



Aula 2 SMM5779-2

Fundamentos do Estado Vítreo

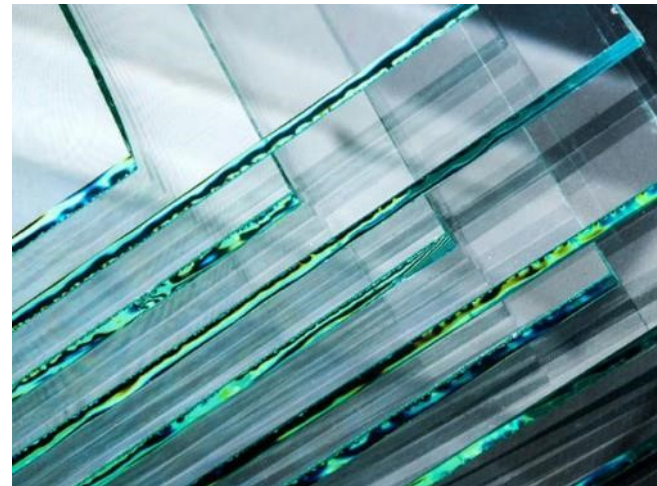
Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira

Departamento de Engenharia de Materiais

EESC/USP – São Carlos, SP

O que é vidro?

Senso comum: vidros são sólidos transparentes, lustrosos, duráveis, mas que se quebram facilmente...

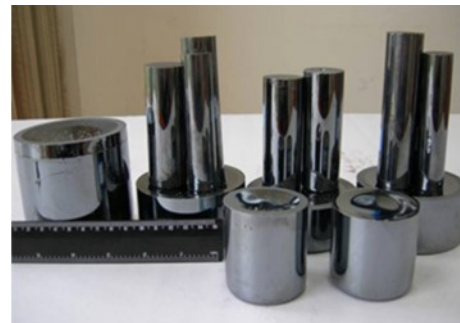


O que é vidro?

Vidros são sólidos transparentes, lustrosos, duráveis, mas que se quebram facilmente?

Não exatamente:

- **Vidros *opal*** (opalinos) são opacos devido à adição de outros componentes no vidro, como farinha de osso (antigamente), SnO , ou TiO_2 (modernamente)
- **Vidros metálicos** são “metálicos”
- Alguns **vidros calcogenetos**, por exemplo, no sistema Ge-Sb-Se são “metálicos”
- **Vidros** podem ser **extremamente resistentes** (fibras para reforço de compósitos ~ 1 GPa, proteção balística, etc.)



<https://www.groupon.co.uk/deals/18-piece-opal-glass-dinner-set-4>

<https://www.3dprintingmedia.network/metallic-glass-using-additive-techniques/>

http://www.ir-glass.com/index.php/pruducts_en.html

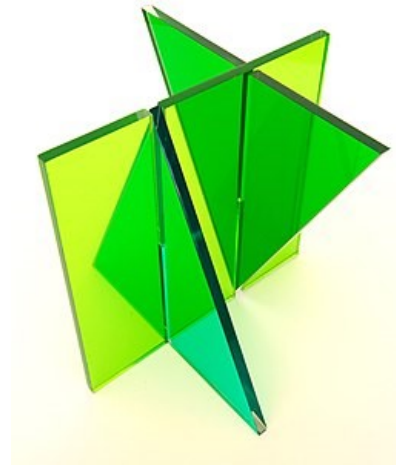
<http://www.xinology.com/Glass-Processing-Equipments-Supplies-Consumables/glass-tempering/glass-tempering-furnace/overview/stress-strength.html>

O que é vidro?

ASTM: “produto **inorgânico** obtido por fusão que foi resfriado até uma condição rígida sem se cristalizar”

Não exatamente:

- Existem **vidros orgânicos**: poliestireno, acrílico, policarbonato

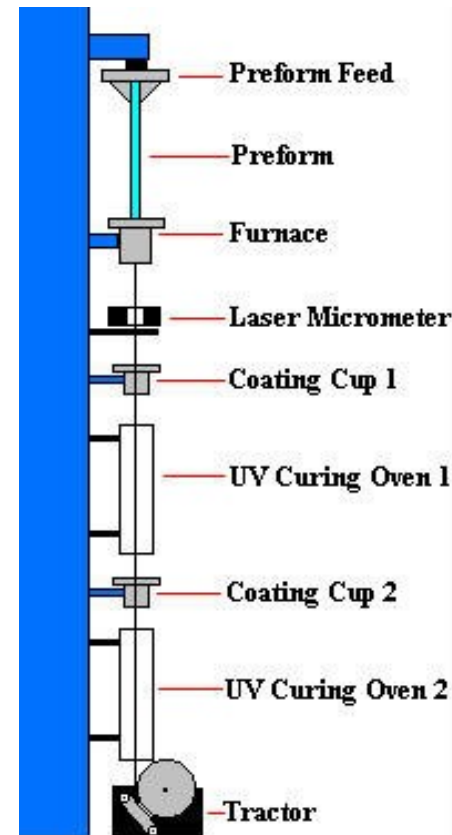
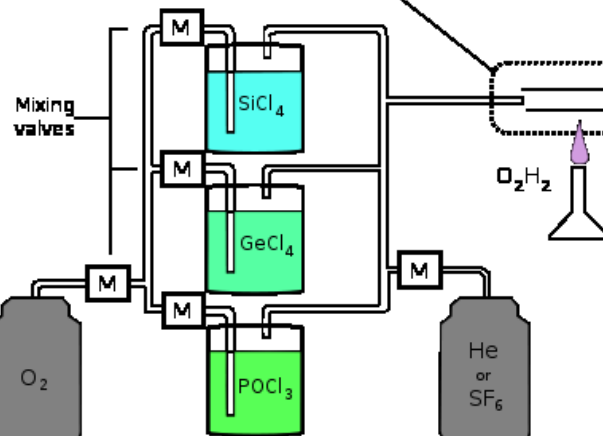
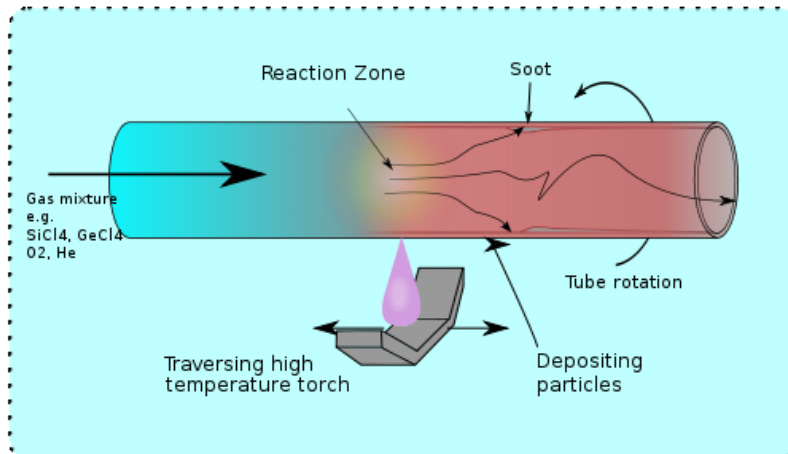


O que é vidro?

ASTM: “produto inorgânico **obtido por fusão** que foi resfriado até uma condição rígida sem se cristalizar”

Não exatamente:

- Vidros podem ser obtidos pelo processo **CVD** (*Chemical Vapor Deposition*)

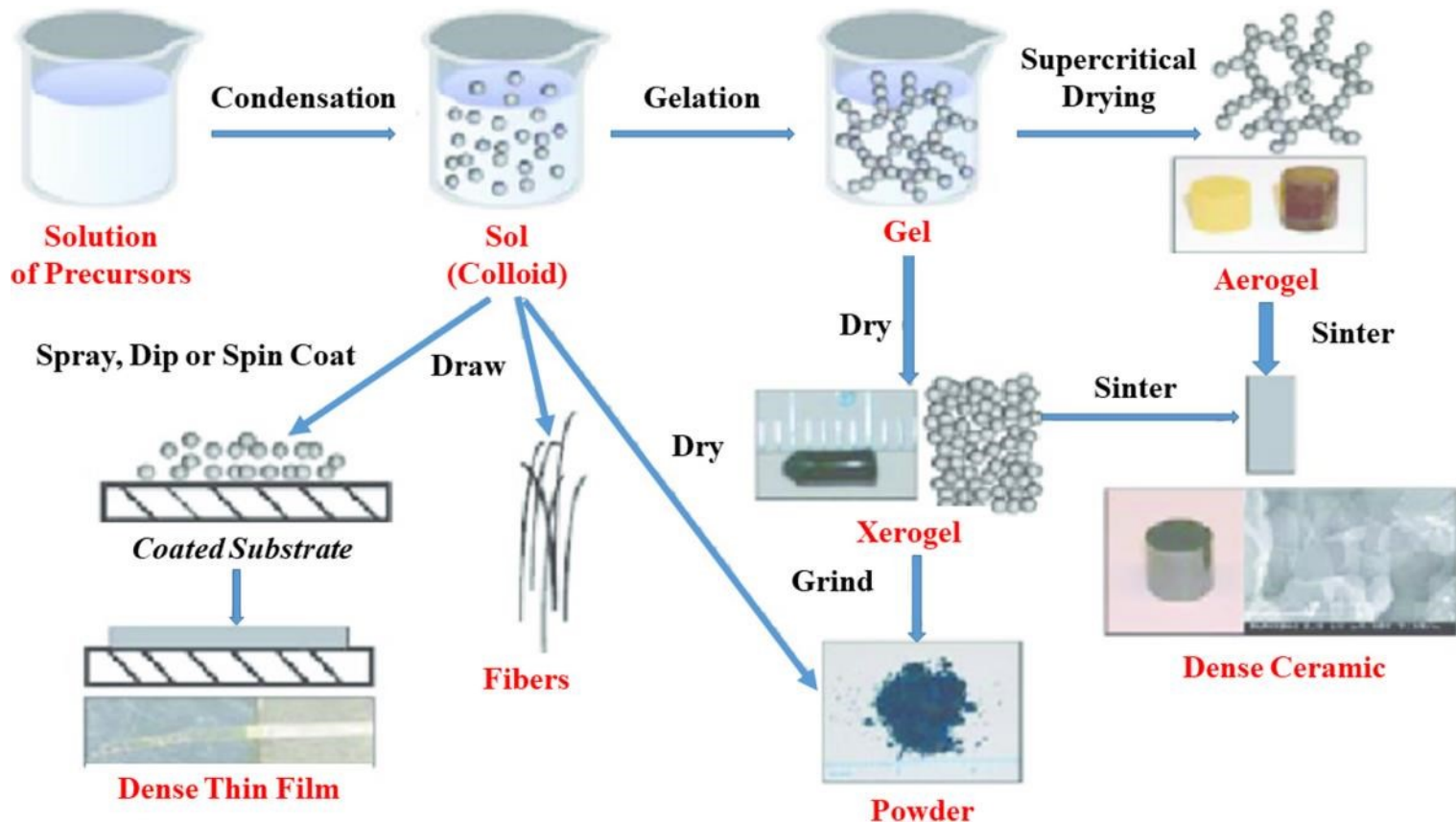
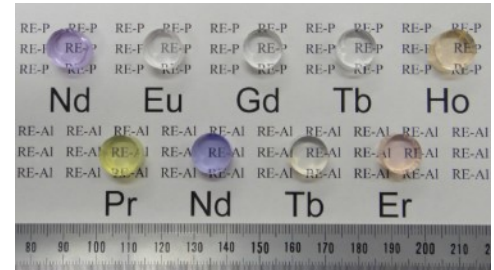


O que é vidro?

ASTM: “produto inorgânico **obtido por fusão** que foi resfriado até uma condição rígida sem se cristalizar”

Não exatamente:

- Vidros podem ser obtidos pelo processo **sol-gel**



O que é vidro?

A **aparência externa** de um vidro é parecida com a de um sólido.

Algumas propriedades têm a mesma ordem de grandeza (mas não são iguais) no vidro e no material cristalino correspondente:

Densidade (na verdade, o material cristalino tende a ser um pouco mais denso que o vidro de mesma composição):

quartzo ($2,65 \text{ g/cm}^3$)

vidro de sílica ($2,20 \text{ g/cm}^3$)

propriedades mecânicas

K_{IC} quartzo = $0,85$ a $1,15 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (depende da direção)

K_{IC} vidro de sílica = $0,79 \text{ MPa.m}^{1/2}$

Módulo elástico quartzo = 76 a 105 GPa (depende da direção)

Módulo elástico vidro de sílica = 74 GPa

propriedades térmicas

CET médio do quartzo = 8 a $14 (10^{-6} \text{ m/(m } ^\circ\text{C)})$

CET sílica vítrea = $0,55 (10^{-6} \text{ m/(m } ^\circ\text{C)})$

Diferente dos cristais, os vidros **não apresentam um ponto de fusão definido**

e **não cliva** em direções preferenciais (fratura concoidal)

Vidros são **essencialmente isotrópicos** (as propriedades não dependem da direção), o que é parecido com líquidos.

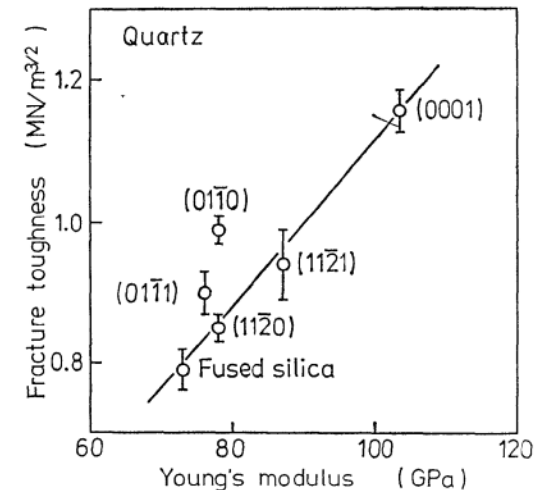
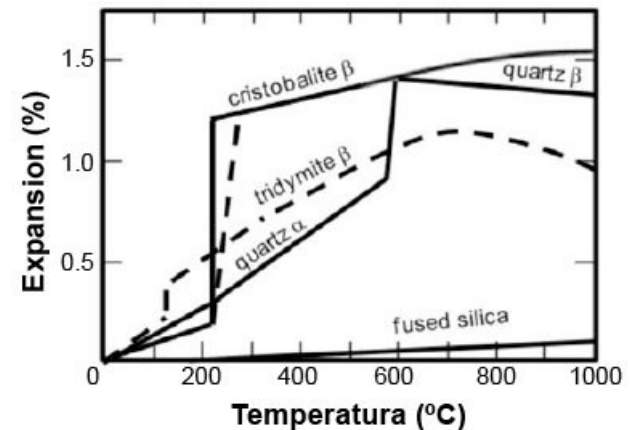
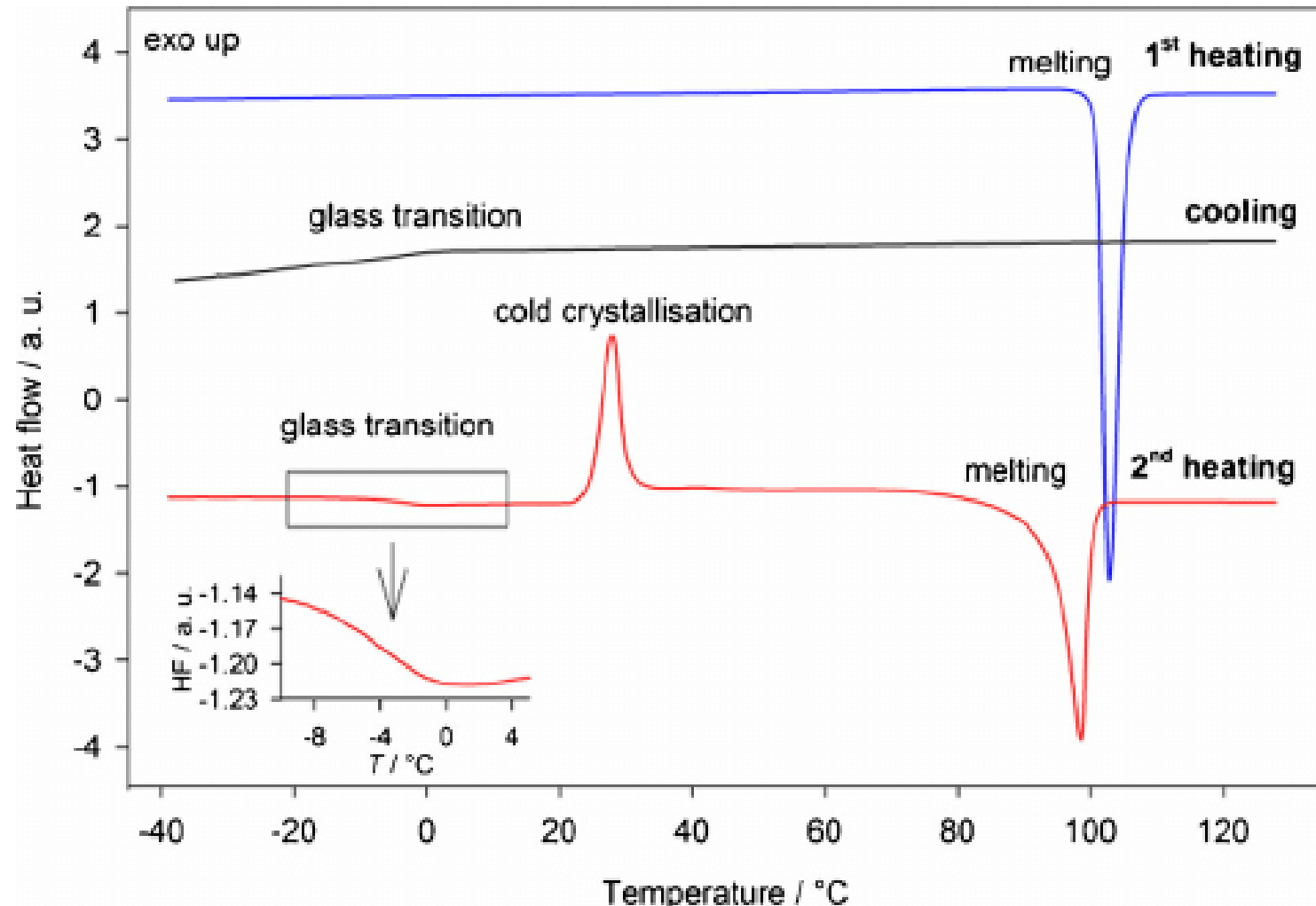


Fig. 4. Relation between K_{IC} and E for quartz.



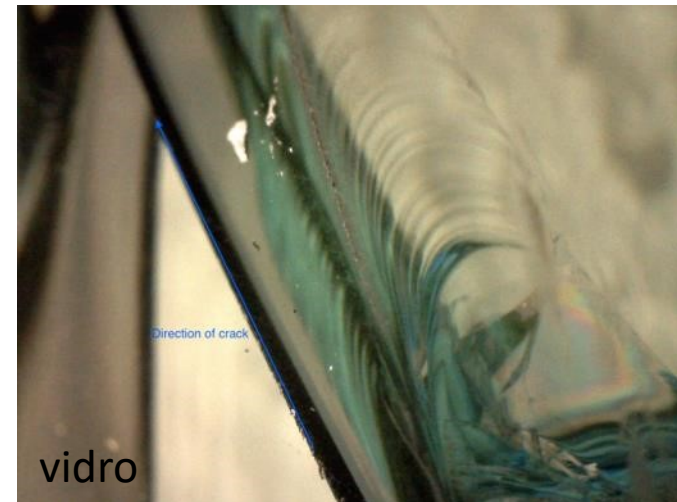
DSC vidro vs. material cristalino



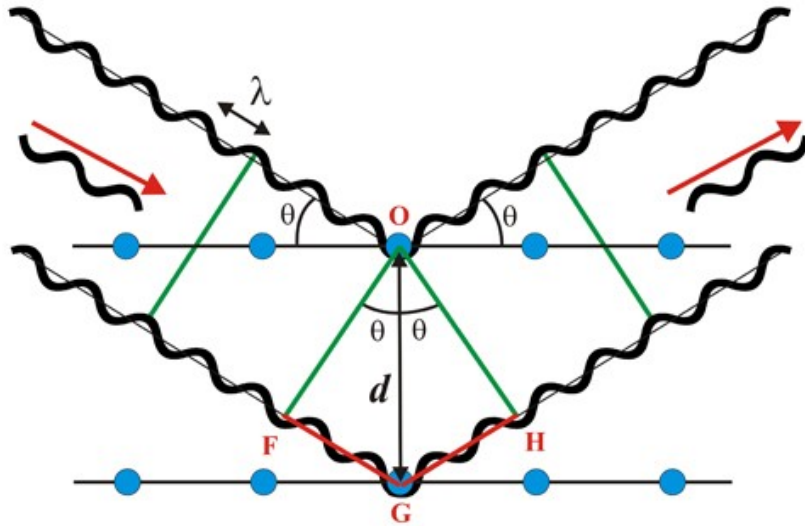
Clivagem vidro vs. material cristalino

Cristais podem ou não apresentar plano de clivagem bem definido.

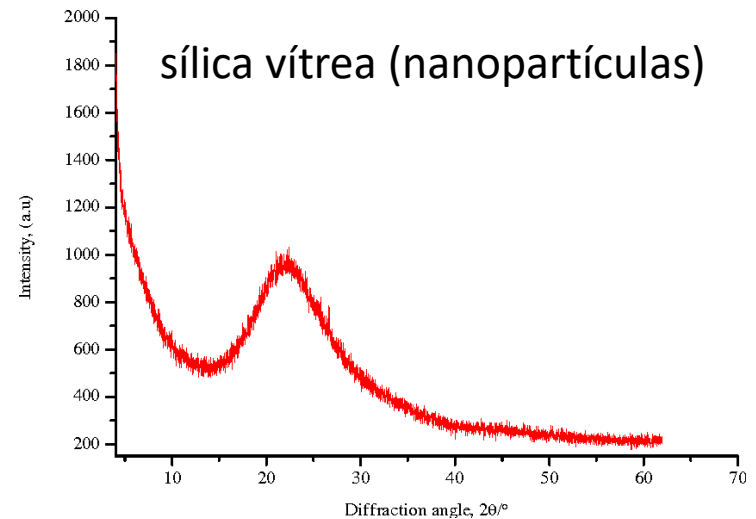
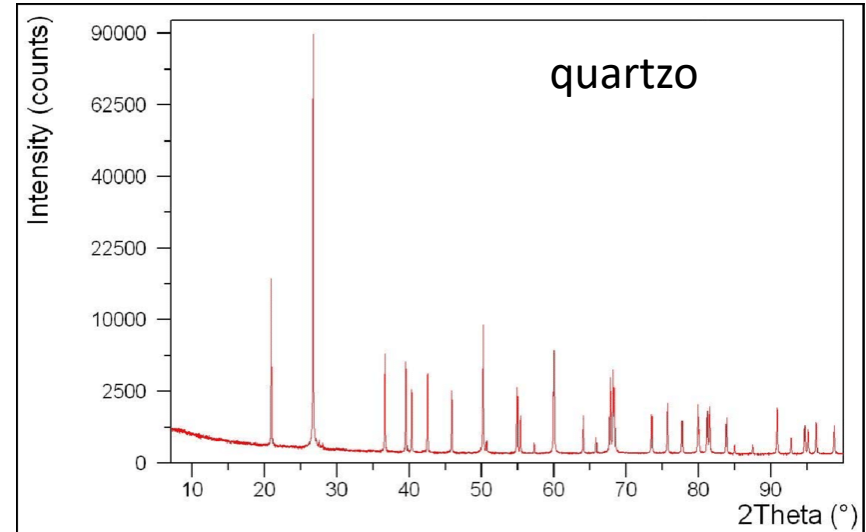
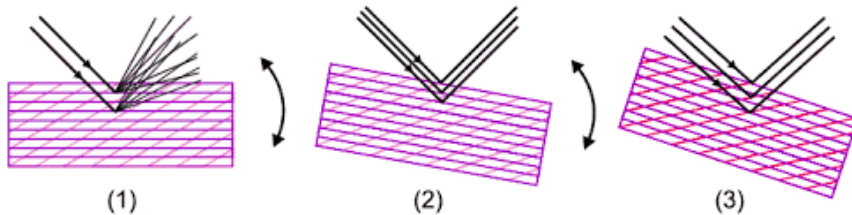
Vidros **nunca** apresentam planos de clivagem.



Difração de raios X



$$n\lambda = 2d \sin \theta$$



https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bragg_legea.jpg

<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/powintro/powdiff.htm>

<https://www.youtube.com/watch?v=egWiv6tCaUY>

Ojuva, Arto. (2009). Pulsed current processing of zeolites: consolidation behaviour, porosity and crystallinity. 10.13140/RG.2.1.5023.2807.

Ghorbani, F. et al. "Production of Silica Nanoparticles from Rice Husk as Agricultural Waste by Environmental Friendly Technique." (2015).

Vidro é um material não-cristalino!

Varshneya & Mauro (2010)

“Vidro é um sólido com estrutura não-cristalina que continuamente se converte em um líquido no aquecimento.”

Essa definição tem problema com **“sólido”**...

“o volume muda de forma contínua a medida que o vidro muda lentamente para o estado líquido no aquecimento”

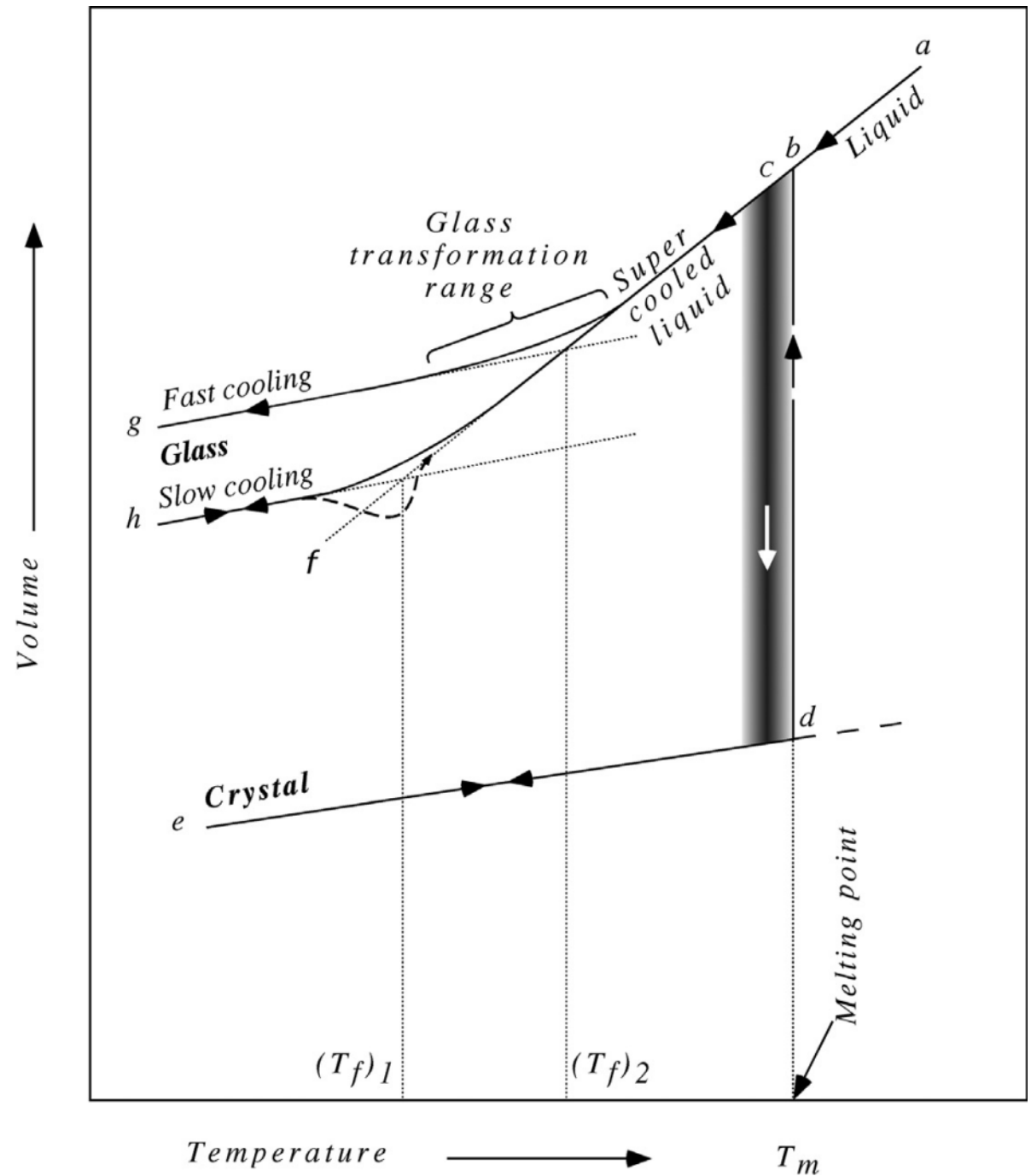
“apresenta uma **transição vítrea**”

Zanotto & Mauro (2017)

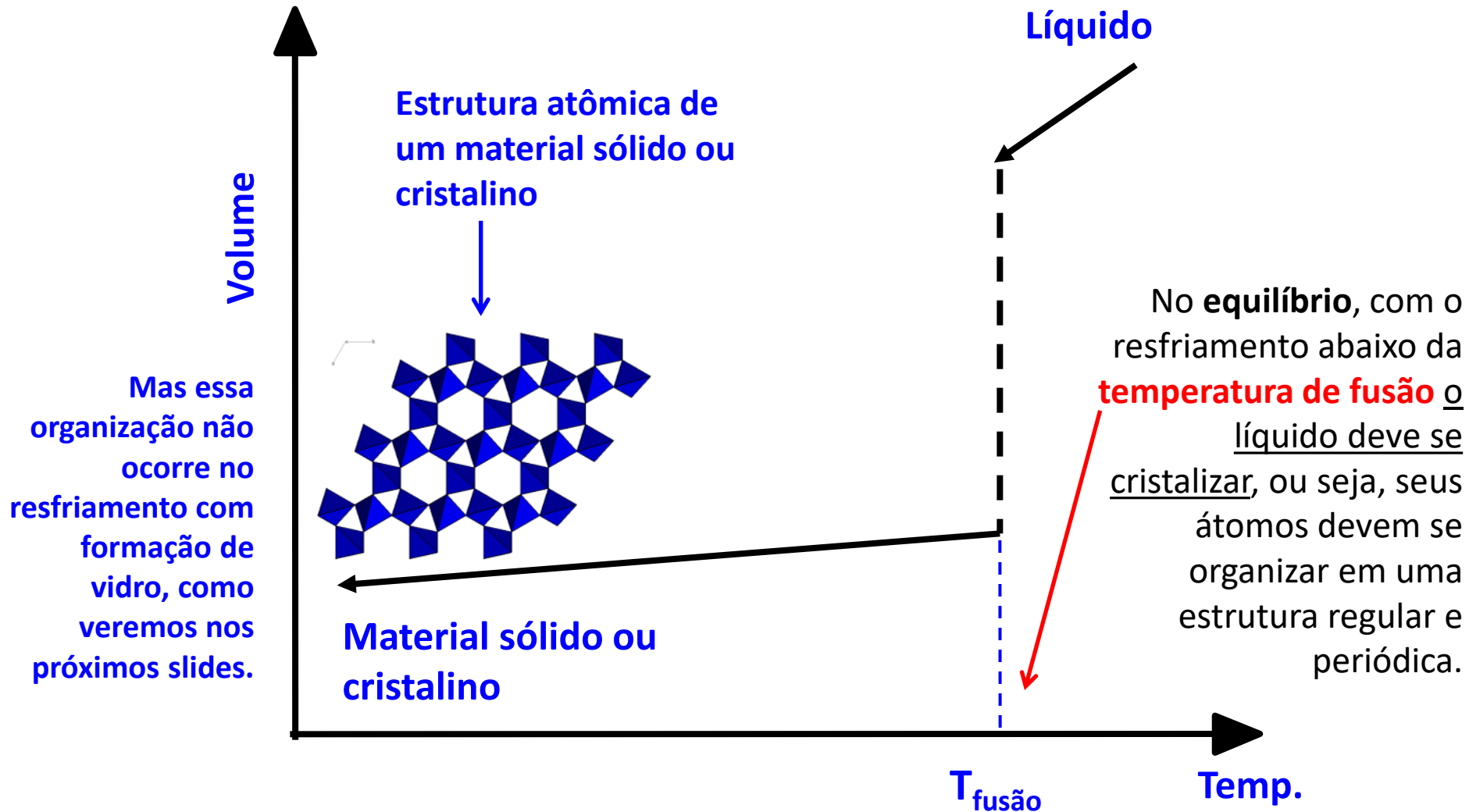
“Vidro é um estado da matéria que parece sólido em uma escala de tempo curta mas continuamente relaxa em direção ao estado líquido. Seu destino final é se cristalizar.”

Vidros possuem uma natureza híbrida, combinando propriedades típicas de sólidos (rigidez em escala de tempo curta) e de líquidos (estrutura atômica amorfa), e são materiais fora no equilíbrio.

Precisamos
entender o
que é
**TRANSIÇÃO
VÍTREA**

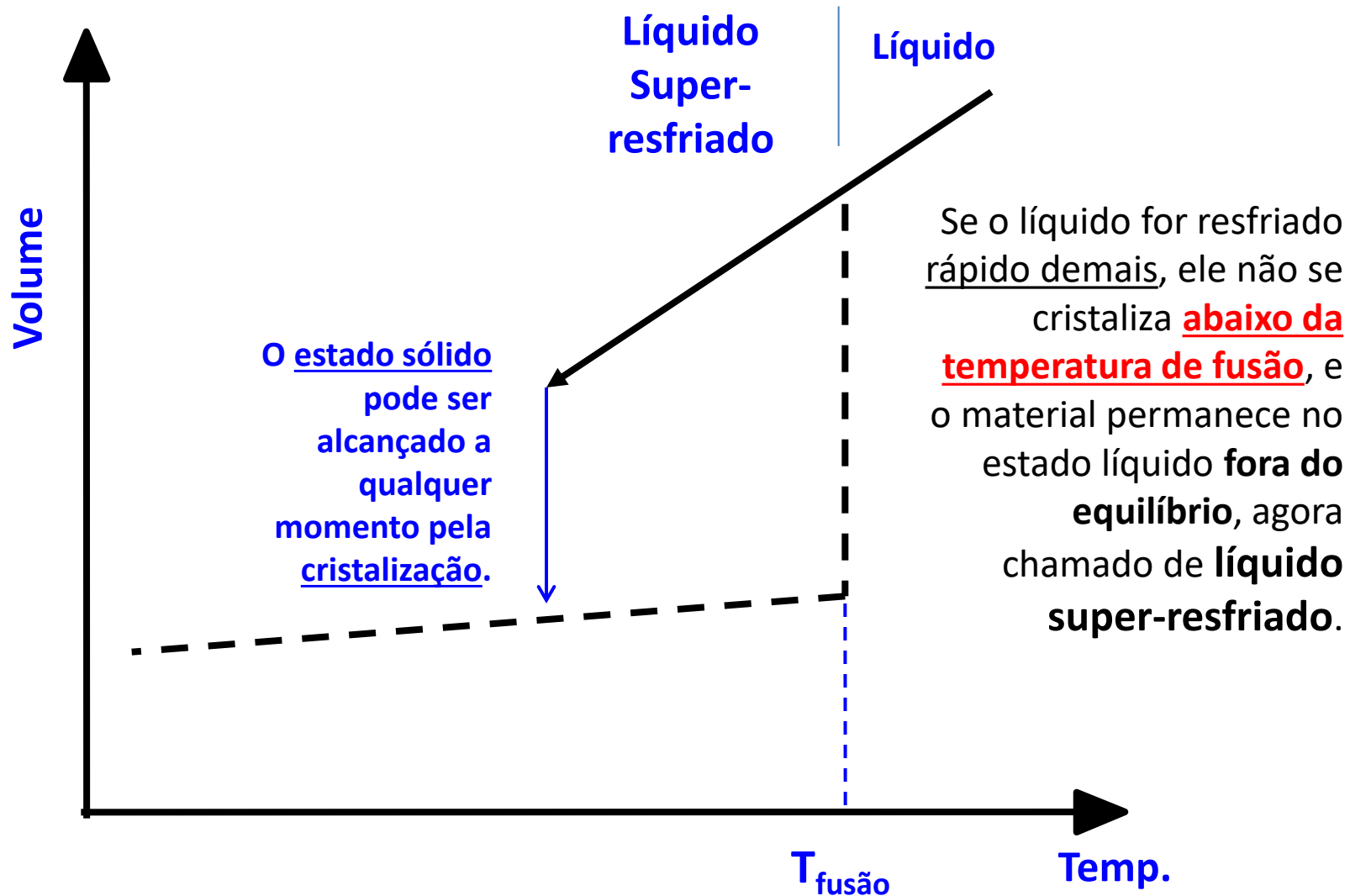


Resfriamento no equilíbrio de um líquido

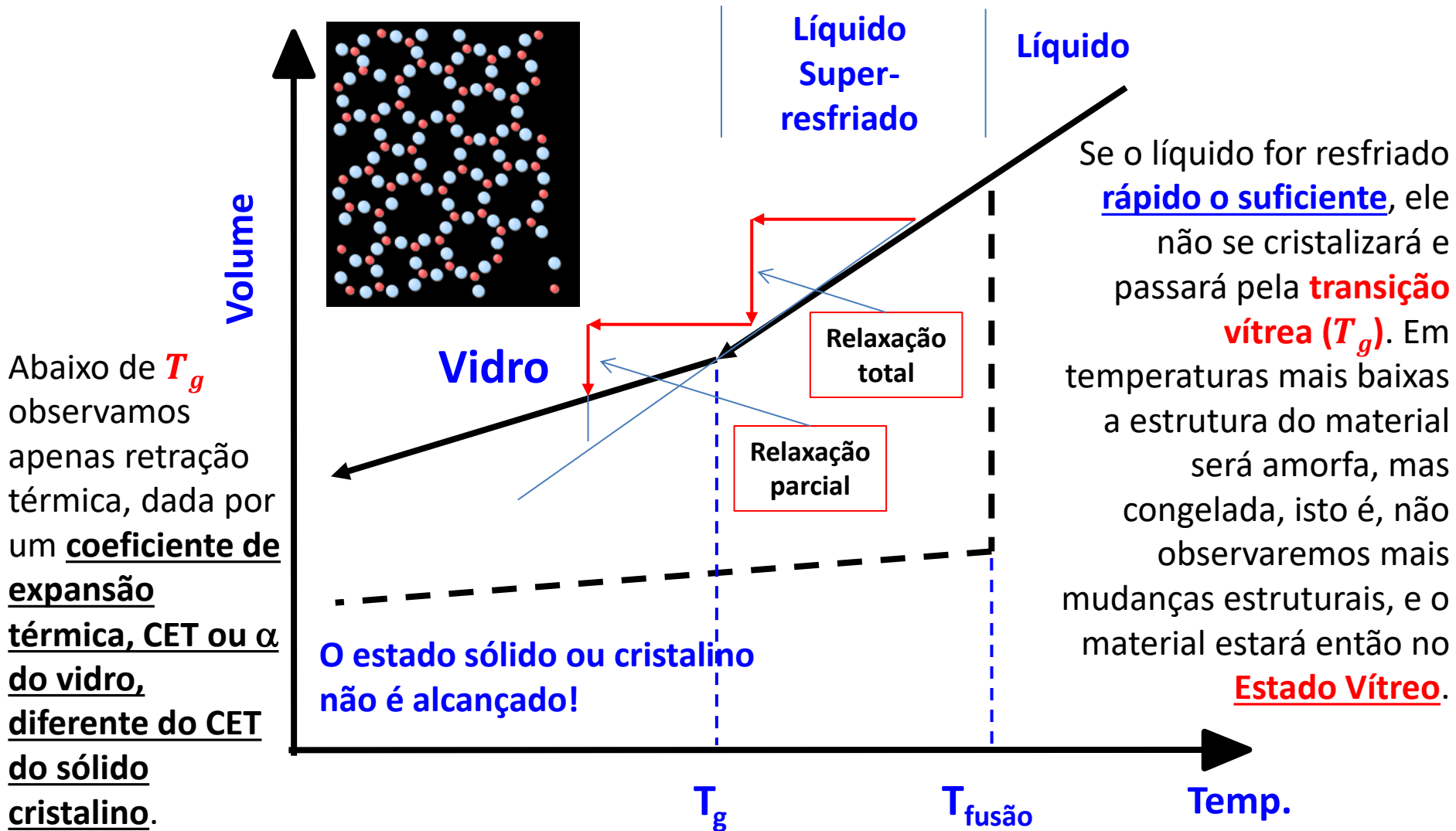


P.S. Sólido e cristalino são sinônimos, o estado sólido só é alcançado pela cristalização.

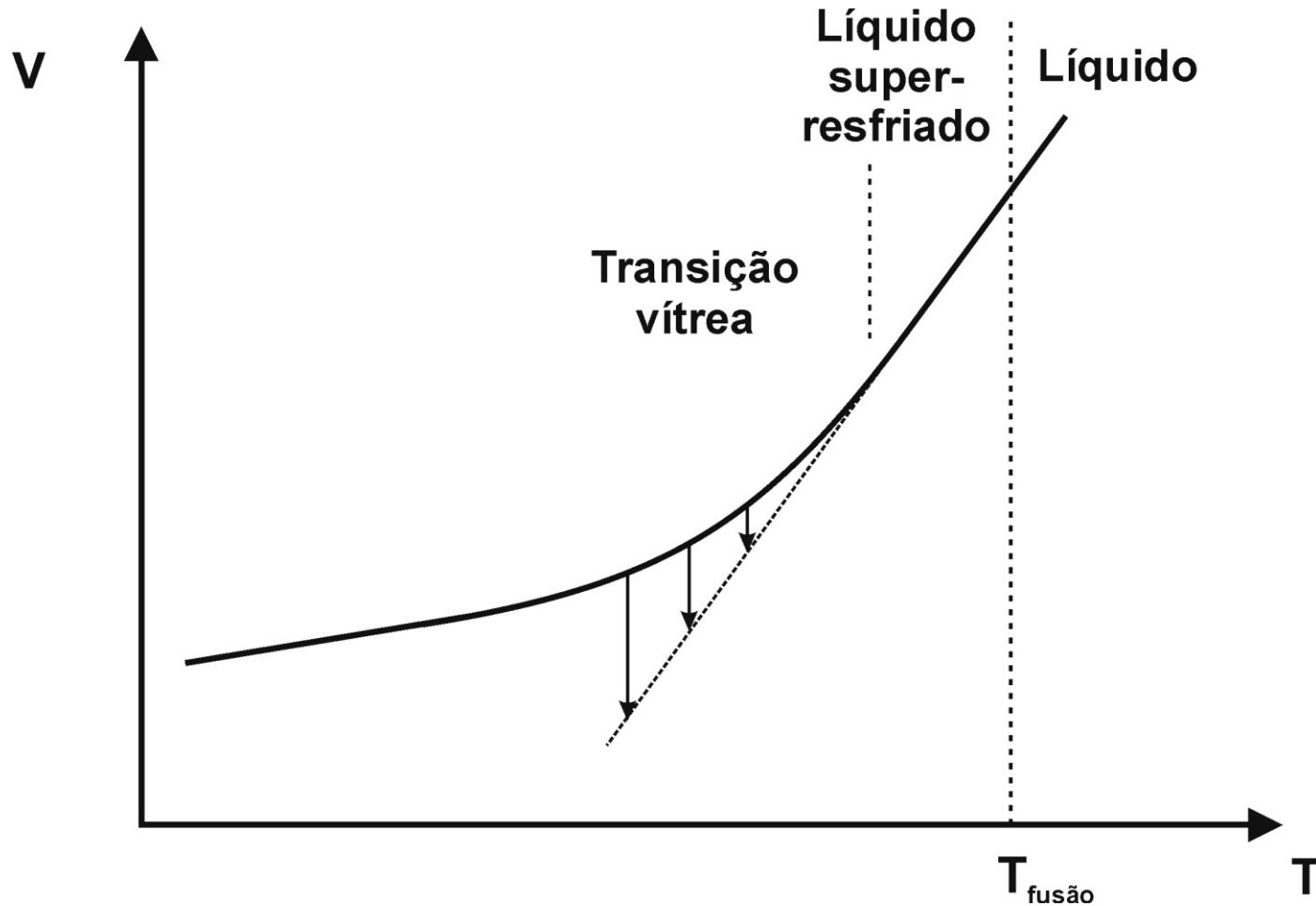
Resfriamento *fora do equilíbrio* de um líquido



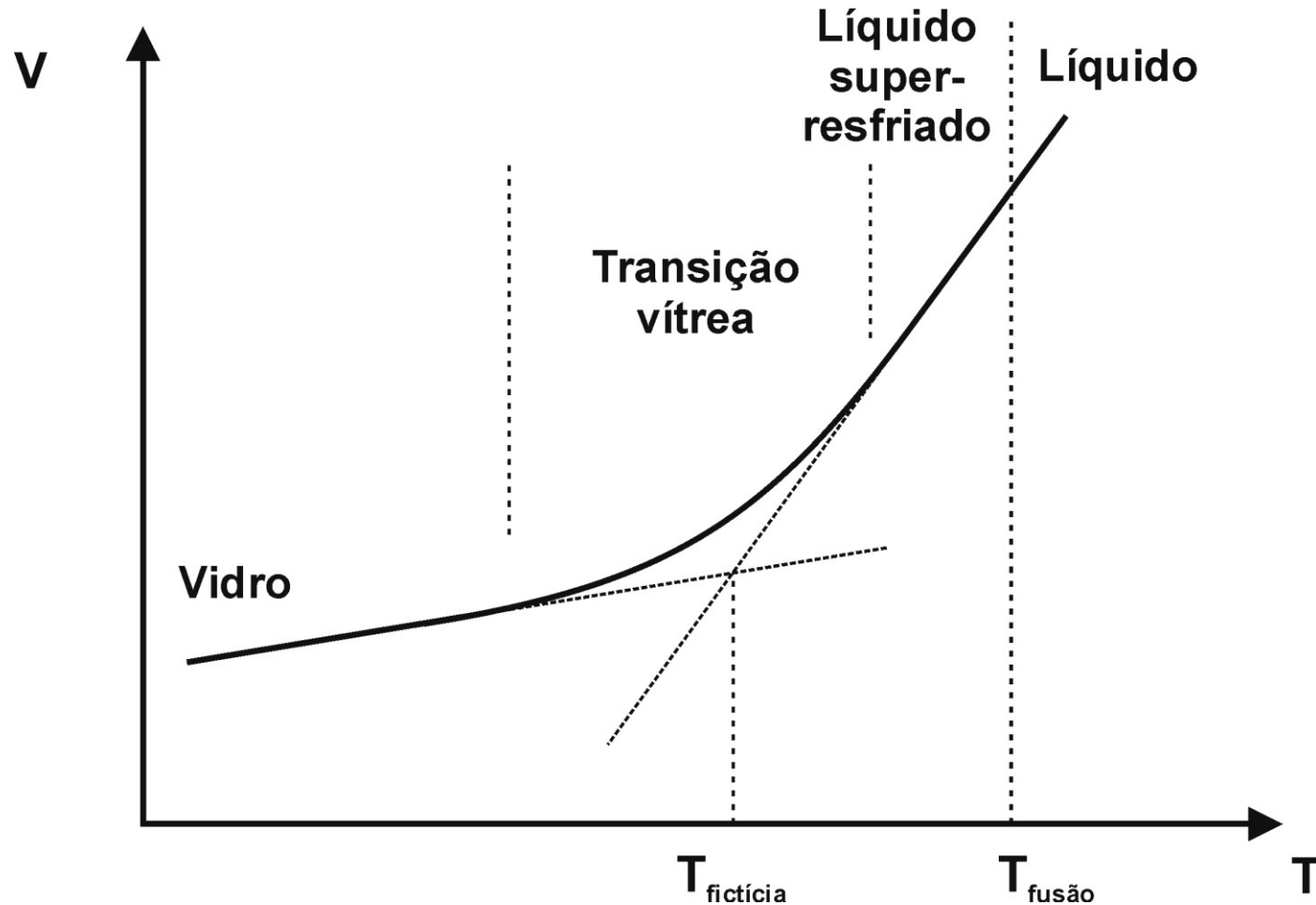
Resfriamento *fora do equilíbrio* de um líquido



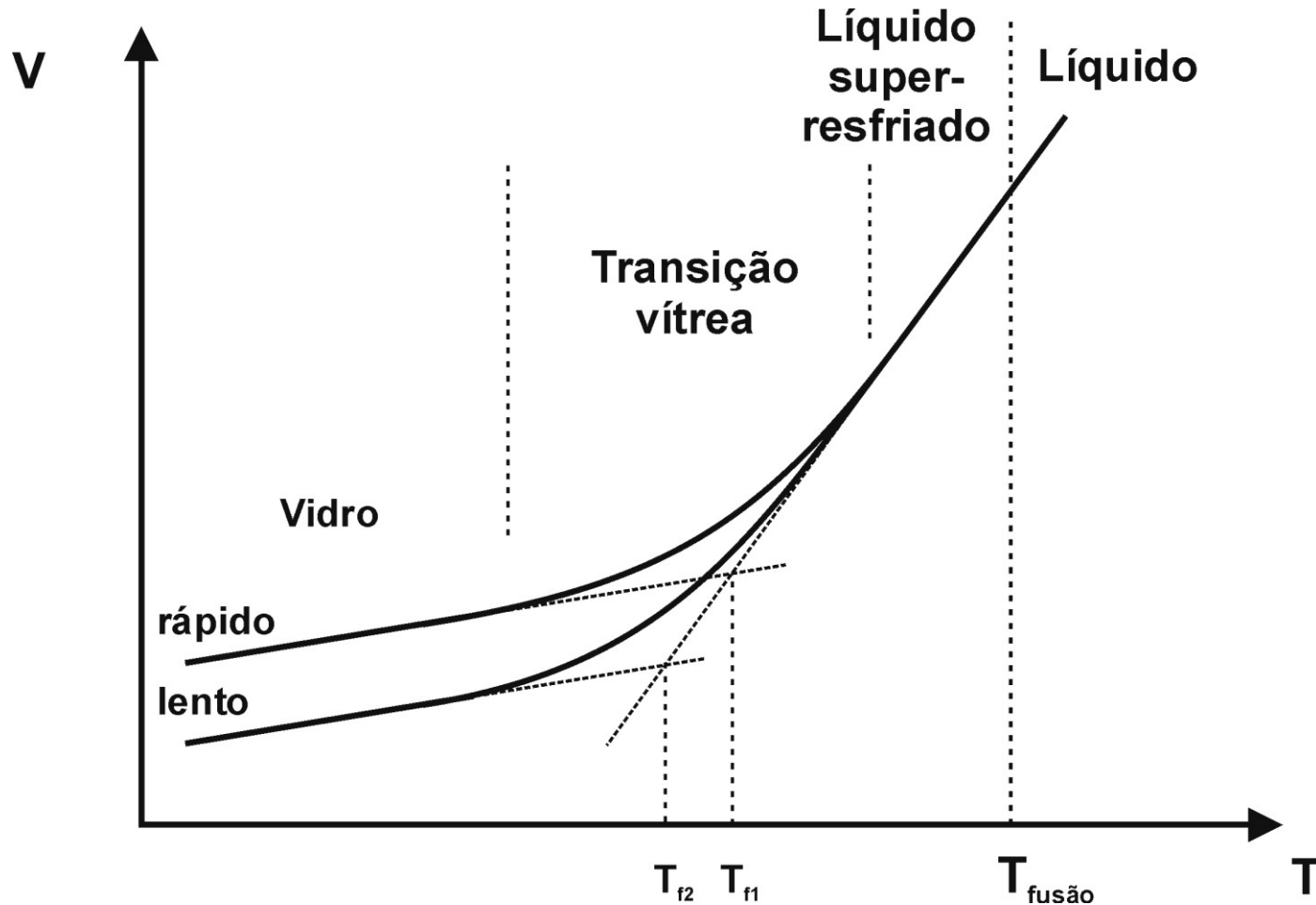
Relaxação estrutural & Transição vítrea



Relaxação estrutural & Transição vítrea

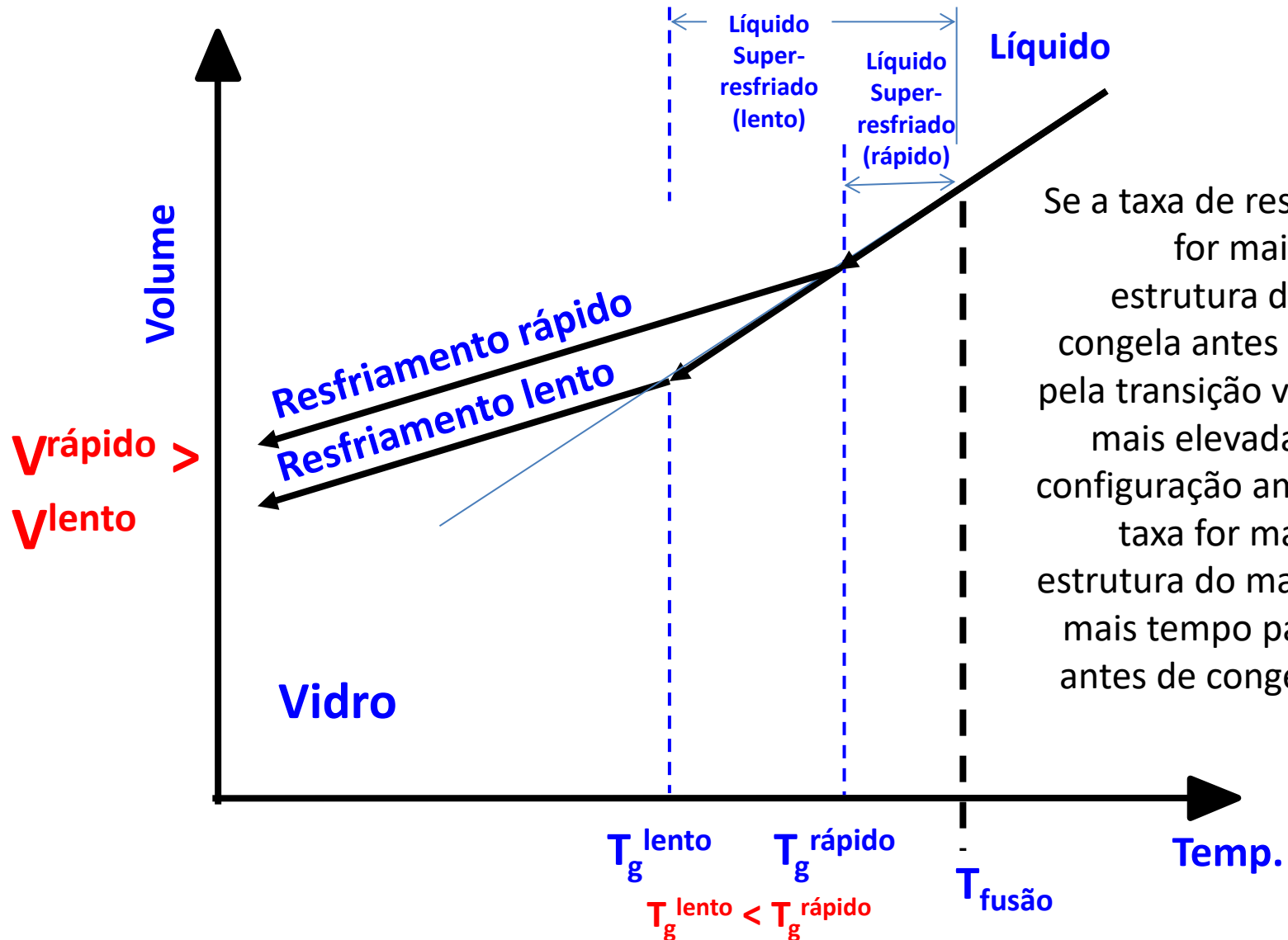


Relaxação estrutural & Transição vítrea



Efeito do resfriamento na formação de vidros:

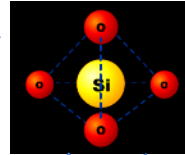
taxa de resfriamento lenta vs. taxa de resfriamento rápida



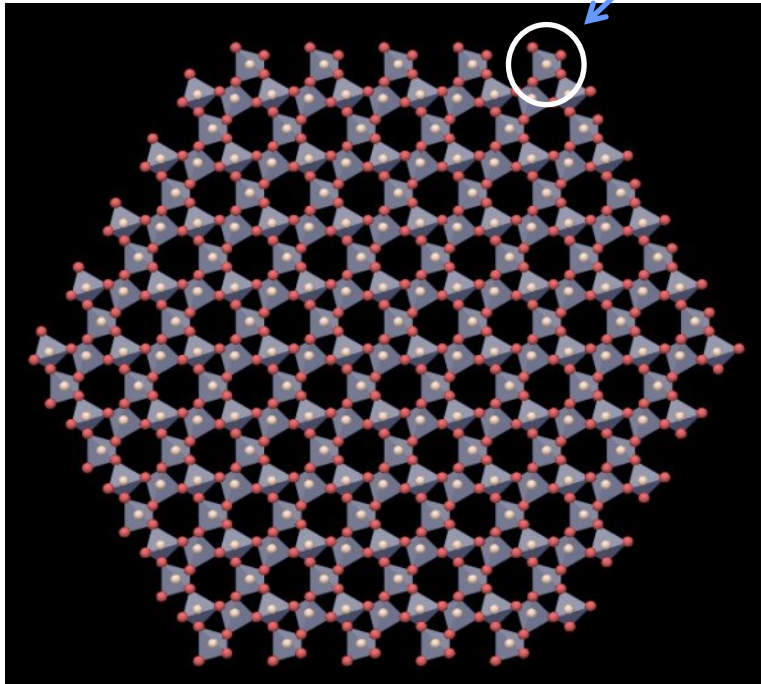
Se a taxa de resfriamento for mais rápida, a estrutura do material congela antes (passando pela transição vítrea em T_g mais elevada) em uma configuração amorfa. Se a taxa for mais lenta, a estrutura do material terá mais tempo para relaxar antes de congelar, e T_g é menor.

Entendendo a diferença entre as estruturas atômicas de um material no estado cristalino e no vítreo – Ex. SiO_2

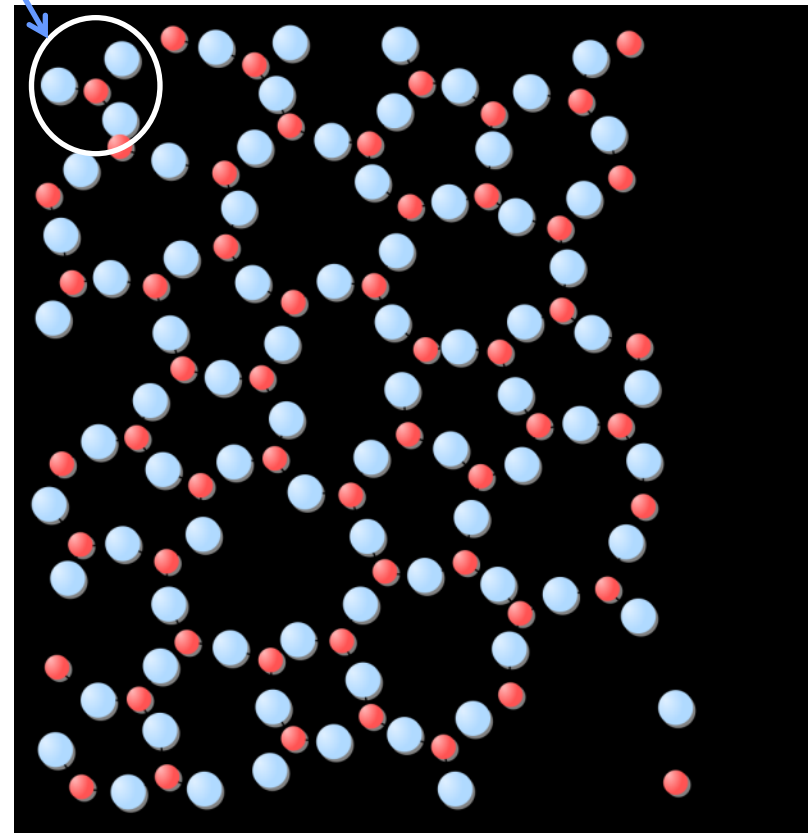
Observe que os **tetraedros de SiO_2** se repetem em ambas estruturas, mas a da esquerda é **regular e periódica**, e a da direita é desorganizada: **amorfa**.



A estrutura **amorfa** é típica de líquidos, mas no **estado vítreo** ela está **congelada**, ou seja, “provisoriamente” fixa e não se movimenta.



Quartzo – **estrutura cristalina: regular e periódica**



Representação *bidimensional* da sílica vítrea: **amorfa**.

Função radial de distribuição de pares e Função de Distribuição Radia (RDF)

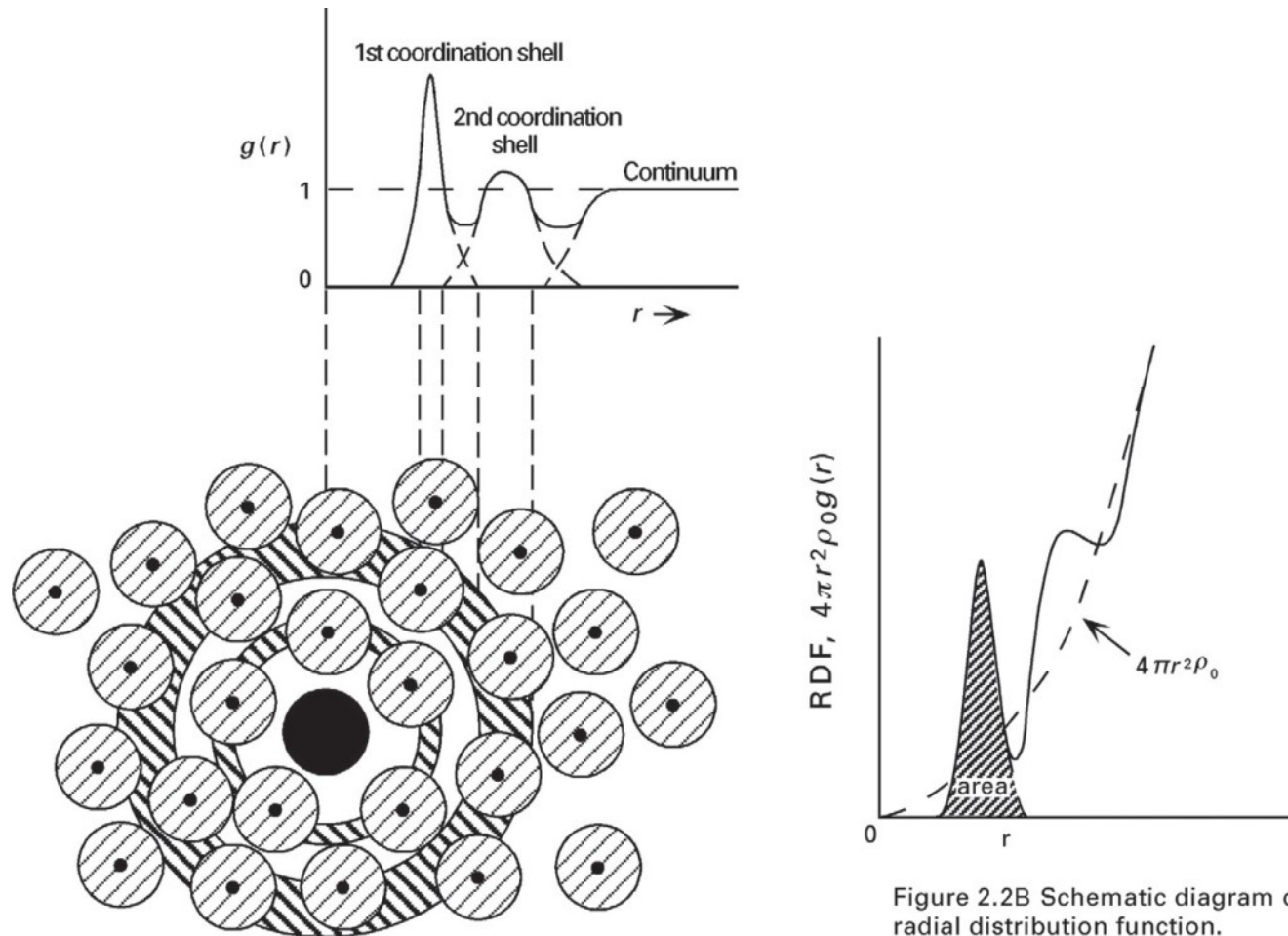


Figure 2.2B Schematic diagram of radial distribution function.

Fig. 2.2 (A) Pair distribution function, $g(r)$, versus radial distance, r . (B) RDF versus r . For uniform probability, the RDF is simply a parabola.

Função radial de distribuição de pares e Função de Distribuição Radial (RDF)

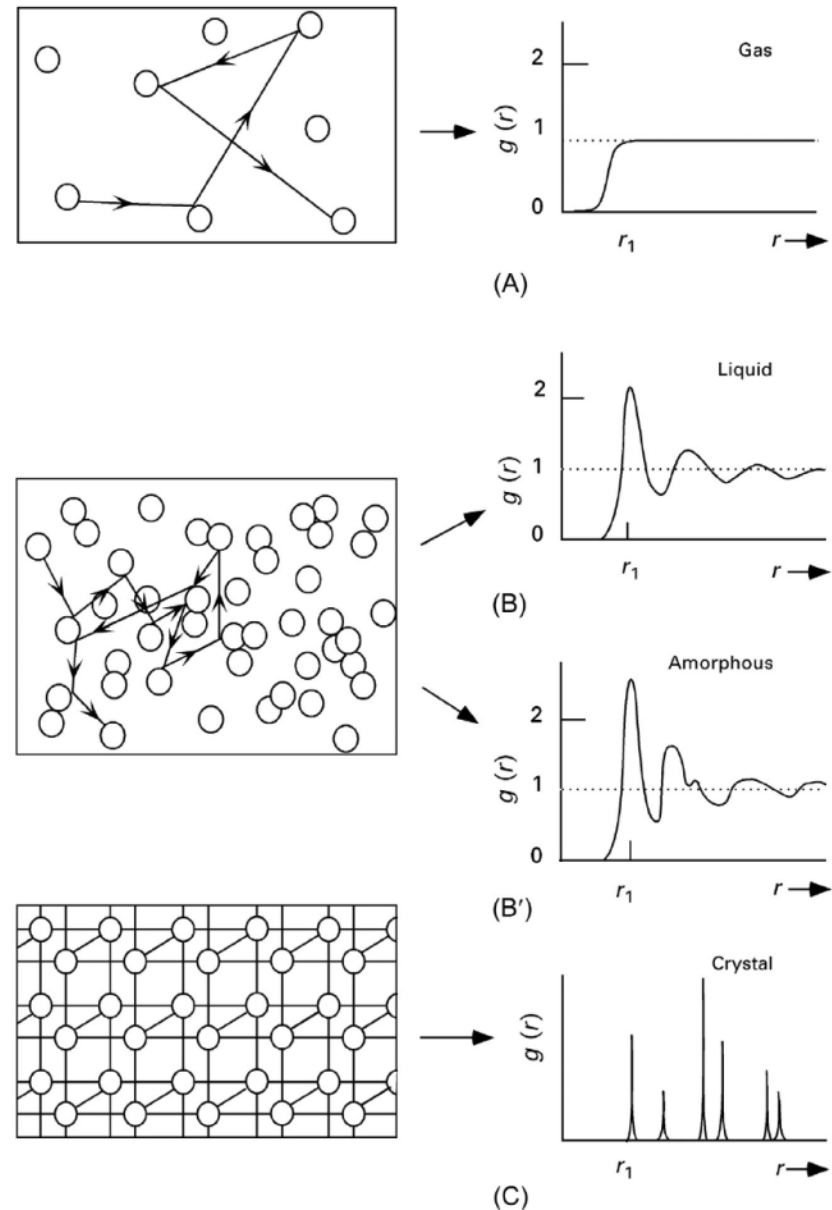


Fig. 2.4 Schematic diagram of the atomic and pair distribution function for gas, liquid, amorphous, and crystal states. In gases, because of the kinetic energy, the atoms "penetrate" into each other slightly deeper than in the condensed states. (Modified and redrawn from Y. Waseda, *Metal Phys. Seminar 1* (1976) 305.)

O estado vítreo

- É um **estado**, e não um material!
- Qualquer material pode ser obtido no estado vítreo, se for **resfriado rápido o suficiente para não se cristalizar abaixo da temperatura de fusão e passa pela transição vítrea no resfriamento.**