

## UNIDADE 14 – Estrutura e Propriedades dos Materiais Cerâmicos

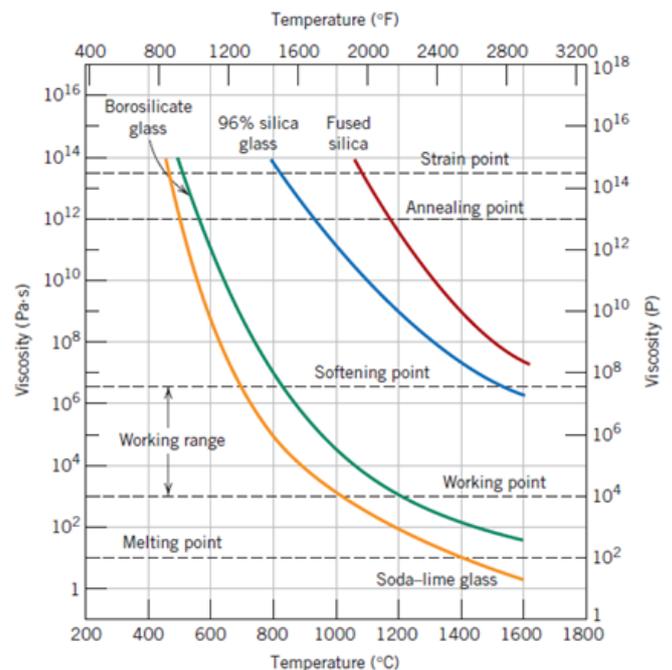
1. Num vidro aquecido submetido a uma tensão, a deformação pode ocorrer por meio de um escoamento isotrópico viscoso se a temperatura for suficientemente elevada. Grupos de átomos, tais como, por exemplo, cadeias de silicato, podem se mover uns em relação aos outros pelo efeito da tensão aplicada, permitindo a deformação. A resistência à uma tensão aplicada é devida à atração entre esses mesmos grupos de átomos. Essa resistência é relacionada à viscosidade  $\eta$  do vidro, que depende da temperatura segundo a equação:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do vidro na temperatura  $T$ ,  $\eta_0$  é uma constante,  $R$  é igual a  $8,314 \text{ J/mol.K}$  e  $E_\eta$  é a energia de ativação do fluxo viscoso (*relacionada com a facilidade com a qual os grupos de átomos se movem uns em relação aos outros*).

Com base na figura ao lado, sabendo-se que o valor de  $\eta_0$  para a sílica fundida é  $8,926 \times 10^{-9} \text{ Pa.s}$ , calcule o valor da energia de ativação  $E_\eta$  para esse material.

*Dica: use o valor da viscosidade e da temperatura no “annealing point”, pois nesse ponto a viscosidade é bem definida.*



2. Dados de viscosidade de um vidro em relação à temperatura são apresentados a seguir. A partir desses dados, estime a temperatura de transição vítrea desse vidro.

Viscosidade (Pa.s)	Temperatura (°C)
$5 \times 10^{14}$	400
$5 \times 10^7$	700
$1 \times 10^4$	1050
$1 \times 10^2$	1450

3. Um vidro comercial possui as seguintes temperaturas relacionadas a suas etapas de produção:

Ponto de amolecimento	<i>Softening point</i>	720°C
Ponto de recozimento	<i>Annealing point</i>	535°C
Ponto de deformação	<i>Strain point</i>	504°C

A equação que rege o fenômeno é a mesma indicada no exercício 1 desta lista. Assumir o valor de R como sendo o mesmo valor dado no exercício 1 desta lista. As viscosidades estimadas (em Pa.s) para os pontos mencionados acima são dadas na Tabela a seguir.

Glass viscosity

Glass condition	Approximate viscosity/Pa s	Comment
Melting temperature	10	Glass becomes fluid and a homogeneous melt is achievable
Working point	$10^3$	Glass easily deformed, but retains its shape
Softening point	$10^{6.6}$	Glass deforms under its own weight
Annealing point	$10^{12}$	Residual stress in a thin plate can be removed in 15–20 minutes
Strain point	$10^{13.5}$	Fracture–plastic deformation boundary

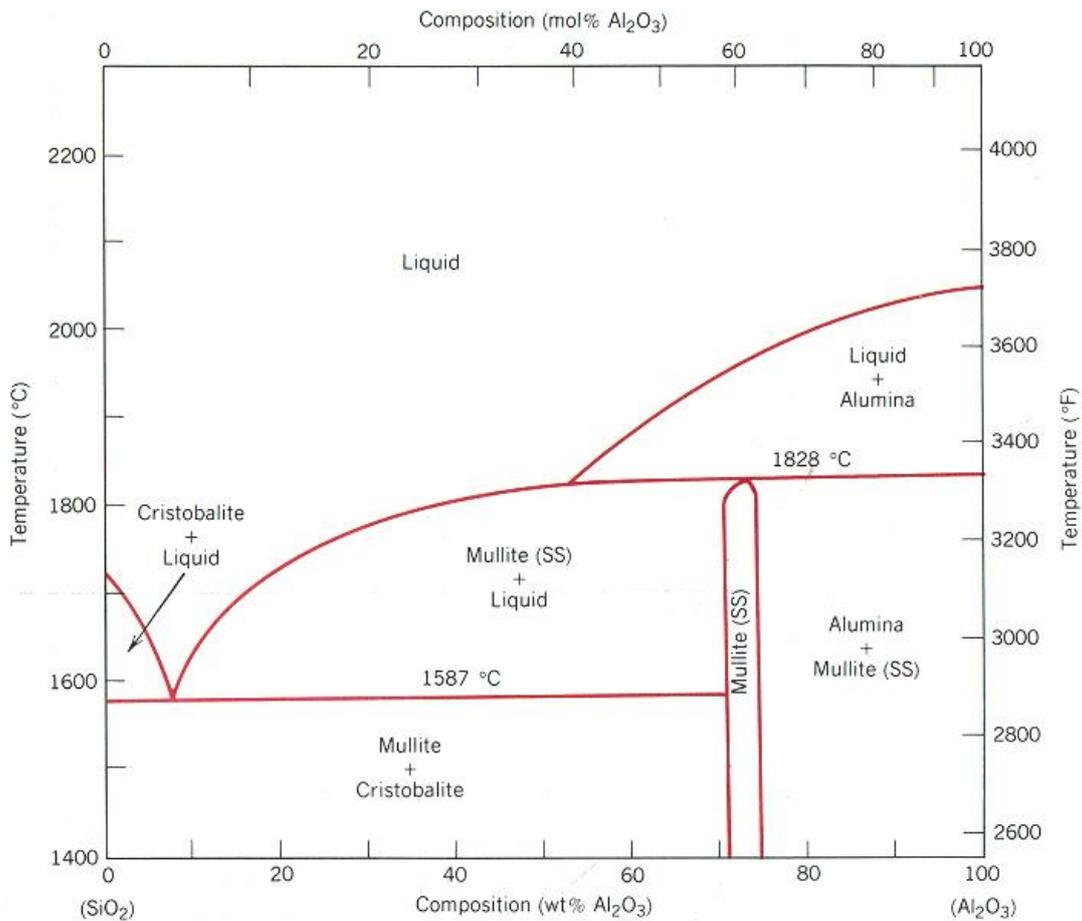
Empregando todas essas informações, estime o valor da energia de ativação do fluxo viscoso.

4. Considerando a figura dada na questão 1, explique a principal dificuldade de conformação da sílica fundida em relação ao vidro borossilicato.

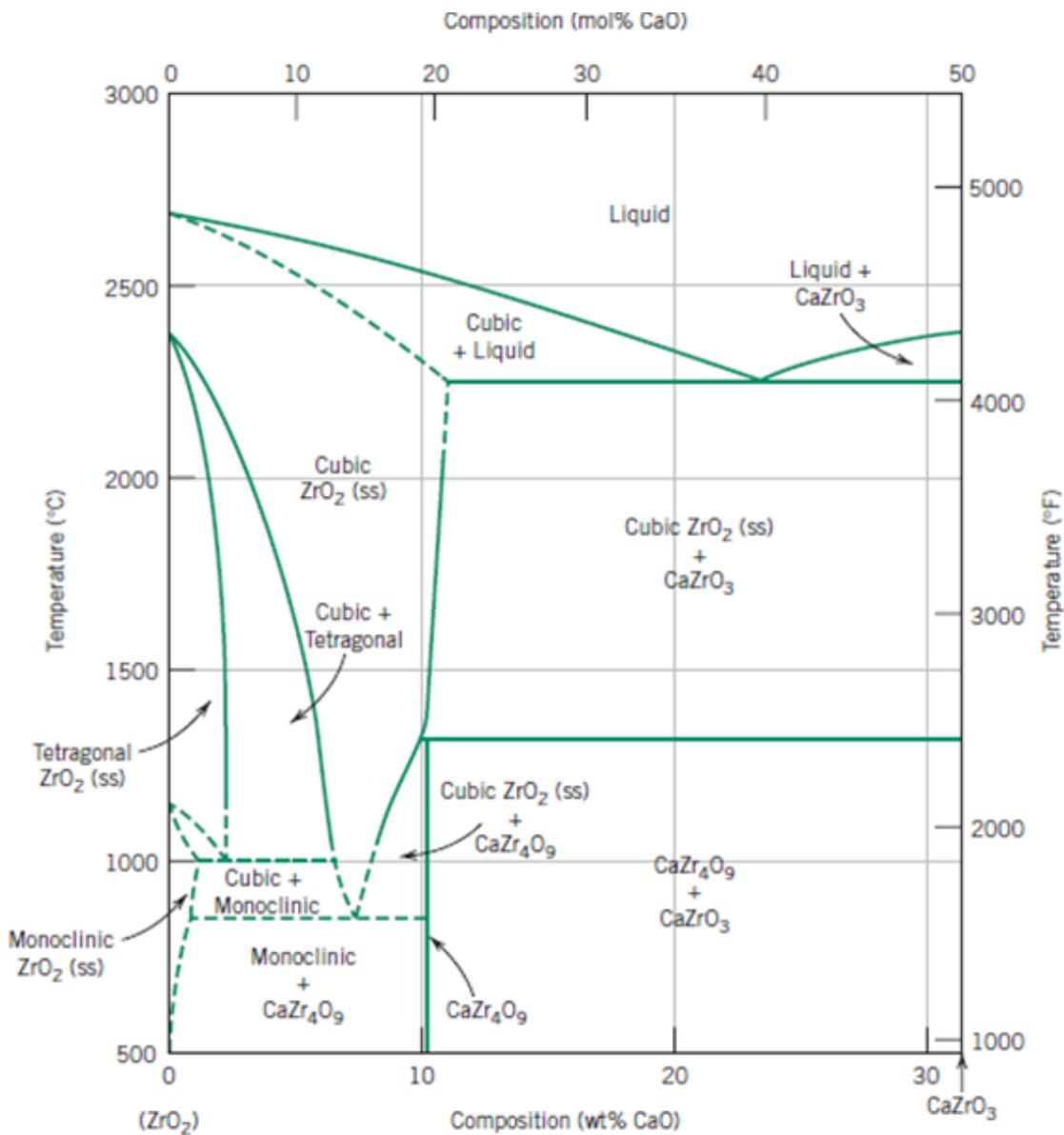
5. Quais as principais diferenças existentes, em termos de microestrutura, entre produtos cerâmicos constituídos essencialmente de fases cristalinas (por exemplo, um tijolo, o corpo isolante de vela de ignição, uma pia ou uma telha) e produtos cerâmicos não-cristalinos (por exemplo, uma garrafa de cerveja, um vidro plano montado em uma janela) ?

6. Deseja-se produzir uma peça refratária de mulita que deve operar a  $1700^{\circ}\text{C}$ . Essa peça deve ter, em operação, apenas mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) como fase cristalina presente, mas pode tolerar até 5% em massa de uma fase líquida envolvendo as partículas sólidas cristalinas de mulita na temperatura de operação.

Com base nessas informações, e considerando o diagrama de fases apresentado abaixo, qual seria a faixa de composições aceitável para a matéria-prima, em termos de porcentagem mássica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , para que a condição de operação a  $1700^{\circ}\text{C}$  fosse atendida?



7. Para o sistema  $ZrO_2$ -CaO, cujo diagrama de fases é mostrado a seguir, indique quais são as reações eutéticas e/ou eutetóides que existem.



8. Quando a caulinita – mineral que é matéria-prima de louça doméstica e que tem fórmula química ideal  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  – é aquecida a uma temperatura superior a  $750^\circ C$ , ela perde hidroxilas de sua estrutura na forma de água segundo a reação:



- Nessas condições, qual é a composição do produto do aquecimento da caulinita?
- Também nessas condições, considerando o diagrama de fases apresentado no enunciado do exercício 6, a que temperatura começa a se formar uma fase líquida, e a que temperatura todo o sistema se liquefaz?

## GABARITO

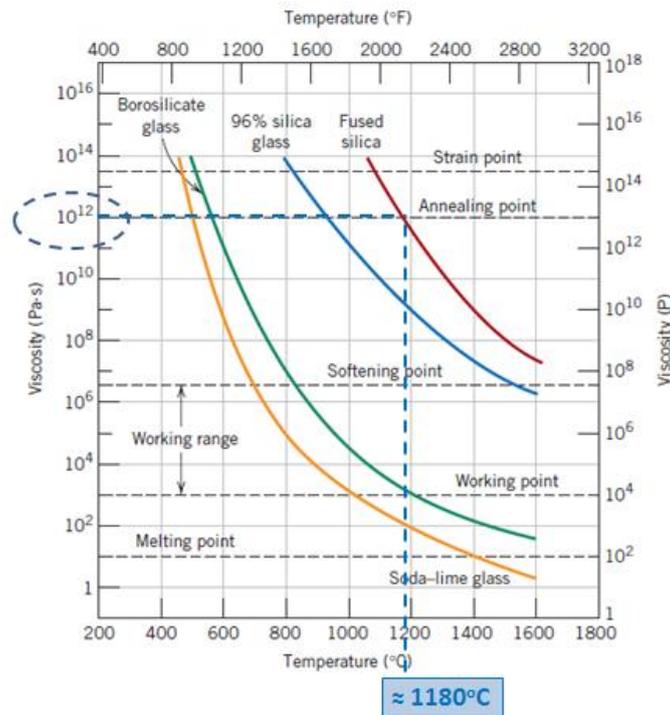
### UNIDADE 14 Estrutura e Propriedades dos Materiais Cerâmicos

1. Num vidro aquecido submetido a uma tensão, a deformação pode ocorrer por meio de um escoamento isotrópico viscoso se a temperatura for suficientemente...

Seguindo a sugestão apresentada no enunciado, pode-se observar no gráfico que a temperatura na qual a viscosidade  $\eta$  é igual a  $10^{12}$  Pa.s (ponto de recozimento = "annealing point") é aproximadamente igual a  $1180^\circ\text{C}$ . Como o valor de  $\eta_0$  é dado, basta entrar com os valores na equação e fazer os cálculos:

$$\eta = \eta_0 e^{\left(\frac{E_\eta}{RT}\right)}$$

- onde :
- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ;  $\eta_0 = 8,926 \times 10^{-9} \text{ Pa.s}$
  - no ponto de recozimento :  $\eta = 10^{12} \text{ Pa.s} \rightarrow T \approx 1180^\circ\text{C} = 1453 \text{ K}$



$$10^{12} = 8,926 \times 10^{-9} \times e^{\left(\frac{E_\eta}{8,314 \times 1453}\right)}$$

$$\frac{10^{21}}{8,926} = e^{\left(\frac{E_{\eta}}{8,314 \times 1453}\right)}$$

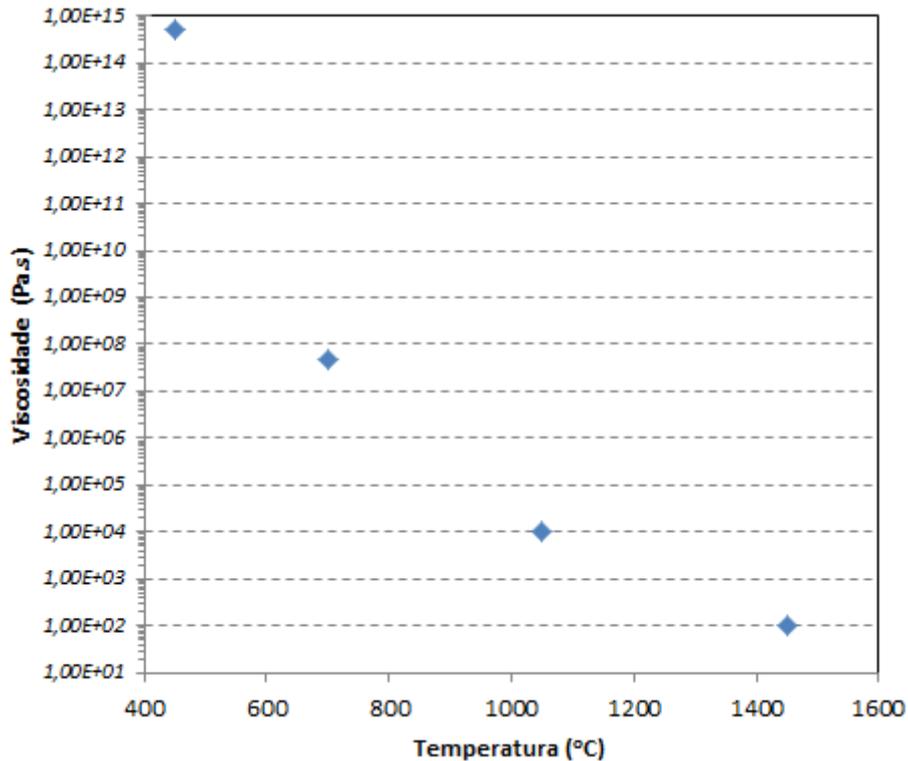
$$\ln\left(\frac{10^{21}}{8,926}\right) = \frac{E_{\eta}}{8,314 \times 1453}$$

$$E_{\eta} = 8,314 \times 1453 \times \ln\left(\frac{10^{21}}{8,926}\right) = 557,7 \text{ kJ/mol}$$

2. Dados de viscosidade de um vidro em relação à temperatura são apresentados na tabela a seguir. A partir desses dados, estime a temperatura de transição vítrea desse vidro.

Viscosidade (Pa.s)	Temperatura (°C)
$5 \times 10^{14}$	400
$5 \times 10^7$	700
$1 \times 10^4$	1050
$1 \times 10^2$	1450

A primeira coisa a fazer para resolver o exercício é colocar num gráfico os valores das viscosidades contra as temperaturas. O eixo das viscosidades (o eixo y) deve ser desenhado em escala logarítmica, caso contrário não será possível visualizar adequadamente o efeito da temperatura.

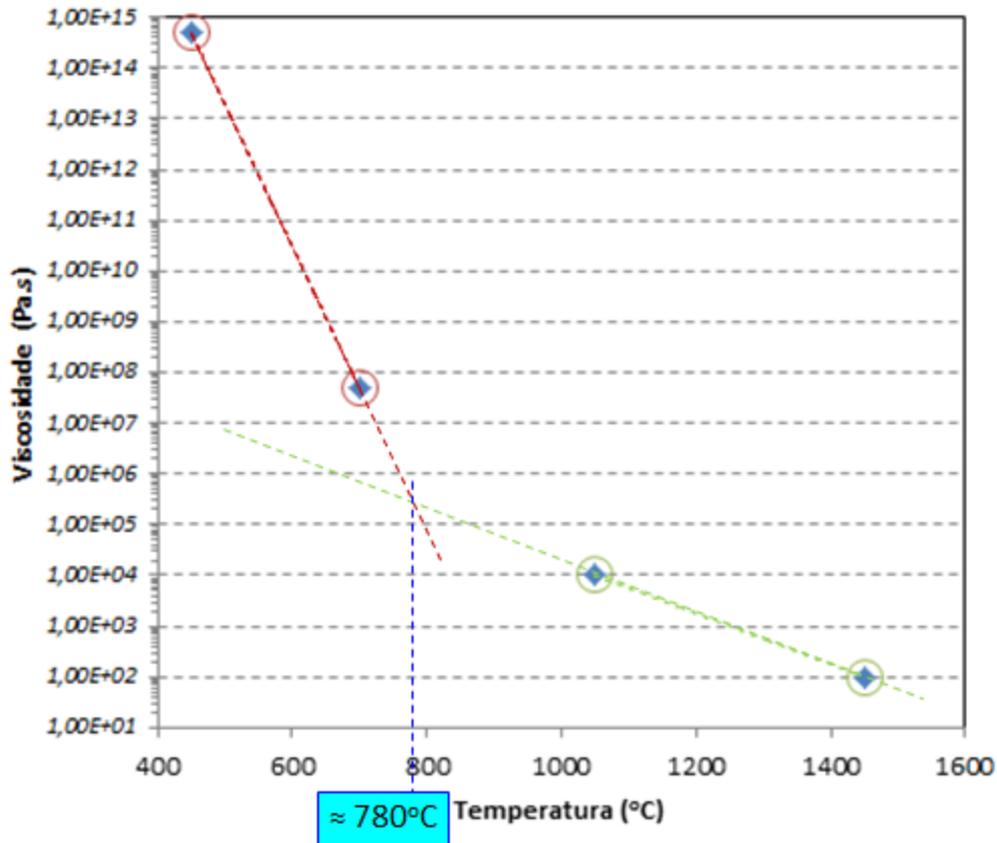


É possível perceber uma diferença de comportamento entre a evolução da viscosidade em altas temperaturas (acima de  $1000^{\circ}\text{C}$ ) e a evolução da viscosidade em temperaturas mais baixas – na faixa de temperaturas mais baixas, a viscosidade é muito mais sensível à variação da temperatura.

A temperatura em torno da qual ocorre essa mudança de comportamento é a temperatura de transição vítrea → em torno da temperatura de transição vítrea ocorrem mudanças de comportamento em diversas propriedades de materiais vítreos !

Com os dados disponíveis no exercício, a temperatura de transição vítrea pode ser estimada da seguinte forma:

1. Trace uma “linha de tendência” para os comportamentos da viscosidade com a temperatura para temperaturas superiores a  $1000^{\circ}\text{C}$  e temperaturas inferiores a  $1000^{\circ}\text{C}$  – como só temos quatro pontos, trace uma reta ligando os dois primeiros pontos (as temperaturas abaixo de  $1000^{\circ}\text{C}$ ) e uma outra reta ligando os dois pontos seguintes (as temperaturas acima de  $1000^{\circ}\text{C}$ ).
2. A temperatura no ponto onde essas duas retas se cruzarem é uma estimativa para a temperatura de transição vítrea.



**Temperatura de Transição Vítrea estimada → 780°C**

3. Um vidro comercial possui as seguintes temperaturas relacionadas a suas etapas de produção:

Ponto de amolecimento	<i>Softening point</i>	720°C
Ponto de recozimento	<i>Annealing point</i>	535°C
Ponto de deformação	<i>Strain point</i>	504°C

A equação que rege o fenômeno é a seguinte:

$$\eta = \eta_0 e^{\left(\frac{E_\eta}{RT}\right)}$$

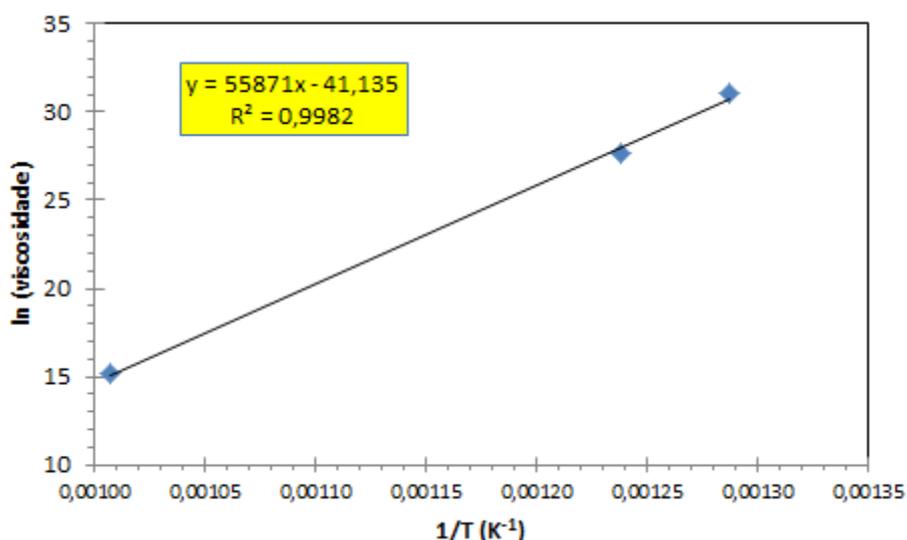
Se aplicarmos o logaritmo a ambos os lados da equação, ela se pode ser escrita como:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E}{RT}$$

Usando essa equação, se fizermos um gráfico de  $(\ln \eta)$  em função de  $(1/T)$  com os valores de temperaturas e viscosidades indicados no enunciado do exercício, devemos obter uma reta, cujo coeficiente linear deve ser  $\ln \eta_0$ , e cujo coeficiente angular deve ser  $(E/R)$ .

	T (°C)	T (K)	1/T (K <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Pa.s)		Ln $\eta$
Softening	720	993	0,001007	10 <sup>6,6</sup>	3,981 x 10 <sup>6</sup>	15,20
Annealing	535	808	0,001238	10 <sup>12</sup>	1,000 x 10 <sup>12</sup>	27,63
Strain	504	777	0,001287	10 <sup>13,5</sup>	3,162 x 10 <sup>12</sup>	31,08

Com os valores acima, foi construído o gráfico a seguir – e é importante lembrar que a temperatura que deve ser empregada é a temperatura em graus Kelvin.



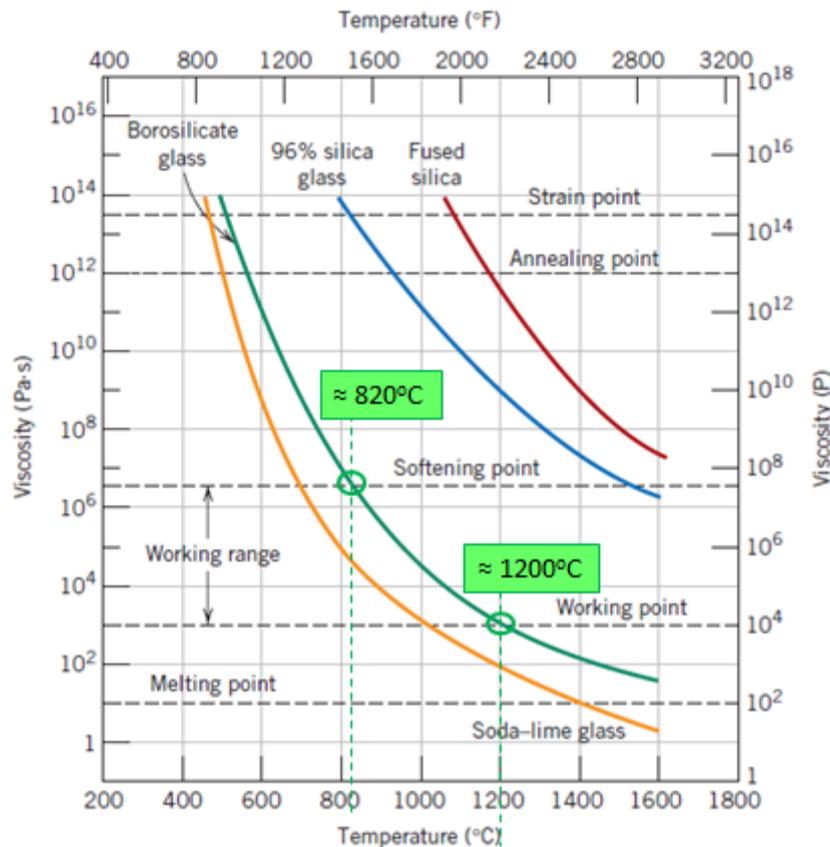
Pela regressão linear apresentada no gráfico, o valor da inclinação da reta (que corresponde a  $E/R$ ) é 55871. Como o valor de  $R$  é igual a 8,314 J/mol.K, chegamos ao valor de  $E\eta$ :

$$E\eta = 4,645 \times 10^5 \text{ J/mol} = 464,5 \text{ kJ/mol}$$

4. Considerando a figura dada na questão 1, explique a principal dificuldade de conformação da sílica fundida em relação ao vidro borossilicato.

A principal dificuldade de conformação da sílica fundida com relação aos outros vidros de sílica, cujas curvas de viscosidade contra temperatura (apresentadas no enunciado da questão 1 e reproduzidas a seguir) se deve a sua alta viscosidade (baixa fluidez) mesmo em temperaturas muito elevadas – o vidro de sílica sequer atinge a faixa de trabalho até 1800°. Desta forma, este material não pode ser trabalhado em temperaturas normalmente empregadas em processos de produção de vidro, que são inferiores a 1800°C.

O vidro borossilicato apresenta viscosidade que permite a sua conformação dentro de sua faixa de trabalho, que é muito inferior à temperatura da sílica fundida (que sabemos ser superior a 1800°C...) – aproximadamente entre as temperaturas de 820°C a 1200°, como pode ser visto na figura abaixo..

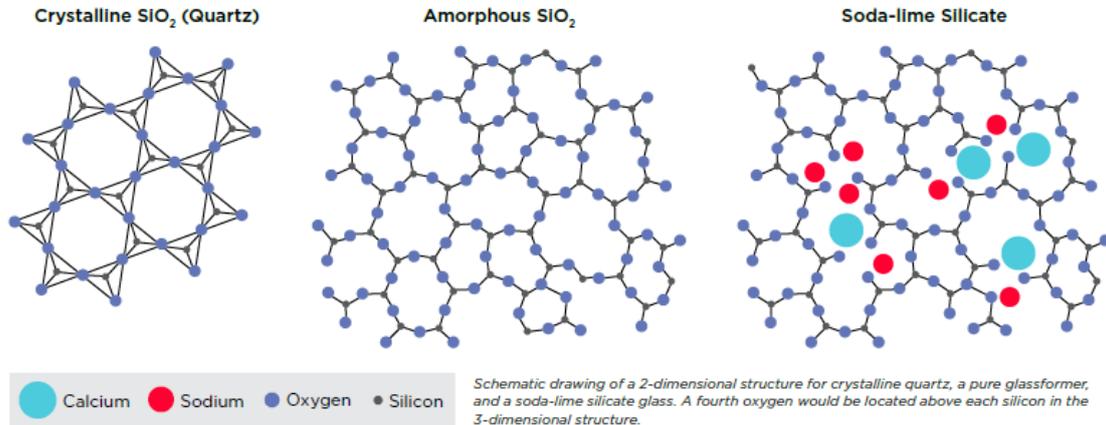


5. Quais as principais diferenças existentes, em termos de microestrutura, entre produtos cerâmicos constituídos essencialmente de fases cristalinas (por exemplo, um tijolo, o corpo isolante de vela de ignição, uma pia ou uma telha) e produtos cerâmicos não-cristalinos (por exemplo, uma garrafa de cerveja, um vidro plano montado em uma janela) ?

Os **vidros** não são materiais cristalinos. Eles são materiais amorfos, apresentando à temperatura ambiente uma estrutura desordenada (que também pode ser definida como tendo apenas ordem a pequenas distâncias atômicas. Um vidro como os dos exemplos – garrafa de cerveja, vidro plano – não apresenta, portanto, grãos ou contornos de grão. Alguns autores inclusive definem o vidro como sendo um “líquido super-resfriado”, com uma viscosidade extremamente alta, o que lhes confere para todos os efeitos o comportamento de sólidos frágeis.

Os vidros, diferentemente dos materiais cerâmicos cristalinos, não apresentam ponto de fusão definido, mas sim uma temperatura (ou uma faixa de temperaturas) a partir da qual seu volume específico aumenta mais rapidamente e sua viscosidade diminui a ponto de permitir sua conformação. Essa temperatura é denominada temperatura de transição vítrea.- é a partir

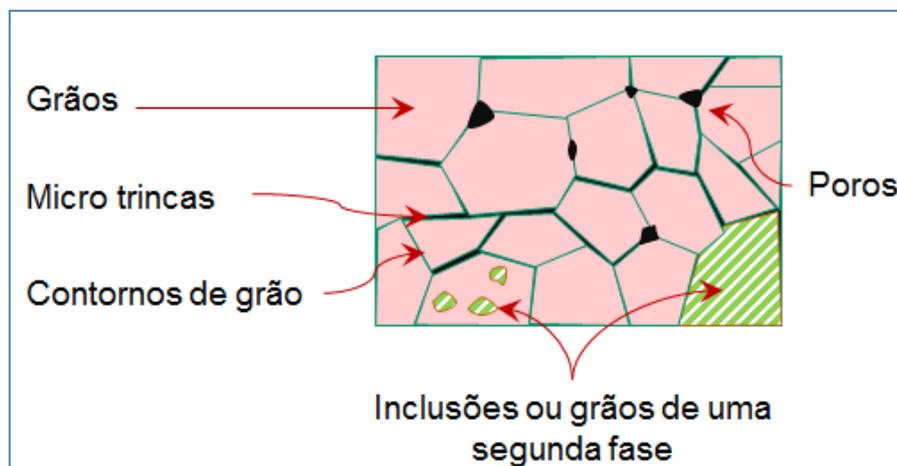
dessa temperatura que o comportamento mecânico dos vidros se assemelha ao de um sólido rígido.

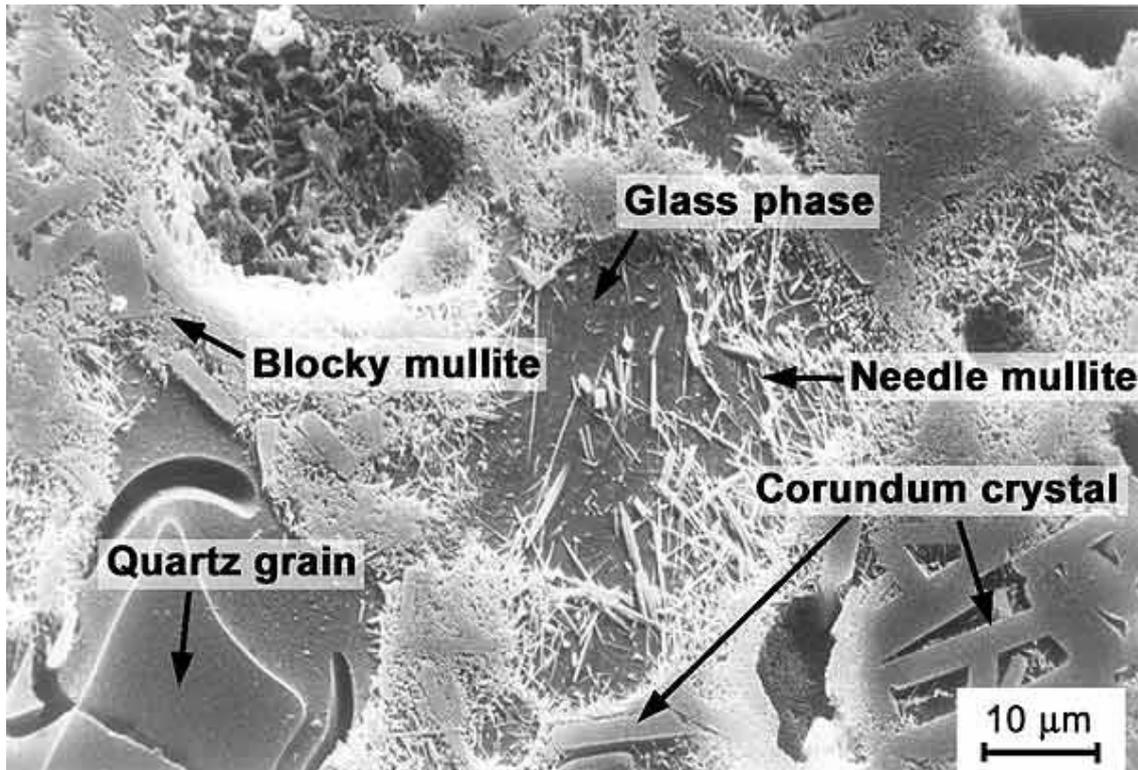


Os produtos cerâmicos compostos essencialmente de fases cristalinas tem a maior parte de seus corpos formada de cristais. Ao longo do seu processo de fabricação, em muitos produtos dessa categoria pode ser formada também uma certa quantidade de fase vítrea (em geral, em torno dos cristais), que pode afetar ou até mesmo controlar o desempenho do produto acabado: por exemplo, em produtos cerâmicos que devem trabalhar em alta temperatura, observa-se geralmente que quanto maior a porcentagem de fase vítrea presente, menor é a temperatura máxima de trabalho e maior é a fluência do material.

As principais características das microestruturas dos produtos cerâmicos essencialmente cristalinos são apresentadas a seguir.

- De um modo geral, os materiais cerâmicos cristalinos são **policristalinos**, e muitos deles (em especial, as cerâmicas tradicionais) são também **polifásico**.
- É comum serem observadas microestruturas muito complexa.
- Nos contornos de grão podem existir fases vítreas.
- A microestrutura é definida por:
  - Forma e arranjo de grãos das diversas fases cristalinas presentes, e também das regiões eventualmente contendo fases vítreas;
  - Distribuição de tamanhos e fração em volume dos poros presentes.





**Exemplo de microestrutura de um material cerâmico real:** porcelana técnica de alumina, utilizada para produção de isolantes elétricos de alto desempenho. A imagem mostra uma superfície do material, que foi cortado e atacado com ácido fluorídrico (que dissolveu a fase vítrea que existe entre as fases cristalinas).

Existem três fases cristalinas : mullita (silicato de alumínio -  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), córindon (corundum – alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). Uma dessas fases, a mullita, aparece com duas morfologias diferentes: em cristais massivos (“blocky mullite”) e na forma acicular (cristais em forma de agulhas – “needle mullite”).

...evidentemente, este é um exemplo ilustrativo – vocês não tem nenhuma necessidade de memorizá-lo...

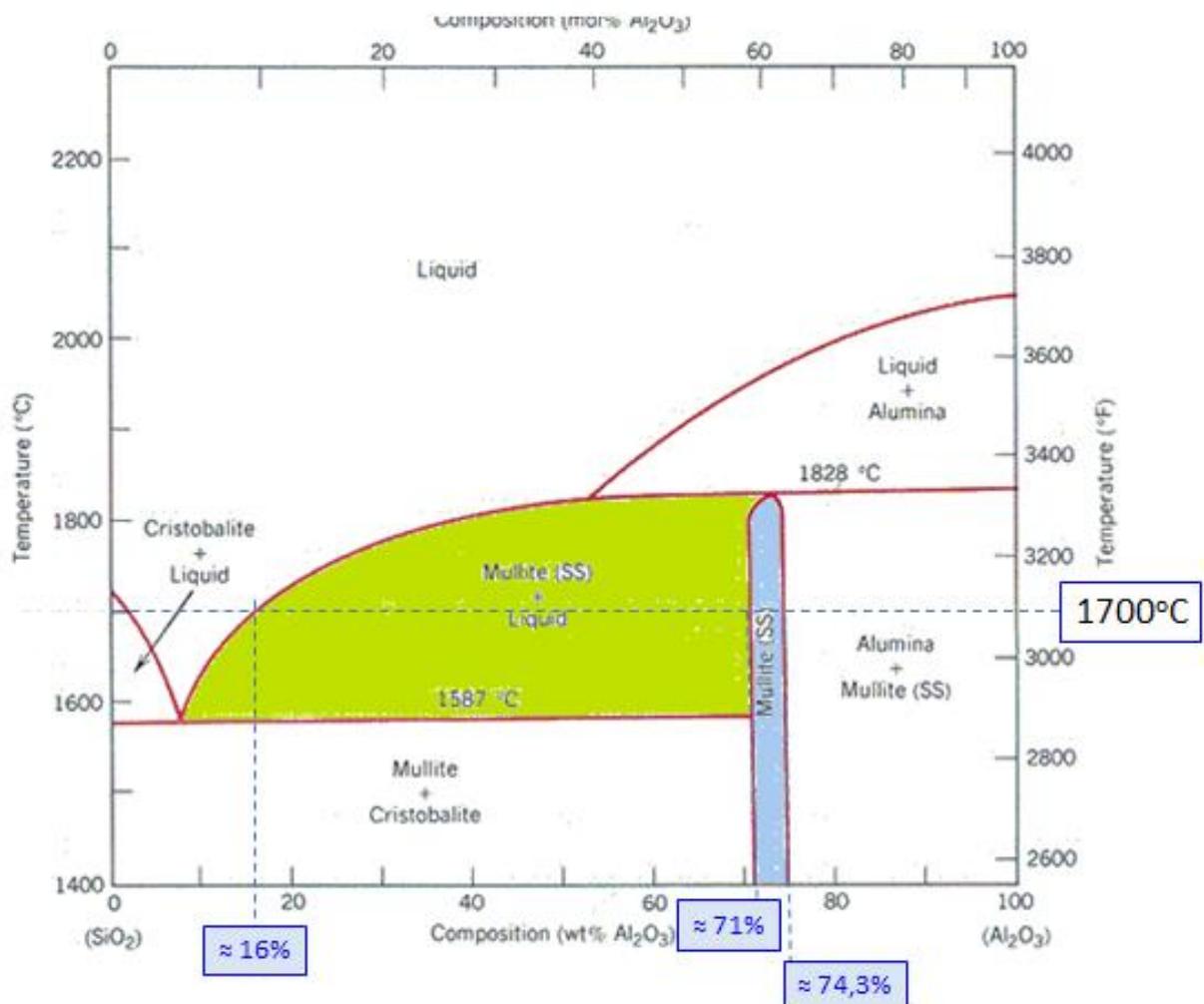
Fonte:[http://www.keramverband.de/brevier\\_engl/3/4/1/3\\_4\\_1.htm](http://www.keramverband.de/brevier_engl/3/4/1/3_4_1.htm)

6. Deseja-se produzir uma peça refratária de mulita que deve operar a  $1700^{\circ}\text{C}$ . Essa peça deve ter, em operação, apenas mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) como fase cristalina presente, mas pode tolerar até 5% em massa de uma fase líquida envolvendo as partículas sólidas cristalinas de mulita na temperatura de operação.

Com base nessas informações, e considerando o diagrama de fases apresentado abaixo, qual seria a faixa de composições aceitável para a matéria-prima, em termos de porcentagem mássica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , para que a condição de operação a  $1700^{\circ}\text{C}$  fosse atendida?

Em primeiro lugar, devemos localizar no diagrama de fases a(s) região(ões) que nos interessa analisar – onde, no diagrama de fases existem a  $1700^{\circ}\text{C}$  :

- ou apenas mulita → indicada em azul no diagrama de fases a seguir
- ou mulita e uma fase líquida → indicada em verde no diagrama de fases a seguir



A faixa de composições (em % de massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na qual existe apenas mulita a  $1700^{\circ}\text{C}$  está entre 71% e 74,3 → evidentemente, se a composição da matéria-prima estiver nessa faixa,

teremos apenas mulita sólida no produto a 1700°C, e a condição do enunciado – a única fase sólida presente ser a mulita – estará sendo atendida.

A faixa de composições (em % de massa de  $Al_2O_3$ ) na qual coexistem mulita e uma fase líquida a 1700°C está entre 16% e 71%.

O enunciado diz que é admissível até uma quantidade de 20% de fase líquida a 1700°C. A porcentagem de alumina ( $Al_2O_3$ ) que corresponde a uma porcentagem de 20% de fase líquida (%L) pode ser calculada por meio da regra da alavanca:

$$\%L = 5 = \frac{71 - x}{71 - 16} \times 100 \quad \rightarrow \quad 71 - x = (0,05) \times (71 - 16)$$

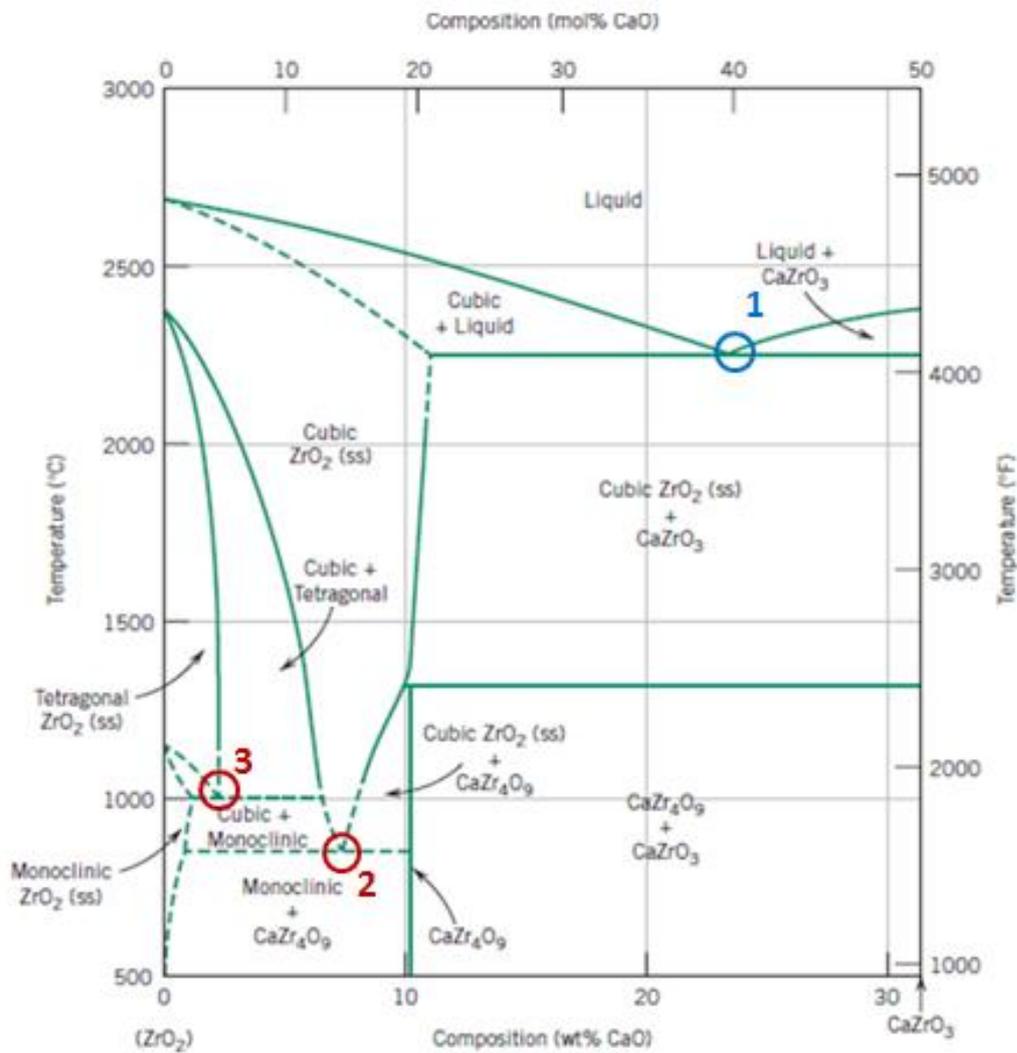
Assim,  $x = 68,25\%$  em massa de  $Al_2O_3$

Dessa forma, se a composição da matéria prima do refratário contiver entre 68,25% e 71% de  $Al_2O_3$ , coexistirão duas fases a 1700°C e a porcentagem da fase líquida presente será sempre igual ou inferior a 5%.

*RESUMINDO: para atender a condição expressa no enunciado – que a 1700°C exista apenas mulita como fase sólida, e podendo ser aceitável até 20% de fase líquida – a composição da matéria-prima, em termos de %mássica de  $Al_2O_3$ , deve estar entre 60% e 74,3%, porque :*

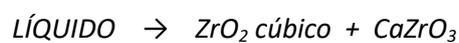
- entre 68,25% e 71% de  $Al_2O_3$  coexistirão mulita e uma fase líquida, e a porcentagem relativa de fase líquida será igual ou inferior a 5%
- entre 71% e 74,3% de  $Al_2O_3$  existirá somente mulita.

7. Para o sistema  $ZrO_2$ -CaO, cujo diagrama de fases é mostrado a seguir, indique quais são as reações eutéticas e/ou eutetóides que existem.

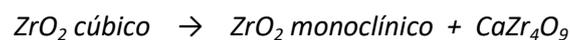


As transformações (escritas apenas no sentido do **resfriamento**) são as seguintes :

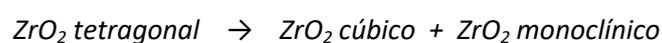
**Transformação 1 – Eutético**



**Transformação 2 – Eutetóide**



**Transformação 3 – Eutetóide**



8. Quando a caulinita – mineral que é matéria-prima de louça doméstica e que tem fórmula química ideal  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  – é aquecida a uma temperatura superior a  $750^\circ\text{C}$ , ela perde hidroxilas de sua estrutura na forma de água segundo a reação:



- Nessas condições, qual é a composição do produto do aquecimento da caulinita?
- Também nessas condições, considerando o diagrama de fases apresentado no enunciado do exercício 6, a que temperatura começa a se formar uma fase líquida, e a que temperatura todo o sistema se liquefaz?

### 8a

Para começar, é importante dar uma olhada no diagrama de fases do exercício 6 – nele podemos ver que os componentes desse sistema são  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . O que se forma nessa reação de calcinação (que é chamada no jargão de ceramistas de “desidroxilação”) pode ser escrito então da seguinte forma:

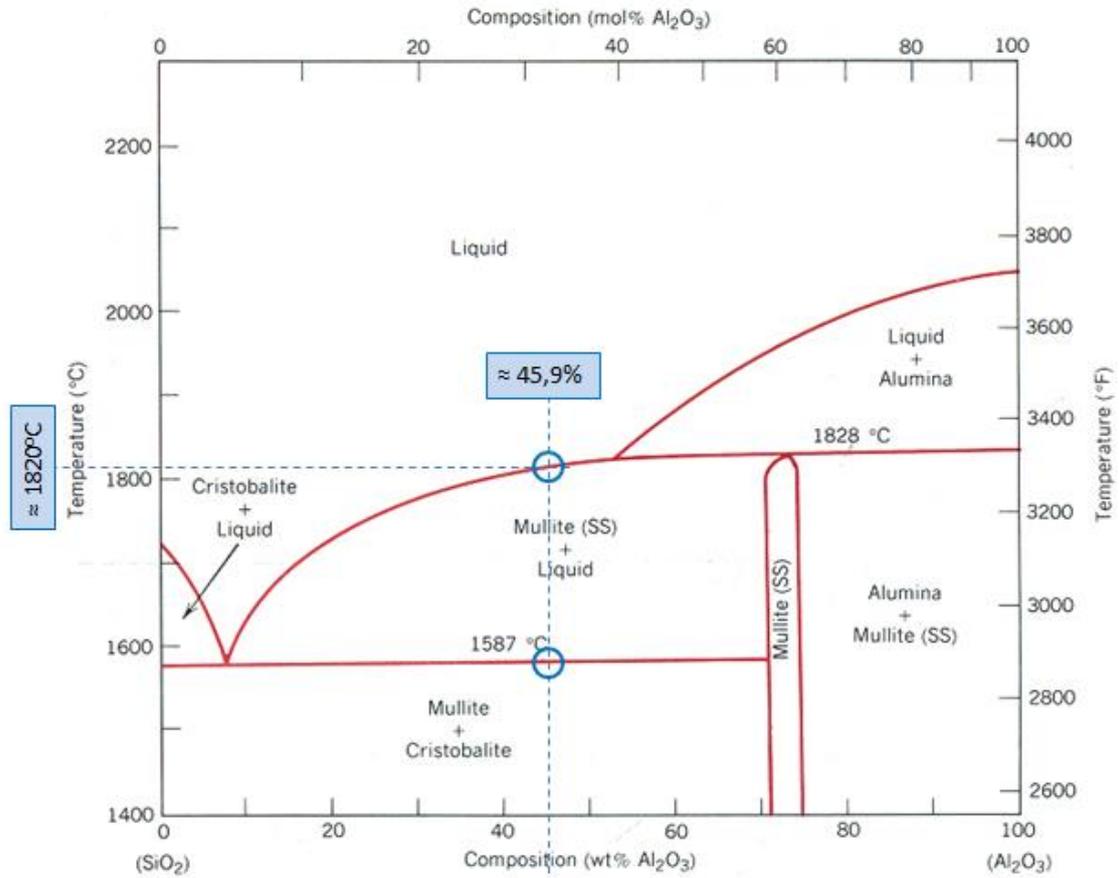


Então, a composição do material que se forma pode ser calculada da seguinte forma (sabendo-se que as massas atômicas do Al, do Si e do O são, respectivamente, 27, 28 e 16) :

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$2 \times 27 + 3 \times 16 = 102$	45,9 %
$2\text{SiO}_2$	$2 \times (28 + 2 \times 16) = 120$	54,1 %
	222	100,0 %

Assim sendo, se representarmos a composição em termos da porcentagem mássica de alumina, a composição pedida é igual a 45,9% (wt) em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

8b



Como a composição é 45,9% em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , segundo o diagrama de fases, acima de  $1587^{\circ}\text{C}$  forma-se mullita e uma fase líquida, e o sistema torna-se totalmente líquido acima de uma temperatura de aproximadamente  $1820^{\circ}\text{C}$ .