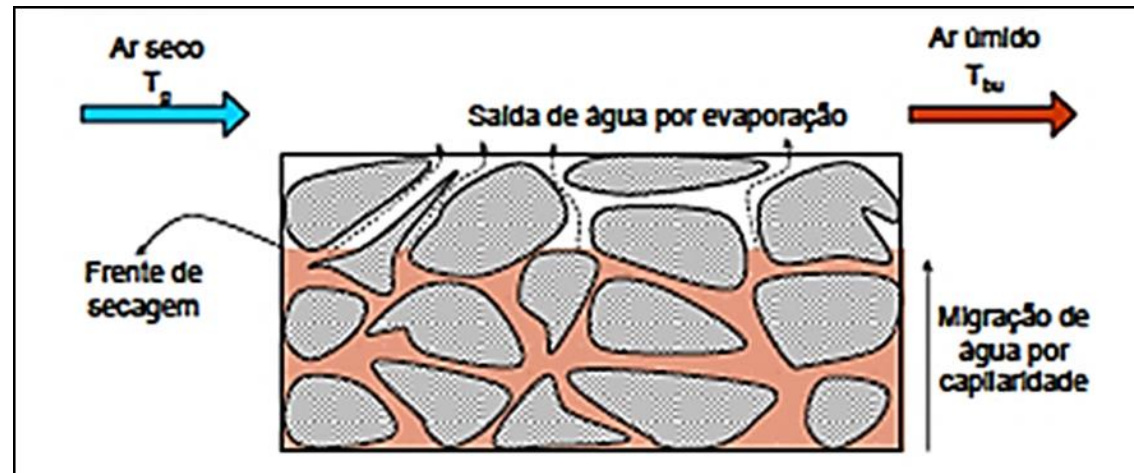


# Períodos de Secagem

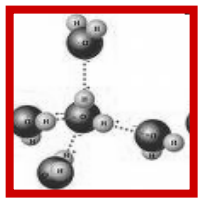


Trecho C  $\rightarrow$  D: Com a diminuição da umidade do sólido, eventualmente a água superficial é totalmente eliminada e a frente de secagem desloca-se para o interior do sólido.

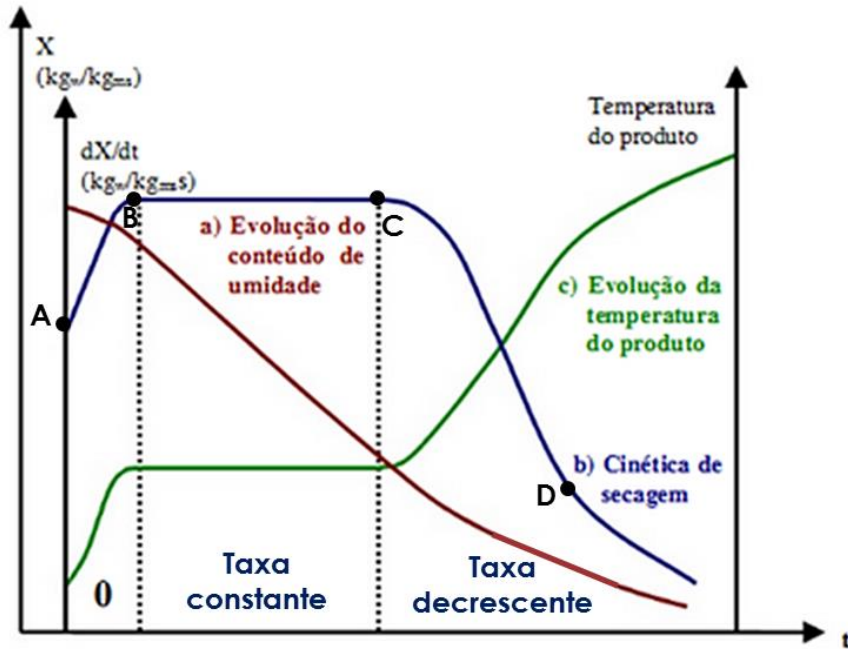
O ponto C é chamado Ponto Crítico, no qual é atingida a umidade crítica e cessa a retração de secagem.





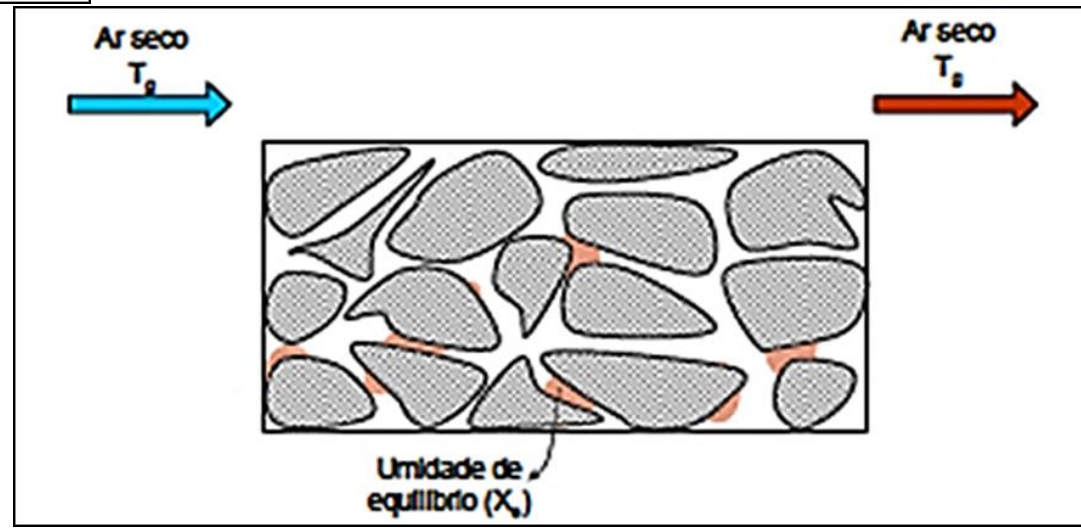


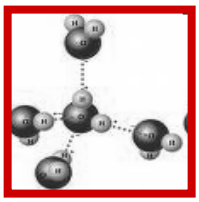
# Períodos de Secagem



Trecho D  $\rightarrow$  fim: No ponto D não há na superfície qualquer área significativamente saturada de líquido.

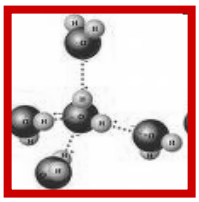
O vapor, nos níveis mais internos do corpo sólido, difunde-se para a parte não saturada e vagarosamente é eliminado.





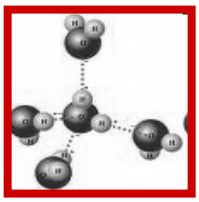
# Retração e Defeitos de Secagem

- Retração ocorre durante a secagem quando o líquido entre as partículas é removido e a separação interpartículas diminui (antes do Ponto Crítico).
- Basicamente, os defeitos de secagem são causados por gradientes de retração, que podem ser causados por empacotamento não-homogêneo durante a conformação, ou falta de controle do processo de secagem.

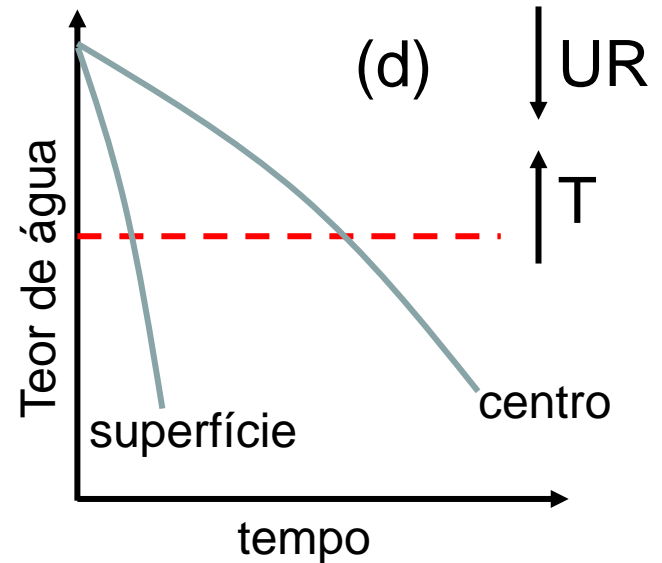
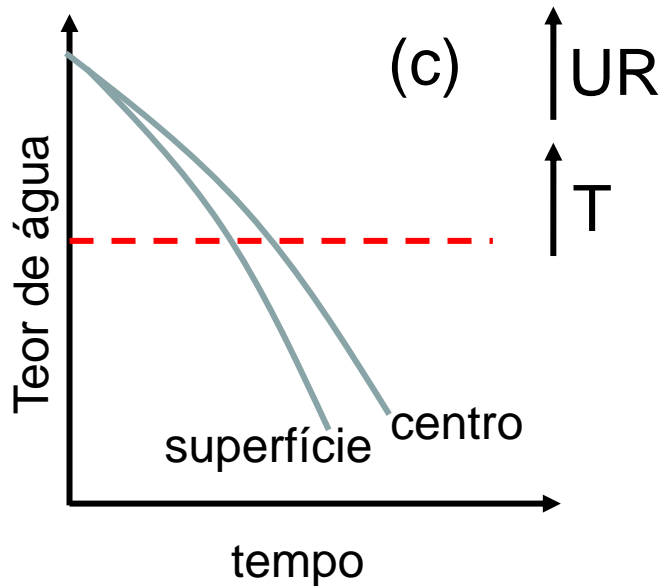
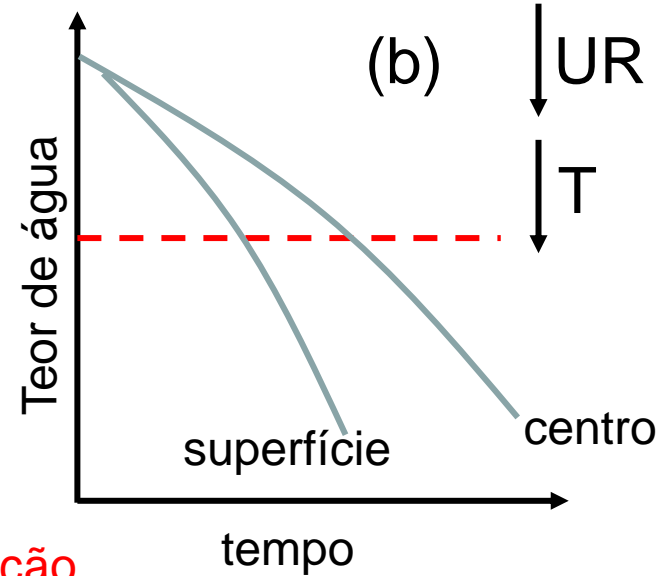
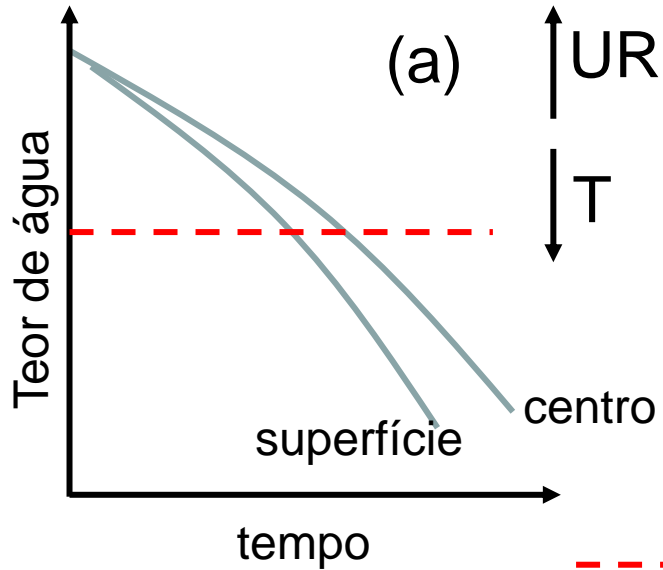


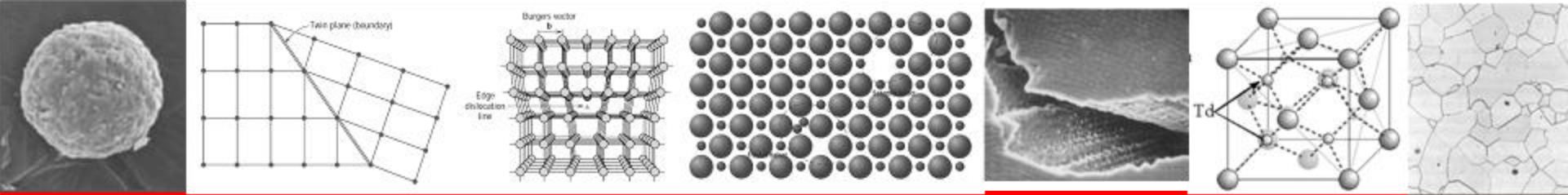
# Retração e Defeitos de Secagem

- Defeitos também podem ocorrer quando ar fica retido no corpo cerâmico e expande durante a secagem, levando à laminação ou ruptura da peça.

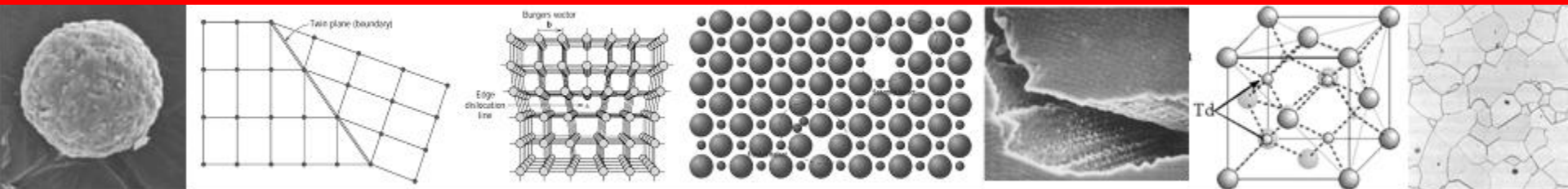


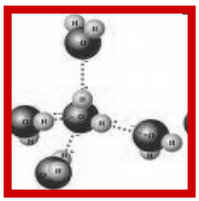
# Comportamento da Secagem





# Queima - Sinterização





# Queima

- Nesse estágio de processamento, o corpo a verde é termicamente tratado em fornos para desenvolver a microestrutura desejada e propriedades finais.

Reações antes da sinterização

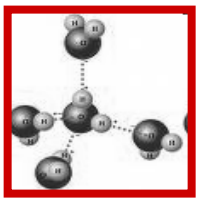
- Eliminação da água remanescente, queima de ligantes, eliminação de produtos voláteis de decomposição e oxidação

Sinterização

- **Consolidação e/ou densificação do material**

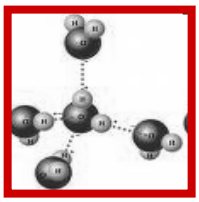
Resfriamento

- Pode incluir estágios de recozimento para alívio de tensões ou propiciar estabilização de fases e cristalização



# Sinterização

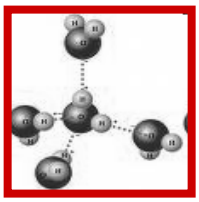
- As operações de sinterização trazem alterações bastante significativas ao produto cerâmico:
  - 1) Redução na área superficial total;
  - 2) Redução no volume aparente (redução da porosidade);
  - 3) Aumento a resistência mecânica formando um corpo coeso.



# Sinterização

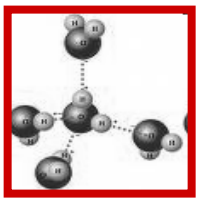
- Os fatores que mais influem na queima, e consequentemente afetam a sinterização, são:
  - 1) Fatores da composição da massa: composição químico-mineralógica e aditivos não voláteis;
  - 2) Fatores da preparação da massa: granulometria e área superficial das partículas, empacotamento e forma das partículas;
  - 3) Fatores da queima da massa: atmosfera, temperatura e tempo (patamar de queima).





# Sinterização

- A densificação ocorre através da remoção de poros entre as partículas, e consequente retração, combinada ao crescimento dos grãos e uma ligação forte entre as partículas.
- Os seguintes componentes precisam estar presentes para que ocorra a sinterização:
  - I. Um mecanismo para transporte de material;
  - II. Uma fonte de energia para ativar e sustentar esse transporte;



# Sinterização

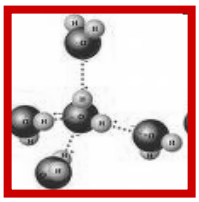
- A densificação ocorre através da remoção de poros entre as partículas, e consequente retração, combinada ao crescimento dos grãos e uma ligação forte entre as partículas.
- Os seguintes componentes precisam estar presentes para que ocorra a sinterização:
  - I. Um mecanismo para transporte de material;

**Difusão: Sinterização do Estado Sólido**

**Fluxo Viscoso: Sinterização via Estado Líquido**

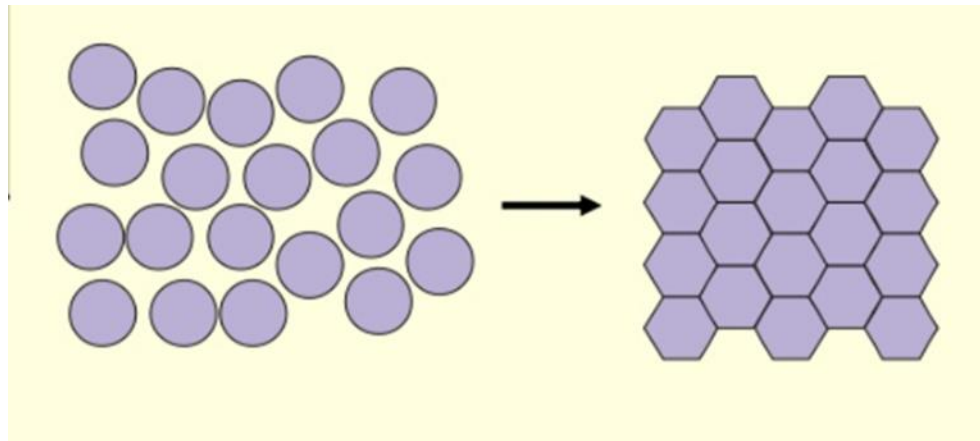
- II. Uma fonte de energia para ativar e sustentar esse transporte:

**Calor**

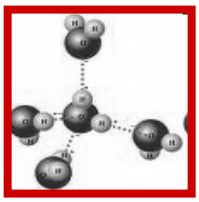


# Sinterização no Estado Sólido

- Na ausência de um líquido, dizemos que a sinterização ocorre no estado sólido, por diferentes mecanismos de transporte de material.



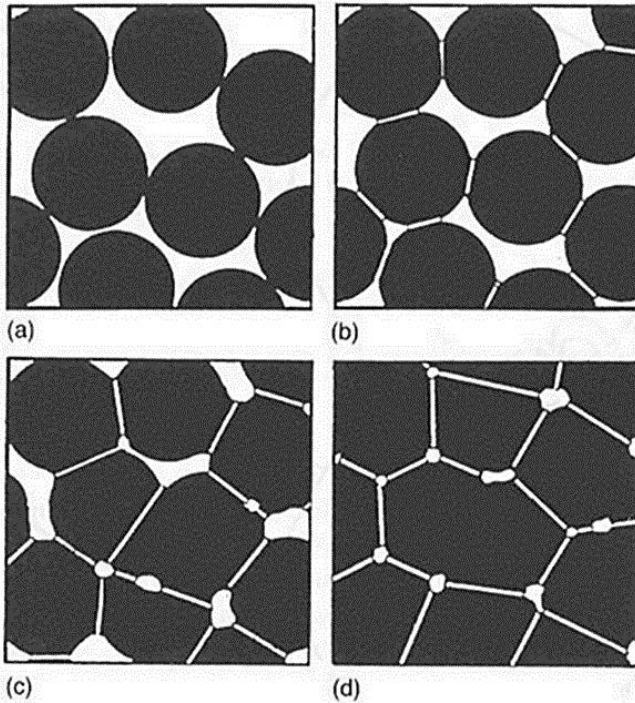
- No caso da sinterização no estado sólido, o **pó não funde**.
- Os processos de união das partículas e redução da porosidade são devido à difusão de átomos no estado sólido.



# Sinterização no Estado Sólido

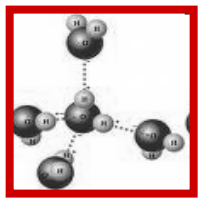
- A força motriz para a sinterização é a redução da energia livre total do sistema.

$$\Delta G_T = \Delta G_V + \Delta G_{CG} + \Delta G_S$$



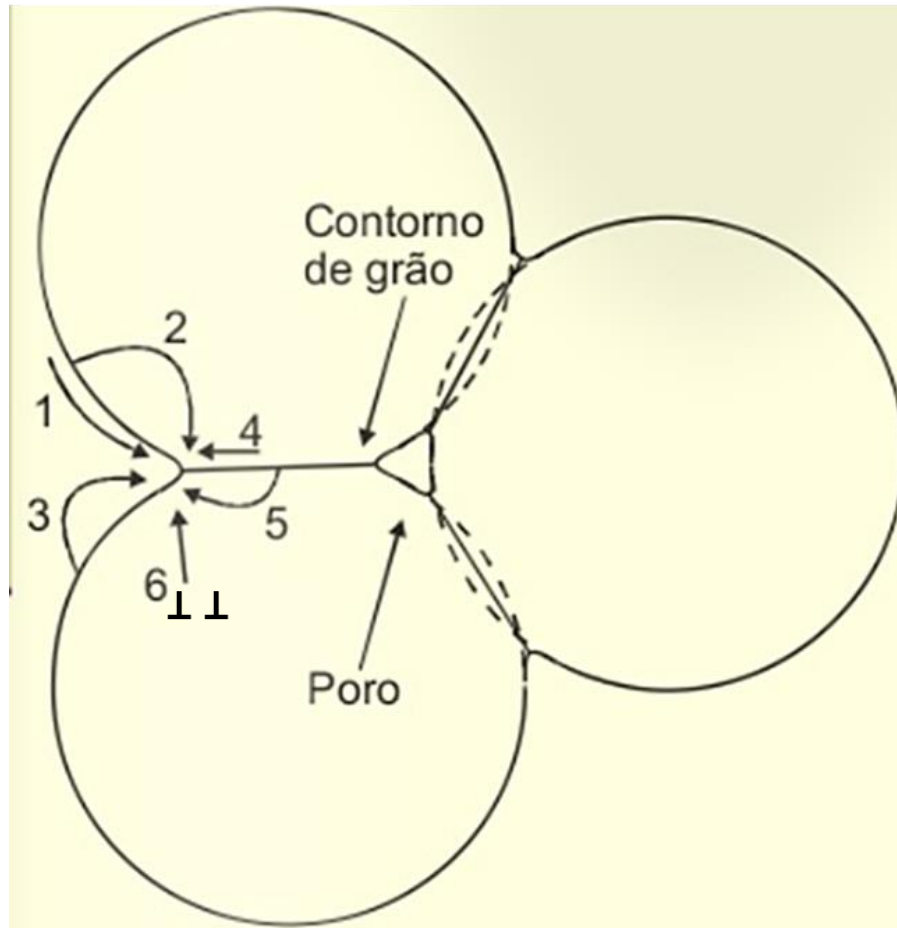
**Estágio e microestrutura:**

- (a) Partículas soltas de pó
- (b) Estágio inicial
- (c) Estágio Intermediário
- (d) Estágio final



# Sinterização no Estado Sólido

Mecanismos que causam densificação vs. Mecanismos sem densificação.



1- Difusão pela superfície;

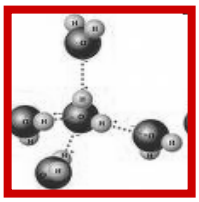
2- Difusão pela rede (a partir da superfície);

3- Transporte por vapor (evaporação e condensação);

4- Difusão pelos contornos de grão;

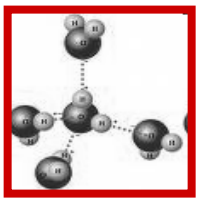
5- Difusão pela rede (a partir dos contornos);

6- Fluxo por deformação plástica (linhas de discordância – em metais).



# Sinterização no Estado Sólido

- **Evolução do crescimento dos grãos durante a sinterização**
- Para uma **estrutura de grãos estar em equilíbrio metaestável**, as **tensões superficiais devem estar balanceadas** em todas as junções dos contornos.
- Assumindo um **equilíbrio dos contornos em duas dimensões**, teremos **3 diferentes curvaturas dos CG (côncavas e convexas)** dos contornos e uma situação **metaestável (planar)**.

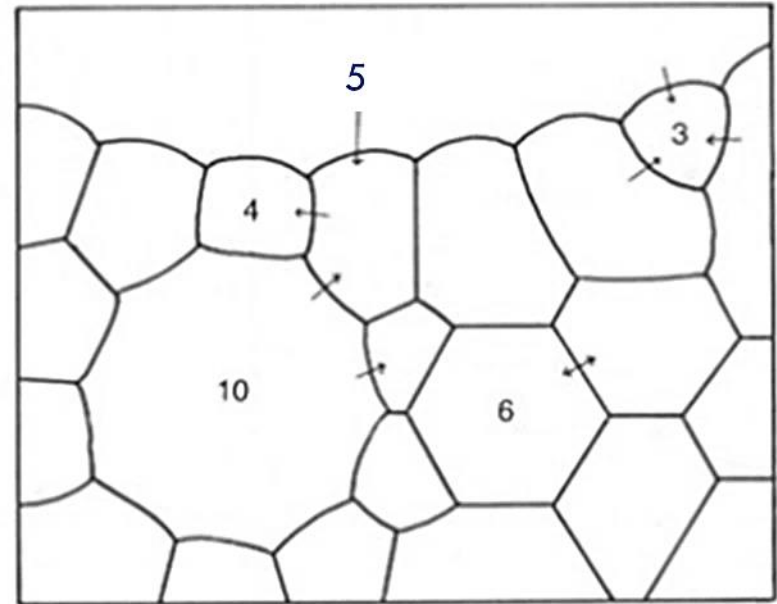


# Sinterização no Estado Sólido

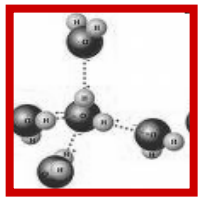
- Evolução do crescimento dos grãos durante a sinterização

Considerando  $n$  como o número de lados para cada grão, temos:

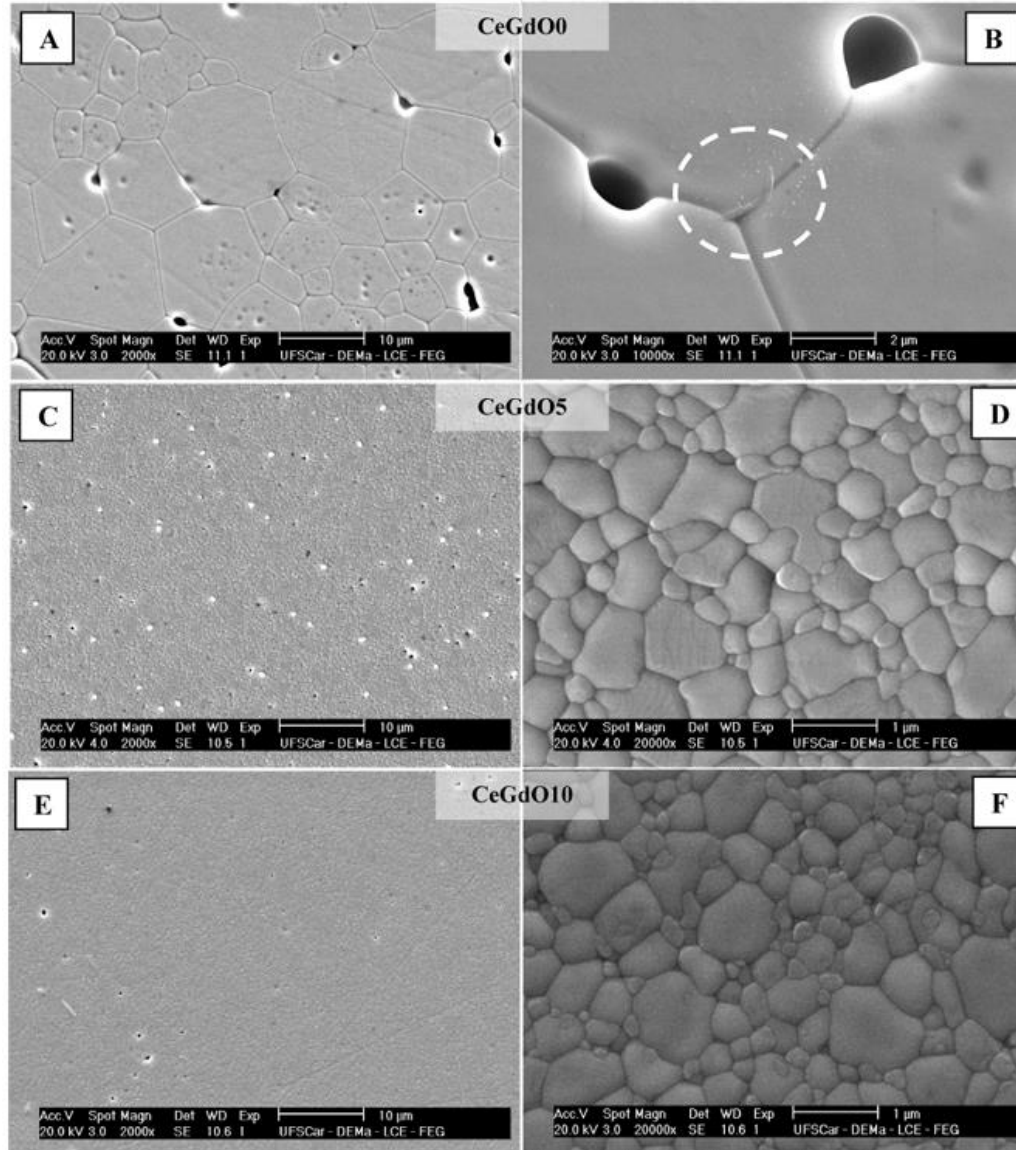
- $n > 6$ : curvatura convexa leva ao crescimento do grão;
- $n < 6$ : curvatura côncava leva à diminuição do tamanho do grão;
- $n = 6$ : situação metaestável.



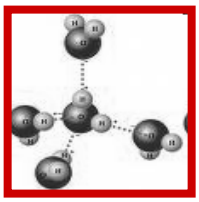
Setas indicam direção de deslocamento de contornos



# Sinterização no Estado Sólido

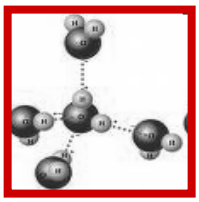






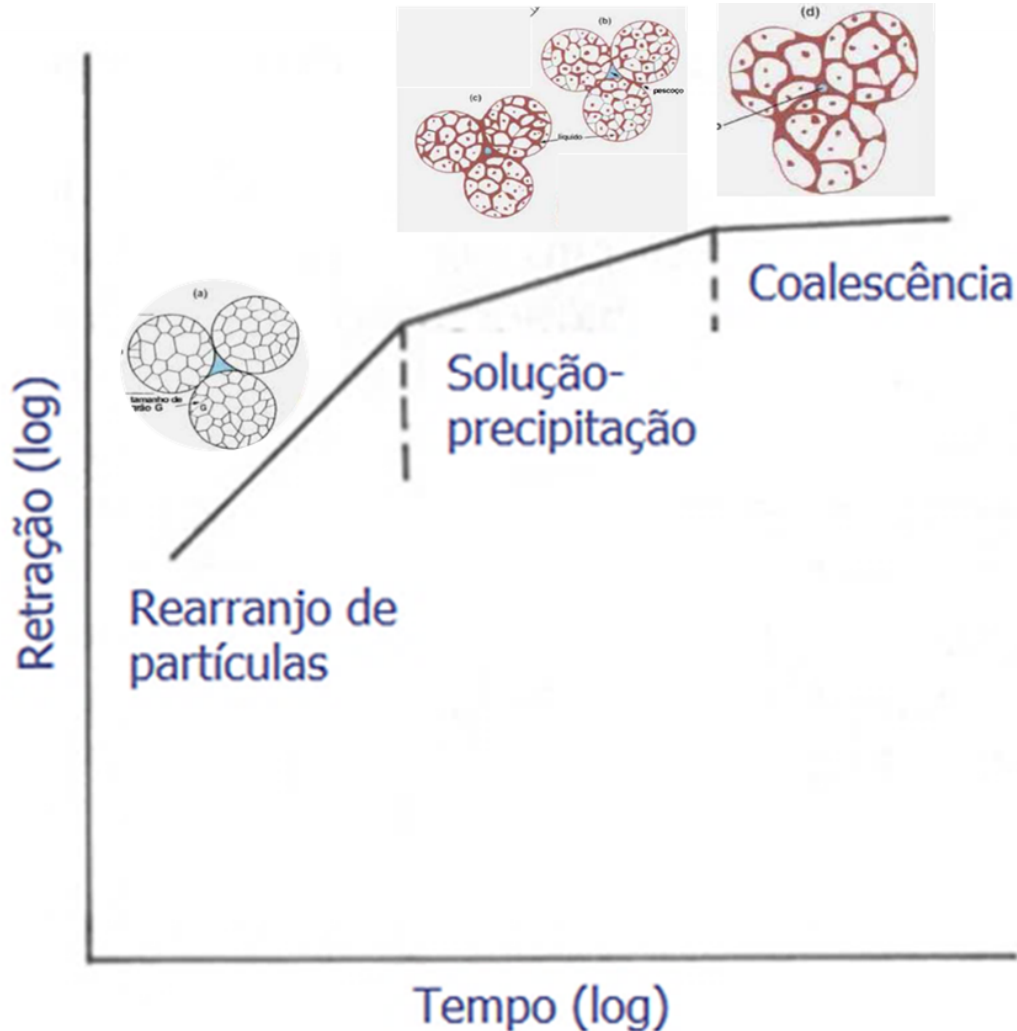
# Sinterização via Fase Líquida

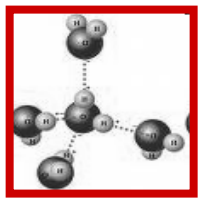
- A sinterização via fase líquida ocorre quando um líquido está presente.
- Para isso, alguns requisitos devem ser satisfeitos:
  - 1) Líquido suficiente deve estar presente na temperatura de sinterização;
  - 2) O líquido deve molhar o sólido;
  - 3) O sólido deve ser parcialmente solúvel no líquido.



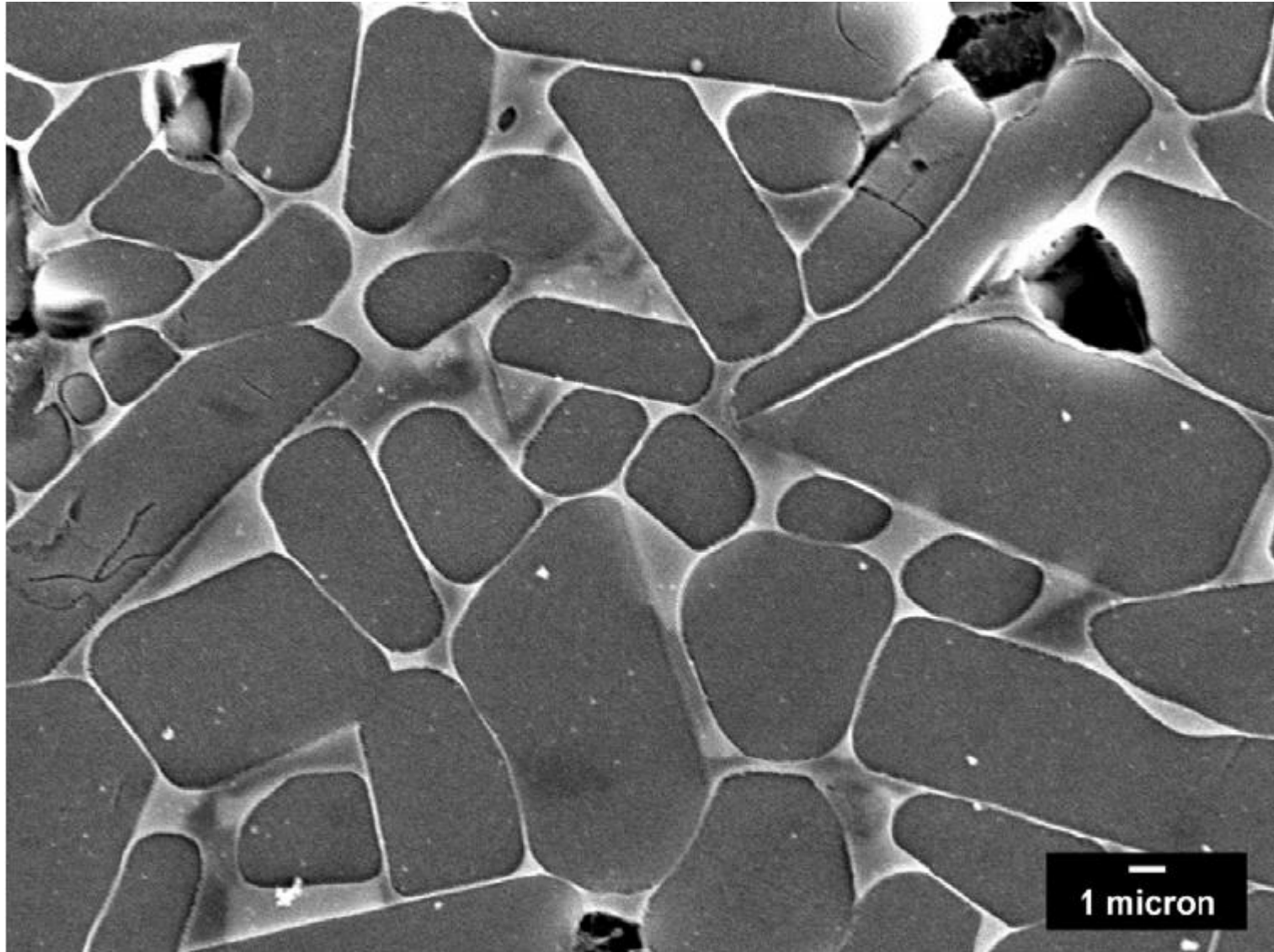
# Sinterização via Fase Líquida

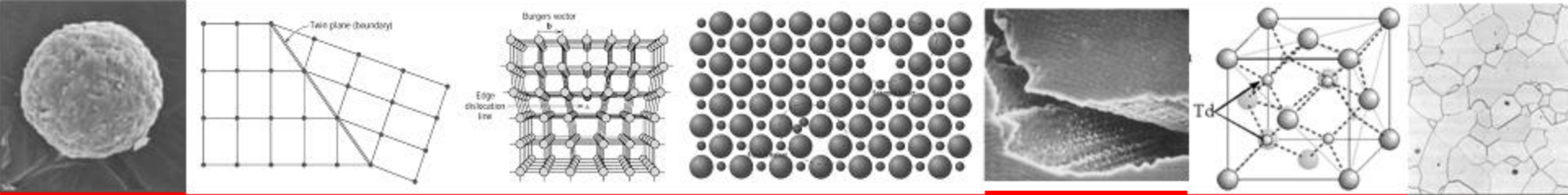
- Estágios e características:



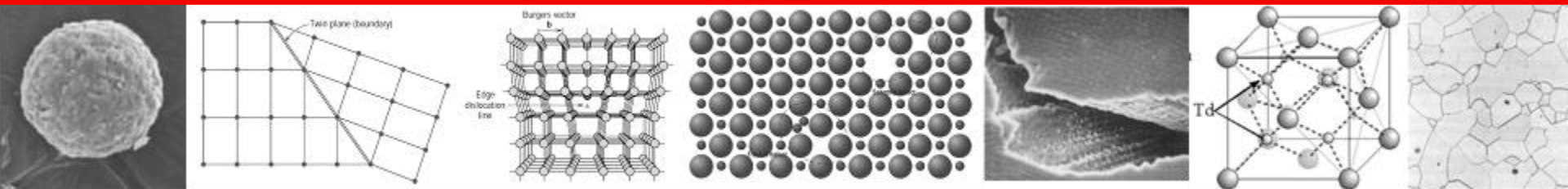


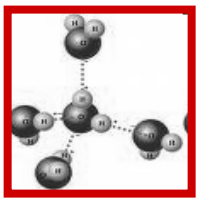
# Sinterização via Fase Líquida





# Vidros e vitrocerâmicos



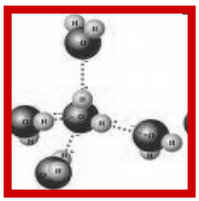


# Vidros

## Definição:

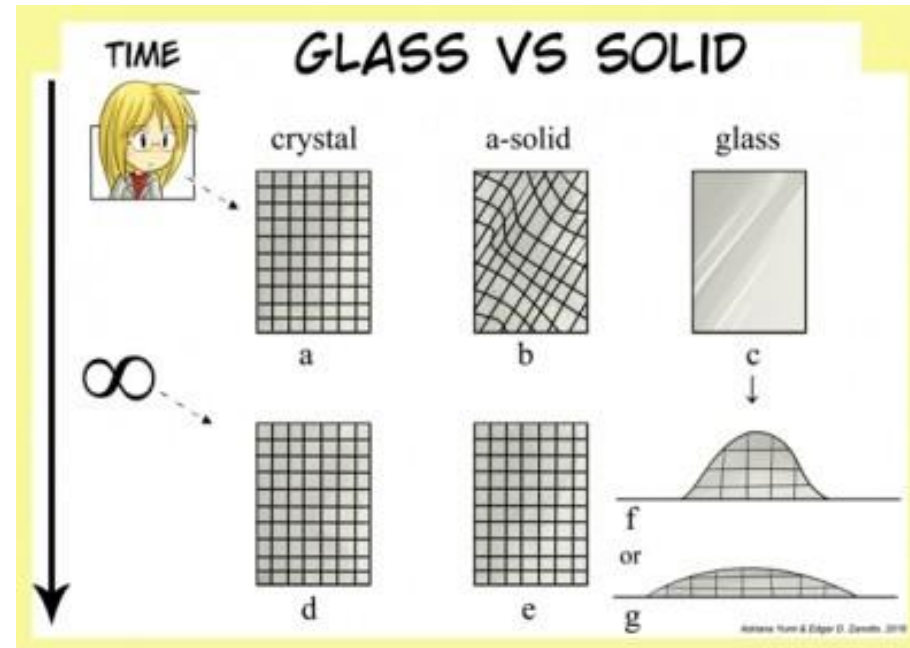
- “O vidro é um estado fora do equilíbrio termodinâmico (estado em que os equilíbrios térmico, químico e mecânico ocorrem simultaneamente) e não cristalino da matéria, que parece sólido em uma curta escala de tempo, mas que relaxa continuamente em direção ao estado líquido”.

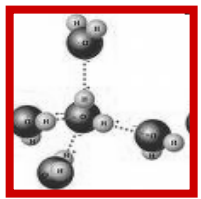
Edgar Dutra Zanotto (DEMa/UFSCar)  
e John Mauro (Penn State University/EUA)



# 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:

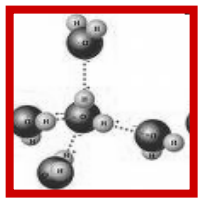
### **CINÉTICA x TERMODINÂMICA**

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

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

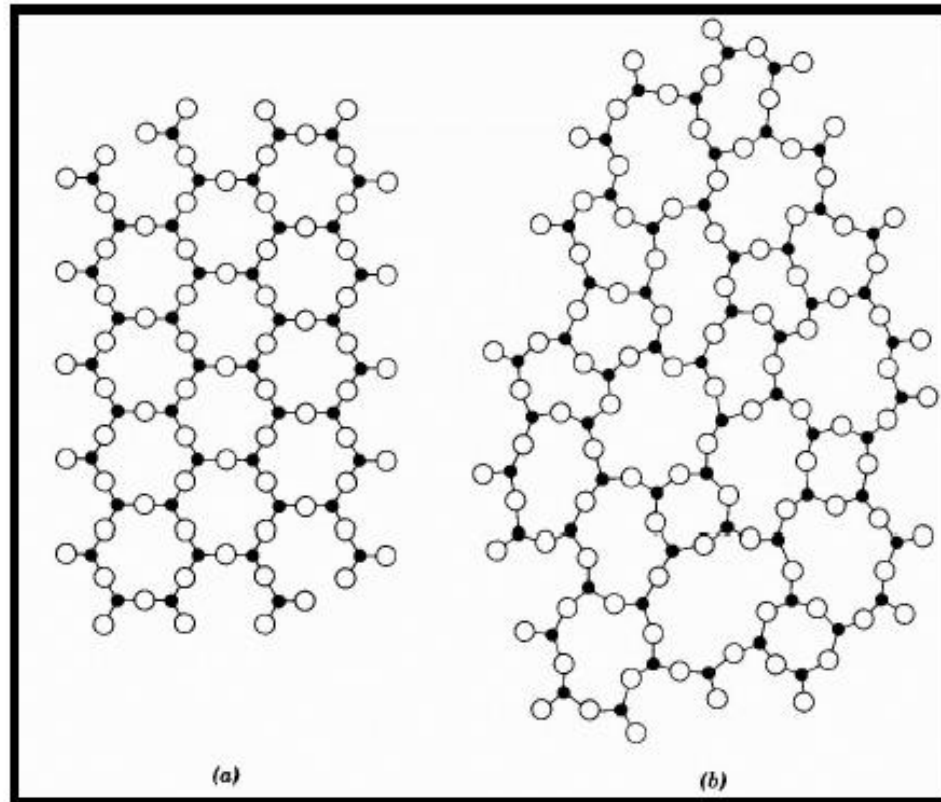
Porém, vidros também podem ser obtidos por:

- CVD
- PVD
- Sol-gel
- Irradiação e bombardeamento com íons = amorfização
- Oxidação do Si (geralmente resulta em  $\text{SiO}_2$  amorfo)



# Vidros

## Continuous Random Network



$\text{SiO}_2$

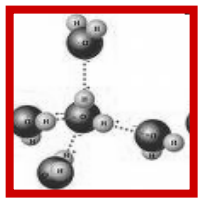


**Cristalina**

**Vítrea**

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





# Vidros

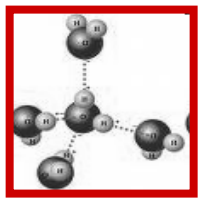
## Continuous Random Network

**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*

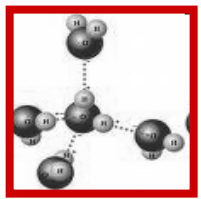
Prediz corretamente  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ , etc. → Formadores de Rede



# Vidros

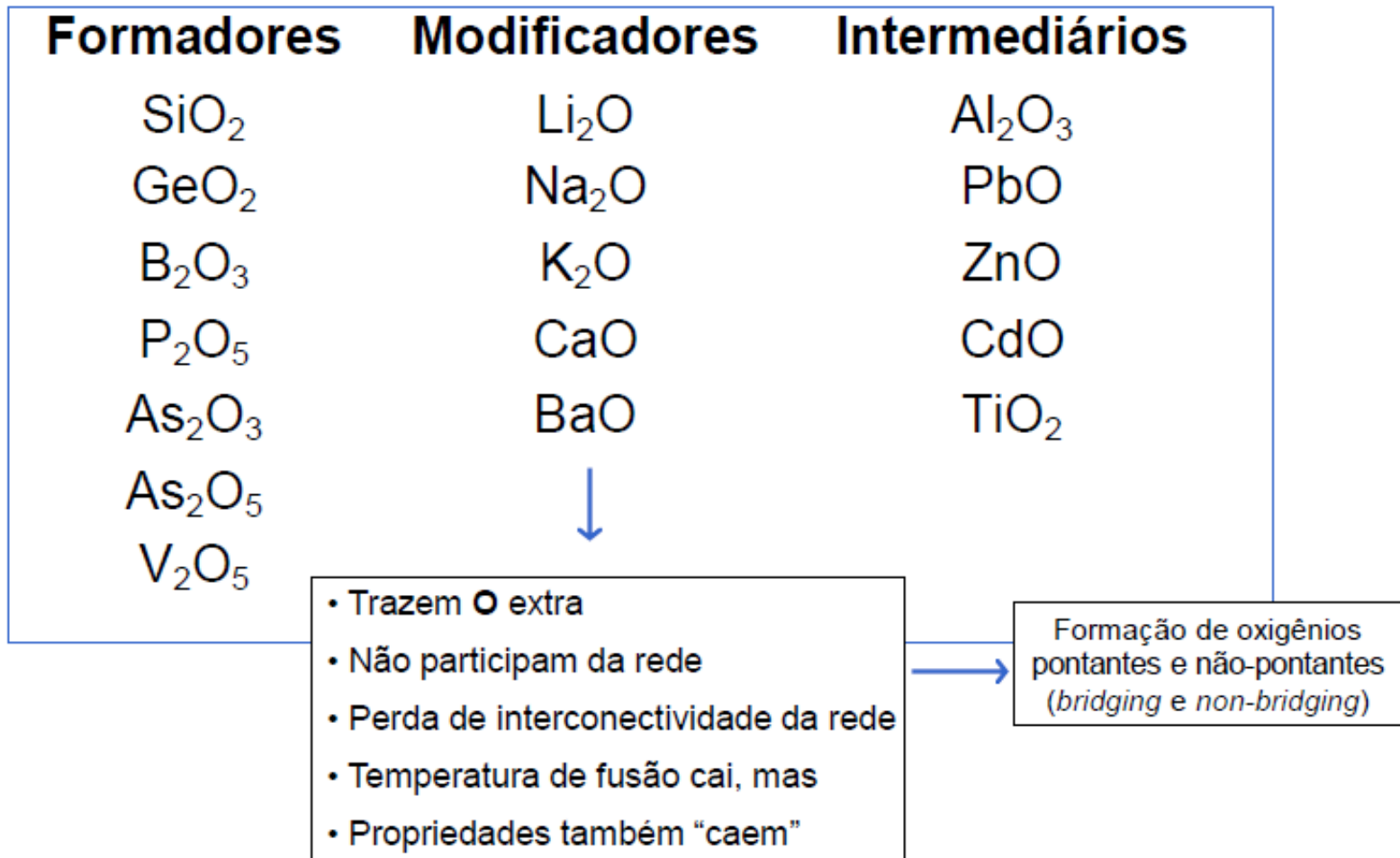
## Continuous Random Network

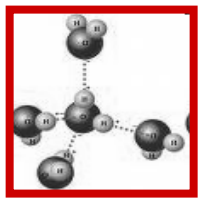
<b>Formadores</b>	<b>Modificadores</b>	<b>Intermediários</b>
$\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{GeO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{PbO}$
$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{ZnO}$
$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{CaO}$	$\text{CdO}$
$\text{As}_2\text{O}_3$	$\text{BaO}$	$\text{TiO}_2$
$\text{As}_2\text{O}_5$		
$\text{V}_2\text{O}_5$		



# Vidros

## Continuous Random Network





# Vidros

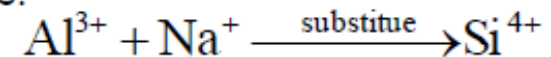
## Continuous Random Network

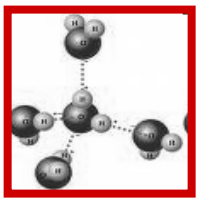
Formadores	Modificadores	Intermediários
SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
GeO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	PbO
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	ZnO
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	CdO
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	TiO <sub>2</sub>
As <sub>2</sub>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

- Podem contribuir com a formação do retículo (rede), em algumas situações

- Geralmente cations de valência maior (+ próximos do **Si**), mas não satisfazem Zach.

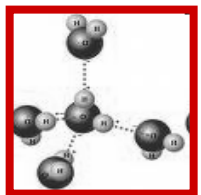
- Interessante:





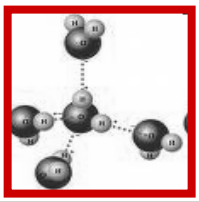
# Vidros

- 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).



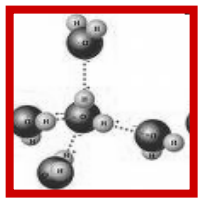
# Tipos de vidro

tipo de vidro	composição (% em massa)						características e aplicações
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O	facilmente fabricado, resistente ao choque térmico, artigos de cozinha
Vitro-cerâmica	43,5	14		30	5,5	6,5TiO <sub>2</sub> , 0,5As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	facilmente fabricado; resistente; resiste a choques térmicos - usados em vidrarias para fornos

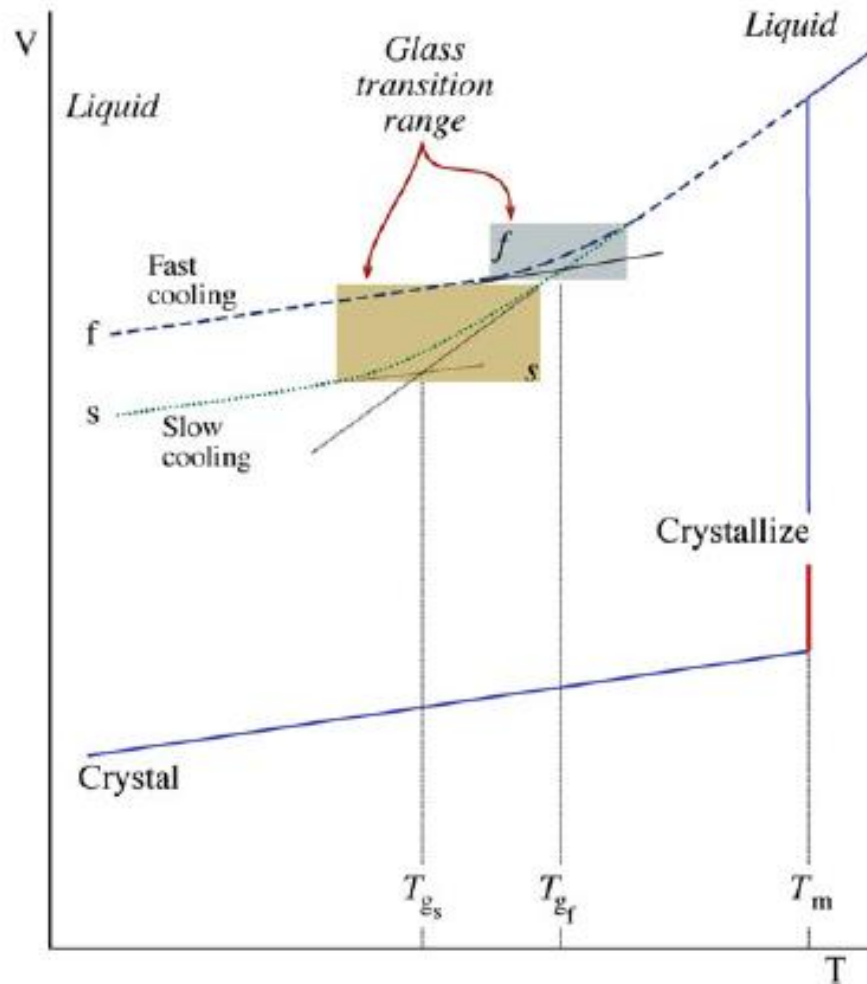


# Propriedades dos vidros

- 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 ( $T_g$ ).

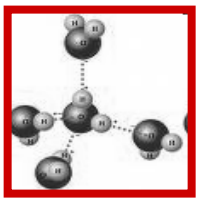


# Volume específico x T



**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  $T_m$ .

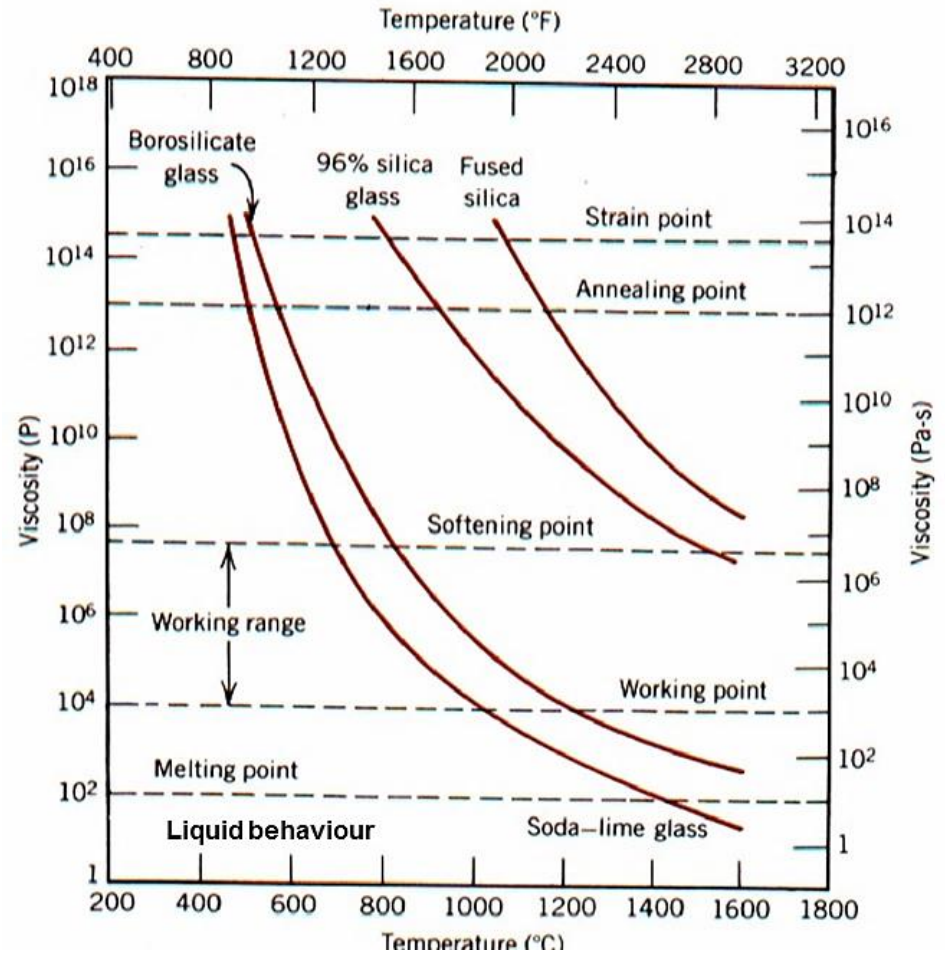


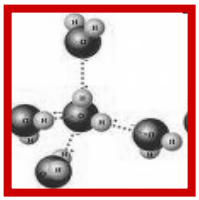


# Conformação do vidro

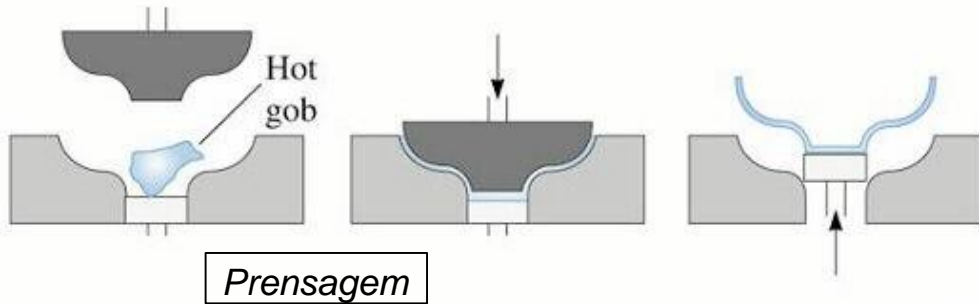
- Ponto de deformação (Strain Point)
  - abaixo desta temperatura o vidro fica frágil: viscosidade  $3 \times 10^{14}$  P.
- Ponto de recozimento (Annealing Point)
  - as tensões residuais podem ser eliminadas em até 15 min: viscosidade  $10^{13}$  P.
- Ponto de amolecimento (Softening Point)
  - Máxima temperatura para evitar alterações dimensionais significativas: viscosidade  $4 \times 10^7$  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.*

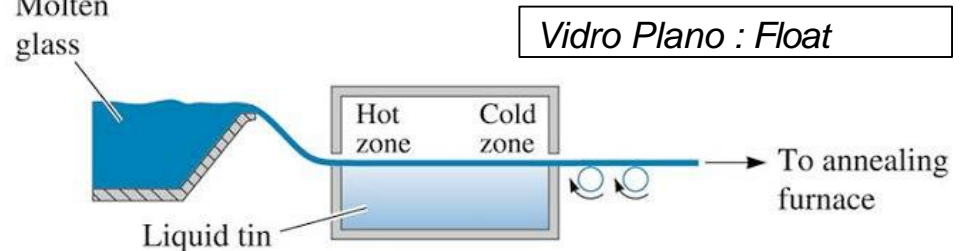
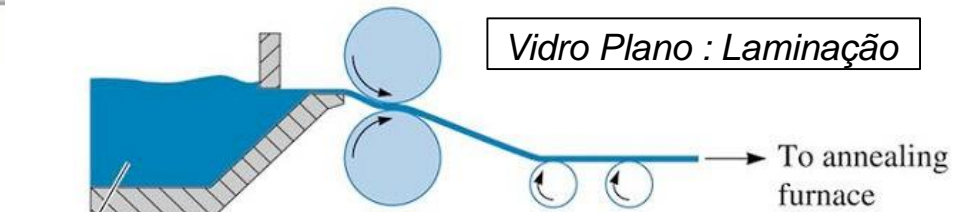
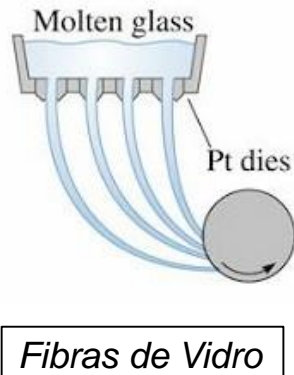
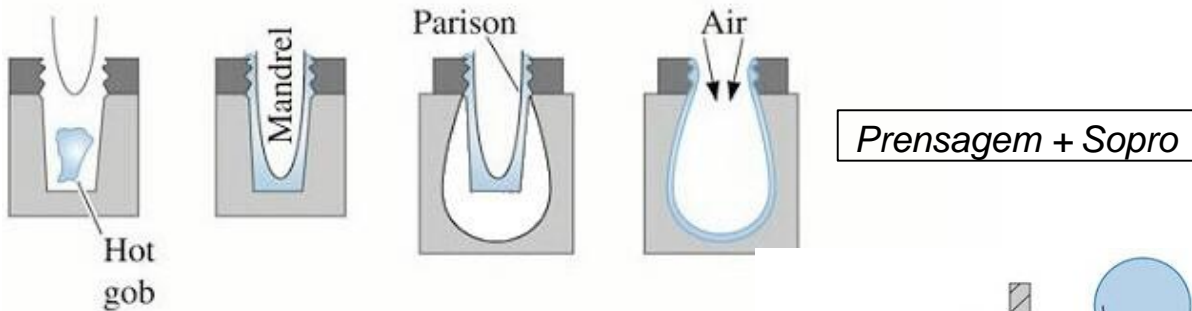


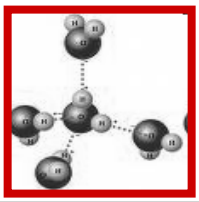


# Conformação do vidro



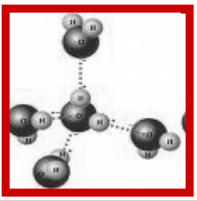
Conformação de produtos de vidro





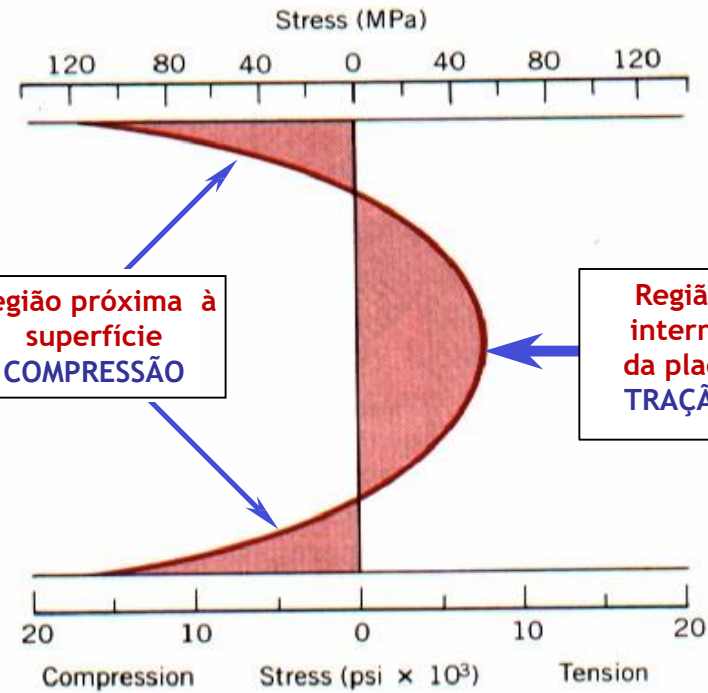
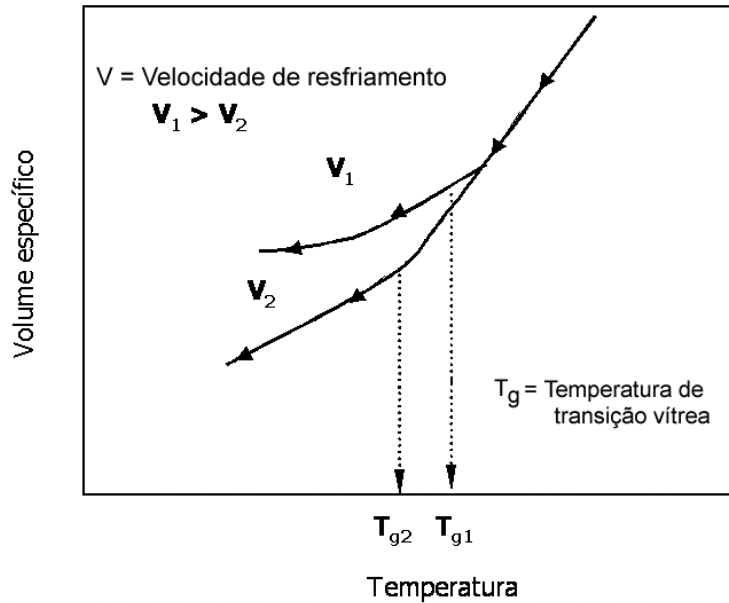
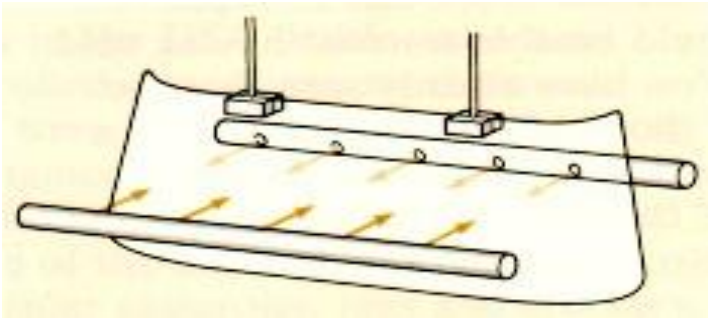
# Tratamento térmico

- 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.

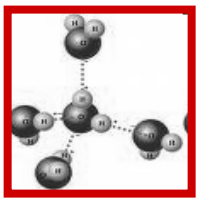


# Têmpera

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 ( $V_2$ )

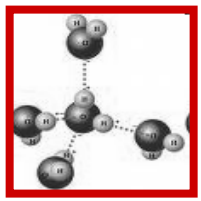


# Têmpera

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.

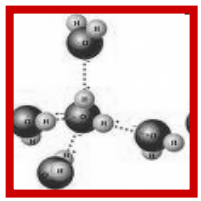


# Laminação

## ■ 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



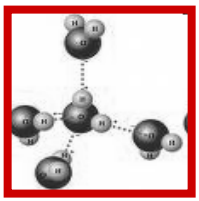
(b)

Laminado



(c)

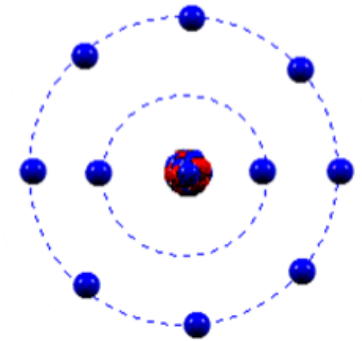
Temperado



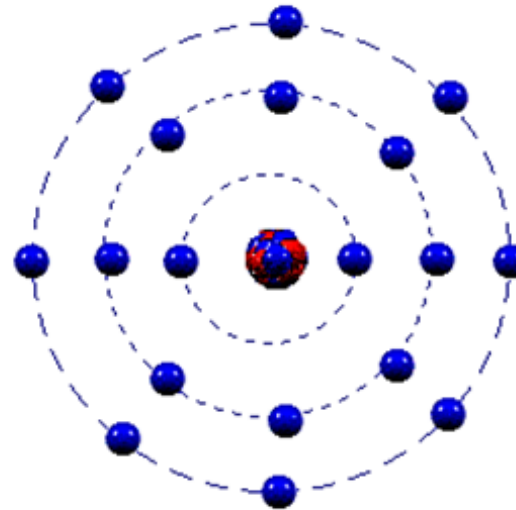
# Gorilla Glass®

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**

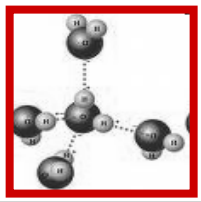


**Na<sup>+</sup> (10é)**

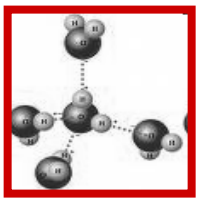


**K<sup>+</sup> (18é)**





# Gota de Rupert



# Vitrocerâmicos

- Tratamento térmico a alta temperatura;
- Devitrificação ou cristalização;
- Material policristalino com grãos finos;
- Adicionado agente de nucleação (frequentemente  $\text{TiO}_2$ ) para promover a cristalização.

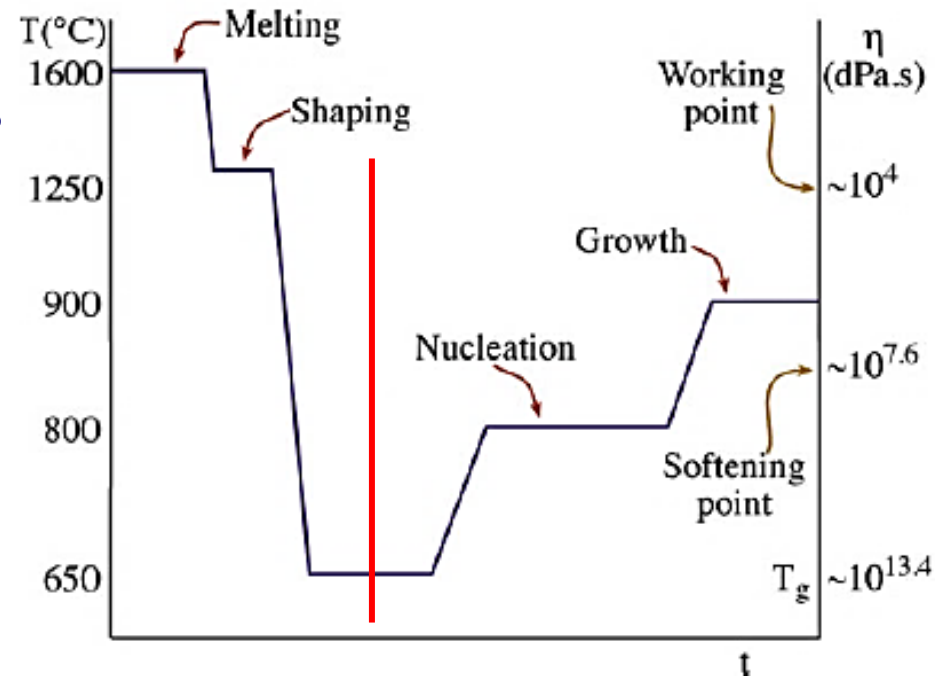
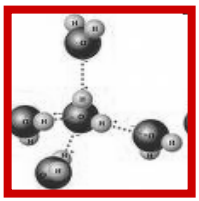


FIGURE 26.14. Processing cycle for a glass-ceramic.



# Vitrocerâmicos

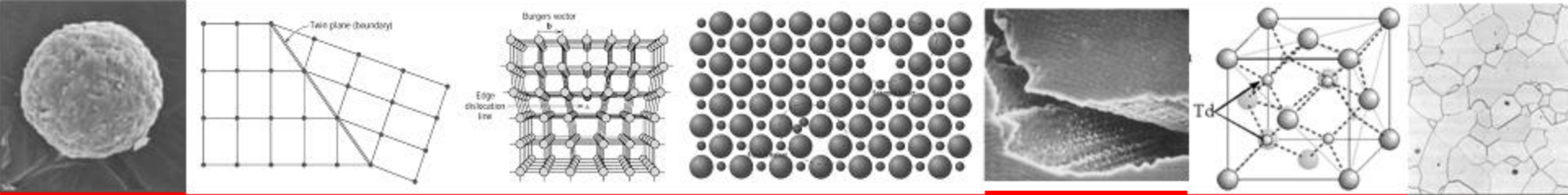
- **Propriedades:**

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

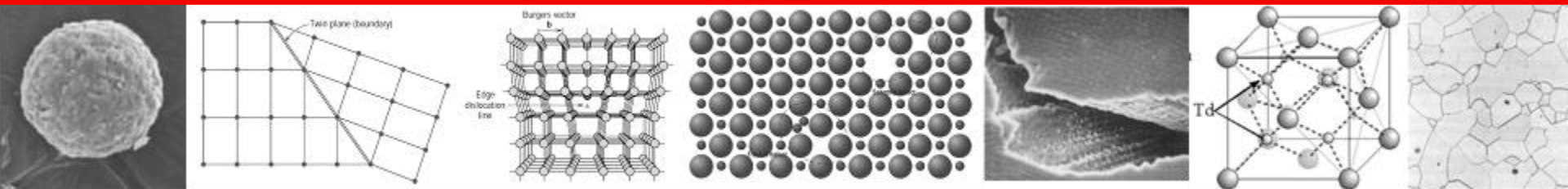
**TABLE 26.5 Base Compositions (wt%) and Applications of Transparent Glass-Ceramics Based on Quartz Solid Solutions**

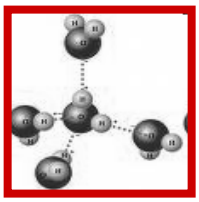
<i>Material</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>MgO</i>	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	<i>K<sub>2</sub>O</i>	<i>ZnO</i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Li<sub>2</sub>O</i>	<i>BaO</i>	<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	<i>F</i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>	<i>ZrO<sub>2</sub></i>	<i>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Commercial application</i>
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



# Microestrutura e Propriedades





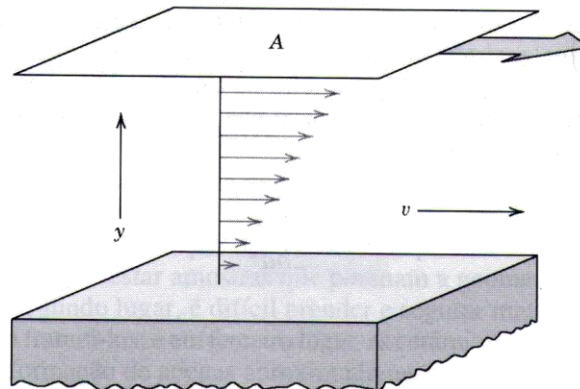
# Deformação Plástica

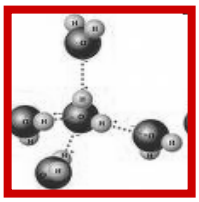
- **Cerâmicas Cristalinas**

- Assim como para os metais, ocorre devido ao movimento de discordâncias;
- Ligações fortes (iônicas e covalentes) dificultam este movimento → dureza e fragilidade

- **Cerâmicas não-cristalinas (ex. vidros)**

- Por não existir uma estrutura atômica regular, se deformam através de um escoamento viscoso, semelhante aos líquidos.





# Propriedades Mecânicas

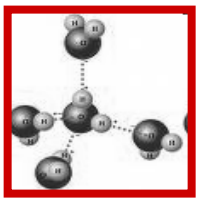
- **Materiais Duros e Frágeis**

- Ligações iônicas e covalentes;

- Planos de Deslizamento Independentes;

- Um material cerâmico não-dúctil é muito resistente à compressão porque ele não se rompe por deslizamento, e, portanto, o comportamento à compressão está diretamente relacionado às suas forças interatômicas;

- As ligações interatômicas fortes dos materiais cerâmicos garantem, simultaneamente, dureza e refratariedade.



# Propriedades Mecânicas

- **Disparidade entre resistências real e teórica**

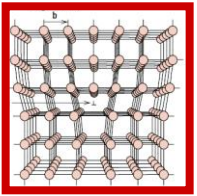
- **Defeitos cristalinos.**

**Discordâncias (monocristais x policristais).**

Os contornos de grão atuam como barreiras ao movimento dos defeitos, limitando a plasticidade e aumentando a tensão de escoamento.

- **Cerâmicas (fratura frágil)**

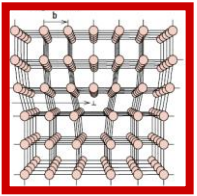
Vacâncias, contornos de grão, íons de carga diferentes em contato (áreas de repulsão local), poros, microtrincas (concentradores de tensão).



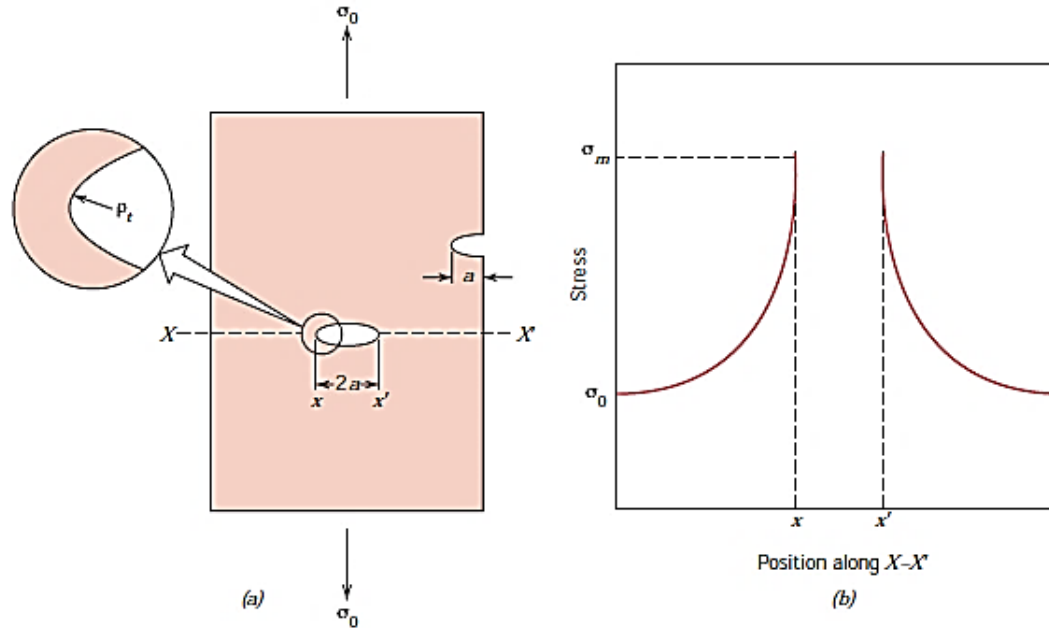
# Mecânica da Fratura

- A resistência à fratura de um material sólido é uma função das forças de coesão que existem entre os átomos;
- Resistência coesiva teórica =  $E/10$ 
  - Valor real = 10 a 1000 vezes menor
- Concentração de Tensões
  - Presença de Defeitos (poros, trincas ou imperfeições);
  - $f$  (geometria e orientação da trinca).





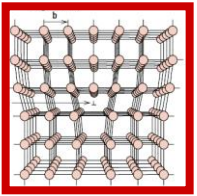
# Mecânica da Fratura



- Trinca com formato elíptico;
- Fator de concentração de tensões ( $K_t$ ).

$$\sigma_m = 2\sigma_0 \left( \frac{a}{\rho_t} \right)^{1/2}$$

$$K_t = \frac{\sigma_m}{\sigma_0} = 2 \left( \frac{a}{\rho_t} \right)^{1/2}$$



# Mecânica da Fratura

- Teoria de Griffith

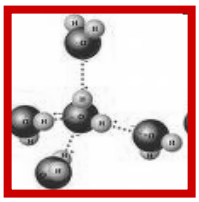
- Todos os materiais frágeis possuem uma grande quantidade de defeitos e trincas;
- A fratura ocorrerá quando a resistência à tração teórica do material for excedida na extremidade de um desses defeitos;
- A tensão crítica exigida para a propagação da trinca:

$$\sigma_c = \left( \frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{1/2}$$

**$E$**  = módulo de elasticidade

**$\gamma_s$**  = energia superficial específica

**$a$**  = metade do comprimento de uma trinca interna

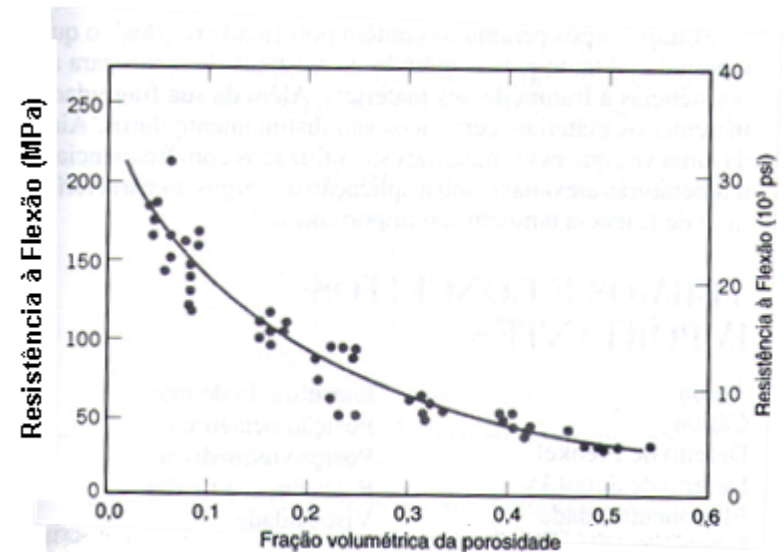
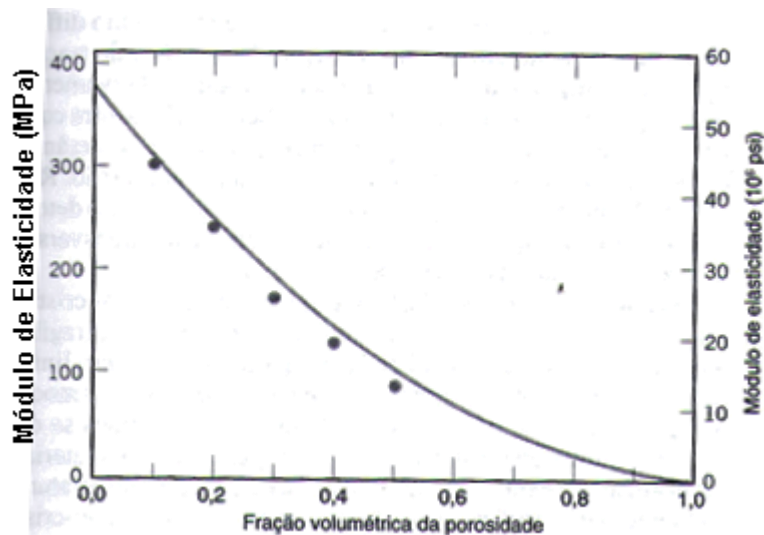


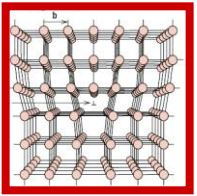
# Propriedades Mecânicas

- **Influência da porosidade**

- Reduzem a resistência e o módulo de elasticidade, pois:

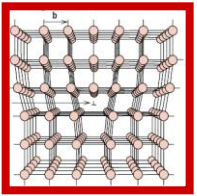
- 1) Os poros reduzem a área de seção reta através da qual a carga é aplicada;
- 2) Atuam como concentradores de tensão.





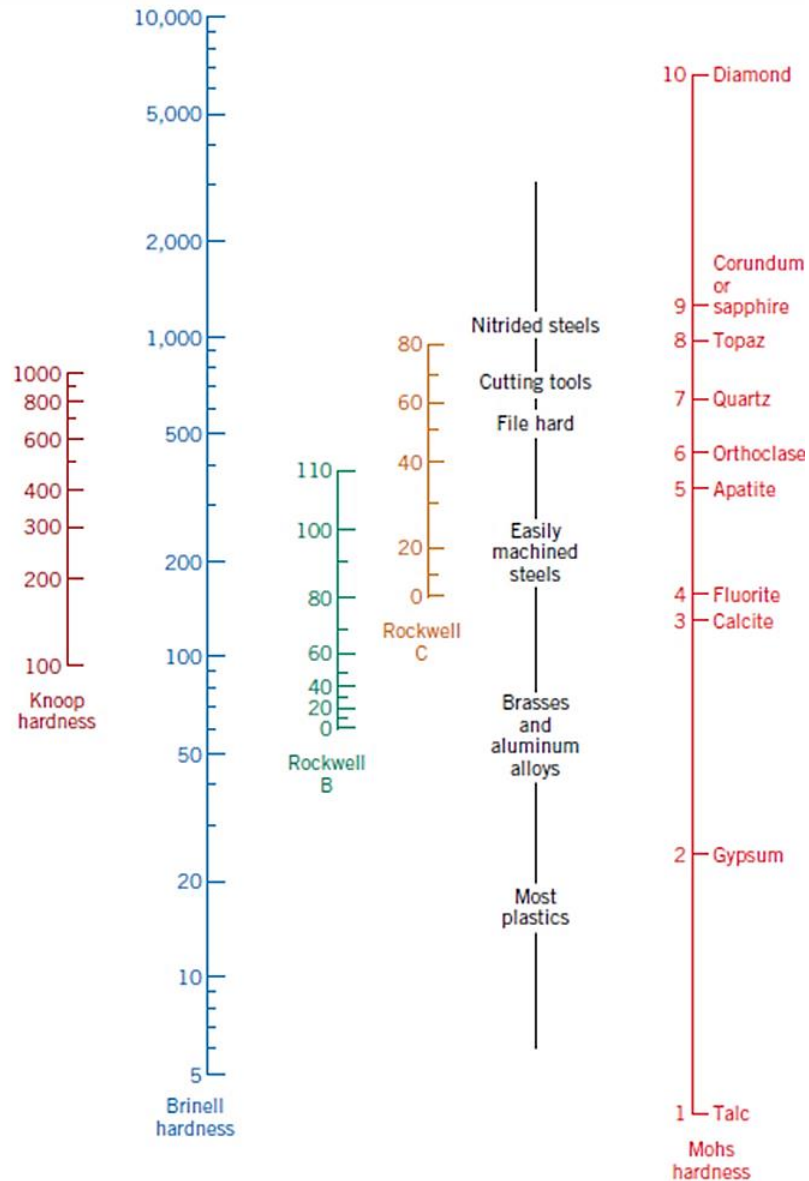
# Dureza e Microdureza

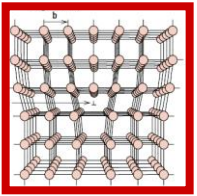
- É a medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada (por exemplo, uma pequena impressão ou um risco);
- Ao contrário do limite de escoamento e da tenacidade, a dureza não é um parâmetro característico do material; (depende da máquina, da carga, do tipo de penetrador, etc...).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



# Durezza e Microdurezza

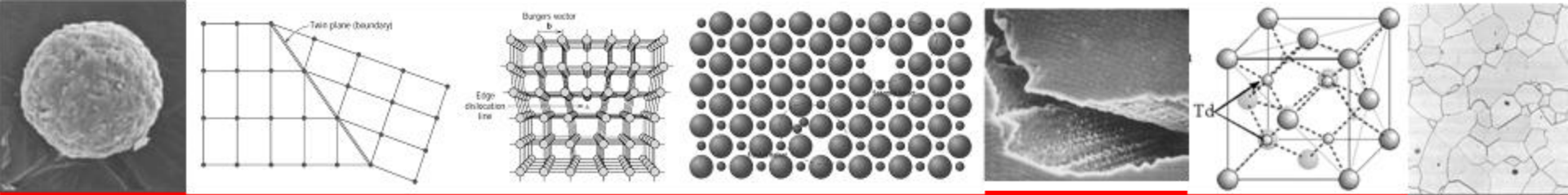
**Figure 6.18**  
 Comparison of several hardness scales. (Adapted from G. F. Kinney, *Engineering Properties and Applications of Plastics*, p. 202. Copyright © 1957 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)



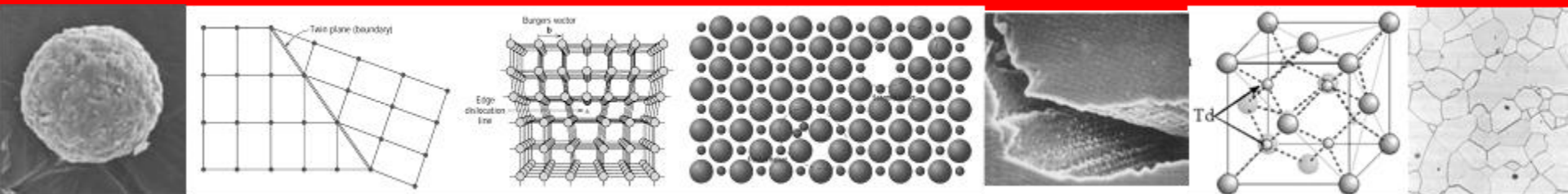


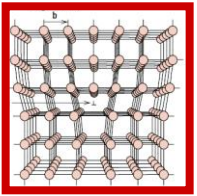
# Durezza e Microdurezza





# Propriedades Térmicas

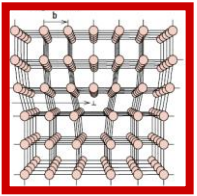




# Introdução

- Entende-se por “Propriedades Térmicas” a resposta de um material à troca de calor com o meio.
- O que acontece quando fornecemos calor a um corpo?
  - O volume (ou seja, altura, largura e profundidade) se altera;
  - A sua temperatura aumenta;
  - calor pode ser transmitido;
  - O material emite radiação (térmica);
  - Transformações de fases podem ocorrer.





# Expansão Térmica

- A maioria dos sólidos aumenta suas dimensões ao serem aquecidos e diminuem ao serem resfriados.

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

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

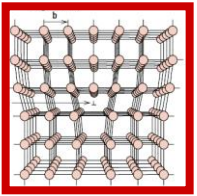
coeficiente de expansão térmica linear

- Em termos de variação de volume pode-se escrever:

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

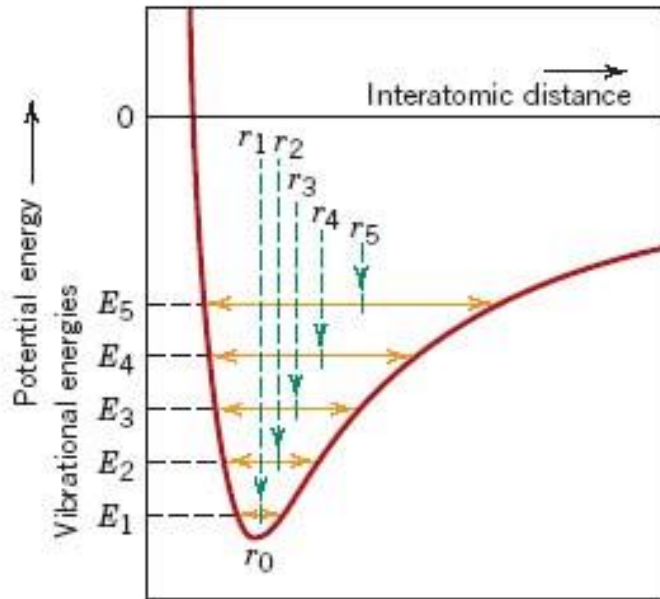
coeficiente de expansão térmica volumétrico

- $\alpha_L$  e  $\alpha_V$  são propriedades dos materiais.
- para muitos materiais cristalinos  $\alpha_L$  é anisotrópico (depende da direção cristalográfica).
- $\alpha_V \approx 3 \alpha_L$

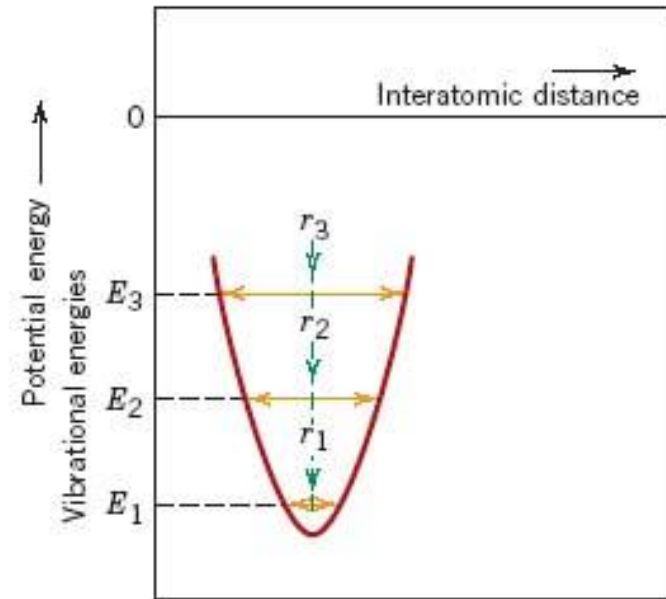


# Expansão Térmica

- Escala Atômica



(a)



(b)

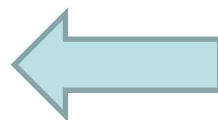
Aumento de energia



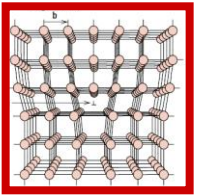
Aumento da vibração  
(Potencial assimétrico)



Dilatação



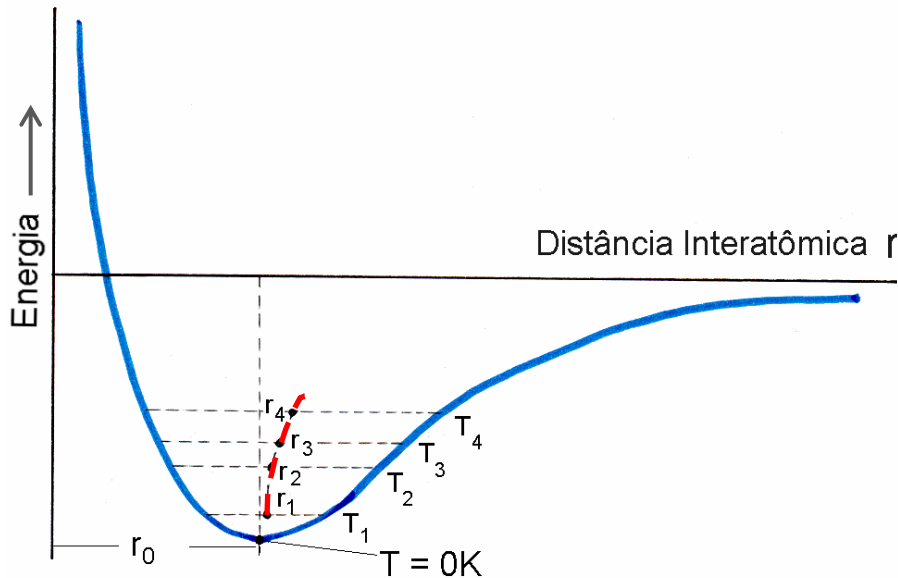
Aumento da distância interatômica



# Expansão Térmica

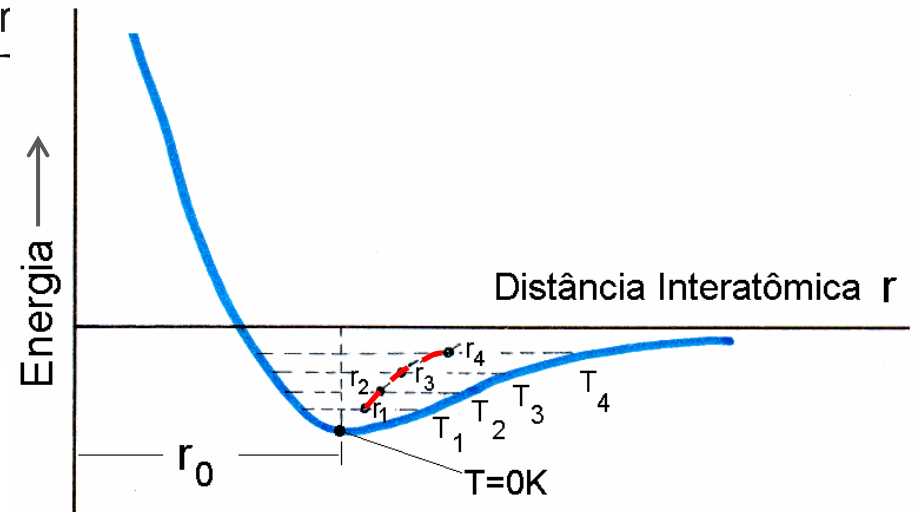
- **Relação entre Dilatação Térmica e a Curva de Energia de Ligação**

*Energia de ligação elevada (poço mais profundo) e curva mais simétrica - menor coeficiente de expansão térmica*

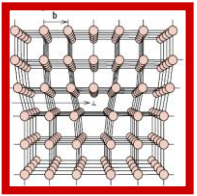


$$T_4 > T_3 > T_2 > T_1 > 0 K$$

$$r_4 > r_3 > r_2 > r_1 > r_0$$



*Baixa energia de ligação e curva mais assimétrica - maior coeficiente de expansão térmica*



# Expansão Térmica

- Relação entre Dilatação Térmica e Temperatura de Fusão - Curva de Energia de Ligação

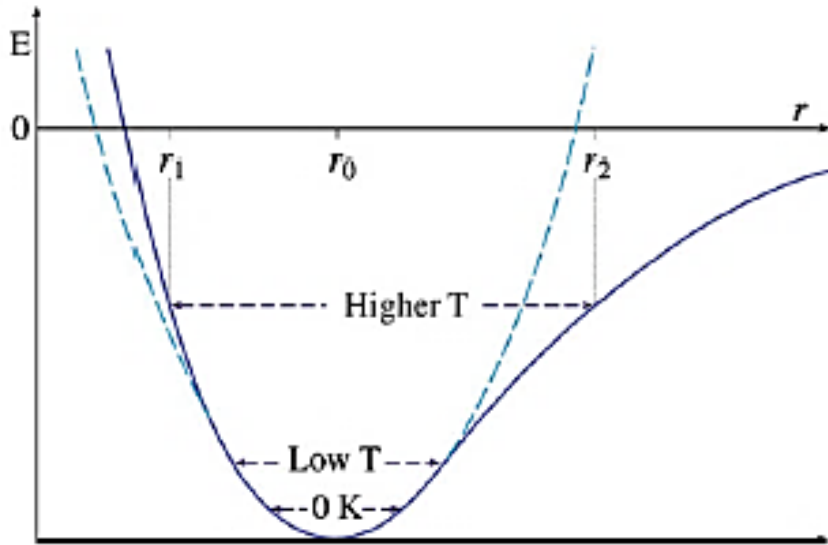


FIGURE 34.10. Typical bond-energy curve.

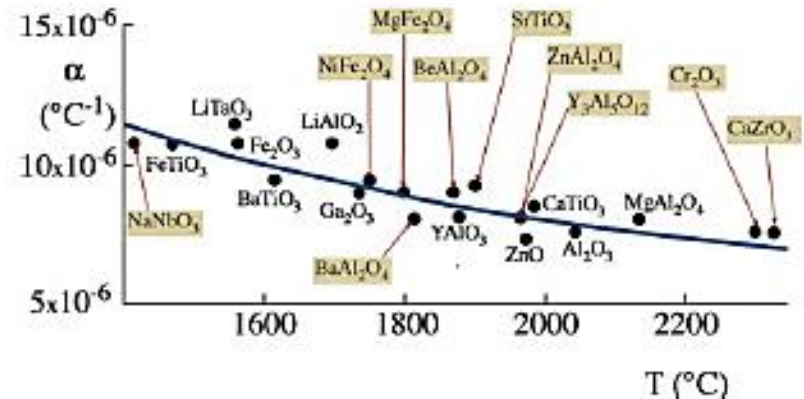
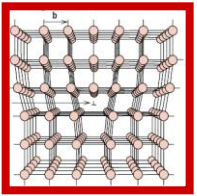
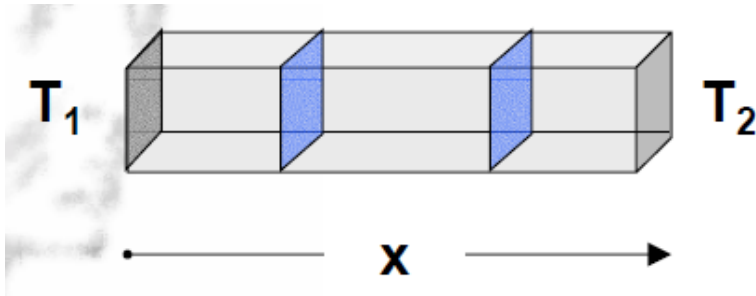


FIGURE 34.11. Plot of an average coefficient of thermal expansion versus melting temperature for many ceramics.



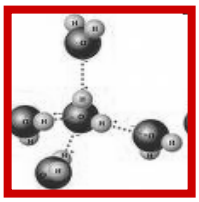
# Condutividade Térmica

- **Condução térmica:** fenômeno pelo qual o calor é transportado em um material de regiões de alta temperatura para regiões de baixa temperatura;



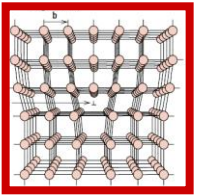
$$J_Q = -K \frac{dT}{dx}$$

- **Condutividade térmica:** capacidade de um material de transferir calor.
- $q \rightarrow$  fluxo de calor ( $\text{W}/\text{m}^2$ )
- $K \rightarrow$  condutividade térmica ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )
- $dT/dx \rightarrow$  gradiente de temperatura através do meio.



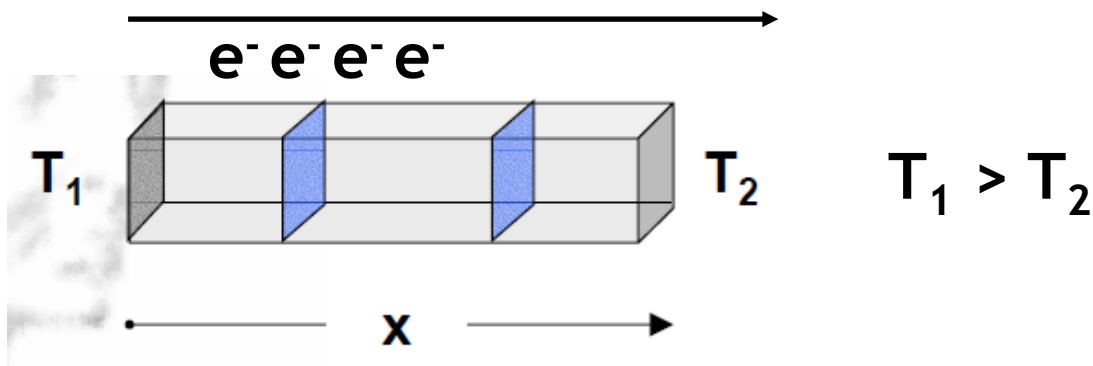
# Condutividade Térmica

- **Materiais não-metálicos são isolantes térmicos (ausência de elétrons livres);**
- **Fônons (pouco efetivos);**
- **Microestrutura.**
  - **Aumento do volume de poros resultará na redução da condutividade térmica (condutividade térmica do ar é extremamente baixa, igual a 0,02 W/m.K).**

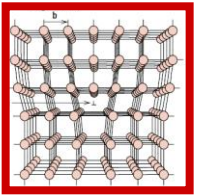


# Condutividade Térmica

- Mecanismos da Condução de Calor.
- Condutividade Térmica por elétrons ( $K_e$ )



- Colisões com fônons  $\rightarrow$  parte da energia cinética dos elétrons livres é transferida (na forma de energia vibracional) para os átomos contidos nessas regiões frias, o que resulta em aumento da temperatura.
- Quanto maior a concentração de elétrons livres, maior a condutividade térmica.



# Condutividade Térmica

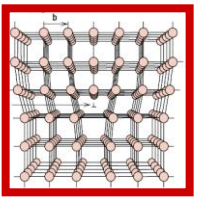
- **Mecanismos da Condução de Calor.**
- **Condutividade Térmica por fônons ou reticular ( $K_r$ )**

A condução de calor pode ocorrer também através de vibrações da rede atômica. O transporte de energia térmica associada aos fônons se dá na mesma direção das ondas de vibração.

- **A condutividade térmica ( $K$ ) de um material é a soma da condutividade por elétrons ( $K_e$ ) e a por fônons ( $K_r$ ):**

$$K = K_e + K_r$$





# Condutividade Térmica

- **Cerâmicas.**

- Normalmente isolantes térmicos (poucos  $e^-$  livres);

- Fônons: principal mecanismo ( $K_r > K_e$ );

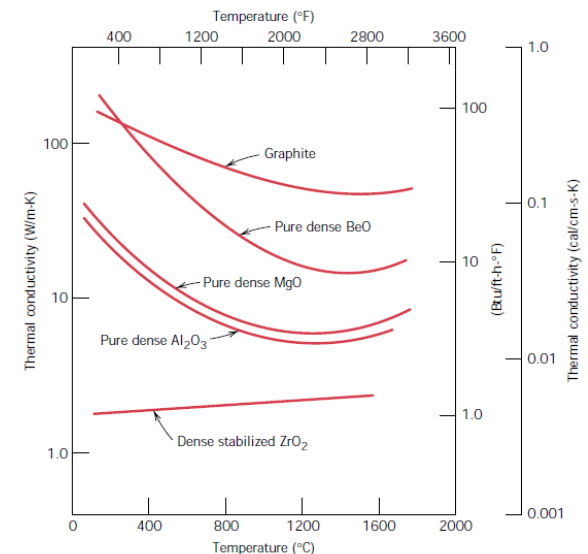
- Vidros e cerâmicas amorfas: menor condutividade;

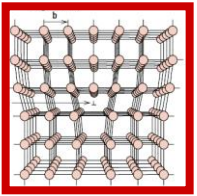
Nas cerâmicas cristalinas, o retículo é mais ordenado, logo, há menor espalhamento dos fônons.

- **Maior T  $\rightarrow$  menor condutividade;**

Em temperaturas mais elevadas, ocorre a transferência de calor por radiação.

- **Porosidade  $\rightarrow$  menor condutividade.**





# Tensões Térmicas

- Tensões induzidas em um corpo como resultado de variações na temperatura.

- 1) Tensões resultantes da restrição de expansões e contrações térmicas.

$$\sigma = E\alpha_l(T_0 - T_f) = E\alpha_l\Delta T$$

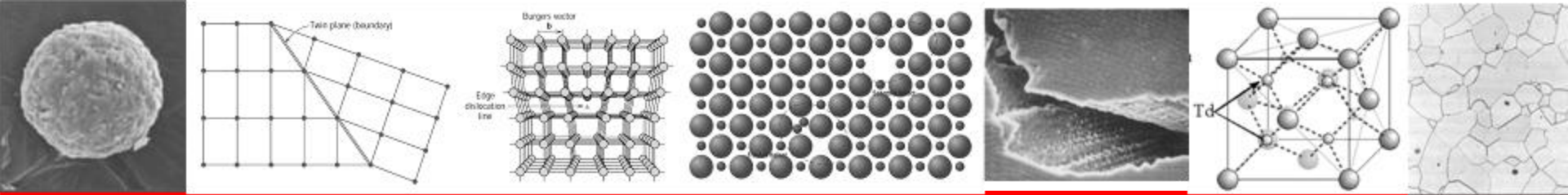
- 2) Tensões resultantes de gradientes de temperatura.

- f(tamanho, forma, condutividade e taxa de variação).

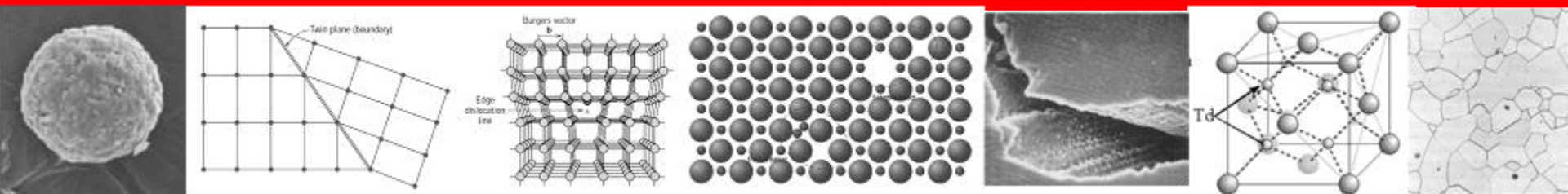
- 3) Choque Térmico em Materiais Frágeis.

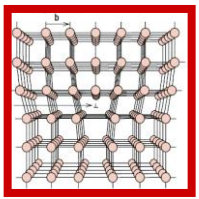
- Resistência ao choque térmico (RCT)

-  $\uparrow$  RCT  $\rightarrow$   $\uparrow$  resistência à fratura,  $\uparrow$  condutividade,  $\downarrow$ E e  $\alpha$



# Propriedades Elébricas





# Propriedades Elétricas

## Condutividade Elétrica (inverso da resistividade)

Condutividade Elétrica

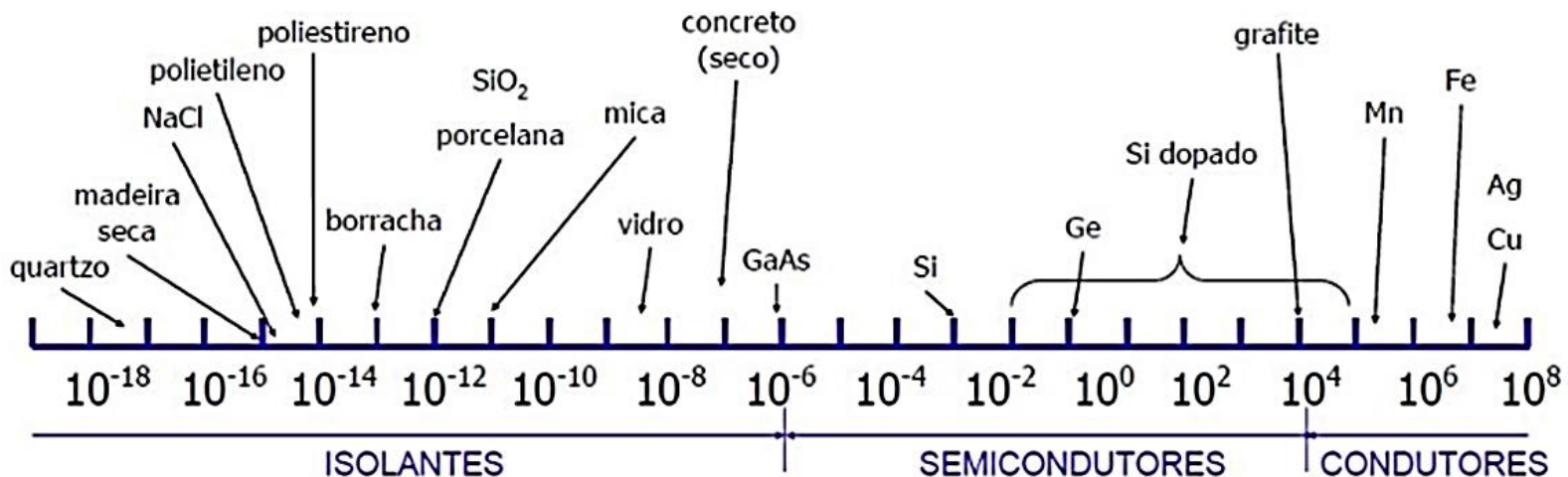
$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Lei de Ohm (Densidade de Corrente,  
Condutividade, Campo Elétrico)

$$J = \sigma \varepsilon$$

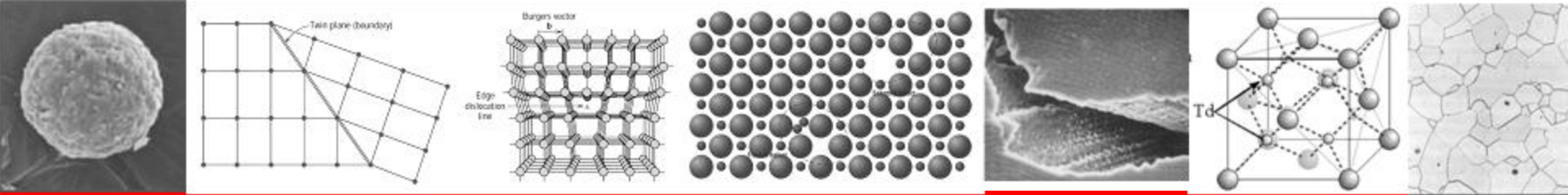
Intensidade  
Campo Elétrico

$$\varepsilon = \frac{V}{l}$$

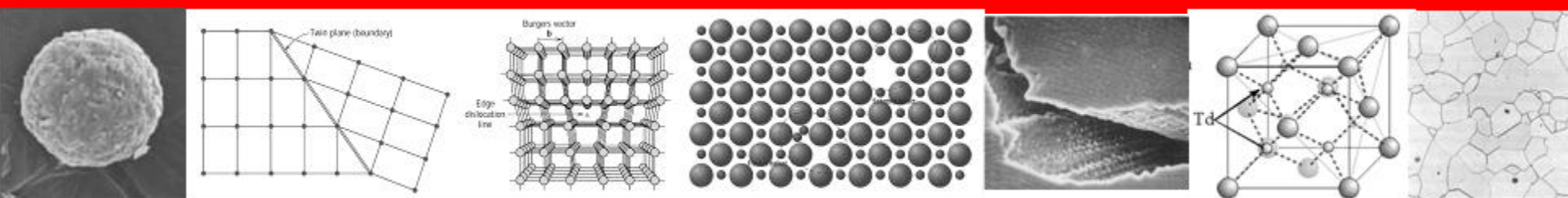


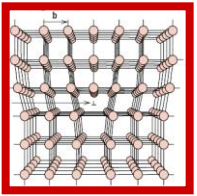
27 ordens de grandeza!!!





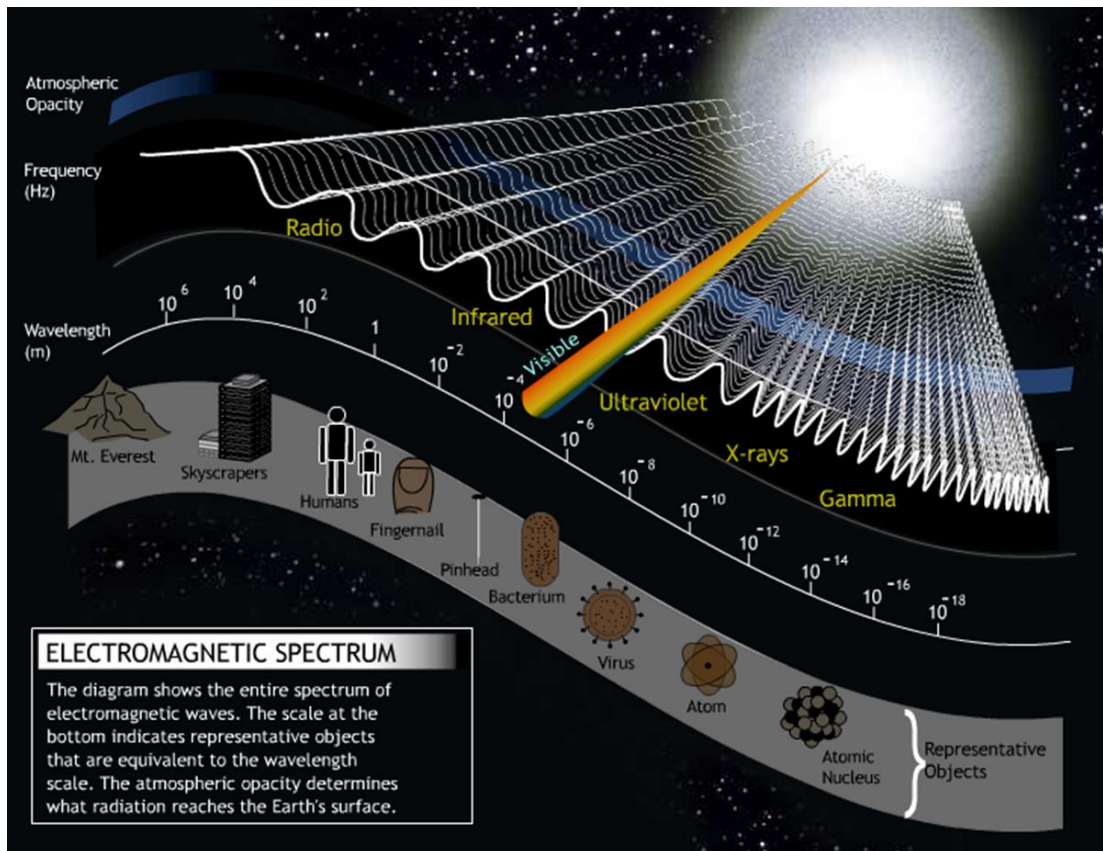
# Propriedades Ópticas

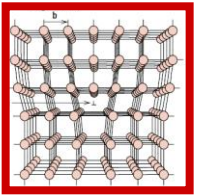




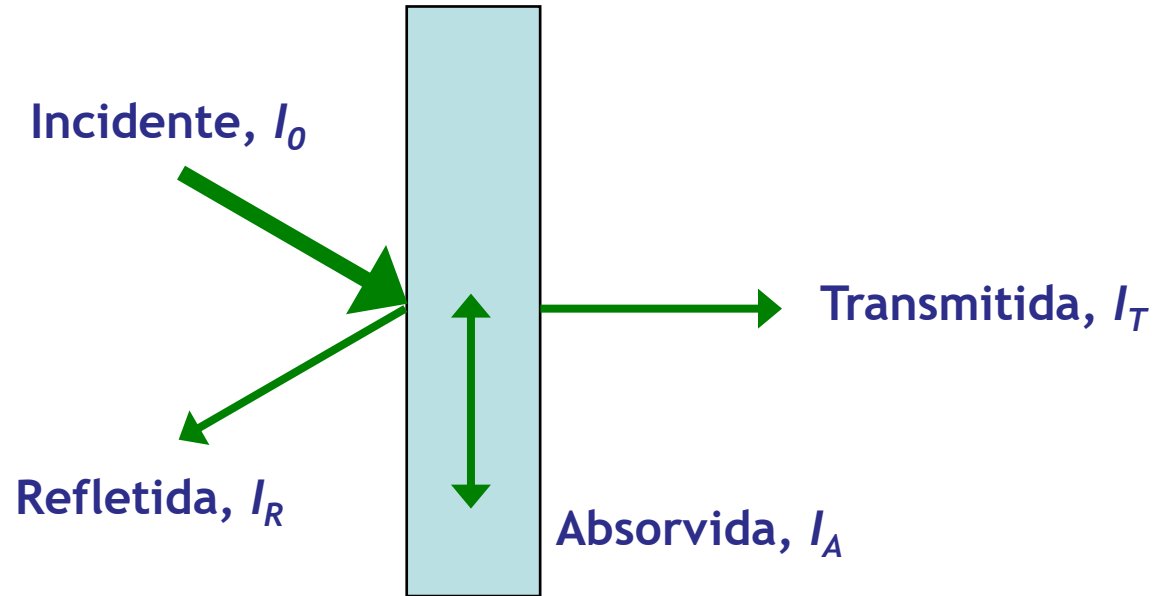
# Introdução

- Por “propriedade óptica” entende-se uma resposta de um material quando exposto à radiação eletromagnética e, em particular, à luz visível.





# Interação da Luz com os Sólidos



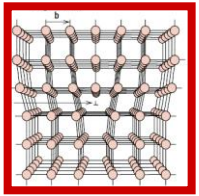
$$I_0 = I_R + I_T + I_A$$

**Materiais Transparentes:  $I_T \gg I_A + I_R$**

**Materiais Opacos:  $I_T \ll I_A + I_R$**

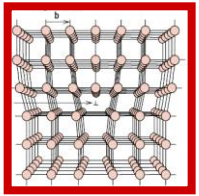
**Materiais Translúcidos:  $I_T$  é pequeno**





# Propriedades Ópticas dos Não-Metais

- Em virtude de suas estruturas de bandas de energia eletrônicas, materiais não metálicos podem ser transparentes à luz visível. Portanto, além de reflexão e absorção, fenômenos de refração e transmissão também são considerados.

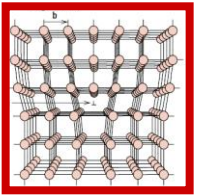


# Propriedades Ópticas dos Não-Metais

- Refração
- A luz que é transmitida para o interior de materiais transparente sofre uma diminuição na sua velocidade (desviada na interface).

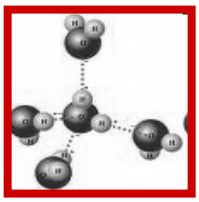
Índice de refração  $n = \frac{c}{v}$





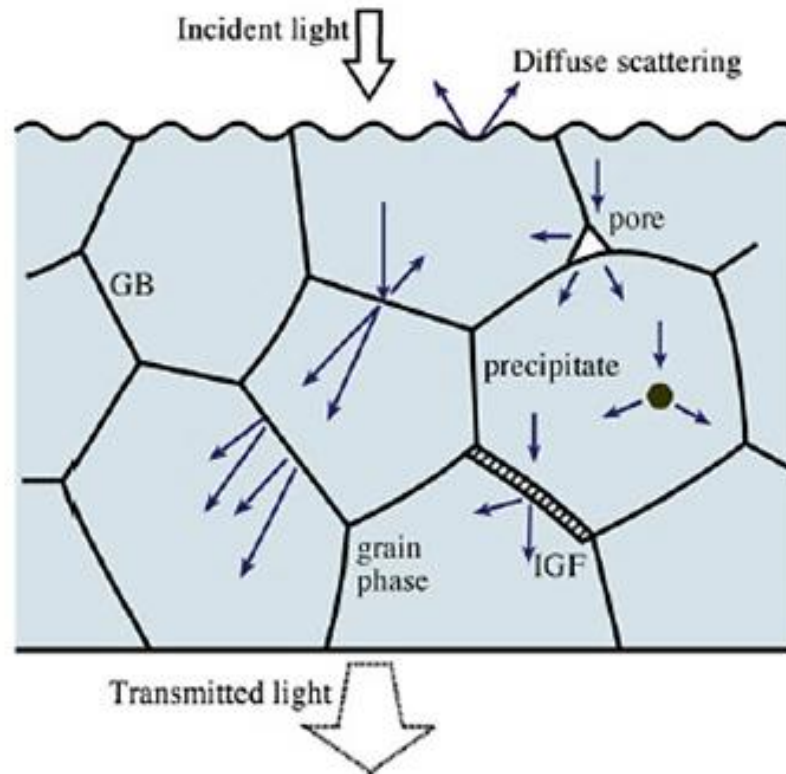
# Propriedades Ópticas dos Não-Metais

- **Absorção**
- Os materiais não metálicos podem ser opacos ou transparentes à luz visível.
- A radiação luminosa é absorvida de acordo com dois mecanismos:
  - 1) Polarização eletrônica
  - 2) Transições eletrônicas (BV e BC)

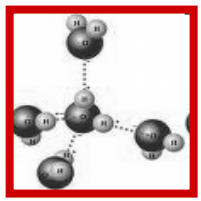


# Propriedades Ópticas

- Efeito da microestrutura na interação com a luz visível



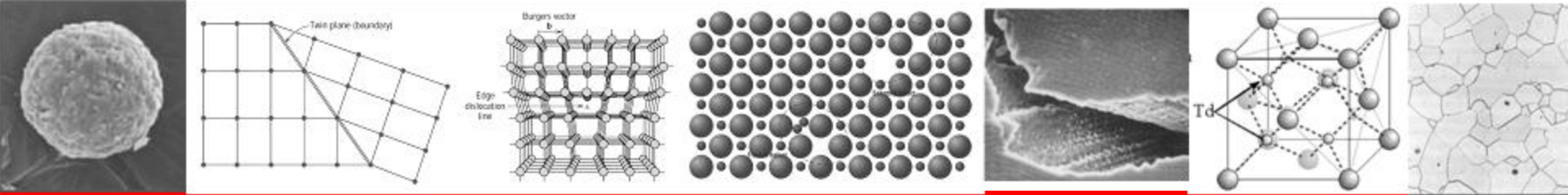
**FIGURE 32.10.** Mechanisms for loss of transparency due to scattering. Details of the individual defects are described in Chapters 12–15.



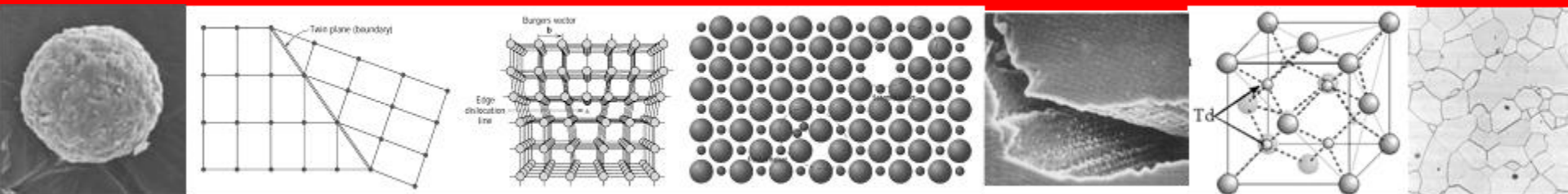
# Propriedades Ópticas

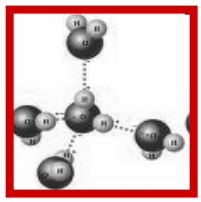
Óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )





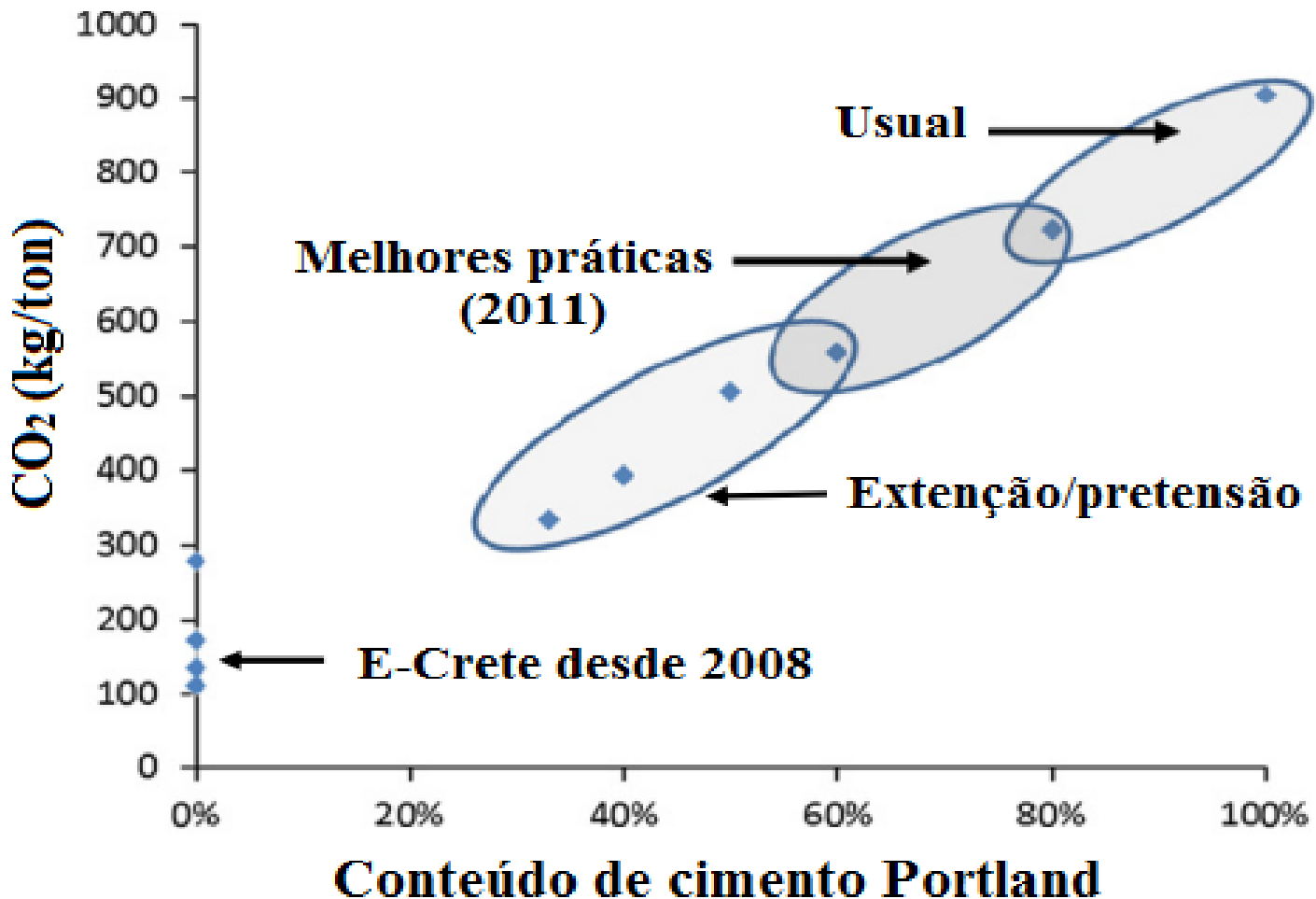
# Geopolímeros

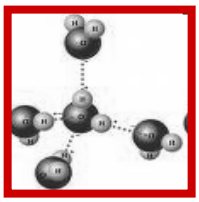




# Geopolímeros

## Cimento de terceira geração



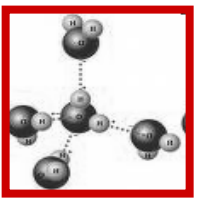


# Geopolímeros

- a) Resistência mecânica elevada;
- b) Resistência à abrasão;
- c) Resistência à elevadas temperaturas;
- d) Resistência à ataque químico;
- e) Não sujeito à reação álcali-agregado;
- f) Baixo custo.

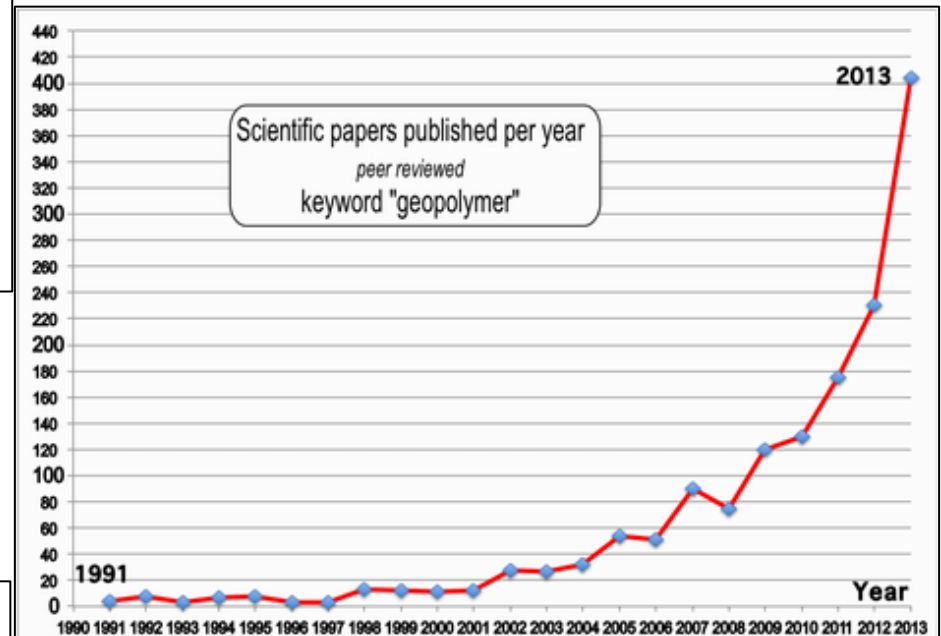
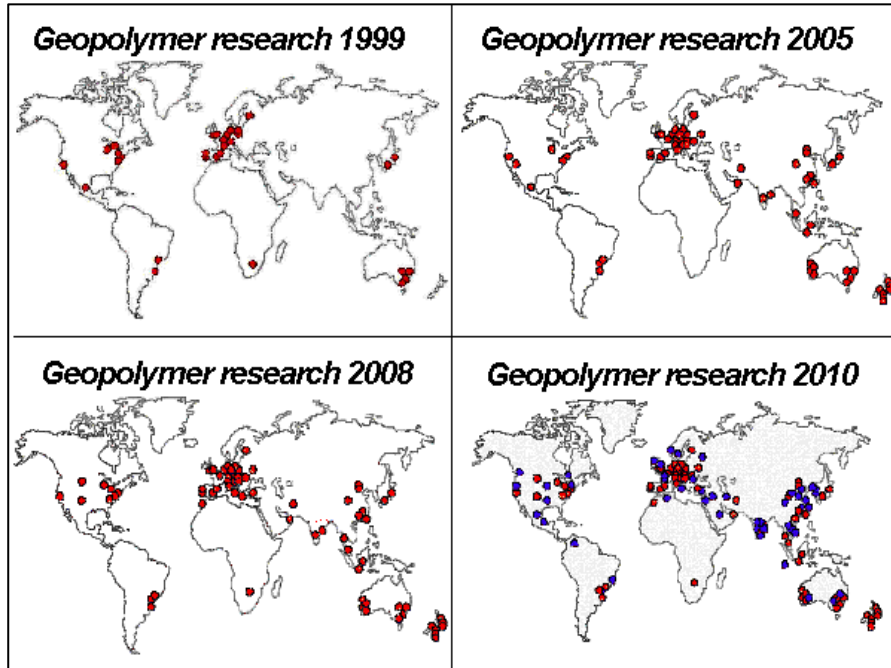
A questão ambiental é a principal razão pela qual a ativação alcalina está ganhando crescente reconhecimento e interesse.



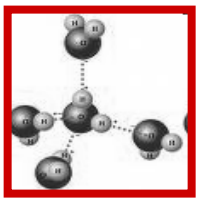


# Geopolímeros

Qual a importância do estudo sobre geopolímero?

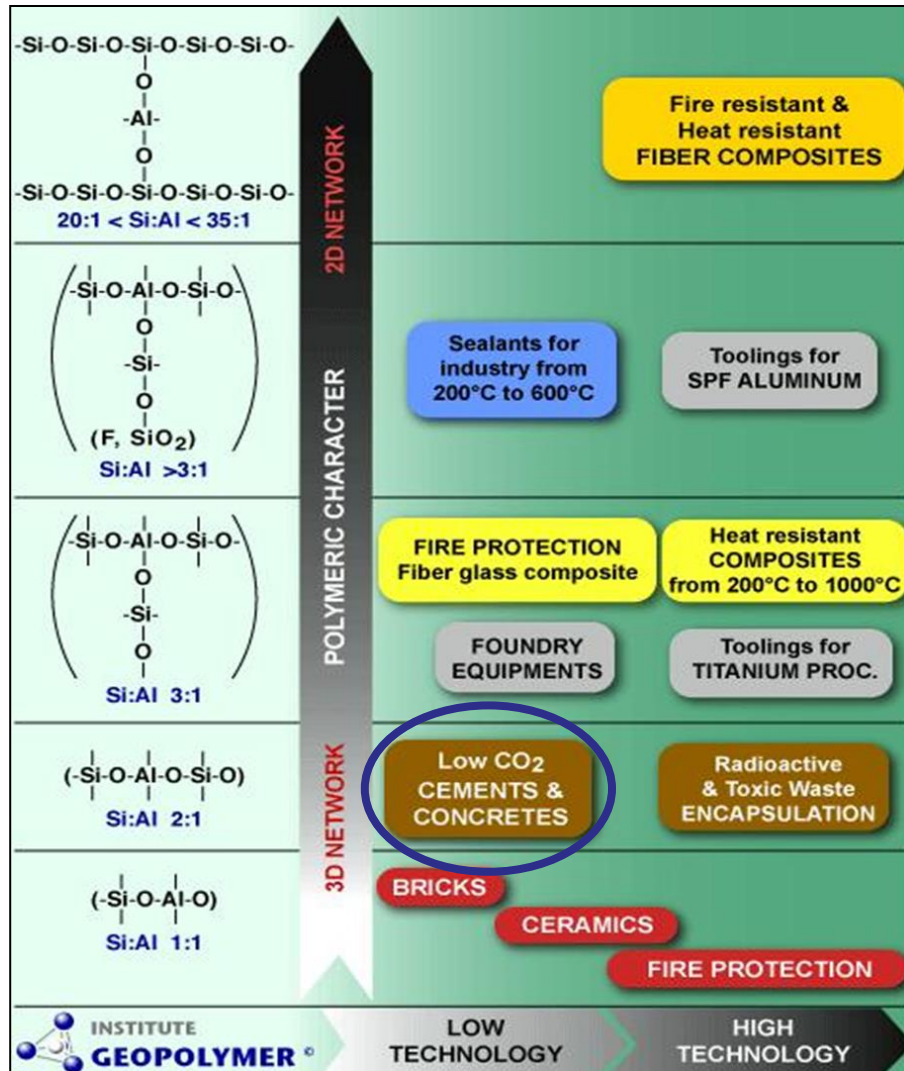


Science Direct + SpringerLink + Wiley + DOAJ + ACS

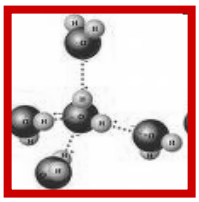


# Geopolímeros

Quais as principais aplicações?



Aplicações em função da razão molar Si : Al



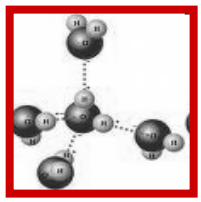
# Geopolímeros

- Cadeias ou redes de moléculas minerais (elementos destacados em vermelho) ligados por ligações covalentes, com uma microestrutura variável (amorfa, semicristalina).

1	H																	2	He																
3	Li	4	Be												5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne									
11	Na	12	Mg												13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar									
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	*La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn	
87	Fr	88	Ra	+Ac	104	Rf	105	Ha	106	Sg	107	Ns	108	Hs	109	Mt	110	110	111	111	112	112	113	113											
58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu								
90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr								

Legend:

- Non-metals (Yellow)
- Metals (Green)
- Metalloids (Blue)



# Geopolímeros

- Sintetizados a partir de uma reação em meio ácido ou básico (mais usual) do conteúdo de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contidos nas matérias primas precursoras.

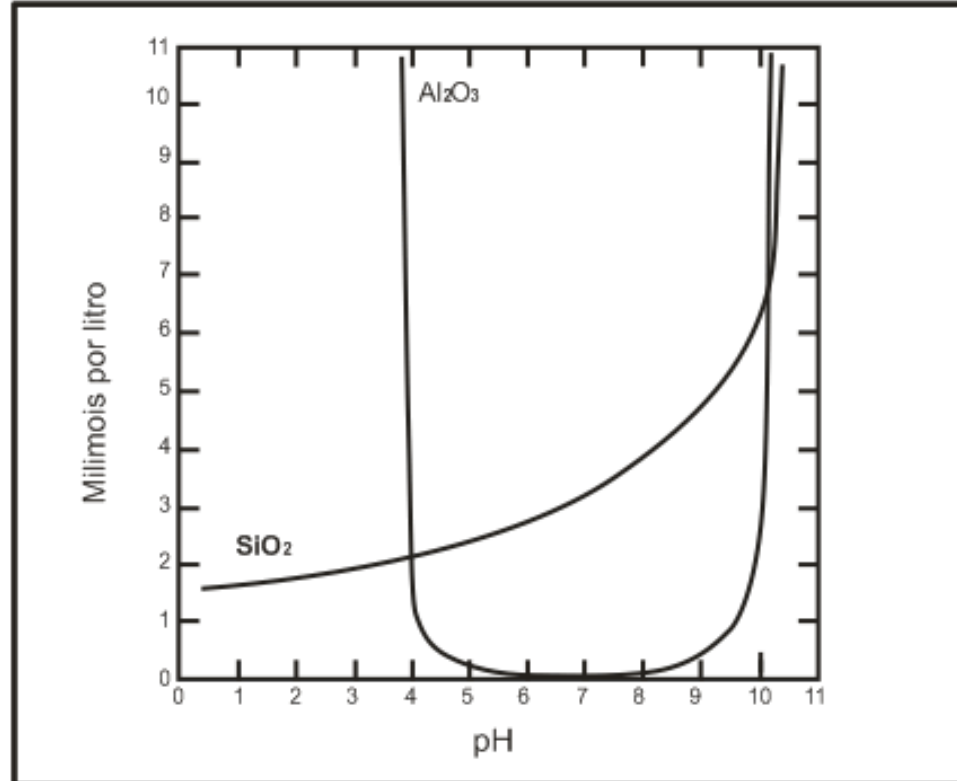
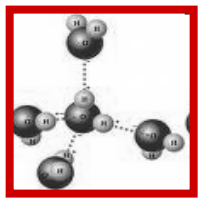


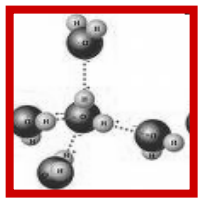
Fig. 3.3 - Solubilidade da sílica e da alumina em função do pH (Mason, 1966).



# Geopolímeros

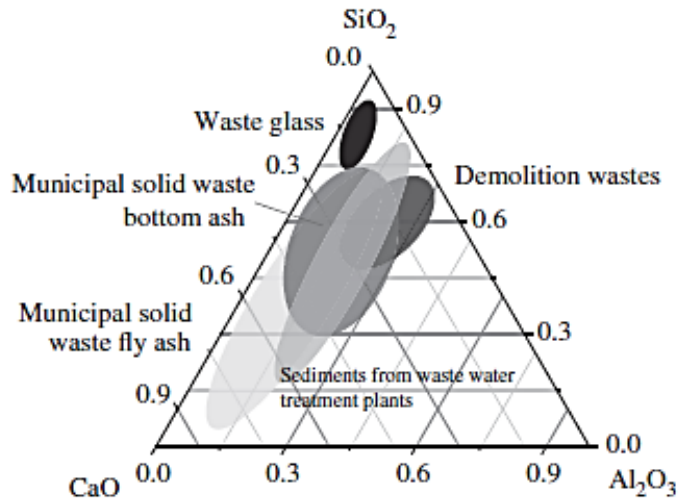
- **Matérias primas precursoras (metacaulim, cinzas volante, cinzas da queima de materiais vegetais, resíduos industriais, RCC,...).**



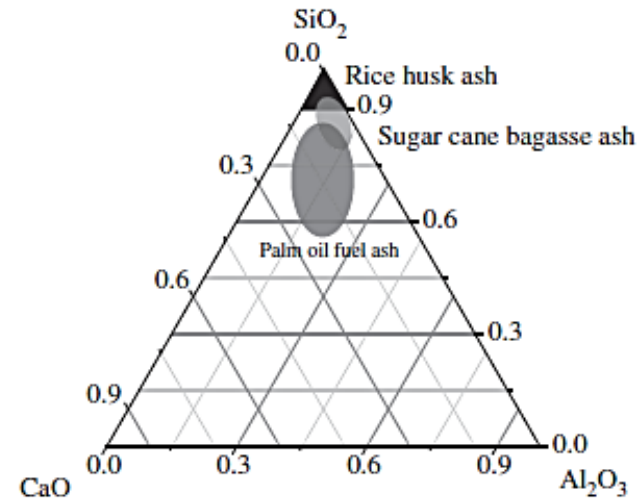


# Geopolímeros

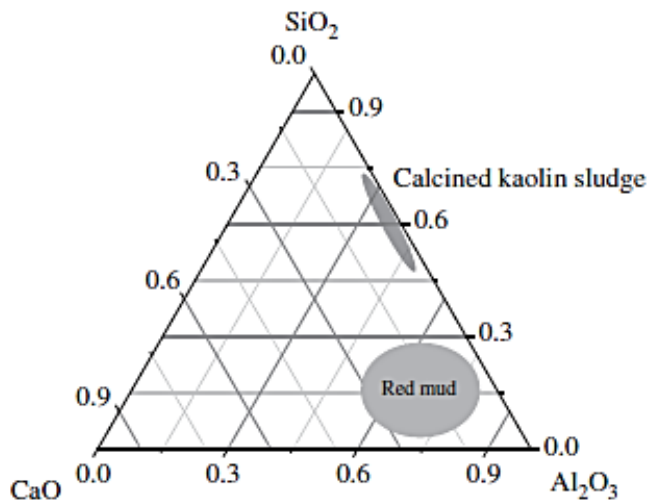
(a) Urban wastes



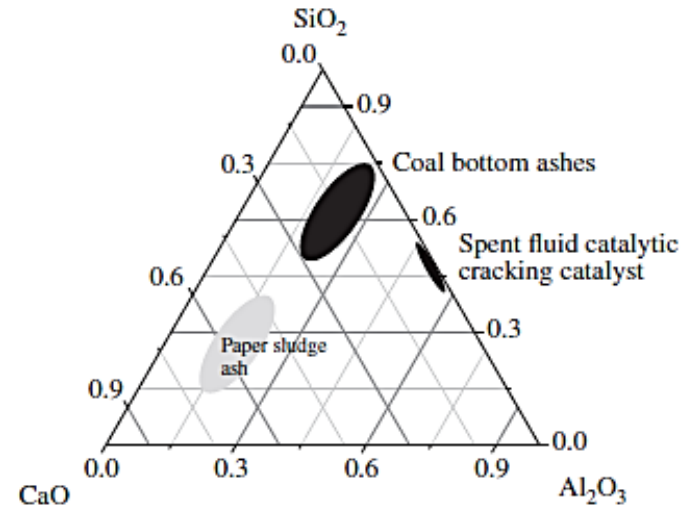
(b) Agro-industrial wastes

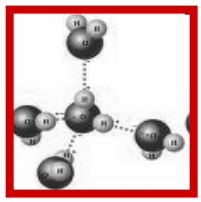


(c) Wastes from the mining and mineral industries



(d) Wastes from other industries

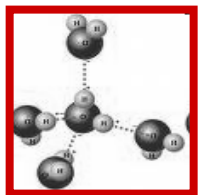




# Geopolímeros

- Principais ativadores alcalinos: NaOH, KOH, silicato de Na ou K.





# Geopolímeros

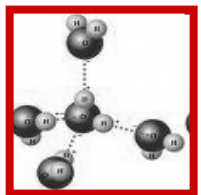
**Tabela 3** Razões molares entre os reagentes estabelecidos como ótimos para obter um material resistente

AUTOR	R (1)	R (2)	R (3)	R (4)	S
<b>Davidovits (1982)</b>	0,20- 0,28	≤ 3,5 - 4,0	15- 17,5	≤ 0,8 - 1,20	
<b>Silverstrim et al (1997)</b>	1,3 – 5 (1,67 – 2)				
<b>Palomo; Grutzeck; Blanco (1999)</b>		2,3		0,46	0,25
<b>Xu e Van Deventer (2000)</b>					0,33
<b>Barbosa et al (2000)</b>	0,2-0,48	3,3-4,5	10-25		
<b>Hardjito e Ragan (2005)</b>	0,1	3,9	12,4		0,3- 0,4
<b>Fernandez-Jimenes et al (2008)</b>					0,35
<b>Barbieri et al (2010)</b>		1,8-1,9		1,0	
<b>Goldoni (2014)</b>	0,33	4,22	11,80	1,40	0,93

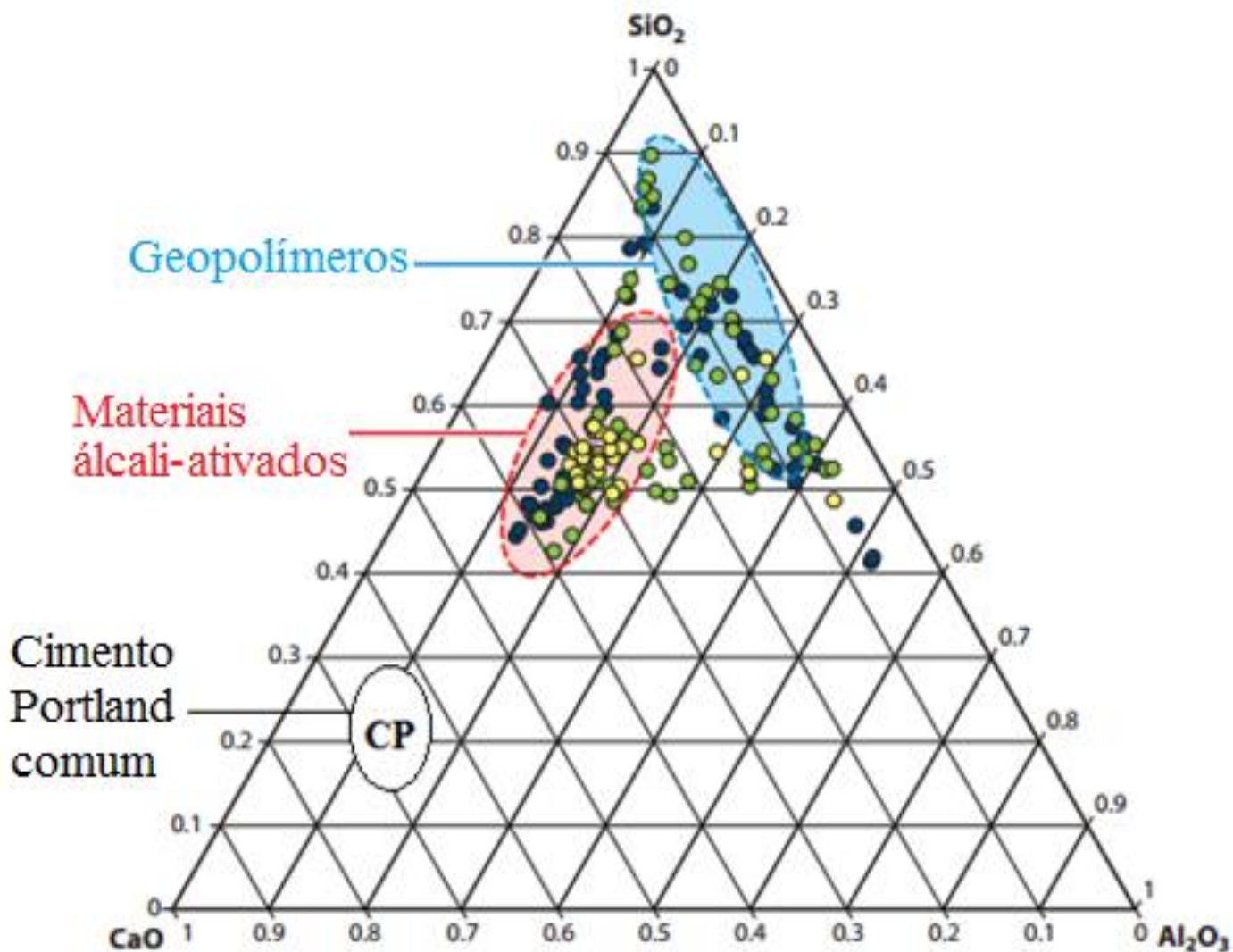
Fonte: Adaptado de Livi (2013).

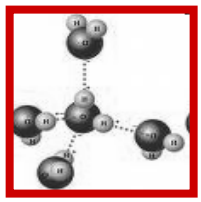
Legenda:  $R(1) = \frac{(Na_2O, K_2O)}{SiO_2}$ ,  $R(2) = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ ,  $R(3) = \frac{H_2O}{(Na_2O, K_2O)}$ ,  $R(4) = \frac{(Na_2O, K_2O)}{Al_2O_3}$ ; S (relação mássica entre a solução ativadora e o material sólido).





# Geopolímeros

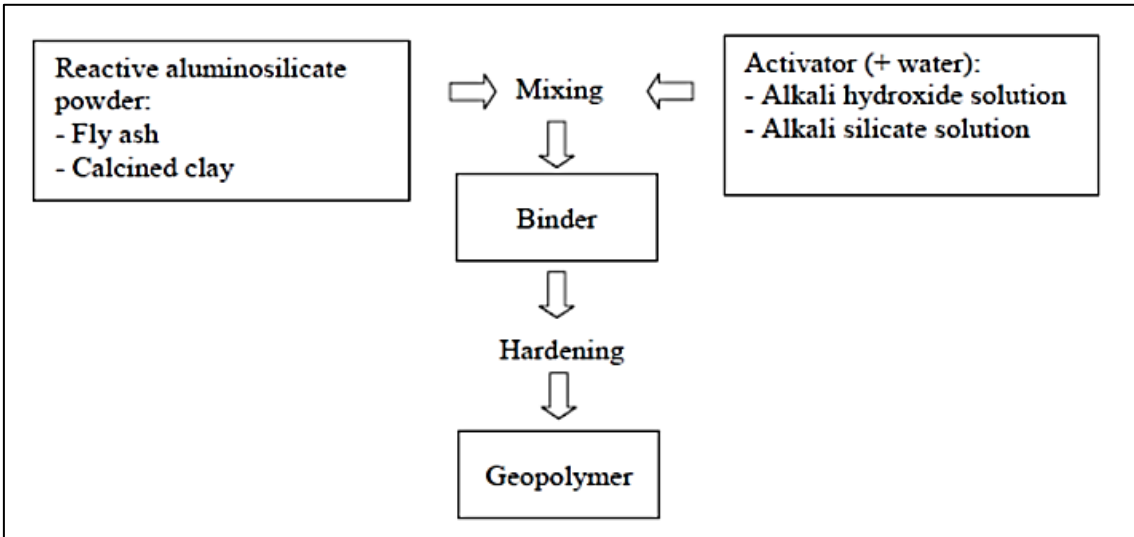




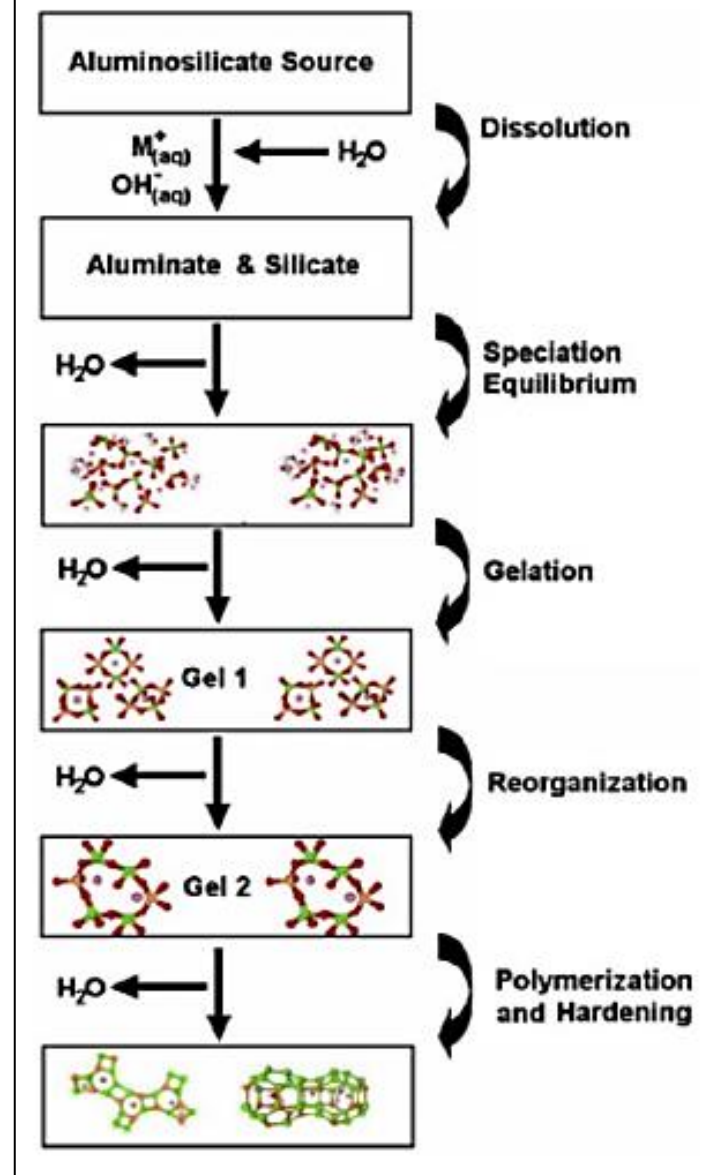
# Geopolímeros

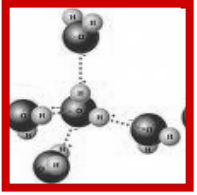
Como o geopolímero é obtido?

Diagrama esquemático para a produção do geopolímero

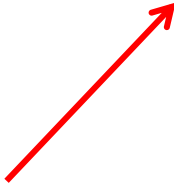
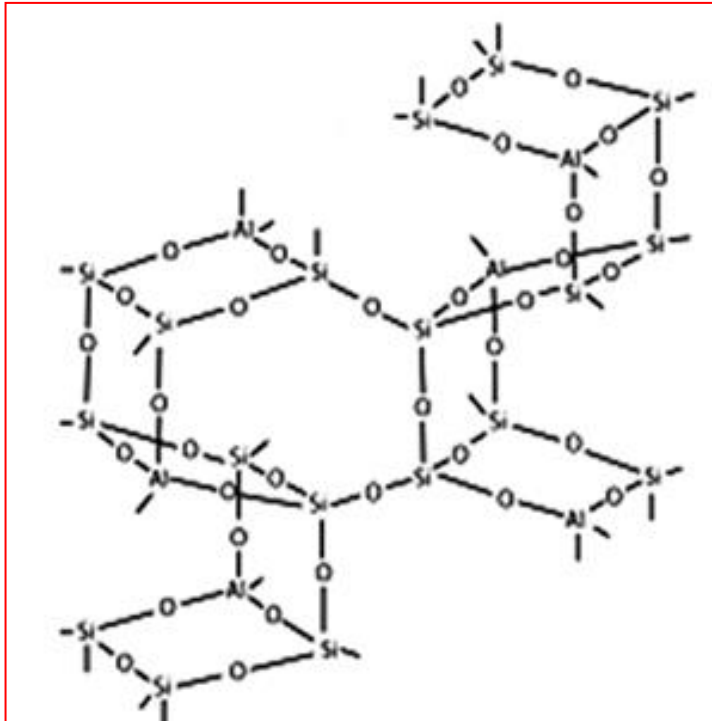
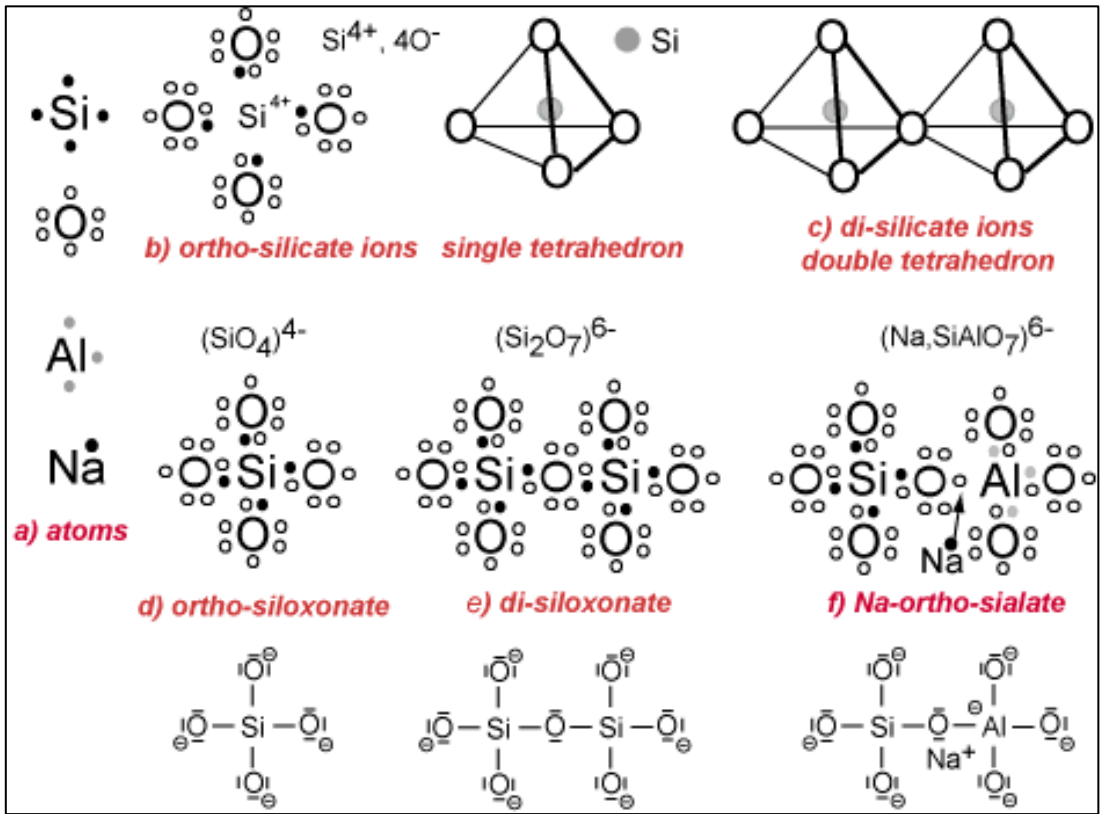


Modelo esquemático conceitual para a reação de geopolimerização





# Geopolímeros

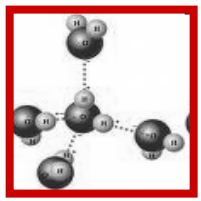


a) átomos

b, c) estruturas iônica de silicatos

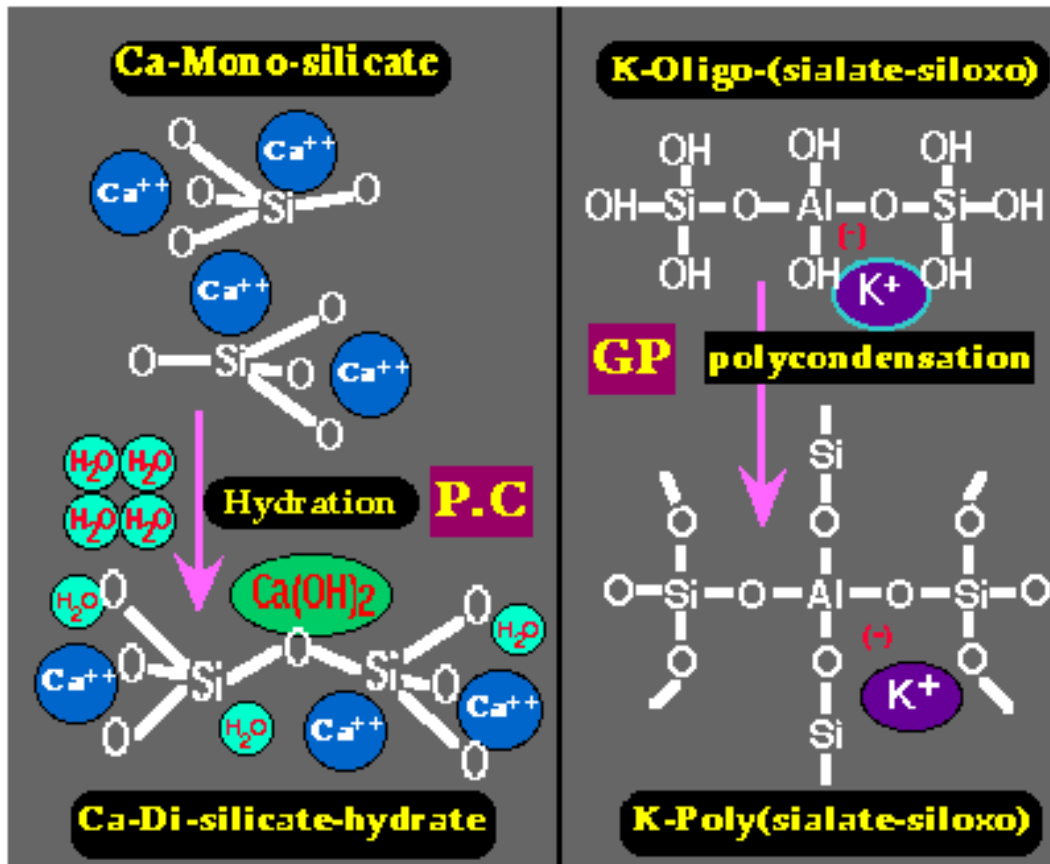
d, e, f) redes covalentes siloxonato/sialato

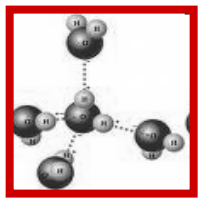
• Ligações não iônicas (tetraedro), mas covalentes



# Geopolímeros

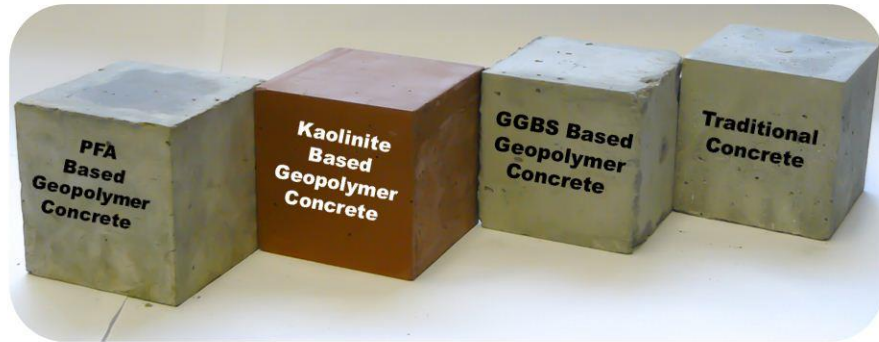
- Química do cimento Portland vs. Química do geopolímero





# Geopolímeros

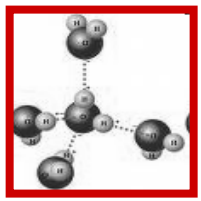
- Quais as principais aplicações?



**Geopolymer concrete sleepers** of operating railway, St-Petersburg – Moscow were placed in 1988 and operational.



3 floors: 33 precast panels of slag/fly ash-based geopolymer concrete



# Geopolímeros

- Quais as principais aplicações?

Geopolymer in Airport runway



Los Angeles:  
A crew begins placing concrete

1 hour:  
Strong enough  
to walk on

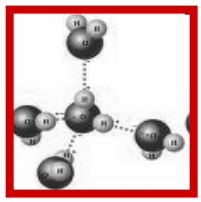
4 hour:  
Strong enough  
to drive on

6 hour:  
Ready for the weight  
of a commercial jet

>20 MPa strength  
in 4 hours



Brisbane West Wellcamp Airport



# Geopolímeros

Vantagens do geopolímeros:

Uso de matéria prima abundante;

Economia de energia e sustentabilidade ambiental;

Ganhos rápidos de resistência;

Excelentes propriedades de durabilidade;

Elevada resistência ao fogo;

Não dá origem à reações álcali-agregado, carbonatação e nem ataques de sulfatos.

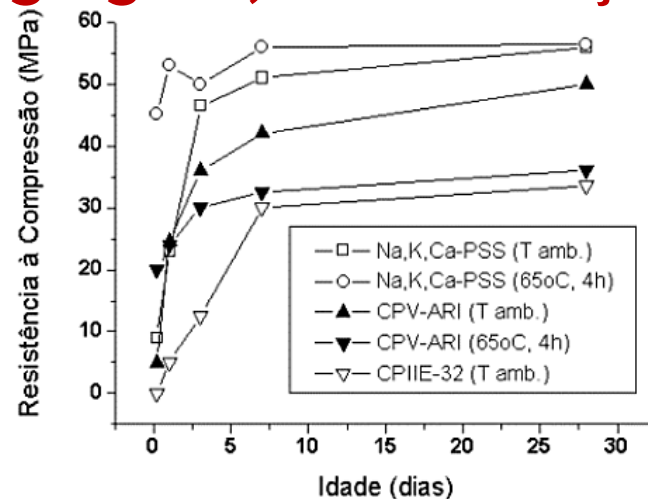


Figura 2.4 - Variação da resistência à compressão da argamassa normal, em função do tempo, do cimento Na,K,Ca-PSS, CPIIE-32 e CPV-ARI (SILVA, 1999)

