

# RESUMOS DE TESES DE DOUTORADO

## ABSTRACTS OF DOCTORATE THESES

---

Candidato: Evandro Tolentino (UFMG)

Comissão Examinadora: Dr. Wander L. Vasconcelos (orientador), Dr. Abdias Magalhães Gomes (UFMG), Dr. Cláudio Alberto Rigo da Silva (UFMG), Dr. Fernando Soares Lameiras (CDTN), Dr. Vanderley de Vasconcelos (CDTN)

Data: 9/05/2000

Título: "Desenvolvimento e aplicação de uma metodologia para a avaliação do desempenho térmico de concretos de cimento Portland".

*Title: "Development and application of a methodology for evaluating the thermal behavior of Portland cement concretes".*

### RESUMO

A durabilidade das estruturas de concreto depende grandemente da possibilidade de ingresso, para dentro do concreto, de água, gases e íons, sendo, então, fundamental o conhecimento de sua estrutura de poros. A diferença existente entre os valores dos coeficientes de dilatação térmica das partículas de agregado e da matriz de pasta de cimento de um concreto, pode, devido às dilatações térmicas diferenciadas, produzir trincas e um caminho contínuo capaz de permitir a percolação, desencadeando manifestações patológicas. O presente trabalho desenvolveu e aplicou uma metodologia para a avaliação do desempenho térmico de concretos de cimento Portland, visando responder ao questionamento sobre qual tipo de concreto seria o mais adequado para a utilização sob condições de temperaturas elevadas. Foram utilizados concretos com valores de  $f_{ck}$  iguais a 15 MPa, 20 MPa e 50 MPa. Os tratamentos térmicos foram os de temperaturas máximas iguais a 180 °C (condição limite de serviço) e 300 °C, 600 °C e 950 °C (condição de acidente). As propriedades escolhidas como indicadores macroscópicas de diferenças estruturais entre faixas de resistência e tratamentos térmicos distintos foram: módulo de elasticidade, permeabilidade, condutividade térmica e coeficiente de dilatação térmica. A descrição estrutural dos concretos foi feita através da descrição da natureza e da geometria da estrutura físico-química. Como resultado, observou-se um decréscimo nos valores de módulo de elasticidade dinâmico e estático e de condutividade térmica com o aumento da temperatura. Esses decréscimos são menores até 300 °C. Após 180 °C, há uma indicação de pior desempenho térmico para o concreto de  $f_{ck}$  igual a 50 MPa e de melhor desempenho térmico para o concreto de  $f_{ck}$  igual a 20 MPa. Observou-se a existência de uma redução nos valores de volume total, raio médio e área superficial de poros, medidos por adsorção de nitrogênio, com o aumento das temperaturas máximas dos tratamentos térmicos. A estes menores valores correspondem valores mais baixos de condutividade térmica e de módulo de elasticidade estático, situação inversa à que foi registrada para o diâmetro médio de poros medido pelos ensaios de porosimetria de mercúrio. Foi sugerido a ocorrência de coalescimento de microporos e mesoporos com o aumento da temperatura.

### ABSTRACT

*It is important the knowledge of the pore structures of concretes, because the durability of concrete structures depends on the possibility of aggressive gases and aqueous solutions entering into them. In concretes the difference between the thermal expansion of the rock particles and the cement paste can create cracks and a percolation path which could start the deterioration process of concrete. The present work developed and applied a methodology to evaluate heat performance of Portland cement concretes. The aim was to answer the question on which type of concrete would be better to be used in high temperature conditions. Concretes of characteristic compression strength values ( $f_{ck}$ ) of 15 MPa, 20 MPa, and 50 MPa were used. The heat treatments were performed in order to simulate service conditions (180 °C) and accident conditions (300 °C, 600 °C, and 950 °C). The properties measured were modulus of elasticity, permeability, thermal conductivity, and thermal expansion coefficient. A structural analysis of concretes was carried out describing the physical-chemical structure. It was observed a decreasing dynamic and static modulus of elasticity and thermal conductivity values as a result of temperature raising. Up to 300 °C the decrease observed was small. After 180 °C the results suggested a worse thermal performance of the 50 MPa characteristic compression strength concretes and a better thermal performance of the 20 MPa characteristic compression strength concretes. It was also observed a decrease of total pore volume, average pore radius, and pore surface area values measured by nitrogen sorption, as the temperature was raised. These smaller values matched the smallest thermal conductivity and modulus of elasticity values, and it is the contrary of what was observed with respect to average pore diameters measured by mercury intrusion porosimetry. The occurrence of coarsening of micropores and mesopores with temperature raise was suggested.*

Candidata: Maria da Mercês Reis de Castro (UFMG)

Comissão Examinadora: Dr. Wander L. Vasconcelos (orientador), Dr. Carlos Alberto Bottrel Coutinho (UFMG), Dr. Evando Mirra de Paula e Silva (CNPq), Dr. Fernando Soares Lameiras (CDTN), Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins (UFMG), Dra. Vilma da Conceição Costa (CDTN)

Data: 21/02/2000

Título: "Desenvolvimento e avaliação de filmes cerâmicos, obtidos via método sol-gel, para modificação da reatividade química de substratos metálicos".

Title: "Development and evaluation of ceramic films, obtained via sol-gel method, for modification of the chemical reactivity of metallic substrates".

## RESUMO

Uma das áreas em Engenharia de Materiais e de Superfície que apresenta grande desenvolvimento e interesse é a de recobrimentos cerâmicos, os quais podem apresentar diversas aplicações, com funções mecânicas, térmicas, elétricas, químicas, etc. Recobrimentos cerâmicos podem ser obtidos pela técnica sol-gel, que permite a produção de materiais a baixas temperaturas, de alta pureza e homogeneidade na sua forma final, podendo também influenciar a microestrutura. Pelas suas características de baixa reatividade em diversos meios, os recobrimentos cerâmicos podem ser empregados quando existe interesse em aumentar a resistência à corrosão de um determinado material. O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento e a avaliação de recobrimentos cerâmicos de sílica, obtidos via processo sol-gel, depositados sobre substratos de aços inoxidáveis 304, com finalidade de se aumentar a resistência à corrosão do sistema, em diferentes meios. A primeira parte do trabalho experimental envolveu a obtenção dos recobrimentos. Na segunda etapa, foi feita a avaliação do desempenho frente à corrosão, através de ensaios potenciodinâmicos, ensaios de imersão e de ensaios de névoa salina, das amostras recobertas. Os resultados desses ensaios para amostras recobertas foram comparados com os obtidos para aço inox sem recobrimento. Foram ainda efetuadas análises de superfície e avaliação dos parâmetros eletroquímicos envolvidos nos ensaios. A análise dos resultados demonstrou que a deposição de filmes cerâmicos na superfície metálica através do processo sol-gel é viável e que esses recobrimentos apresentam-se promissores na redução da reatividade química dos aços nos meios estudados. Além disso, esse trabalho aponta para a importância do desenvolvimento de uma metodologia de análise de desempenho frente à corrosão para sistemas compósitos, utilizando-se técnicas e ensaios já conhecidos.

## ABSTRACT

One of the areas of Materials and Surface Engineering which has shown great development and interest is of the ceramic coatings. These coatings can have a variety of applications, with mechanical, thermal, electrical and chemical functions. Ceramic coatings can be obtained by the sol-gel process, which allows the production of high purity and homogeneous materials at low temperatures in their final shape, with control of microstructure. Due to their characteristics of low reactivity in different environments, ceramics coatings can be employed when the aim is to increase the corrosion resistance of a specific material. The proposal of this work is the development and the chemical characterization of ceramic coatings of silica, obtained by sol-gel method, which were deposited on 304 stainless steels substrates in order to improve corrosion resistance of the system. The first part of the experimental work involved the obtention of the coatings. In the second stage, the evaluation of corrosion performance of those coatings was carried out using potentiodynamic, immersion and salt spray tests. The results of these tests were compared with those obtained for the stainless steel without coating. Surface analysis and the evaluation of electrochemical parameters involved in the tests were also performed. The analysis of the results showed that deposition of sol-gel coatings is a feasible process and these coatings are able to decrease the reactivity of the surface, when the system is exposed to the environments studied. Furthermore, this work points out to the importance of the development of a methodology for analyzing corrosion performance of composite systems, by using techniques and tests already known.

Candidato: Max Passos Ferreira (UFMG)

Comissão Examinadora: Dr. Wander L. Vasconcelos (orientador), Dra. Dorila Piló Veloso (UFMG), Dr. Fernando Soares Lameiras (CDTN), Dr. Oswaldo Luiz Alves (UNICAMP), Dr. Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)

Data: 9/10/2000

Título: "Influência da radiação - microondas, raios gama e ultravioleta - e do campo magnético na estrutura de géis de sílica obtidos pelo método sol-gel".

Title: "Influence of electromagnetic radiation - microwaves, gamma rays and ultraviolet - and of magnetic field on the structure of silica gels fabricated by sol-gel method".

## RESUMO

Tradicionalmente os vidros e os materiais cerâmicos têm sido fabricados através da fusão ou sinterização que envolvem temperaturas acima de 1000 °C. O processo sol-gel é uma rota química para o preparo de materiais cerâmicos por meio do controle da composição e da estrutura ao nível molecular, permitindo a fabricação, em condições mais brandas, de novos materiais cerâmicos com propriedades específicas, difíceis ou impossíveis de serem obtidas por métodos tradicionais. O processo sol-gel pode ser usado na obtenção de elementos ópticos e dispositivos ópticos integrados, filmes cerâmicos, membranas, supercondutores, catalisadores, materiais magnéticos, recobrimentos antioxidantes e anticorrosivos, materiais compósitos, biomateriais, combustíveis nucleares, etc. Partindo-se de precursores moleculares como os alcóxidos, obtém-se um reticulado molecular através de reações de hidrólise e condensação. As evoluções estruturais durante a transformação sol-gel e as transformações gel-sólido e consequentemente as propriedades dos produtos finais, são influenciadas por fatores como tipo e concentração do alcóxido precursor, temperatura, natureza do eletrólito (ácido ou base), natureza do solvente e pressão. Neste trabalho foram analisados os efeitos das microondas, radiação ultravioleta, raios e campo magnético nas estruturas de géis de sílica obtidos através do método sol-gel. Os géis foram fabricados misturando-se o tetrametilortossilano – TMOS e água nas razões molares 1:4; 1:8; 1:16 e 1:32. O tempo de gelação das reações na condição padrão (temperatura e pressão ambientes) variou de 40±20 min para a mistura com razão molar 1:32 até 300±30 min para a mistura com razão molar 1:4. Sob a ação das microondas o tempo de gelação foi de ~ 2 min. Os difratogramas de raios X não indicaram a presença de fases cristalinas nas amostras. Os sólidos amorfos obtidos apresentavam tamanho médio dos poros de ~ 1,1 nm. A superfície específica variou de 0,0089±0,0028 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para os géis obtidos na condição padrão e razão molar 1:32, até 702±16 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para mistura com razão molar 1:32 polimerizada sob raios, enquanto o volume dos poros apresentou, nas mesmas condições, valores de 0,0033±0,0003 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e 0,53±0,02 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente. As ações do campo magnético e da radiação ultravioleta não afetaram substancialmente as estruturas dos géis obtidos, no que se refere aos volumes dos poros, áreas superficiais específicas e raios médios dos poros. Os géis dopados com terras raras apresentaram valores das propriedades dielétricas diferentes dos géis não dopados obtidos na condição padrão. Não foram detectadas diferenças nas propriedades dielétricas dos géis polimerizados em condições padrão e sob a influência do campo magnético. Relata-se um novo processo de fabricação de dosímetros termoluminescentes - TLD, usando-se o método sol-gel. Preparou-se um dosímetro termoluminescente sensível aos raios usando-se o TMOS e o LiF como precursores. O novo dosímetro tem uma linearidade de resposta a doses variando de 0,1 Gy até ~ 160 Gy e pode ser usado na detecção de doses mais altas sem necessidade de ajustes especiais nos leitores de TLD padrão.

## ABSTRACT

Glasses and ceramic materials have traditionally been made via melting or sintering at temperatures above 1000 °C. The sol-gel process is a chemical route for preparation of ceramic materials with specific properties difficult or even impossible to be obtained with traditional processes, combining control of composition and structure at molecular level under relatively mild conditions. Major applications include optical elements and integrated optical devices, ceramic filters, membranes, superconductors, magnetic, catalytic and nanostructured materials to antioxidant, anticorrosion coatings and composite and biomedical materials, nuclear fuels, etc. The structural evolution during the transformation sol @ gel and the transformation gel @ sol and thus the properties of the final products are influenced by a variety of physical and chemical factors (e.g. temperature, pressure, pH, type and concentration of reagents and catalysts). In this work the effect of gamma radiation, ultraviolet, microwaves and the action of a magnetic field on the structure of silica gels obtained using tetramethoxysilane (TMOS) as chemical precursor and molar ratios TMOS : H<sub>2</sub>O varying from 1:4 to 1:32 were studied. The gelation time varied from 40±20 min for molar ratios TMOS:H<sub>2</sub>O 1:32 to 300±30 min for TMOS:H<sub>2</sub>O 1:4 at standard reaction condition (normal temperature and pressure). Under microwaves the gelation time was ~ 2 min. Furthermore the use of microwaves allowed the fabrication of silica gels (fragments) in a period of only 45 min compared with ~ 2 months obtained in the conventional sol-gel processing. The xerogels

appeared to be almost completely amorphous with no evidence of peaks attributable to crystalline materials with average pore radii usually around 1.1 nm. The surface areas found ranged from  $0.0089 \pm 0.0028 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (gelation under standard reaction condition and molar ratio 1:4) up to  $702 \pm 16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (gelation under radiation and molar ratio 1:32) while the total pore volume ranged from  $0.0033 \pm 0.0003 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  to  $0.53 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  at the same conditions. Xerogels doped with rare earths presented dielectric properties values different from the non-doped gels. No difference was observed between the xerogels obtained under or outside a 0.45 T magnetic field. A new manufacturing process using sol-gel method to obtain thermoluminescent dosimeters (TLD) is described. A  $\text{LiF}/\text{SiO}_2$  thermoluminescent dosimeter in the form of reusable solid chip was prepared using an acid-catalyzed sol-gel process, with TMOS and LiF powder as precursors. The new dosimeter has a dose response over a dose range varying from 0.1 Gy to ~160 Gy and can be used to detect higher doses using the typical TLD readers without special adjustments.