

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE
VITROCERÂMICOS DO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

Gisele Guimarães dos Santos

São Carlos
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE
VITROCERÂMICOS DO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

Gisele Guimarães dos Santos

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Edgar Dutra Zanotto
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S237mp

Santos, Gisele Guimarães dos.

Microestrutura e propriedades mecânicas de vitrocerâmicos do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ / Gisele Guimarães dos Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
81 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Vidro. 2. Vitrocerâmica. 3. Cristalização. 4. Microestrutura. 5. Propriedades mecânicas. I. Título.

CDD: 620.144 (20ª)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, amigos, colegas e a todas as pessoas que estão presentes na minha vida de um modo especial

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Química pela USP (2010)

BANCA EXAMINADORA

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE
GISELE GUIMARÃES DOS SANTOS
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 12 DE MARÇO DE 2013.

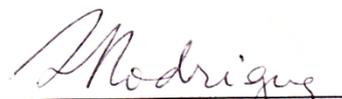
BANCA EXAMINADORA:



Dr. Edgar Dutra Zanotto
Orientador
PPG-CEM/UFSCar



Drª Juliana Kelmy Macário de Faria Daguano
UFABC



Drª Ana Cândida Martins Rodrigues
PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos prioritários vão, sem dúvida, para a minha família: meu pai, José, minha mãe, Maria Aparecida (ou apenas “Cidinha”) e minha irmã, Marcela. Obrigada por existirem e serem quem são, por terem me proporcionado um lar e uma boa educação, por todos os sacrifícios (que eu sei, não foram poucos), por todo o apoio e por todos os sorrisos de satisfação ao me verem lutar para trilhar meu próprio caminho.

Aos meus amigos e amigas, Marília, Aniele, Marly, Larissa e a tantos outros que em algum momento foram importantes na minha vida. Vocês são poucos, mas verdadeiros. E ocupam um lugar imenso na minha mente e no meu coração.

Ao professor Edgar por ter acreditado em mim e me aceitado em seu laboratório. Por sempre estar disponível para ouvir minhas dúvidas e discussões. Espero que façamos um excelente trabalho no doutorado!

Ao professor Fokin por todos os ensinamentos e conselhos.

E, por fim, a todos os amigos do LaMaV, que em um curto espaço de tempo se tornaram tão importantes, seja nas discussões acaloradas e descontraídas seja durante a(s) hora(s) de café, seja nos churrascos, ou durante o horário de trabalho para prestar algum auxílio sobre alguma dúvida ou sobre algum equipamento. Muito obrigada mesmo!

RESUMO

Vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ podem apresentar algumas propriedades potencialmente interessantes, dentre elas, a possibilidade de se obter fases cristalinas interdispersas (tipo eutético) que levem a altos valores de tenacidade pelos vitrocerâmicos resultantes de cristalização controlada. No entanto, há pouquíssima literatura sobre a cristalização de vidros desse sistema. Neste trabalho, composições dentro do intervalo 30-50% CaSiO_3 / 70-50% Li_2SiO_3 foram estudadas visando a obtenção de vitrocerâmicos de alta tenacidade. Para tal foram realizados tratamentos térmicos duplos: nucleação a temperaturas próximas de T_g dos vidros base, seguida de tratamento para crescimento de cristais em temperaturas entre 500 e 700 °C. As temperaturas exatas foram selecionadas de acordo com ensaios de DSC. A influência do tamanho, número, fração cristalizada e morfologia dos cristais em certas propriedades mecânicas, tais como dureza e tenacidade à fratura, foi estimada através de ensaios de indentação do tipo Vickers usando vários modelos teóricos. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, para identificação das fases presentes, e MEV para verificar o tamanho, porcentagem e morfologia dos cristais. Os melhores resultados obtidos foram com composição de 44% mol de CaSiO_3 , tratamento de nucleação de 498°C por 24 horas e crescimento à 700°C por 2 horas, que levaram a um valor de tenacidade de $1,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF GLASSCERAMICS OF THE $\text{Li}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ SYSTEM

ABSTRACT

An interesting characteristic of the $\text{Li}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ glass-forming system is the possibility of obtaining certain crystalline phases and morphologies that may lead to tough glass-ceramics. However, very few published works investigated this matter. Glass compositions within the range 30-50% CaSiO_3 / 70-50% Li_2SiO_3 were studied to obtain appropriate microstructures. Heat treatments were conducted using the double treatment technique: nucleation at about the glass transition temperature followed by crystal growth within the temperature range 500 and 700°C. These temperatures were selected according to DSC data. The influence of the size, number and morphology of the crystals on certain mechanical properties of the glass-ceramics, such as hardness and indentation toughness, were estimated by Vickers indentation tests. The samples were also characterized by X-ray diffraction to identify the phases present and by MEV to examine the crystal size, percentage and morphology. The best results were obtained with a composition of 44% mol CaSiO_3 using the following thermal treatment conditions: 498°C for 24 hours (nucleation) and 700°C for 2 hours (Crystal growth), that led to a glass-ceramic showing a toughness of 1,9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

PUBLICAÇÕES

SANTOS, G.G.; ZANOTTO, E.D.; FOKIN, V.M.; $\text{Li}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ glass-ceramics: first results. In: 56° Congresso Brasileiro de Cerâmica (Poster), Curitiba-PR, junho de 2012

SUMÁRIO

Banca Examinadora.....	i
Agradecimentos	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Publicações.....	xi
Índice de tabelas	xiii
Índice de figuras.....	xv
Símbolos e abreviaturas	xvii
1 Introdução	1
2 Objetivos	5
3 revisão Bibliográfica	7
3.1 Vitrocerâmicos	7
3.2 Vitrocerâmicos com alta tenacidade a fratura	9
3.3 Eutéticos	10
3.4 O sistema $\text{Li}_2\text{O-CaO-SiO}_2$	13
3.5 Propriedades mecânicas e tenacidade a fratura	17
3.5.1 Definições	17
3.5.2 Ensaio Vickers.....	17
3.5.3 Tipos de trinca.....	21
3.5.4 Cálculo de tenacidade.....	22
4 Parte Experimental.....	25
4.1 Formulação das composições e fusão	25
4.2 DSC	25
4.3 Tratamentos térmicos	25

4.4	Preparação das amostras.....	26
4.5	Microscópio ótico e MEV	26
4.6	Dureza e tenacidade á fratura	27
4.7	Difração de raios-X.....	27
5	Resultados e discussão.....	29
5.1	Vidro B32.....	29
5.2	Vidro B44.....	44
5.3	Vidro B47	63
6	Conclusões.....	73
7	Sugestões para trabalhos futuros.....	75
8	Referências bibliográficas.....	77

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.5.2.1. Características do indentador de ensaios Vickers (adaptado da referência 28)	18
Tabela 5.1.1. Valores de porcentagem em mol de cada reagente do vidro B32	29
Tabela 5.1.2. Temperaturas características para o vidro B32	30
Tabela 5.1.3. Condições dos tratamentos térmicos realizados e resultados obtidos para o vidro B32. O primeiro conjunto de temperatura/tempo corresponde às condições do tratamento de nucleação, enquanto o segundo conjunto, às condições empregadas para o crescimento de cristais. Em destaque está o melhor resultado obtido para a série de experimentos com o vidro B32	38
Tabela 5.2.1. Valores de porcentagem molar de cada reagente que do vidro B44.....	44
Tabela 5.2.2. Dados de temperaturas características para o vidro B44	45
Tabela 5.2.3. Condições dos tratamentos térmicos realizados e resultados obtidos para o vidro B44. O primeiro conjunto de temperatura/tempo corresponde às condições do tratamento de nucleação, enquanto o segundo conjunto, às condições empregadas para o crescimento de cristais. Em destaque, os melhores resultados obtidos	50
Tabela 5.2.4. Porcentagens em peso de cada elemento encontrado na análise de EDS.....	60
Tabela 5.2.5. Porcentagens em peso de cada elemento encontrado na análise de EDS para a amostra B47 – tratamento simples	62
Tabela 5.3.1. porcentagem em mol dos reagentes no vidro B47.....	63
Tabela 5.3.2. Dados de temperaturas para o vidro B47	64
Tabela 5.3.4. Porcentagens em peso de cada elemento encontrado na análise de EDS para a amostra B47 – 508°C/24hs (nucleação) e 701°C/2hs (crescimento)	71

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 3.1.1.** Transição de vidro para vitrocerâmica: a) formação de núcleos, b) crescimento de cristais, c) microestrutura de uma vitrocerâmica¹⁰ 8
- Figura 3.1.2.** Cristalização de um vidro sem nucleação interna. A adição de agentes nucleantes às composições visa promover a nucleação interna¹⁰ 8
- Figura 3.3.1.** Diagrama de fases binário para os componentes Cu-Ag¹⁹ 11
- Figura 3.3.2.** Exemplos de microestruturas eutéticas. **a)** Eutético MgO-MgAl₂O₄ direcionalmente solidificado à 0,9 cm/hr; seção transversal²¹ **b)** MgO-MgAl₂O₄; seção longitudinal²¹ **c)** Eutético SrZrO₃-ZrO₂ solidificado à 6 cm/hr mostrando microestrutura de colônia²² **d)** Eutético SrZrO₃-ZrO₂ de estrutura lamelar solidificado à 0.8 cm/hr e resfriado para apresentar interface sólido-líquida isotérmica²² **e)** Eutético ZrO₂-MgO direcionalmente solidificado à 1 cm/hr; seção transversal²³ **f)** Eutético ZrO₂-MgO; seção longitudinal²³ **g)** Eutético SrZrO₃-ZrO₂ direcionalmente solidificado à 0,5 cm/hr; seção transversal²⁴ **h)** Eutético SrZrO₃-ZrO₂; seção longitudinal²⁴ 12
- Figura 3.3.3:** Efeito da temperatura no trabalho de fratura de Al₂O₃ – ZrO₂ (Y₂O₃), alumina policristalina e alumina monocristalina²⁵ 13
- Figura 3.4.1.** Diagrama de fases da região rica em SiO₂ do sistema Li₂O-CaO-SiO₂ (mol%)²⁶ 14
- Figura 3.4.2.** Diagrama de fase do sistema binário Li₂SiO₃ – CaSiO₃ (adaptado de 26)..... 14
- Figura 3.4.3.** Limites de formação de vidro, imiscibilidade e conectividade entre as fases rica em sílica e rica em modificador; dados baseados nos resultados obtidos no estudo (adaptado de 27)..... 15
- Figura 3.5.2.1.** Uma indentação com trincas em um corpo de prova de um material de referência (2100), definido pelo NIST (National Institute of Science and Technology). A carga utilizada foi de 98 N³³ 18
- Figura 3.5.2.2.** Esquema da indentação produzida por um ensaio Vickers (adaptado de 34)..... 19
- Figura 3.5.2.3.** Indentações que permitem a monitoração de trincas e determinação de propriedades mecânicas através de Ensaio Vickers (adaptado de 39)..... 20
- Figura 3.5.2.4.** Indentações que não são aceitas para determinação de propriedades mecânicas através de Ensaio Vickers (adaptado de 39)..... 20

Figura 3.5.3.1. Seção isométrica mostrando os diferentes tipos de trincas formadas nos pontos de contato de indentações. (A) Trinca Cone, (B) Trinca Palmqvist associado com impressão Vickers e zona de deformação plástica logo abaixo da indentação, (C) Trinca Mediana, (D) Trinca Half-Penny e (E) Trinca Lateral (adaptado de 40)	21
Figura 3.5.3.2. Esquema da geometria de trincas Half-Penny e Palmqvist (adaptado de 41)	22
Figura 5.1.1. Curva de DSC do vidro B32, com taxa de aquecimento de 10°C/min, até temperatura de 1100°C.....	30
Figura 5.1.2. Micrografia obtida após DSC até temperatura de 1100°C, seguido de resfriamento lento até temperatura ambiente	31
Figura 5.1.3. micrografias obtidas após 6 horas de nucleação, à temperatura de 470°C, e 30 minutos à 560°C, para crescimento dos cristais. a) Micrografia obtida em microscópio óptico; b) micrografia obtida em MEV	32
Figura 5.1.4. Esquema de indentação para amostra do vidro não submetido a tratamento térmico. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos	33
Figura 5.1.5. Esquema de indentação para amostra da Figura 5.1.3. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos	34
Figura 5.1.6. Esquema de indentação para amostra tratada no pico da wollastonita. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos	34
Figura 5.1.7. Microestruturas obtidas para o vidro B32 submetidas à tratamento duplo, sendo que se variou apenas o tempo ao qual cada amostra foi submetida ao tratamento de nucleação: a) 470°C por 5 minutos; b) 470°C por 10 minutos; c) 470°C por 30 minutos; d) 470°C por 1 hora; e) 470°C por 2 horas; f) 470°C por 4 horas. Condições de crescimento de cristais: 560°C/10 minutos	36
Figura 5.1.8. Microestrutura obtida a partir de tratamento térmico de nucleação à temperatura de 470°C por 5 minutos, e crescimento de cristais à temperatura de 670°C por 2 horas	37
Figura 5.1.9. Esquema de indentação para amostra da Figura 5.1.8. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos	38
Figura 5.1.10. Gráfico da dureza (GPa) em função do tempo de crescimento de cristais (minutos). A seta indica a amostra que apresentou o melhor conjunto de propriedades mecânicas	39

Figura 5.1.11. Gráfico de tenacidade a indentação (K_c) em função do tempo de crescimento de cristais (minutos). A seta indica a amostra que apresentou o melhor conjunto de propriedades mecânicas.....	39
Figura 5.1.12. Difratoograma da amostra tratada a 470°C/6 horas (nucleação) e 560°C/30 minutos (crescimento de cristais), com <i>step-scan</i> , passo 0,02, tempo de contagem de 1 segundo.....	40
Figura 5.1.13. Difratoograma da amostra tratada à 470°C/5 minutos (nucleação) e 670°C/2 horas (crescimento de cristais), com <i>step-scan</i> , passo 0,02, tempo de contagem de 1 segundo.....	41
Figura 5.1.14: Comparação entre as Figuras 5.1.12 e 5.1.13	42
Figura 5.1.15. Comparação entre amostras submetidas ao mesmo tempo de nucleação (470°C/5 minutos), mas tempo de crescimento diferentes	43
Figura 5.2.1. Curva de DSC do vidro B44, com taxa de aquecimento de 10°C/min, até temperatura de 1100°C	44
Figura 5.2.2. Microestruturas obtidas para o vidro B44 variando-se apenas o tempo ao qual cada amostra foi submetida ao tratamento de nucleação: a) 498°C por 5 minutos; b) 498°C por 24 horas; c) 498°C por 48 horas. Todas as amostras foram submetidas ao mesmo tratamento térmico para revelar cristais: 634°C por 10 minutos	46
Figura 5.2.3. Microestrutura obtida a partir de tratamento térmico de nucleação à temperatura de 498°C por 24 horas, e crescimento de cristais à temperatura de 634°C por 2 horas	47
Figura 5.2.4. Esquema de indentação da amostra da Figura 5.2.7. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos	48
Figura 5.2.5. Microestrutura obtida a partir de tratamento térmico de nucleação à temperatura de 498°C por 24 horas, e crescimento de cristais à temperatura de 700°C por 1 hora.....	48
Figura 5.2.6. Esquema de indentação da amostra da Figura 5.2.3. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos	49
Figura 5.2.7. Microestrutura obtida a partir de tratamento térmico de nucleação à temperatura de 498°C por 24 horas, e crescimento de cristais à temperatura de 700°C por 2 horas.....	49
Figura 5.2.8. Esquema de indentação da amostra da Figura 5.2.5. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos	50

Figura 5.2.9. Comparação de microestruturas obtidas para o mesmo vidro com condições de tratamento térmico de crescimento diferentes e condições de nucleação iguais. A amostra da esquerda foi submetida a tratamento de crescimento de 634°C (pico do metassilicato de lítio) por 2 horas e foi obtido K_c de 1,2 MPa.m ^{1/2} . A amostra da direita foi submetida a tratamento de crescimento de 700°C (pico da wollastonita), também por 2 horas, e foi obtido K_c de 1,9 MPa.m ^{1/2}	51
Figura 5.2.10. Microestrutura obtida a partir de tratamento térmico de crescimento de cristais à temperatura de 700°C por 2 horas	52
Figura 5.2.11. Esquema de indentação para amostra tratada à 700°C/2 horas. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos.....	53
Figura 5.2.12. Dureza (GPa) em função do tempo de crescimento de cristais (minutos) para a série de vitrocerâmicos obtidos nos estudos do vidro B44....	54
Figura 5.2.13. Tenacidade a fratura (MPa.m ^{1/2}) em função do tempo de crescimento de cristais (minutos) para os vitrocerâmicos obtidos nos estudos do vidro B44. O padrão de cores e símbolos foi mantido em relação à 5.2.12.	54
Figura 5.2.14. Difratograma da amostra tratada à 498°C/24 horas (nucleação) e 634°C/2 horas (crescimento de cristais), com <i>step-scan</i> , passo 0,02, tempo de contagem de 1 segundo	55
Figura 5.2.15. Difratograma da amostra tratada à 498°C/24 horas (nucleação) e 700°C/2 horas (crescimento de cristais), com <i>step-scan</i> , passo 0,02, tempo de contagem de 1 segundo	56
Figura 5.2.16. Comparação entre os difratogramas da Figura 5.2.14 e Figura 5.2.15	57
Figura 5.2.17. Comparação entre amostras, com composições diferentes, que apresentaram os melhores resultados de K_c	58
Figura 5.2.18. Micrografias do vitrocerâmico gerado a partir do vidro B44 com as seguintes condições de tratamento: 498°C/24hs (nucleação) e 700°C/2hs (crescimento). a) Micrografia obtida através de MEV (INSPECT 500), contraste químico, 8000x de aumento; b) Micrografia obtida através de microscópio óptico, 50x de aumento	59
Figura 5.2.19. Micrografia obtida através de MEV (INSPECT 500), contraste químico, 16000x de aumento da amostra submetida às seguintes condições de tratamento: 498°C/24hs (nucleação) e 700°C/2hs (crescimento). As letras indicam as regiões que foram analisadas por EDS; Ponto A: cristal em formato	

de “flor”; ponto B: cristal “arredondado”; ponto C: parte mais clara da amostra	60
Figura 5.2.20. Micrografia obtida através de MEV (INSPECT 500), com contraste químico, da amostra do vidro B44 submetida à tratamento simples (2hs/700°C). Aumentos de a) 800 vezes e b) 16000 vezes	61
Figura 5.2.21. As letras indicam as regiões que foram analisadas por EDS; Ponto A: cristal em formato de “flor”; ponto B: região branca	62
Figura 5.3.1. DSC obtido para o vidro B47, com taxa de aquecimento à 10°C/min e temperatura máxima de 1100°C.....	63
Figura 5.3.2. Curvas de DSC para os vidros B32, B44 e B47	64
Figura 5.3.3. Microestruturas obtidas para o vidro B47 variando-se apenas o tempo ao qual cada amostra foi submetida ao tratamento de nucleação: a) 508°C por 12 horas; b) 508°C por 24 horas; c) 508°C por 36 horas; d) 508°C por 48 horas. Todas as amostras foram submetidas a um tratamento de crescimento de cristais de 673°C por 10 minutos para revelar os cristais	65
Figura 5.3.4. Microestrutura obtida a partir de tratamento térmico de nucleação à temperatura de 508°C por 24 horas, e crescimento de cristais à temperatura de 701°C por 1 hora.....	67
Figura 5.3.5. Esquema de indentação para amostra da Figura 5.3.4. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos	67
Figura 5.3.6. Microestrutura obtida a partir de tratamento térmico de nucleação à temperatura de 508°C por 24 horas, e crescimento de cristais à temperatura de 701°C por 2 horas	68
Figura 5.3.7. Esquema de indentação para amostra da Figura 5.3.6. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos	68
Figura 5.3.8. Microestrutura obtida a partir de tratamento térmico de nucleação à temperatura de 508°C por 48 horas, e crescimento de cristais à temperatura de 701°C por 2 horas	69
Figura 5.3.9. Esquema de indentação para amostra da Figura 5.3.8. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos	69
Figura 5.3.10. Micrografia da amostra do vidro B47 submetida à tratamento de nucleação de 508°C/24hs e de crescimento de cristais de 701°C/2hs. Aumentos de a) 800 vezes e b) 4000 vezes	70

Figura 5.3.11. As letras indicam as regiões que foram analisadas por EDS;
Ponto A: cristal em formato de “flor”; ponto B: região branca..... 71

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- MEV = microscopia eletrônica de varredura (Scanning electron microscopy)
- EDS = espectroscopia de energia dispersiva
- DSC = calorimetria diferencial de varredura (Differential scanning calorimetry)
- T_g = temperatura de transição vítrea
- T_c = temperatura de cristalização
- T_m = temperatura de fusão
- K_c = tenacidade à fratura
- a = distância que corresponde à metade da impressão produzida pelo indentador
- c = a distância do meio da indentação até o final da trinca
- E = módulo de Young
- H_v = dureza
- Φ = fator de restrição
- ASTM = American Society for Testing Materials

1. INTRODUÇÃO

A partir da cristalização controlada de certos vidros é possível obter materiais policristalinos, contendo certa percentagem de fase vítrea residual, que apresentam propriedades interessantes, denominados vitrocerâmicos. Este processo baseia-se em tratamentos térmicos que favorecem a nucleação e o crescimento de cristais no interior de uma peça vítrea. O processo de nucleação corresponde à formação de núcleos microscópicos; podendo ser homogênea, quando os núcleos se formam espontaneamente a partir do líquido, ou heterogênea, quando a formação de núcleos se dá em superfícies pré-existentes¹.

Os vitrocerâmicos possuem propriedades diferenciadas, tendo como principais vantagens em relação às cerâmicas sinterizadas, a pouca porosidade e uniformidade microestrutural², além de propriedades geralmente superiores as dos vidros precursores. Ao longo dos últimos 60 anos, pesquisadores e empresas propuseram e testaram diversas aplicações para materiais vitrocerâmicos, dentre elas: odontológicas³, como materiais de construção⁴, para proteção balística⁵, biomédicos⁶, etc. Essa diversidade de aplicações se deve principalmente às propriedades inusuais que esses materiais apresentam. Um bom exemplo são os vitrocerâmicos utilizados em aplicações aeroespaciais, que devem apresentar um conjunto amplo de propriedades no mesmo material: homogeneidade, baixos coeficiente de expansão térmica, baixa perda dielétrica, constante dielétrica baixa, além de elevada resistência mecânica e à abrasão⁷.

Com relação à tenacidade a fratura, mesmo apresentando desempenho inferior quando comparados a ligas metálicas, os vitrocerâmicos apresentam a vantagem da possibilidade de combinação de suas propriedades mecânicas com outras propriedades interessantes, tais como ópticas, térmicas, elétricas, etc., no mesmo material. Além disso, a capacidade de controle da microestrutura permite o *design* de materiais com propriedades específicas. Sendo assim, o estudo de novos sistemas vítreos, sua cristalização e a

avaliação de suas propriedades, representa um importante campo para desenvolvimento de novos materiais e produtos.

Neste contexto, vale ressaltar que há pouquíssimos trabalhos sobre o sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ na literatura, apesar deste apresentar propriedades potencialmente interessantes, como a possibilidade de se obter fases cristalinas e morfologias eutéticas, que podem levar a vitrocerâmicos com elevada tenacidade à fratura em comparação a outros materiais cerâmicos/vitrocerâmicos.

A princípio, não é necessária a adição de agentes nucleantes aos vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ para induzir a nucleação interna. Ao contrário de vidros de composição CaSiO_3 , que apresenta valores de taxa de nucleação interna baixos⁸, o Li_2SiO_3 apresenta taxas de nucleação extremamente altas ($10^{23} - 10^{26} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), comparáveis com valores reportados para alguns metais⁹.

Com o tratamento térmico específico, núcleos de metassilicato de lítio se formam espontaneamente e permanecem embebidos numa matriz vítrea com composição próxima a wollastonita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Posteriormente, por meio de tratamentos térmicos adicionais, essa matriz se cristaliza ao redor desses núcleos/cristais de metassilicato, evitando-se a cristalização apenas superficial da wollastonita. Pode-se dizer também que, na prática, os núcleos de metassilicato de lítio inicialmente formados agem como agentes nucleantes para a fase wollastonita.

É importante notar que composições diferentes de um mesmo sistema podem dar origem à vitrocerâmicos com comportamentos diferentes. Por exemplo, a fase wollastonita apresenta melhores propriedades mecânicas do que o metassilicato de lítio e é de se esperar que, quanto maior a porcentagem da primeira, melhores serão as propriedades mecânicas exibidas pelo material.

Com relação à cristalização, enquanto os vidros de metassilicato de lítio têm alta taxa de nucleação e cristalização volumétrica, os vidros de wollastonita cristalizam mais favoravelmente na superfície da amostra⁸. Assim, o cerne do projeto foi conciliar os comportamentos distintos de nucleação e cristalização das duas fases em somente um material, de maneira que houvesse uma complementação entre elas. Isso foi possível através do planejamento

cuidadoso de composições e tratamentos térmicos, análises de diagramas de fases, bem como o estudo das propriedades dos vitrocerâmicos obtidos.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar o processo de cristalização através da projeção de microestruturas e, dessa maneira, desenvolver vitrocerâmicos do sistema $\text{LiO}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$. Em especial, houve um foco nas propriedades mecânicas, tais como dureza e tenacidade à fratura, e em sua relação às fases presentes nas amostras e a microestrutura, como número de núcleos e morfologia dos cristais.

Foram estudadas amostras nucleadas em temperaturas próximas à T_g , com a finalidade de se determinar como estas influenciam no tamanho e número de núcleos. Para crescimento de cristais, foram realizados tratamentos térmicos em temperaturas referentes aos picos de cristalização de cada fase, procurando determinar como diferentes morfologias de cristal influenciam as propriedades mecânicas do material.

Ensaio de indentação Vickers foram realizados a fim de se determinar a dureza e a tenacidade à fratura das amostras. Aquelas que apresentaram boas propriedades mecânicas, nomeadamente dureza e tenacidade à fratura, foram também analisadas por MEV e difração de raios-X.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 VITROCERÂMICOS

Vitrocerâmicos são produzidos através da cristalização controlada de determinados vidros. Dentre as vantagens desses materiais tem-se a possibilidade de combinação de propriedades especiais de cerâmicas sinterizadas convencionais com aquelas características típicas de vidros. Assim, é possível o desenvolvimento de vitrocerâmicos modernos, com, por exemplo, propriedades próprias, que não se assemelham àquelas observadas em vidros, cerâmicas ou em outros materiais, tais como metais e polímeros¹⁰. Outras vantagens ainda incluem microestruturas de alta uniformidade, pouca ou nenhuma porosidade, e pouca alteração no volume do material durante a transição vidro - vitrocerâmico. Além disso, uma vez que o processo de produção de vitrocerâmicos se inicia com a simples formação de um vidro, diversas técnicas de processamento conhecidas e de alto rendimento podem ser empregadas na conformação de produtos com formas complexas e variadas. A conversão de um vidro para um vitrocerâmico se dá através de tratamentos térmicos, que visam controlar a nucleação e o crescimento de cristais¹¹ (Figura 3.1.1) no interior da peça. Soma-se isso à possibilidade de controle de microestrutura, bem como a capacidade de se obter materiais com uma mesma composição, mas diferentes propriedades pelo simples controle de tratamentos térmicos. Pode-se dizer que vitrocerâmicos são materiais surpreendentemente versáteis.

Apesar de tais vantagens, indiscutíveis do ponto de vista do desenvolvimento tecnológico, e de que já em 1739, Reamur e outros estudiosos já pensarem na possibilidade da obtenção de materiais cerâmicos via cristalização de vidros (mas sem sucesso), esses materiais somente foram obtidos em 1953. A descoberta acidental dos vitrocerâmicos por Stanley Donald Stookey resultou na criação da primeira vitrocerâmica, denominada Fotoceram². Além de vitrocerâmicos empregadas com utensílios domésticos, ao longo dos anos diversas outras aplicações foram desenvolvidas, tais como

materiais de construção, fogões elétricos, próteses dentárias e ósseas, substratos eletrônicos, proteção balística, entre outras¹.

As propriedades das vitrocerâmicas dependem principalmente da composição química e microestrutura. A composição influencia a capacidade de formação do vidro, bem como a formação de núcleos e crescimento de cristais, por meio de adição de agentes nucleantes (Figura 3.1.2). Por outro lado, a microestrutura é a chave para a maioria das propriedades¹².

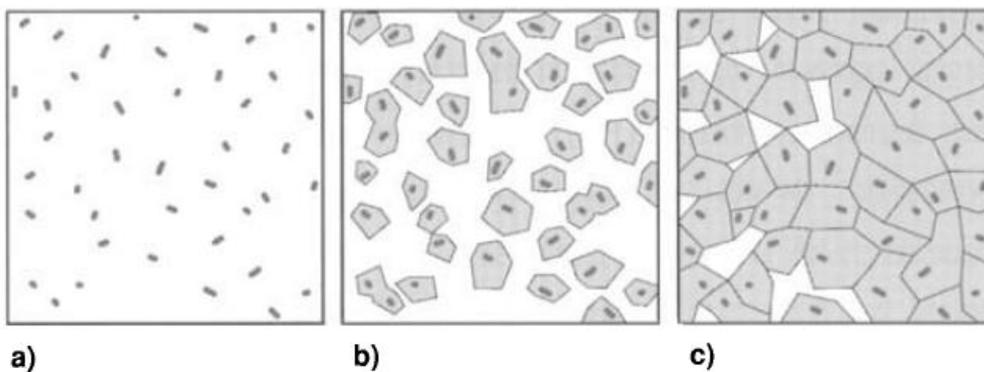


Figura 3.1.1. Transição de vidro para vitrocerâmica: a) formação de núcleos, b) crescimento de cristais, c) microestrutura de uma vitrocerâmica¹⁰.

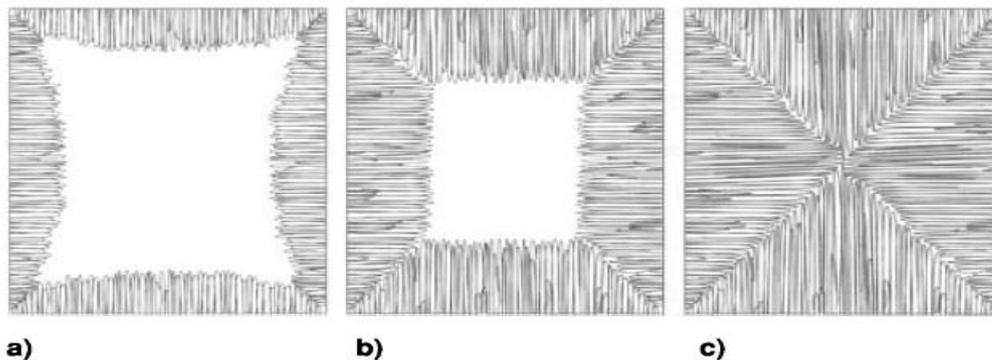


Figura 3.1.2. Cristalização de um vidro sem nucleação interna. a) início da cristalização superficial, b) o miolo vítreo permanece a medida que a cristalização prossegue, c) amostra totalmente cristalizada¹⁰.

3.2 VITROCERÂMICOS COM ALTA TENACIDADE À FRATURA

Vidros são materiais frágeis, o que os torna bastante sensíveis à falhas e trincas, como pode ser observado pelos seus baixos valores de tenacidade à fratura ($K_{Ic} < 1 \text{ MPa.m}^{1/2}$)¹³. Isso se explica pela ausência de contornos de grão e descontinuidades em suas estruturas. Assim, quando uma trinca se forma, não há nenhuma barreira que possa evitar a propagação desta ao longo do material¹⁴. A conversão de vidros em vitrocerâmicos produz um aumento de 1-2 $\text{MPa.m}^{1/2}$ nos valores de tenacidade à fratura no material resultante. Além disso, com a precipitação de fases cristalinas tenazes é possível reduzir substancialmente a sensibilidade de vitrocerâmicos à falhas¹⁴, uma vez que os cristais passam a agir como ponto de deflexão de trincas.

Diversos pesquisadores têm estudado meios de melhorar as propriedades mecânicas de vitrocerâmicos. Os valores de tenacidade desses materiais vêm aumentando consideravelmente ao longo dos anos e como resultado, valores de até $5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ já foram reportados¹⁵

J.J.Mecholsky¹⁶ propôs mecanismos e técnicas para o aumento dos valores de K_{Ic} de vitrocerâmicos. Alguns mecanismos são aplicados em cerâmicas, podendo também ser utilizados em vitrocerâmicos com sucesso, tais como: indução de microtrincas, deflexão/interação com trincas, reforço com fibras e tensão interna induzida por separação de fases. O autor ressalta, no entanto, a dificuldade de associar os mecanismos propostos a sistemas vitrocerâmicos específicos e propõe algumas técnicas para tenacificação desses materiais, que são divididas em cinco categorias: separação de fases, tensão interna (por meio da cristalização, expansão térmica anisotrópica, diferença de expansão térmica entre vidro e cristal ou duas fases cristalinas, e comportamento elástico anisotrópico), interação morfológica, tensão induzida por separação de fases e a combinação de duas ou mais dessas técnicas. Seguem algumas conclusões sobre o uso dessas estratégias:

- O fenômeno de separação de fases pode aumentar a tenacidade de vidros e vitrocerâmicos, mas deve-se levar em conta que o tamanho da segunda fase deve estar dentro de um certo intervalo (da ordem de

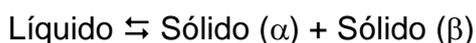
micrômetros); caso essa condição não seja atendida, a presença de uma segunda fase apenas contribuirá para a ocorrência de trincas espontâneas que prejudicarão o desempenho mecânico do material.

- A cristalização age também no sentido de aumentar a tenacidade do material, seja por produzir microtrincas ou por alterar os campos de tensão.
- Algumas morfologias de cristais, como lamelar, acicular e esferulite, contribuem mais do que outras para o aumento da tenacidade.
- Um comportamento elástico e/ou expansão térmica anisotrópicos são bastante comuns e, apesar de proporcionarem um aumento na tenacidade de vitrocerâmicos, seus efeitos não são muito pronunciados na maioria destes materiais.

3.3 EUTÉTICOS

Eutéticos são materiais compósitos com microestruturas na escala de microns, cujas características são controladas pelas condições de solidificação. Componentes eutéticos têm sido estudados por décadas devido as suas excelentes propriedades mecânicas inerentes ao espaçamento reduzido entre as fases, microestrutura homogênea e grande área interfacial¹⁷.

Dado um sistema binário (Figura 3.3.1), o ponto eutético corresponde a menor temperatura de fusão e a composição em que se observa tal fenômeno. Neste ponto, tem-se uma reação reversível e isotérmica em que um líquido se decompõe em duas ou mais fases sólidas durante o resfriamento, segundo a reação invariante:



Para qualquer taxa de crescimento (das fases) são estabelecidos gradientes de concentração no líquido na interface sólido-líquido,

proporcionando a difusão das duas espécies de átomos, que por sua vez, estabilizam o espaçamento lamelar¹⁸.

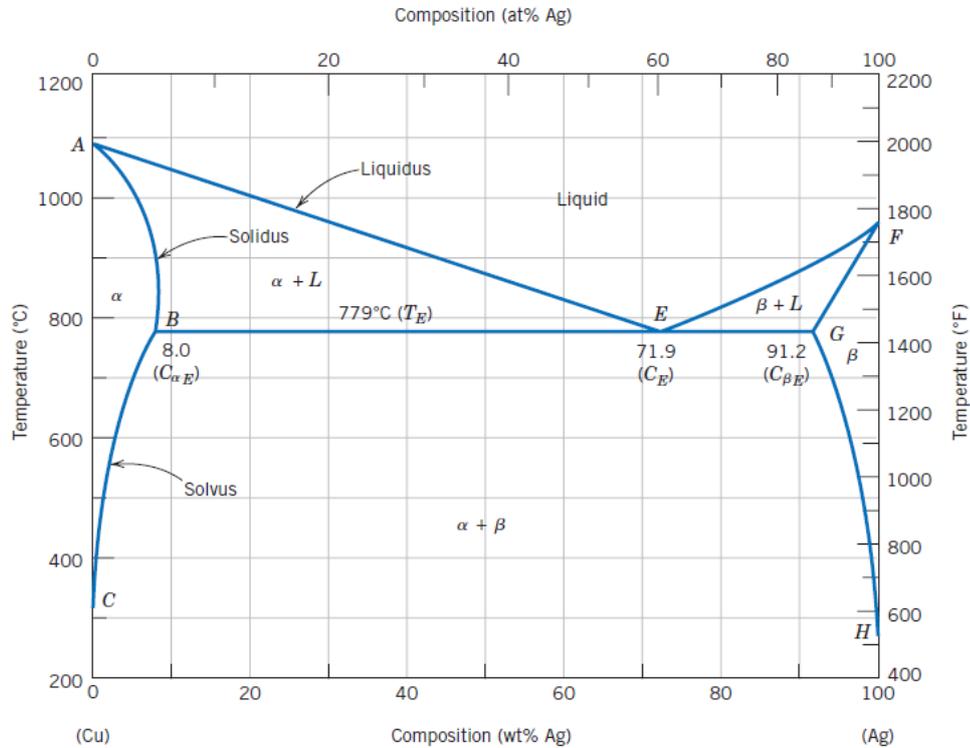


Figura 3.3.1. Diagrama de fases binário para os componentes Cu-Ag¹⁹.

Considerando que o sistema está sob pressão constante e desprezando a pressão de vapor, tem-se a partir da regra de fases que o sistema no ponto eutético tem zero graus de liberdade, ou seja, a composição do líquido e a temperatura em que a reação eutética ocorre não variam²⁰. O exemplo mais comum dado para a estrutura eutética ideal é uma que consista de lamelas alternadas das fases α e β , mas outros padrões também podem ser observados (Figura 3.3.2):

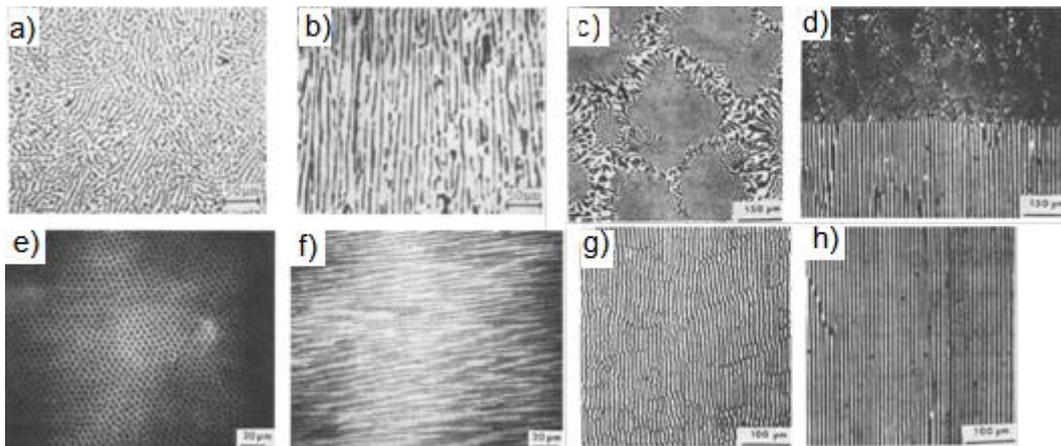


Figura 3.3.2. Exemplos de microestruturas eutéticas. **a)** Eutético $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ direcionalmente solidificado à 0,9 cm/hr; seção transversal²¹ **b)** $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$; seção longitudinal²¹ **c)** Eutético $\text{SrZrO}_3\text{-ZrO}_2$ solidificado à 6 cm/hr mostrando microestrutura de colônia²² **d)** Eutético $\text{SrZrO}_3\text{-ZrO}_2$ de estrutura lamelar solidificado à 0.8 cm/hr e resfriado para apresentar interface sólido-líquida isotérmica²² **e)** Eutético $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ direcionalmente solidificado à 1 cm/hr; seção transversal²³ **f)** Eutético $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$; seção longitudinal²³ **g)** Eutético $\text{SrZrO}_3\text{-ZrO}_2$ direcionalmente solidificado à 0,5 cm/hr; seção transversal²⁴ **h)** Eutético $\text{SrZrO}_3\text{-ZrO}_2$; seção longitudinal²⁴.

A microestrutura altamente anisotrópica de um eutético óxido pode (potencialmente) melhorar as propriedades mecânicas do material. Mesmo um composto lamelar constituído de dois materiais frágeis, o trabalho de fratura pode aumentar pelo desvio da trinca para as interfaces das lamelas. Tal processo desvia as trincas e causa ramificação, o que pode conferir tenacidade a este material aumentando a nova superfície formada¹⁸. A figura 3.3.3 mostra que o eutético de estrutura lamelar $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ exibe uma maior tenacidade do que a alumina policristalina ou monocristalina.

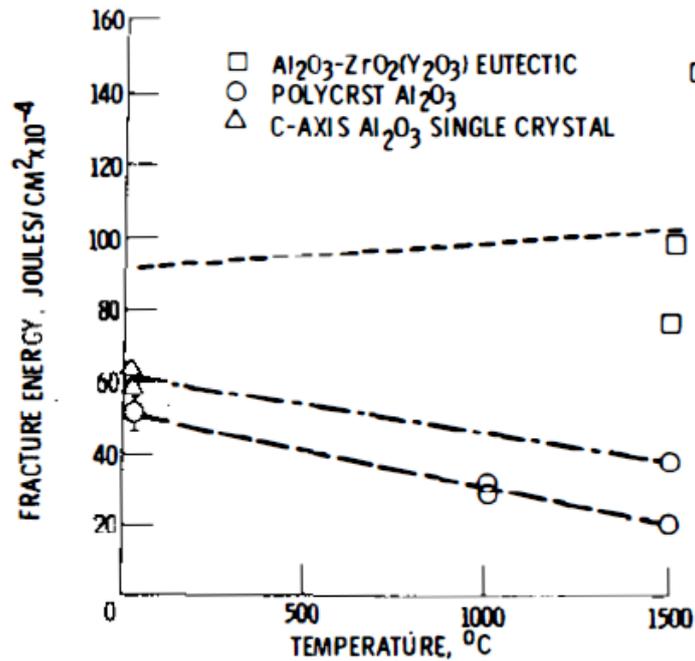


Figura 3.3.3: Efeito da temperatura no trabalho de fratura do $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$, alumina policristalina e alumina monocristalina²⁵.

Concluindo, a associação controlada de duas ou mais fases oferece meios para o aumento da tenacidade a fratura de materiais cerâmicos, bem como a redução da sua fragilidade²¹.

3.4. O SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

A.R. West²⁶ estudou as fases presentes no sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ através de resfriamento brusco. Foram encontradas quatro fases estáveis ($\text{Li}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$, $\text{Li}_2\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{O}_{13}$, $\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$) e uma fase denominada no artigo como Y, que foi estimada como um ortossilicato metaestável de composição parecida com Ca_2SiO_4 . Dados cristalográficos e uma extensa identificação de picos de Raio-X também são disponibilizados no estudo. As figuras 3.4.1 e 3.4.2 apresentam, respectivamente, a região do diagrama ternário rica em SiO_2 e o diagrama binário do sistema $\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$:

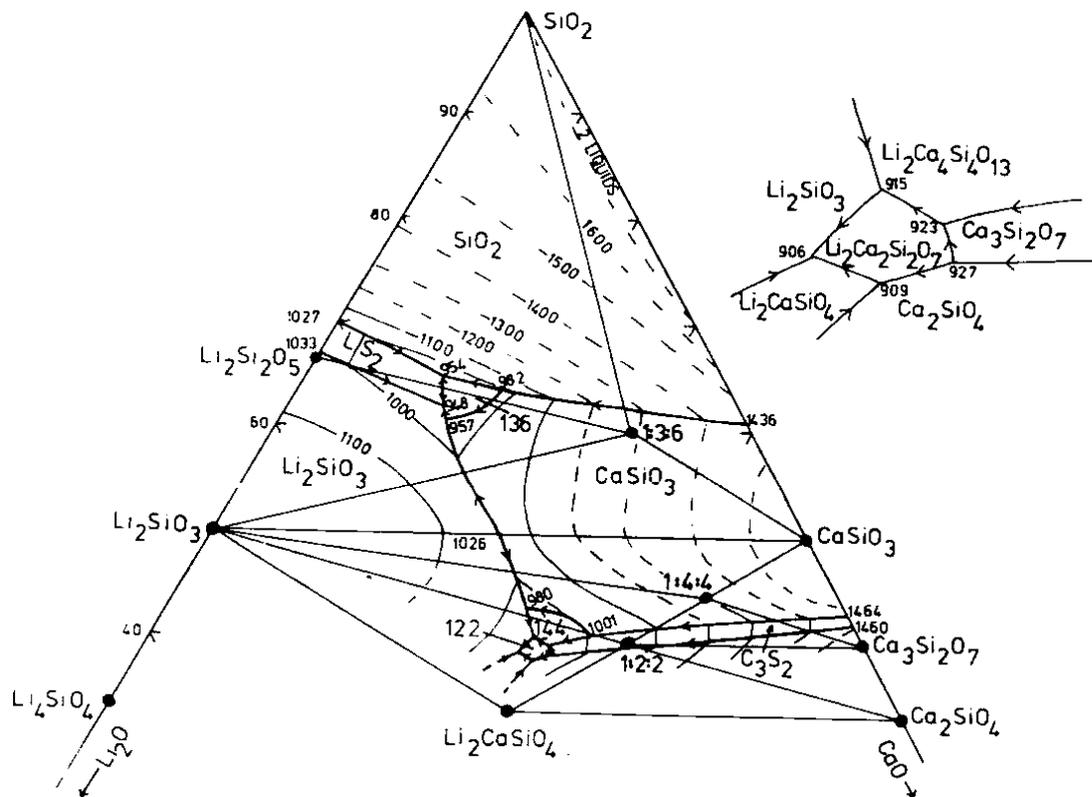


Figura 3.4.1. Diagrama de fases ternário da região rica em SiO_2 do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (mol%)²⁶.

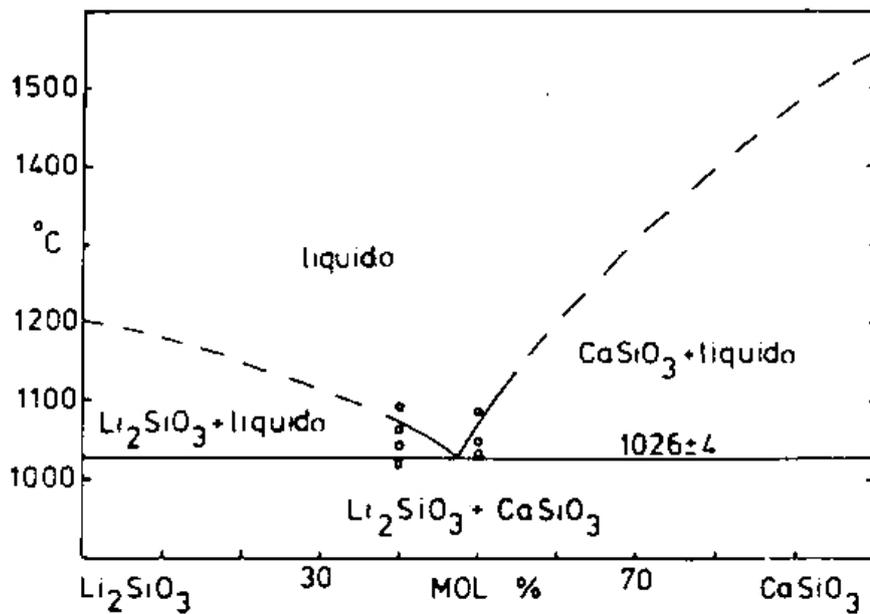


Figura 3.4.2. Diagrama de fase do sistema binário $\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$ (adaptado de 26).

J.E.Shelby e S.R.Shelby²⁷ estudaram diversas propriedades do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ para composições de vidros com as seguintes proporções $\text{Li}_2\text{O} - \text{CaO}$: 4:1, 1:1 e 1:4. Como resultado, constatou-se que propriedades como densidade, índice de refração e coeficiente de expansão térmica não se alteram devido à presença de separação de fases, e são dadas por valores médios das duas fases. Já as propriedades que dependem de transporte por difusão ou fluxo viscoso, como condutividade elétrica e coeficiente de expansão térmica, são fortemente influenciadas pela morfologia das amostras (disposição das fases no bulk) e não pela composição presente no volume destas.

O sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ apresenta grande parte de região de imiscibilidade dentro dos limites de formação de vidro (Figura 3.4.3).

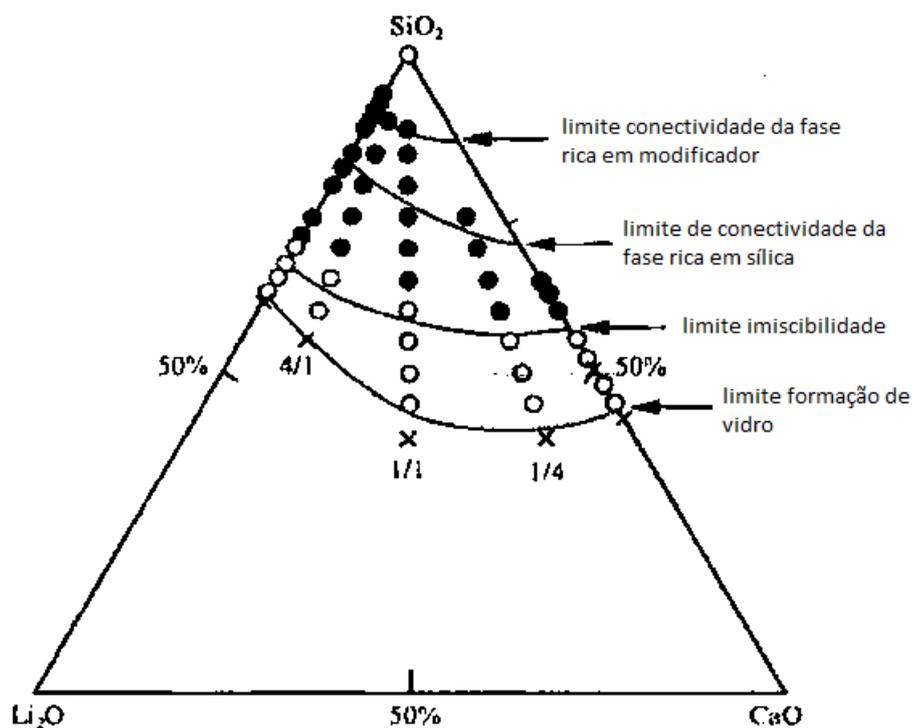


Figura 3.4.3. Limites de formação de vidro, imiscibilidade e conectividade entre as fases rica em sílica e rica em modificador; dados baseados nos resultados obtidos no estudo (adaptado de 27).

Omar A. Al-Harbi²⁸ estudou a cristalização e estabilidade de vitrocerâmicos do sistema CaO – Li₂O – SiO₂ contendo wollastonita, e avaliou o comportamento de suas propriedades quando da adição de TiO₂ e Cr₂O₃. Ao todo, cinco amostras apresentando diferentes quantidades de reagentes como Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, K₂O, Na₂O, além dos já citados SiO₂, CaO, Li₂O, TiO₂ e Cr₂O₃, foram analisadas, sendo que o vidro base não continha apenas os dois últimos reagentes. Observou-se que os vidros que continham TiO₂ favoreciam a formação de dissilicato de lítio (que se decompunha a temperaturas superiores à 900°C), além de alterar a morfologia dos cristais, em formato de bastão, tornando-os mais alongados em comparação aos cristais presentes no vidro base.

Além da determinação das fases presentes, nesse trabalho também foram determinados os coeficientes de expansão térmica das amostras vitrocerâmicas, que estiveram no intervalo de 69-85 x 10⁻⁷ °C⁻¹, e microdureza Vickers, que compreendiam os valores entre 704-525 Kg/mm⁻² e eram maiores nas amostras que continham o TiO₂.

S.M.Salman e colaboradores estudaram o comportamento de vidros do sistema LiO₂-CaO-SiO₂ com adições e substituições de reagentes, como MgO, SrO, Al₂O₃ e ZnO (^{29, 30, 31}) através de análises de difração de raios-X, DTA e microscopia eletrônica de varredura. Eles constataram que a adição de MgO e Al₂O₃ em substituição à Li₂O e/ou CaO melhora a resistência química dos vitrocerâmicos contra ataques ácidos e diminui o coeficiente de expansão térmica dos mesmos. Comportamento semelhante em relação ao coeficiente α também foi observado devido a adição de SrO e ZnO. No que se refere à microdureza das amostras vitrocerâmicos, a adição de SrO, MgO e Al₂O₃ aumentam os valores dessa propriedade.

Os artigos listados nesta seção são os únicos que encontramos sobre vidros e vitrocerâmicos do sistema Li₂O-CaO-SiO₂. Como pode ser visto, há realmente poucos artigos sobre esse sistema.

3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS: DUREZA E TENACIDADE À FRATURA

3.5.1 DEFINIÇÕES

O uso de um determinado vitrocerâmico relaciona-se às propriedades apresentadas por ele, que podem ser térmicas, óticas, elétricas, mecânicas, etc. Dentro do contexto de desempenho mecânico, duas propriedades ganham destaque: dureza e tenacidade à fratura¹⁹.

Dureza é uma medida da resistência de um material à deformação plástica localizada (por exemplo, uma pequena impressão ou um risco). Já a tenacidade à fratura de um material é a resistência deste à fratura frágil quando uma trinca já está presente¹⁹.

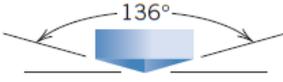
3.5.2 ENSAIOS VICKERS

Um dos métodos mais utilizados para estimar tais propriedades mecânicas de um material cerâmico é o ensaio de indentação Vickers, pelo qual é possível a determinação de valores de tenacidade à fratura de um material. O conceito de monitorar trincas criadas a partir de indentações foi primeiro proposto por Palmqvist, no entanto, foram Evans e Charles, na década de 70, que aplicaram ensaios de Microdureza Vickers em óxidos e carbetos³². A principal vantagem da técnica reside na facilidade de preparação das amostras, no fato de que é uma técnica não-destrutível e na rapidez com que o experimento pode ser conduzido.

O ensaio consiste em forçar contra a superfície, previamente polida e livre de defeitos, de um material cerâmico um penetrador de diamante na forma de pirâmide de base quadrada (Tabela 3.5.2.1). A carga e o tempo a serem utilizados são inicialmente acertados no equipamento. Assim, a amostra é indentada por uma alta carga de teste, tendo-se a formação de uma região deformada abaixo da impressão deixada pelo indentador, e a formação de trincas geradas nos cantos dessa impressão³³. A figura 3.5.2.1 mostra uma

indentação feita em um material padrão com carga de 98N e a figura 3.5.2.2 define alguns parâmetros importantes.

Tabela 3.5.2.1. Características do Indentador de um Ensaio Vickers (adaptado da referência 20)

<i>Indentador</i>	<i>Vista lateral</i>	<i>Vista de cima</i>
Pirâmide de diamante de base quadrada		

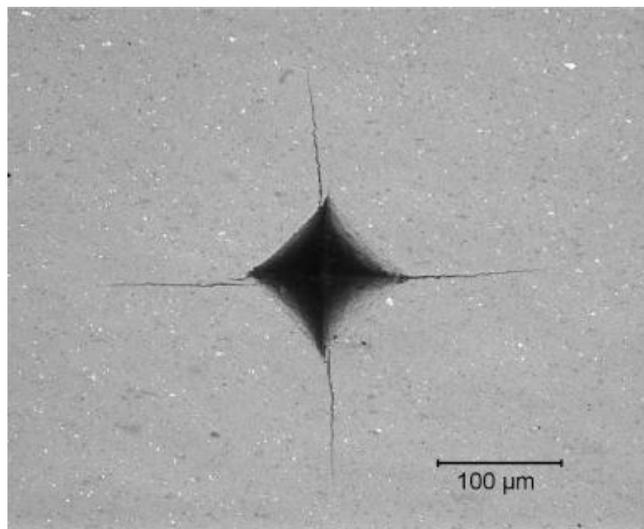


Figura 3.5.2.1. Indentação com trincas em um corpo de prova de um material de referência (2100), definido pelo NIST (National Institute of Standards and Technology)³³.

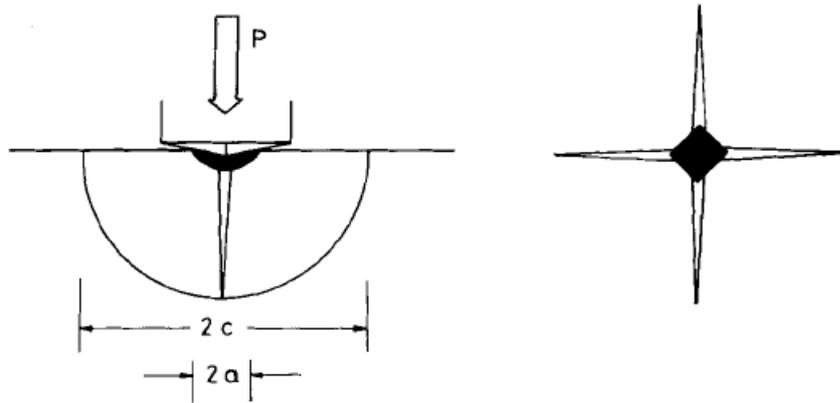


Figura 3.5.2.2. Esquema da indentação produzida por um ensaio Vickers (adaptado de 34).

Alguns dos parâmetros indicados na figura acima são definidos como se segue: a carga, P ; a distância do meio da indentação até o final da trinca, c ; a distância que corresponde à metade da impressão produzida pelo indutor, a ³⁴.

O próximo passo é medir o tamanho das trincas bem como as diagonais da impressão presentes na superfície da amostra. Uma vez em posse desses dados, pode-se determinar a dureza do material através da seguinte equação¹⁹:

$$H = 1,854 \cdot \left(\frac{P}{2a^2} \right) \quad \text{Equação 3.5.2.1}$$

O parâmetro H na equação 3.5.2.1, que é a dureza do material, é definido como a razão entre a carga aplicada, P , e a área resultante da indentação, $2a^2$. Tem sido reconhecido que a dureza calculada por meio da equação 3.5.2.1, denominada dureza aparente, é usualmente dependente da carga e diminui com o aumento desta^{35,36,37}. Tal fenômeno tem sido chamado como efeito do tamanho da indentação (indentation size effect, ISE). Assim, a existência do ISE torna insuficiente levar em conta apenas um valor de dureza para um material quando esta propriedade é utilizada para a caracterização do

mesmo. Portanto, pode-se esperar que valores diferentes de tenacidade podem ser resultantes do uso de valores de dureza dependentes da carga³⁸.

Outro ponto crucial na medida de propriedades mecânicas por Ensaio Vickers é observar a geometria da impressão obtida. A Figura 3.5.2.3 mostra os tipos de indentações corretas, enquanto a Figura 3.5.2.4 ilustra indentações irregulares³⁹:

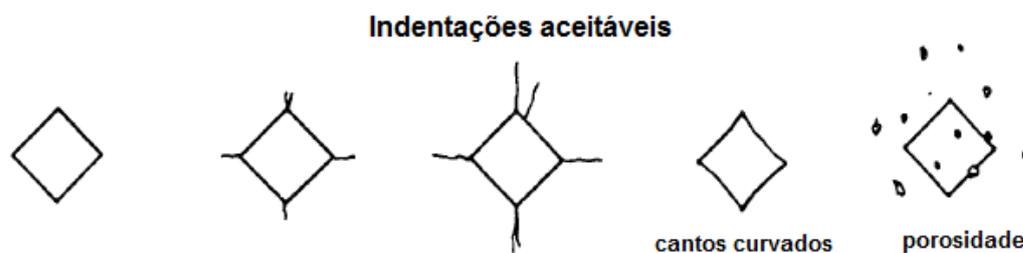


Figura 3.5.2.3. Indentações que permitem a monitoração de trincas e determinação de propriedades mecânicas através de Ensaio Vickers (adaptado de 39)

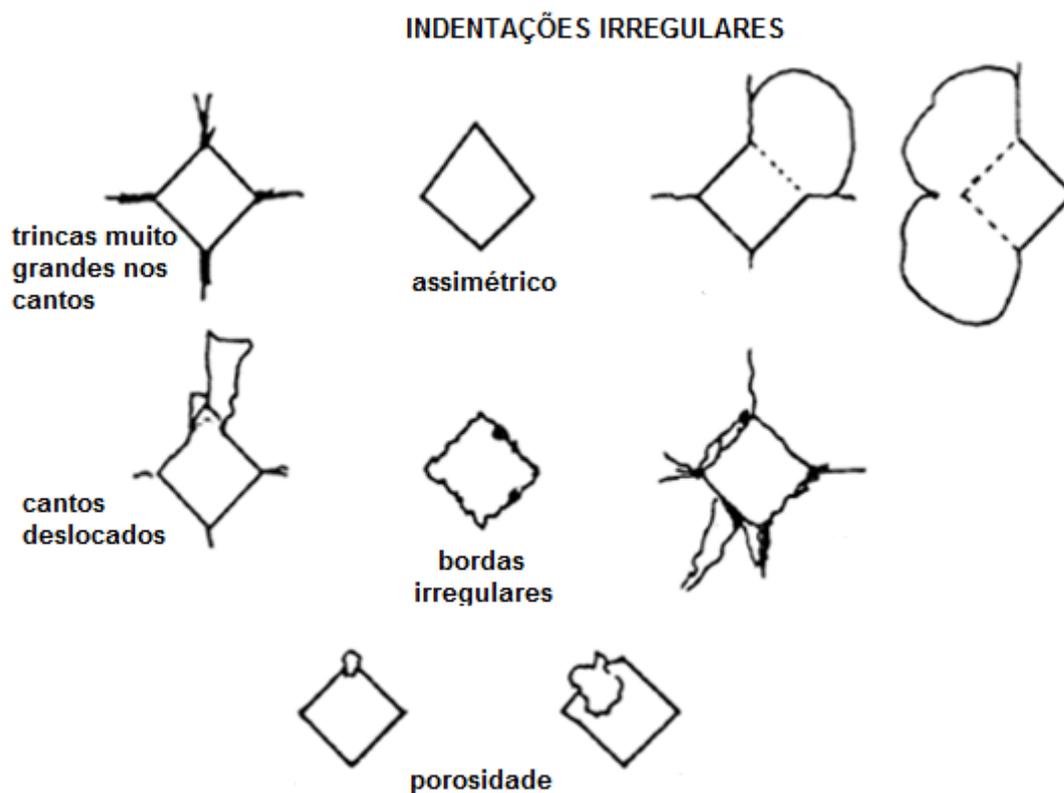


Figura 3.5.2.4. Indentações que não são aceitas para determinação de propriedades mecânicas através de Ensaio Vickers (adaptado de 39).

3.5.3 TIPOS DE TRINCAS

Uma etapa importante é a identificação do tipo de trinca presente na amostra, decorrente do ensaio de indentação. A figura 3.5.3.1 ilustra alguns desses tipos de trinca, enquanto a figura 3.5.3.2 apresenta esquemas e parâmetros importantes para os tipos de trinca mais comuns em vidros e cerâmicas:

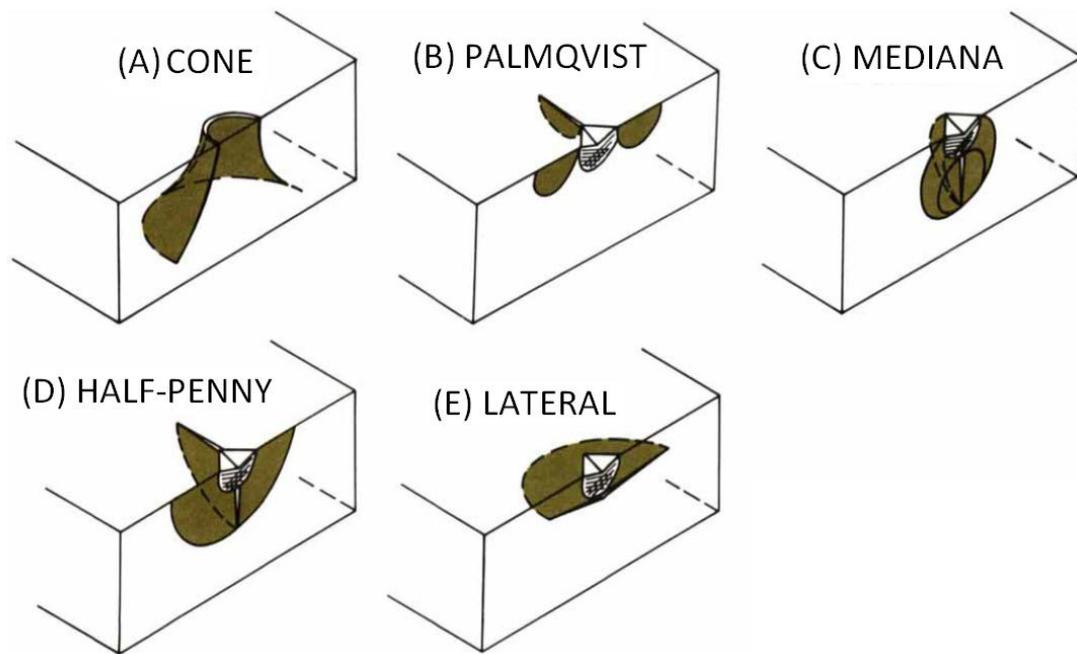


Figura 3.5.3.1. Seção isométrica mostrando os diferentes tipos de trincas formadas nos pontos de contato de indentações. (A) Trinca Cone, (B) Trinca Palmqvist associado com impressão Vickers e zona de deformação plástica logo abaixo da indentação, (C) Trinca Mediana, (D) Trinca Half-Penny e (E) Trinca Lateral. Adaptado de ⁴⁰.

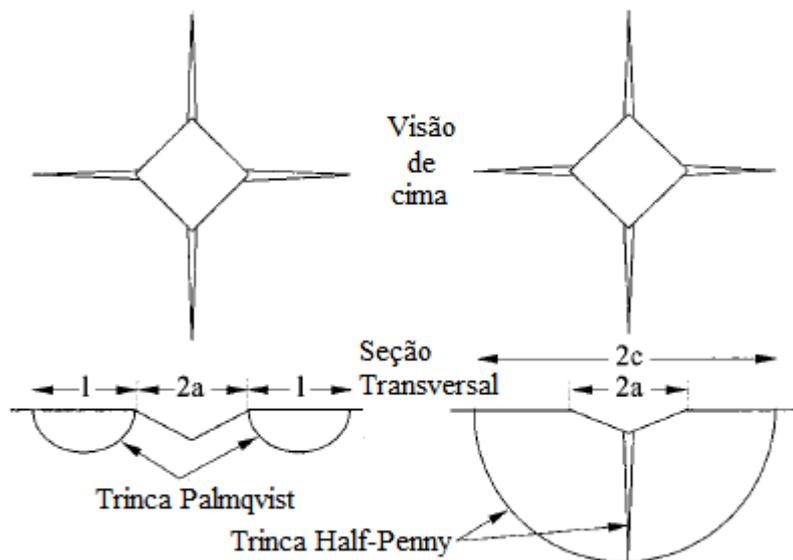


Figura 3.5.3.2. Esquema da geometria de trincas Half-Penny e Palmqvist (adaptado de ⁴¹)

3.5.4 CÁLCULO DA TENACIDADE

A importância de se determinar com exatidão o tipo de trinca reside no fato de que, a partir desse dado, pode-se escolher qual equação deve ser utilizada para a determinação do parâmetro K_{Ic} . Niihara⁴² propôs um método de avaliação de trincas que se baseia na relação entre os parâmetros l/a e c/a :

- Para trincas do tipo Palmqvist: $0,25 \leq l/a \leq 2,5$ e $c/a < 3,5$
- Para trincas do tipo Half-penny: $c/a \geq 2,5$

Ao longo dos anos, diversos autores (^{41, 43, 44}) estudaram os modos de trincas e propuseram modelos e equações para avaliação destas. Sergejev & Antonov⁴⁵ estudaram diversas dessas equações em ensaios de determinação da tenacidade de carbetos. As equações 3.5.4.1. e 3.5.4.2. foram aquelas consideradas para os cálculos de tenacidade das amostras estudadas neste trabalho:

- Para trincas do tipo Pamqvist:

$$K_{Ic} = 0,035 \left(\frac{l}{a}\right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{H_V}{E\Phi}\right)^{-\frac{2}{5}} \left(\frac{Ha^2}{\Phi}\right)^{\frac{1}{5}} \quad \text{Equação 3.5.4.1}$$

- Para trincas do tipo Half-Penny:

$$K_{Ic} = 0,129 \left(\frac{c}{a}\right)^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{H}{E\Phi}\right)^{-\frac{2}{5}} \left(\frac{Ha^2}{\Phi}\right)^{\frac{1}{5}} \quad \text{Equação 3.5.4.2}$$

Onde:

K_{Ic} = fator de intensidade de tensão crítica para fraturas do modo I.

a = distância que corresponde à metade da impressão produzida pelo indentador

c = a distância do meio da indentação até o final da trinca

E = Módulo de Young

H_V = dureza (calculada pela equação 3.5.2.1)

Φ = fator de restrição ($\cong 3$)

Apesar das vantagens provenientes do ensaio Vickers, diversos autores^(33, 46, 47, 48, 49, 50) têm estudado o método e alertam que, em diversos casos, os valores de tenacidade obtidos nem sempre estão de acordo com valores gerados através de outras técnicas. Assim, os dados que são definidos por meio destes ensaios devem ser entendidos como uma estimativa e jamais como valores absolutos.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 FORMULAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES E FUSÃO

As composições estudadas foram elaboradas de maneira a compreender o intervalo de 30-50% em mol de wolastonita (o restante sendo metasilicato de lítio). Estudamos as composições com 32%, 44% e 47% em mol de CaSiO_3 . Para tal, utilizamos carbonato de cálcio 98% da marca Alfa Easer, carbonato de lítio 99% da marca Synth e sílica coloidal 99,8% da Aldrich. Os reagentes foram pesados e transferidos para um cadinho de alumina e, em seguida, levados ao forno para que ocorresse a liberação dos carbonatos à temperatura de 800°C por cerca de 20 horas. Ao final deste prazo, pesamos novamente o sistema cadinho + reagentes, para controle da massa.

Ao final deste processo, efetuamos a fusão dos reagentes em cadinho de platina a uma temperatura de 1400°C, vertendo por 3 vezes para homogeneização. Em seguida, o vidro foi recozido por 6 horas a uma temperatura 60°C abaixo da T_g de cada vidro.

4.2 DSC

As amostras foram inicialmente estudadas através de DSC (Differential scanning calorimetry) a fim de se obter dados como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), número de fases presentes, entre outras informações. As amostras foram analisadas no formato monolítico, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto e temperatura final de 1100°C; em todos os experimentos de DSC foram utilizadas essas condições. O equipamento utilizado para as análises é do modelo NETZSCH DSC 404.

4.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos para a obtenção de amostras cristalizadas foram realizados em fornos elétricos horizontais (fabricados no próprio

laboratório), cujas temperaturas foram monitoradas através de termopares cromel-alumel, previamente calibrados. A definição das temperaturas se deu com base nos dados obtidos através do DSC. As temperaturas de tratamento variaram de acordo com a composição estudada: para os vidros B32, as melhores condições foram obtidas com tratamentos de nucleação à 470°C e crescimento de cristais à 560°C; para a composição B44, a nucleação foi realizada à 498°C e crescimento de cristais à 700°C; e para a composição B47, as temperaturas adotadas foram 508°C para nucleação e 701°C para crescimento de cristais. Todos os tratamentos foram isotérmicos.

4.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O preparo das amostras para análise de morfologia e número de cristais ocorreu em duas etapas: embutimento em enxofre e polimento com o auxílio de lixas de granulação 150-1200 mesh, seguido do polimento em feltro em politriz da Mille, com uso de solução de óxido de cério em água. Para as amostras utilizadas nos ensaios de indentação, o polimento seguiu as mesmas etapas, com exceção do uso de enxofre; As amostras foram fixadas em anéis de metal com cera.

Para análises de raios-X, as amostras foram moídas em almofariz de ágata com pistilo do mesmo material e, posteriormente, o pó obtido foi passado em malhas de 38 mesh.

4.5 MICROSCÓPIO ÓTICO E MEV

As amostras foram analisadas em microscópio ótico do modelo Leica DMRX, utilizando-se aumentos de até 100x, a fim de se obter informações sobre morfologia, tamanho, porcentagem cristalizada e número de cristais. Não foi necessário o uso de ataque ácido para visualização da superfície das amostras.

Algumas das amostras também foram analisadas por MEV (Microscopia eletrônica de varredura), para obtenção de fotos com maior aumento, e por

EDS (Espectroscopia de energia dispersiva), para obtenção de dados sobre a composição dos elementos em determinadas regiões do material. O equipamento utilizado para as medidas foi o INSPECT 500.

4.6 DUREZA E TENACIDADE À FRATURA

As propriedades mecânicas dureza e tenacidade à fratura foram avaliadas a partir de indentações com equipamento Microdurômetro Future-Tech F-7, sendo que os parâmetros das indentações foram medidos com o auxílio do software LAS versão 3.7.0, da Leica Microsystems. Em todas as amostras, utilizou-se carga de 300 gf e tempo de aplicação de 15 segundos. As medidas de indentação foram realizadas de acordo com a norma C1327-08 da ASTM (Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics)³⁹.

Todas as trincas obtidas apresentavam padrão Palmqvist; as equações utilizadas para cálculo de dureza e tenacidade a fratura foram as 3.5.2.1 e 3.5.4.1 (apresentadas no capítulo de Revisão Bibliográfica), respectivamente.

4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Posteriormente, após a realização de tratamentos térmicos de nucleação e crescimento de cristais, as amostras foram analisadas por difração de raios-X em um equipamento de modelo Ultima IV, da Rigaku. As condições adotadas para as medições foram modo *step-scan*, passo 0,02, tempo de contagem de 1 segundo, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$). A preparação das amostras ocorreu como descrito no item 4.4. O programa Search Match foi utilizado a fim de se identificar as fases cristalinas presentes nas amostras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como dito na seção 2, estudamos composições entre 30-50% em mol de CaSiO_3 , que correspondem as composições do lado esquerdo em relação ao ponto eutético na Figura 3.4.2. Composições acima de 50% em mol de wollastonita não foram consideradas, pois sabe-se que nessas amostras há a cristalização superficial dessa fase⁹ o que prejudica as propriedades mecânicas.

5.1 Composição B32

O primeiro vidro estudado apresentava a composição de 32% em mol de CaSiO_3 , sendo que a sua composição detalhada é apresentada na Tabela 5.1.1:

Tabela 5.1.1. Valores de porcentagem em mol de cada componente do vidro B32

Componente	% em mol
CaO	16
SiO ₂	50
Li ₂ O	34

Após a pesagem dos reagentes e fusão, o vidro foi caracterizado por DSC. As condições utilizadas foram: taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1100°C, sendo que a curva obtida está ilustrada na Figura 5.1.1. Os dados obtidos através dessa medida estão ordenados na tabela 5.1.2:

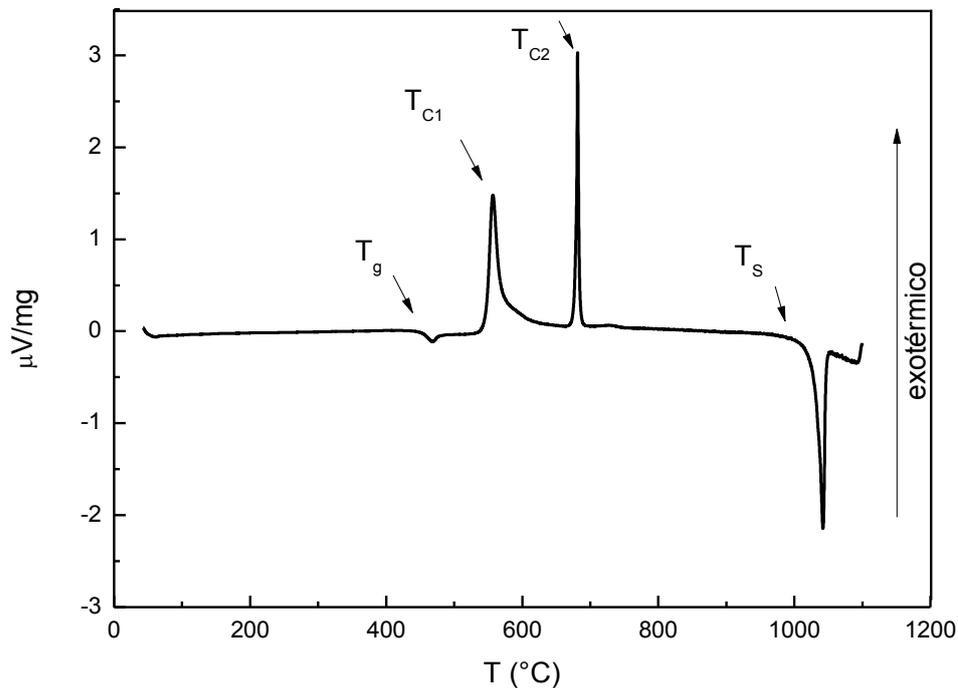


Figura 5.1.1. Curva de DSC do vidro B32, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até temperatura de 1100°C .

Tabela 5.1.2. Dados de temperaturas características para o vidro B32

Dados	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Transição vítrea (T_g)	440
Cristalização da fase 1 (T_{C1})	560
Cristalização da fase 2 (T_{C2})	680
Solidus (T_s)	1012

Após a medida de DSC, observou-se que o conteúdo presente no cadinho, ao contrário do que geralmente ocorre, não apresentava cor branca (decorrente da cristalização do vidro), mas era translúcido e levemente brilhante. Com o auxílio do microscópio ótico, observou-se a microestrutura da Figura 5.1.2, que apresenta uma morfologia semelhante a de estruturas eutéticas.

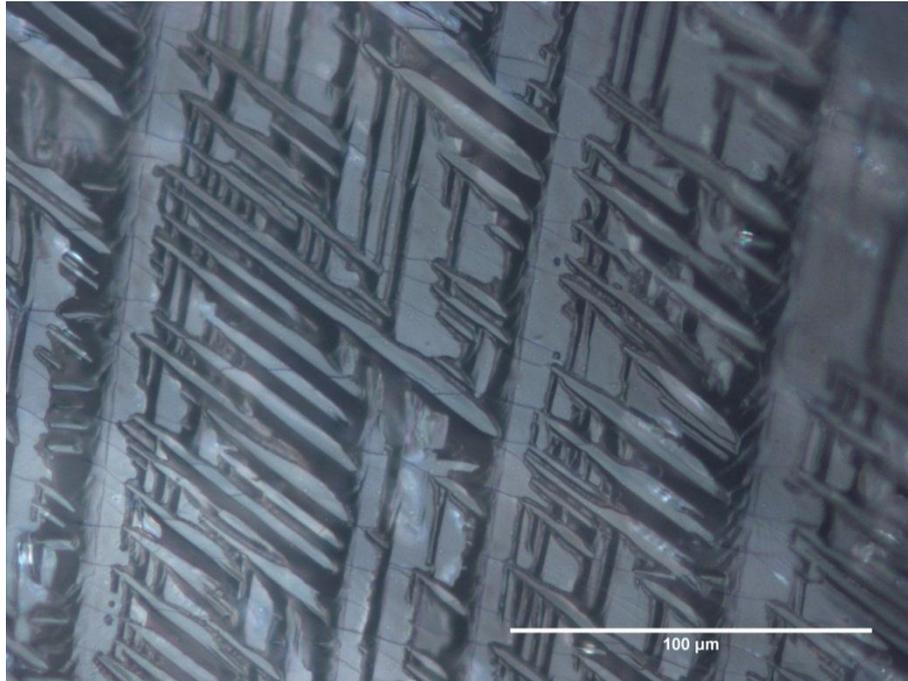


Figura 5.1.2. Micrografia obtida após DSC até temperatura de 1100°C, seguido de resfriamento lento até temperatura ambiente.

Os primeiros tratamentos térmicos foram conduzidos com intuito de se estimar a taxa de nucleação. Para tanto, utilizou-se a temperatura de 470°C (30°C acima da T_g) por 6 horas para nucleação e 560°C (temperatura do primeiro pico na Figura 5.1.1.) por 30 minutos para crescimento dos cristais. A temperatura foi escolhida de modo a se ter um maior controle da nucleação do Li_2SiO_3 , que geralmente apresenta taxas de nucleação bastante altas próximas a T_g ⁹. As micrografias obtidas desse tratamento são apresentadas abaixo (Figura 5.1.3.):

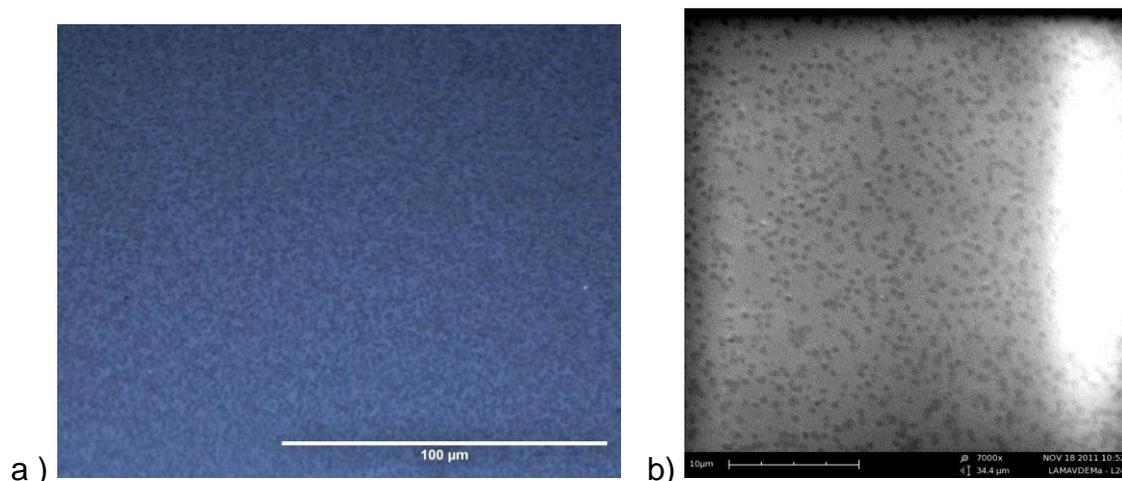


Figura 5.1.3. micrografias obtidas após 6 horas de nucleação, à temperatura de 470°C, e 30 minutos à 560°C, para crescimento dos cristais. a) Micrografia obtida em microscópio óptico; b) micrografia obtida em MEV

Nas condições utilizadas para obtenção das amostras da Figura 5.1.3, foi possível obter cerca de um cristal/ μm^3 . Estimando, tem-se uma taxa de nucleação de $4 \times 10^{13} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ relativamente alta, quando comparada às taxas de outros vidros do mesmo sistema obtidas por Fokin *et al*⁹. O conhecimento da taxa de nucleação é um fator importante no *design* de microestruturas, pois permite fazer estimativas de morfologia e planejamento de tratamentos térmicos. Sua otimização permite, entre outras coisas, uma alta fração cristalina (>50%) pós-tratamentos térmicos de crescimento, viabilizando a obtenção de um material com elevada tenacidade à fratura. Com o auxílio do software Fiji, fez-se uma estimativa da fração cristalizada da fase Li_2SiO_3 na amostra apresentada na Figura 5.1.3., obtendo-se um valor de aproximadamente 40%.

Através de medidas de indentação, procurou-se determinar as propriedades mecânicas da amostra tratada e da amostra vítrea, que não foi submetida a qualquer tratamento térmico. A dureza foi calculada pela Equação 3.5.2.1 e a tenacidade à fratura, pela equação 3.5.4.1, uma vez que o tipo de trinca encontrado é Palmqvist (devido à relação l/a). O módulo elástico foi estimado por meio do programa SciGlass como 93 GPa. Vale ressaltar que

esse valor é uma estimativa feita para o vidro do sistema $\text{Li}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ e não para os vitrocerâmicos. Por motivos técnicos, não foi possível obter valores próprios para as amostras vitrocerâmicas até a presente data. No entanto, uma vez que os valores de módulo de elasticidade são menores nos vidros, pode-se dizer que os valores aqui apresentados referentes à tenacidade a fratura correspondem a estimativas mínimas do real valor dessa propriedade, podendo ser ainda maiores.

O estudo das propriedades mecânicas desse conjunto de amostras também serviu para determinar qual temperatura de crescimento de cristais deveria ser utilizada para se obter bons valores de dureza e tenacidade à fratura. Os seguintes resultados foram obtidos para a amostra vítrea (Figura 5.1.4.) e vitrocerâmica (Figura 5.1.5.):



Figura 5.1.4. Esquema de indentação para amostra do vidro não submetido a tratamento térmico. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos.

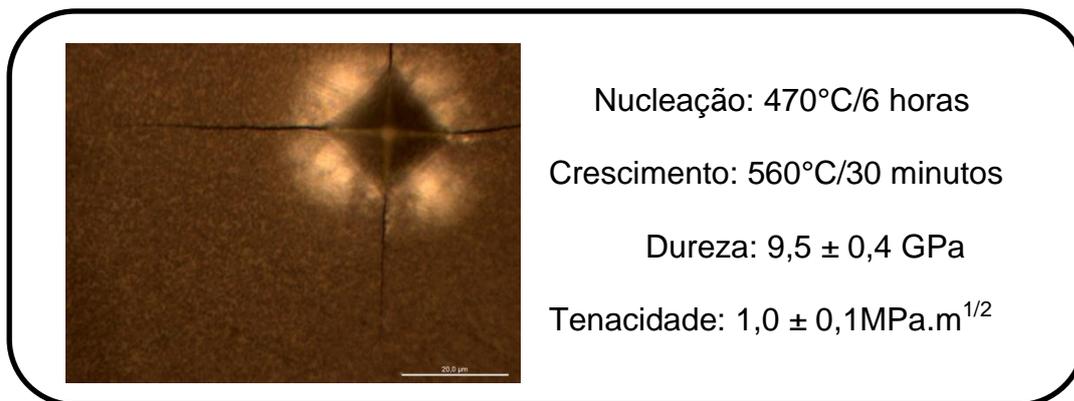


Figura 5.1.5. Esquema de indentação para amostra da Figura 5.1.3. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos.

A única melhora significativa foi em relação à dureza, com um aumento de 47% dessa propriedade no vitrocerâmico em relação ao vidro. No entanto, a tenacidade do material se manteve praticamente igual à do vidro, indicando que o tamanho e a distribuição dos cristais não foram favoráveis às propriedades mecânicas.

Um novo tratamento térmico foi realizado, dessa vez, utilizando-se a temperatura de 670°C (início do segundo pico, segundo Figura 5.1.1.) para crescimento de cristais, sendo que as condições de nucleação (470°C/6hs) e o tempo para crescimento (30 minutos) foram mantidos. Os valores das propriedades mecânicas obtidos podem ser verificados abaixo:

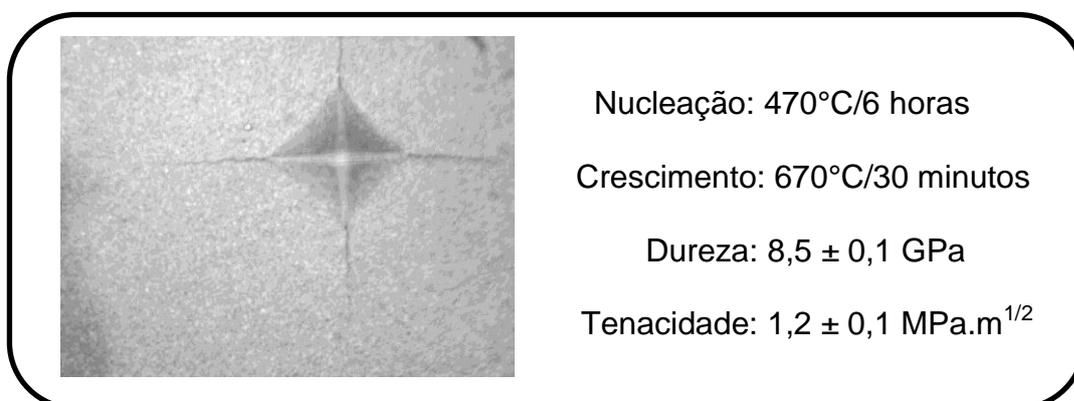


Figura 5.1.6. Esquema de indentação para amostra tratada no pico da wollastonita. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos.

Neste caso, houve uma pequena diminuição na dureza, ao mesmo tempo em que se obteve um aumento no valor da tenacidade (cerca de 33% em relação ao vidro). Esses dois pontos provavelmente estão relacionados à presença da fase wollastonita no volume da amostra. Entretanto, mesmo com esse aumento no valor de K_c , ainda havia condições para melhora dessa propriedade, uma vez que os cristais ainda apresentavam tamanho bastante reduzido. Assim, o próximo estudo teve como foco decidir quanto tempo deveria durar o tratamento de nucleação para geração de uma “microestrutura de partida”, sendo essa favorável à obtenção de uma morfologia de cristais que proporcionariam propriedades mecânicas apreciáveis. A temperatura de nucleação para todos os tratamentos cujas microestruturas estão abaixo (Figura 5.1.7.) foi mantida em 470°C, variando-se apenas o tempo de cada tratamento. Com o intuito de revelar os cristais, todas as amostras foram posteriormente submetidas a um tratamento térmico de crescimento à temperatura de 560°C por 10 minutos.

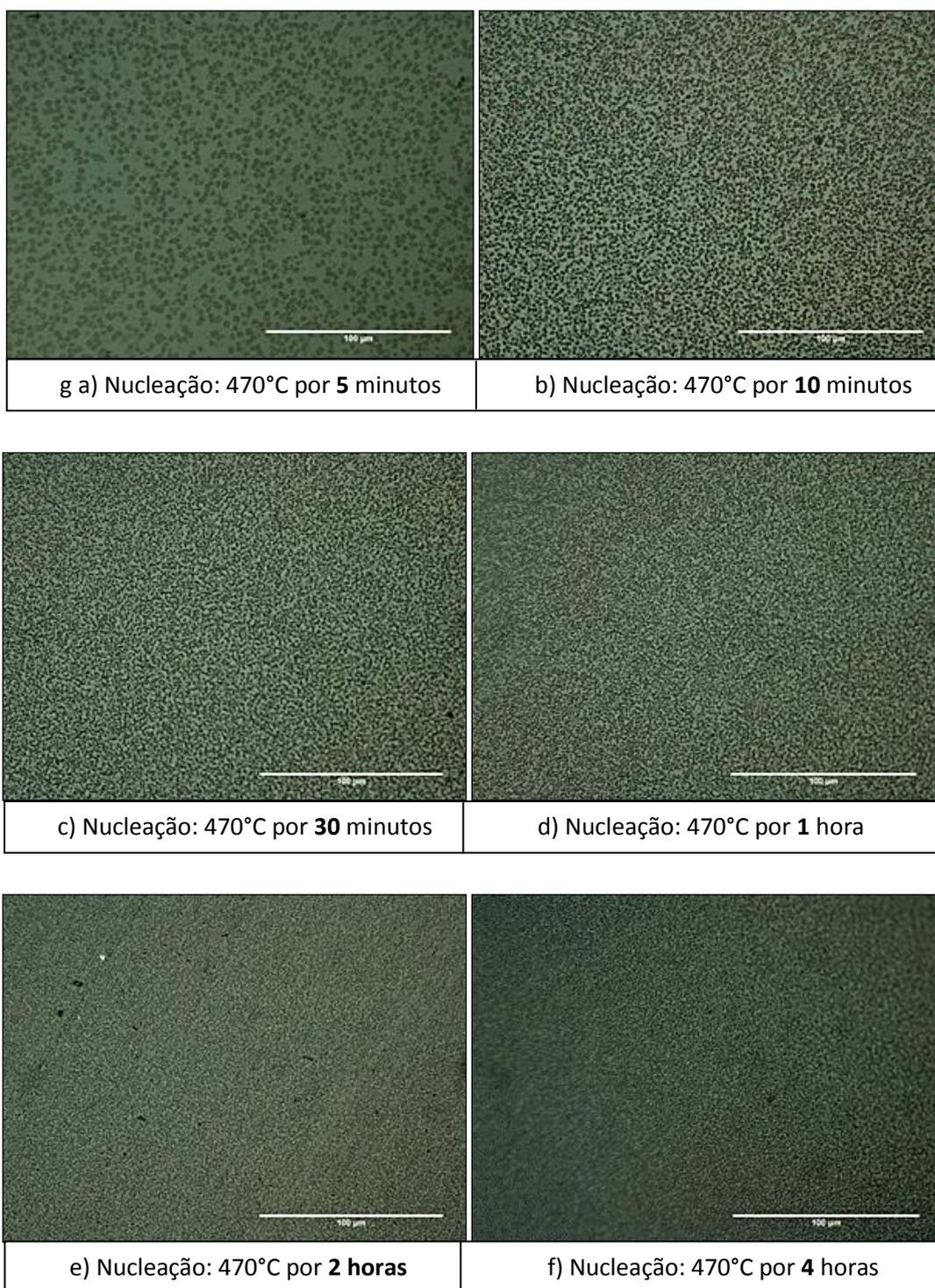


Figura 5.1.7. Microestruturas obtidas para o vidro B32 submetidas à tratamento duplo, sendo que se variou apenas o tempo ao qual cada amostra foi submetida ao tratamento de nucleação: a) 470°C por 5 minutos; b) 470°C por 10 minutos; c) 470°C por 30 minutos; d) 470°C por 1 hora; e) 470°C por 2

horas; f) 470°C por 4 horas. Condições de crescimento de cristais: 560°C/10 minutos;

Tendo-se em mente do estudo anterior que o metassilicato de lítio é uma fase com alta taxa de nucleação, adotou-se tempos bastante reduzidos para o tratamento de nucleação (5 e 10 minutos), aumentando gradativamente este intervalo. Como pode ser observado no item d), e) e f) da Figura 5.1.7, a partir de 1 hora de nucleação, a amostra torna-se “saturada” e quaisquer aumentos no tempo de tratamento terão um efeito reduzido no número de núcleos gerados.

Sendo assim, A condição de tratamento de nucleação escolhida foi a de 470°C/5 minutos por resultar em uma microestrutura com distribuição e tamanho de cristais que, provavelmente, após tratamentos térmicos subsequentes, proporcionariam uma microestrutura com tendência a boas propriedades mecânicas. Deve-se ressaltar que as condições de tratamento térmico utilizadas para revelar os cristais não são as definitivas para este trabalho.

Uma vez estabelecidas as condições de nucleação, deu-se início ao estudo dos tratamentos térmicos de crescimento de cristais. A microestrutura que proporcionou o melhor conjunto de propriedades mecânicas é apresentada a seguir (Figura 5.1.8. e Figura 5.1.9.) e a tabela 5.1.3. mostra todos os tratamentos térmicos realizados e resultados obtidos para o vidro B32.

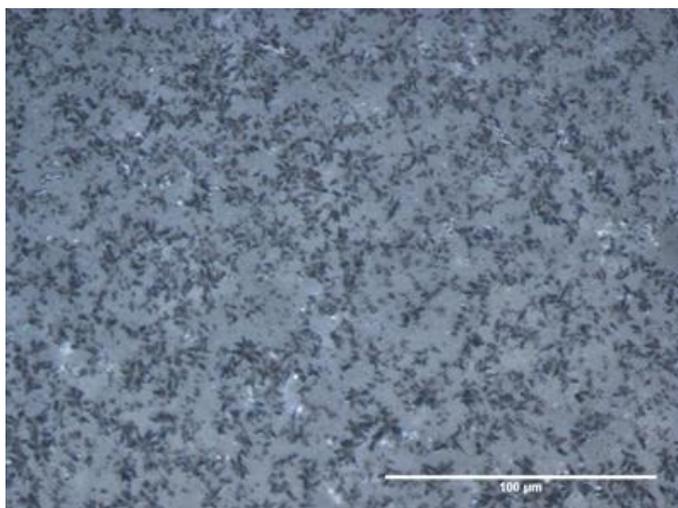


Figura 5.1.8. Microestrutura obtida a partir de tratamento térmico de nucleação à temperatura de 470°C por 5 minutos, e crescimento de cristais à temperatura de 670°C por 2 horas.

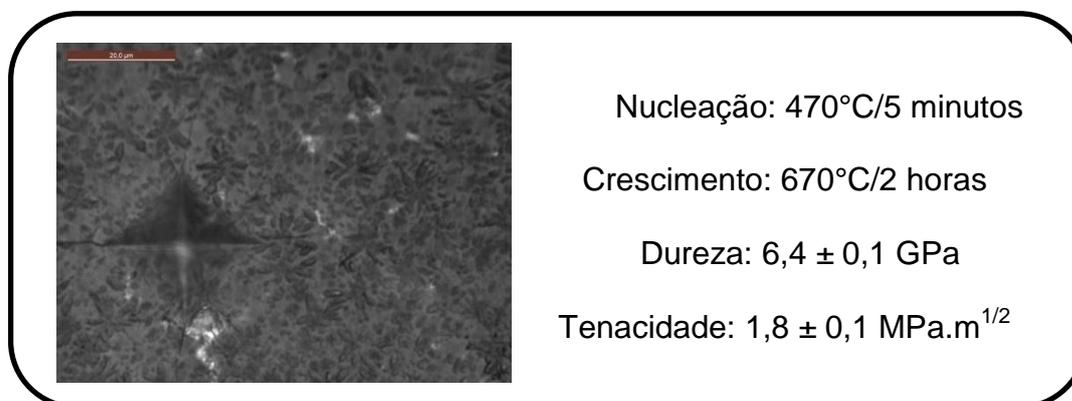


Figura 5.1.9. Esquema de indentação para amostra da Figura 5.1.8. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos.

Tabela 5.1.3. Condições dos tratamentos térmicos realizados e resultados obtidos para o vidro B32. O primeiro conjunto de temperatura/tempo corresponde às condições do tratamento de nucleação, enquanto o segundo conjunto, às condições empregadas para o crescimento de cristais. Em destaque está o melhor resultado obtido para a série de experimentos com o vidro B32

Amostra	Dureza (GPa)	Kc (MPa.m ^{1/2})
Vidro sem tratamento	6,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1
470°C/6hs e 560°C/30 minutos	9,5 ± 0,4	1,0 ± 0,1
470°C/6hs e 670°C/30 minutos	8,5 ± 0,1	1,2 ± 0,1
470°C/5 minutos e 670°C/1 hora	6,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1
470°C/5 minutos e 670°C/2 horas	6,4 ± 0,1	1,8 ± 0,1
470°C/5 minutos e 670°C/3 horas	7,2 ± 0,1	1,5 ± 0,1
470°C/5 minutos e 670°C/4 horas	6,8 ± 0,1	1,5 ± 0,1
470°C/10 minutos e 670°C/2 horas	6,7 ± 0,1	1,4 ± 0,1

As Figuras 5.1.10 e 5.1.11 ilustram, respectivamente, o comportamento das amostras em relação à dureza e à tenacidade.

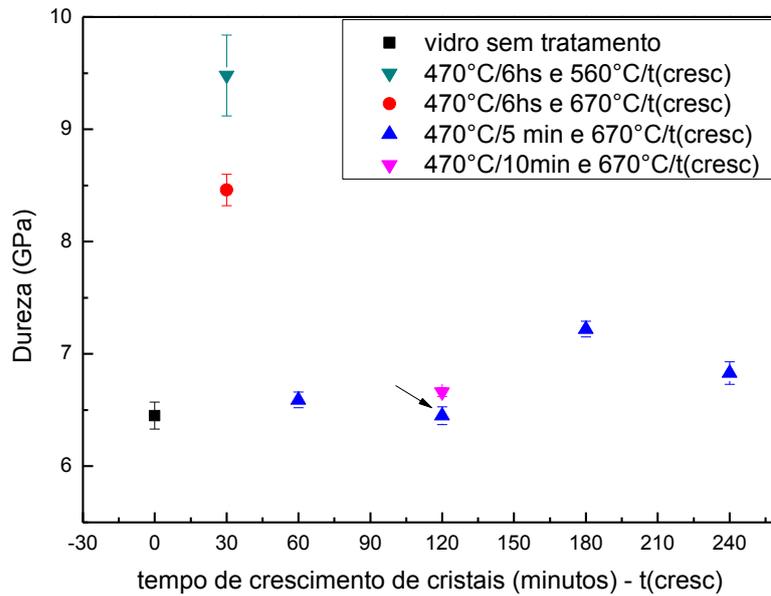


Figura 5.1.10. Gráfico da dureza (GPa) em função do tempo de crescimento de cristais (minutos). A seta indica a amostra que apresentou o melhor conjunto de propriedades mecânicas.

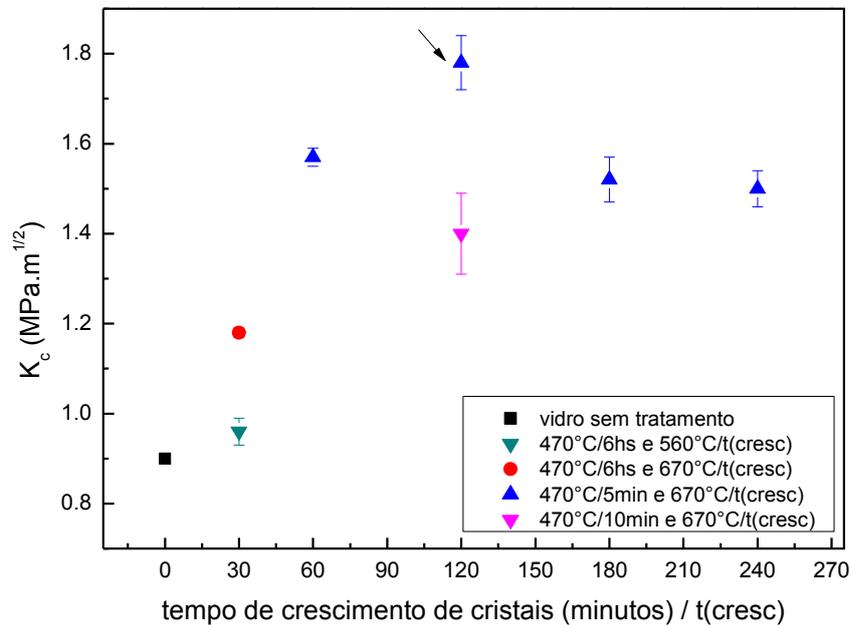


Figura 5.1.11. Gráfico de tenacidade a indentação (K_c) em função do tempo de crescimento de cristais (minutos). A seta indica a amostra que apresentou o melhor conjunto de propriedades mecânicas.

A análise dos gráficos permite observar que enquanto o tempo de crescimento de cristais tem um grande efeito na tenacidade à fratura, a mesma tendência não se observa em relação a dureza. Com exceção da amostra tratada à 470°C/6 horas (nucleação) e 670°C/30 minutos, as outras amostras apresentaram valores de dureza dentro do intervalo entre 6,25-6,75 GPa. Vale lembrar que a fase wollastonita, até então suspeita de ser a responsável pelo aumento no valor da tenacidade das amostras, apresenta baixa dureza (4,5-5 da escala Mohs, o que corresponde a aproximadamente 4,6 GPa⁵¹).

O próximo passo foi a identificação das fases presentes nas amostras. A Figura 5.1.12 mostra o difratograma de raios-X para a amostra que foi submetida às seguintes condições de tratamento: nucleação à 470°C por 6 horas e crescimento de cristais à 560°C por 30 minutos (microestrutura pode ser vista na Figura 5.1.3). Da figura 5.1.1, sabe-se que a temperatura de crescimento de cristais utilizada corresponde ao máximo do primeiro pico obtido. Analisando-se o difratograma com o auxílio do programa Search Match, pode-se concluir que há apenas uma fase presente na amostra analisada, o metassilicato de lítio, Li₂SiO₃.

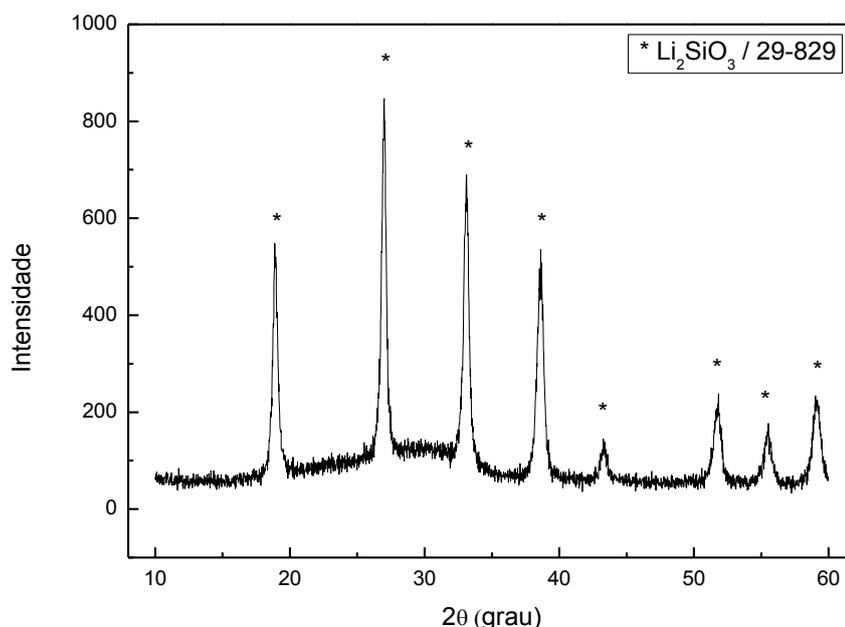


Figura 5.1.12. Difratograma da amostra tratada a 470°C/6 horas (nucleação) e 560°C/30 minutos (crescimento de cristais), com *step-scan*, passo 0,02, tempo de contagem de 1 segundo.

Já a figura 5.1.13 corresponde ao difratograma da amostra que foi inicialmente tratada à 470°C por 5 minutos (nucleação) e, posteriormente, à 670°C por 2 horas (crescimento de cristais). A micrografia dessa amostra está ilustrada na Figura 5.1.8.

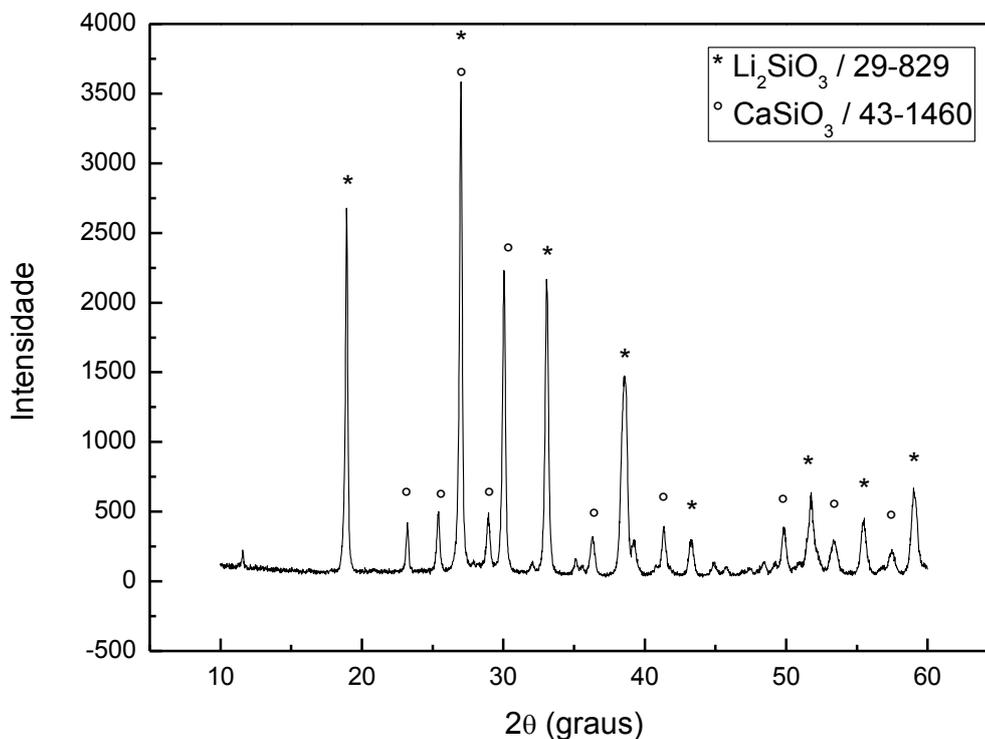


Figura 5.1.13. Difratograma da amostra tratada à 470°C/5 minutos (nucleação) e 670°C/2 horas (crescimento de cristais), com *step-scan*, passo 0,02, tempo de contagem de 1 segundo.

Comparando-se as figuras 5.1.12 e 5.1.13, observa-se que novos picos apareceram na amostra que foi tratada à 670°C. Na figura 5.1.14, os dois difratogramas foram colocados em um mesmo gráfico para uma melhor visualização:

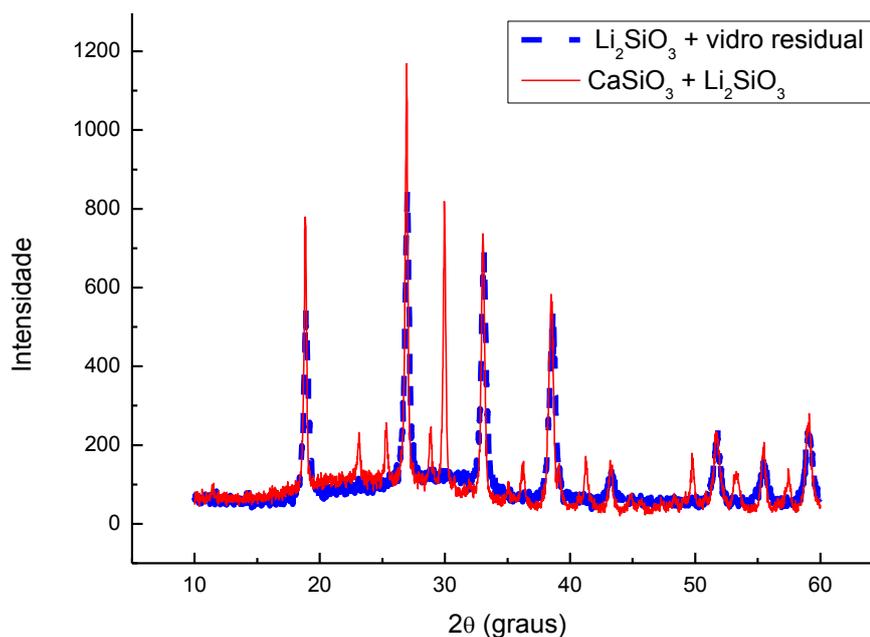


Figura 5.1.14: Comparação entre as Figuras 5.1.12 e 5.1.13.

Tem-se agora uma melhor visualização da presença de uma fase adicional na amostra tratada à 670°C para crescimento de cristais. A análise do gráfico através do programa Search Match indicou que a fase adicional é wollastonita. Essa conclusão mostra que a wollastonita é a responsável por um aumento de 98% no valor de K_c em relação ao vidro matriz, e por um aumento de 85% na mesma propriedade em relação a amostra contendo apenas metassilicato de lítio. Como pode ser observado, os picos da segunda fase (em vermelho) são bem menos intensos do que os picos da fase Li_2SiO_3 (tracejado azul). Isso se explica pela menor quantidade de wollastonita presente (apenas 32% em mol). No entanto, mesmo em uma pequena quantidade, a wollastonita foi responsável por grandes melhoras nas propriedades mecânicas do material.

Ainda vale ressaltar que quando as fases Li_2SiO_3 e CaSiO_3 estão presentes na amostra, tem-se cerca de 90-100% de fração cristalizada.

A figura 5.1.15 ilustra os difratogramas de amostras tratadas na mesma temperatura de 670°C, mas com tempos de tratamento diferentes. Este estudo foi realizado a fim de se testar o surgimento de novas fases conforme o tempo de crescimento fosse aumentado, bem como o efeito do aumento da porcentagem de fração cristalizada. Vale ressaltar que a amostra tratada por 4

horas, como visto na Tabela 5.1.3., apresenta um K_c de $1,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$, que corresponde a uma diminuição de 16% em relação a amostra tratada por 2 horas na mesma temperatura (maior valor obtido para K_c até então, em destaque na Tabela 5.1.3).

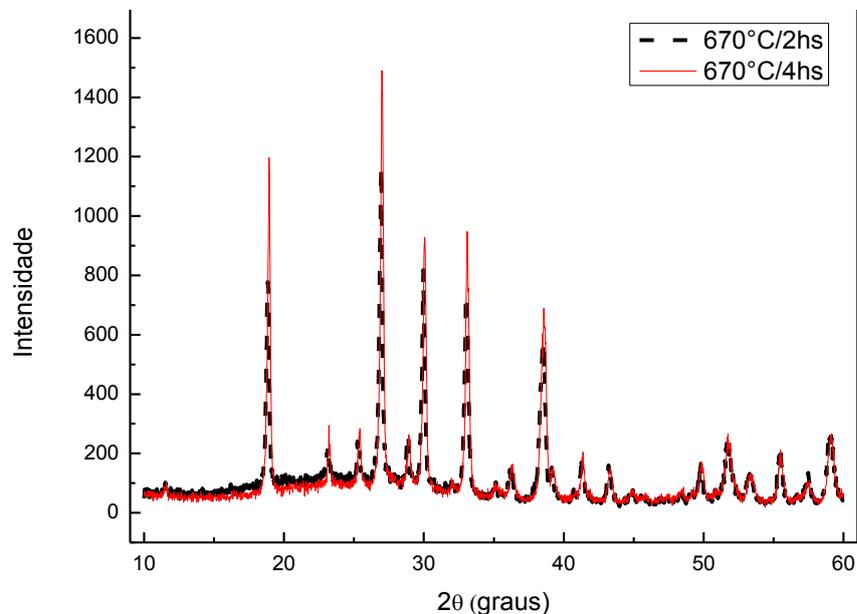


Figura 5.1.15. Comparação entre amostras submetidas ao mesmo tempo de nucleação ($470^\circ\text{C}/5$ minutos), mas tempo de crescimento diferentes.

Todos os deslocamentos são idênticos, o que mostra que não há fases adicionais uma vez que se prolongue o tempo de crescimento de cristais. Os picos da amostra em vermelho, $670^\circ\text{C}/4\text{hs}$, são ligeiramente maiores; ao que tudo indica, tal situação ocorre devido a uma maior quantidade de fração cristalizada na amostra.

Uma vez que se prolongando o tempo de crescimento de cristais, houve uma diminuição no K_c das amostras, fica evidente que mesmo que um maior tempo de crescimento proporcione uma maior fração cristalizada, isso nem sempre se traduz em melhores propriedades mecânicas. Uma explicação para tal fato é que, com o aumento do tempo de crescimento, os cristais tendem, naturalmente, a apresentar tamanhos maiores. Porém, a tensão presente no vitrocerâmico também aumenta, o que facilita a propagação das trincas que escolherão caminhos onde a tensão é maior. Este acontecimento diminui, portanto, a tenacidade total do material.

5.2 Composição B44

Os resultados dos estudos com o vidro B32 indicaram que a fase wollastonita proporciona melhores propriedades mecânicas. Com isso em mente deu-se início a formulação da composição de um novo vidro, com uma maior porcentagem de wollastonita, o B44 (44% em mol de CaSiO_3). A quantidade de cada reagente, em % mol, é indicada na Tabela 5.2.1:

Tabela 5.2.1. Valores de porcentagem em mol de cada reagente que compunha o vidro B44

Reagente	% mol
CaO	22
SiO ₂	50
Li ₂ O	28

O DSC do vidro B44 é mostrado na figura 5.2.1.:

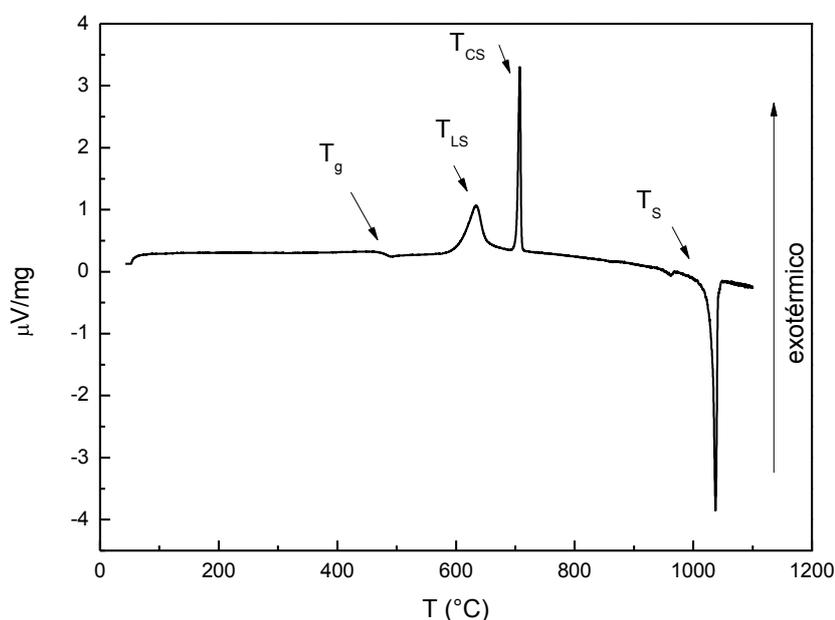


Figura 5.2.1. Curva de DSC do vidro B44, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, até temperatura de 1100°C .

Tabela 5.2.2. Dados de temperaturas características para o vidro B44

Dado	Temperatura
Transição vítrea (T_g)	468°C
Cristalização do Li_2SiO_3 (T_{Ls})	634°C
Cristalização do CaSiO_3 (T_{Cs})	707°C
Solidus (T_s)	1012°C

O vidro B44 apresentou T_g e pico de cristalização em temperaturas maiores do que aquelas observadas no B32. Em outras palavras, a temperatura onde a viscosidade tem valor de 10^{12} Pa.s ($\approx T_g$) é maior para o B44 do que para o B32 e, neste caso, espera-se que a barreira cinética para que os processos difusionais (cristalização, por exemplo) seja maior para o vidro B44. O fato dos picos de cristalização aparecerem em temperaturas maiores para a composição com 44% mol de CaSiO_3 corrobora este fato.

Uma vez em posse desses dados, deu-se início aos tratamentos térmicos a fim de se determinar a “microestrutura de partida” mais favorável em relação ao tamanho e distribuição de cristais tendo em vista um bom conjunto de propriedades mecânicas (semelhante ao estudo realizado com o vidro B32 descrito na seção anterior). Novamente, os tratamentos de nucleação foram realizados a 30°C acima da T_g , a fim de se manter um padrão de medidas entre as diferentes composições estudadas; Já o crescimento de cristais foi efetuado à 634°C, temperatura de cristalização do metassilicato de lítio de acordo com a Figura 5.2.1, por 10 minutos, com o intuito de apenas revelar os cristais. A Figura 5.2.2 mostra as microestruturas obtidas através de cada tratamento térmico:

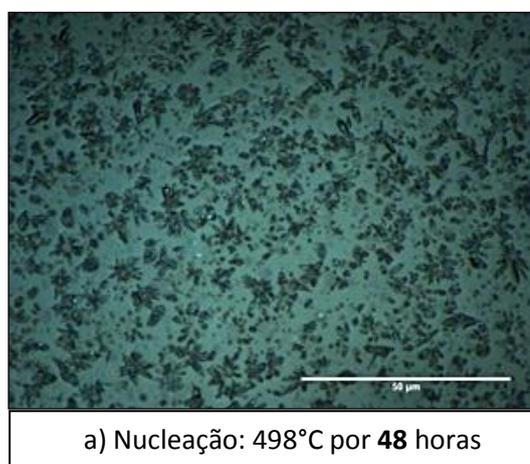
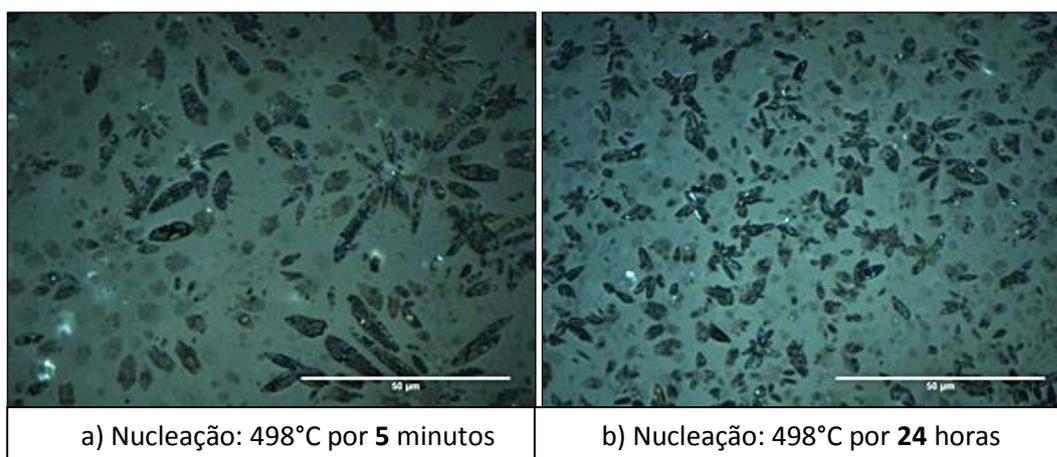


Figura 5.2.2. Microestruturas obtidas para o vidro B44 variando-se apenas o tempo ao qual cada amostra foi submetida ao tratamento de nucleação: a) 498°C por 5 minutos; b) 498°C por 24 horas; c) 498°C por 48 horas. Todas as amostras foram submetidas ao mesmo tratamento térmico para revelar cristais: 634°C por 10 minutos.

Como pode ser observado nas figuras acima, em comparação ao vidro B32, tem-se uma diminuição substancial na taxa de nucleação no vidro B44. Isso se reflete diretamente nas microestruturas, que dessa vez apresentam um menor número de cristais e de tamanhos maiores. Este fato já era esperado visto que a fase que apresenta uma alta taxa de nucleação é o metassilicato de lítio. Como este estava em menor quantidade no vidro B44, houve uma diminuição na taxa de nucleação.

A análise das imagens na Figura 5.2.2. indica que a microestrutura obtida com o tempo de 5 minutos de nucleação (mesmo tempo utilizado para o vidro

B32) apresenta cristais muito grandes, que geralmente são desfavoráveis às propriedades mecânicas de um material. Sendo assim, escolheu-se tempos de nucleação de 24 e 48 horas para dar prosseguimento aos estudos. As Figuras 5.2.3, 5.2.5 e 5.2.7 mostram as microestruturas nas quais foi possível se obter os maiores valores de K_c para cada série de tratamentos térmicos, enquanto as Figuras 5.2.4, 5.2.6 e 5.2.8 ilustram as respectivas condições utilizadas nos tratamentos térmicos. Mais adiante, a Tabela 5.2.3 indica todos os resultados obtidos para a série de testes com o vidro B44:

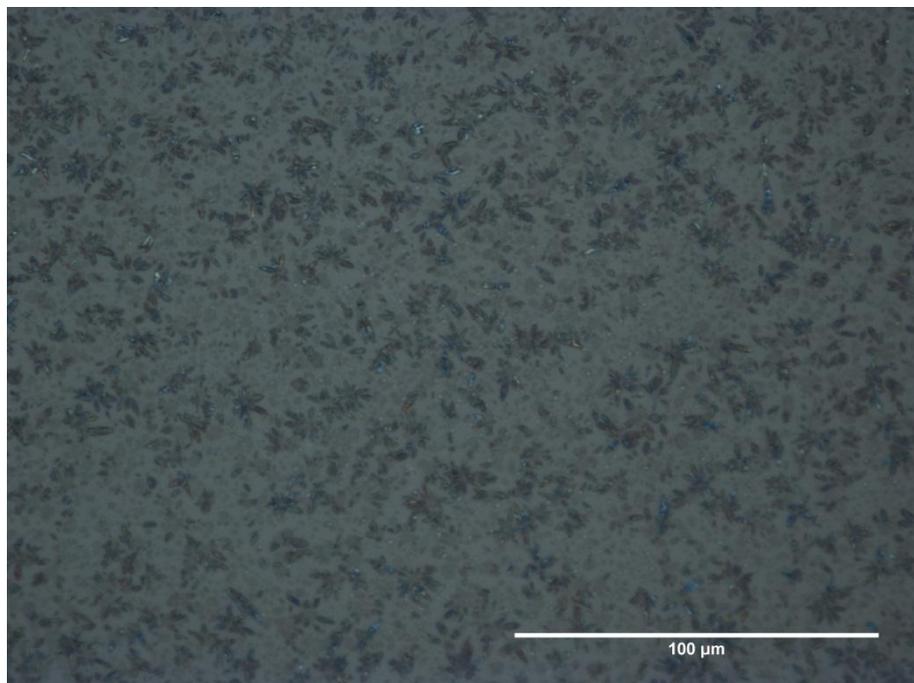


Figura 5.2.3. Microestrutura obtida a partir de tratamento térmico de nucleação à temperatura de 498°C por 24 horas, e crescimento de cristais à temperatura de 634°C por 2 horas.

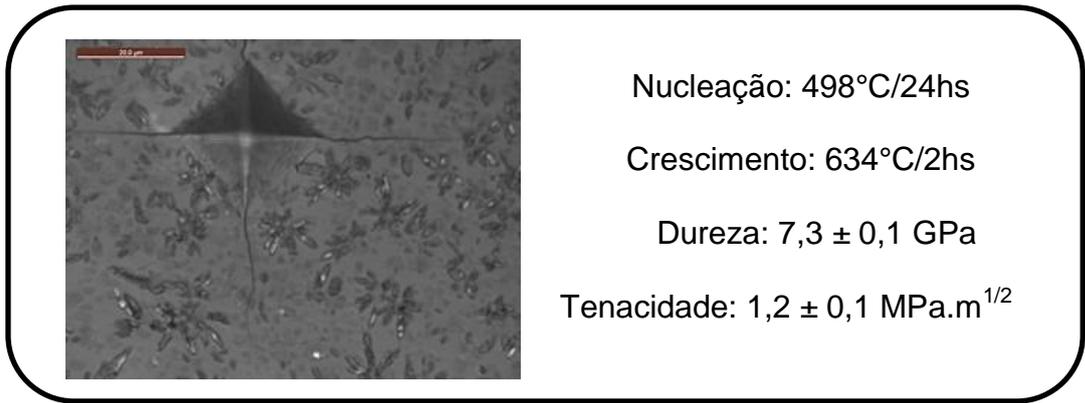


Figura 5.2.4. Esquema de indentação da amostra da Figura 5.2.7. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos.

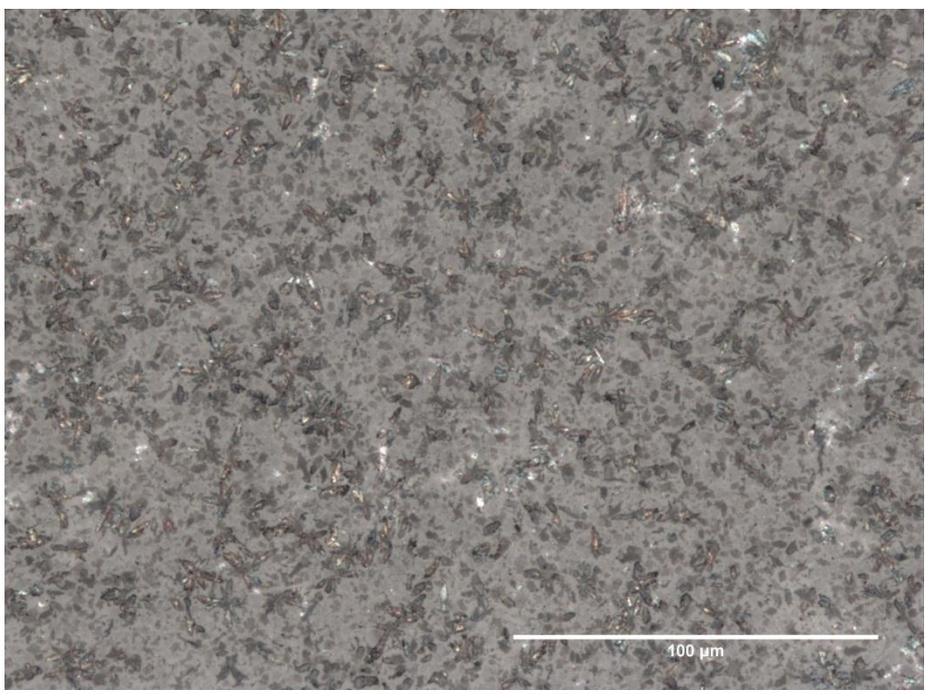
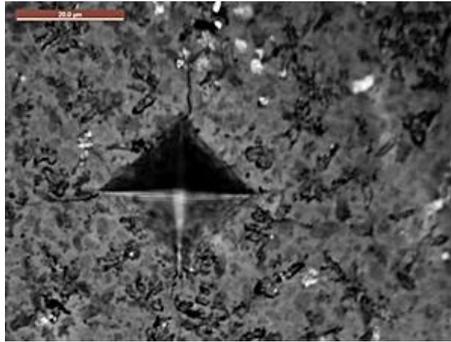


Figura 5.2.5. Microestrutura obtida a partir de tratamento térmico de nucleação à temperatura de 498°C por 24 horas, e crescimento de cristais à temperatura de 700°C por 1 hora.



Nucleação: 498°C/24hs

Crescimento: 700°C/1 h

Dureza: $6,2 \pm 0,1$ GPa

Tenacidade: $1,8 \pm 0,2$ MPa.m^{1/2}

Figura 5.2.6. Esquema de indentação da amostra da Figura 5.2.3. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos.

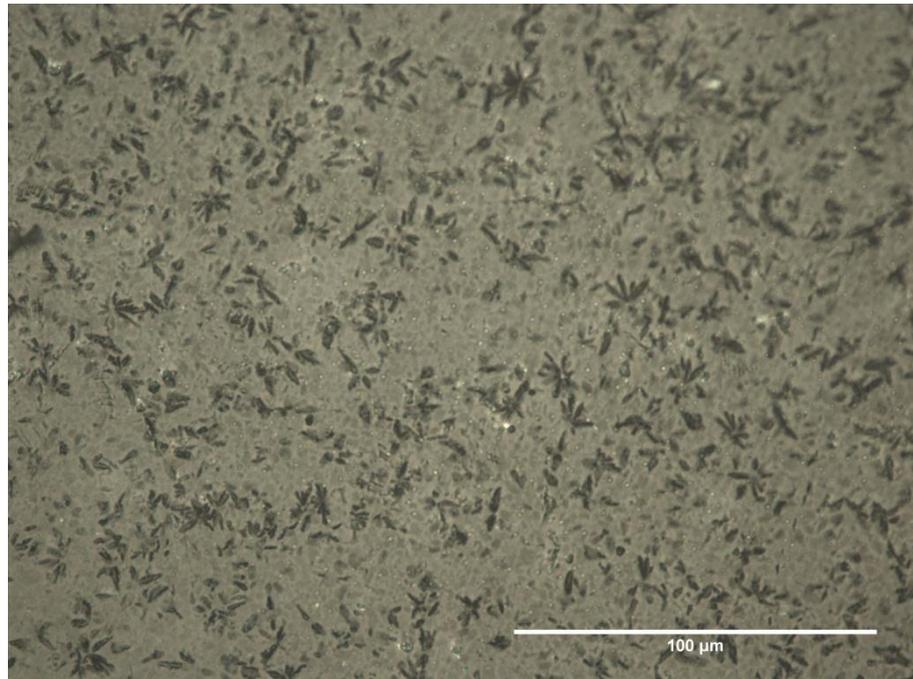


Figura 5.2.7. Microestrutura obtida a partir de tratamento térmico de nucleação à temperatura de 498°C por 24 horas, e crescimento de cristais à temperatura de 700°C por 2 horas.

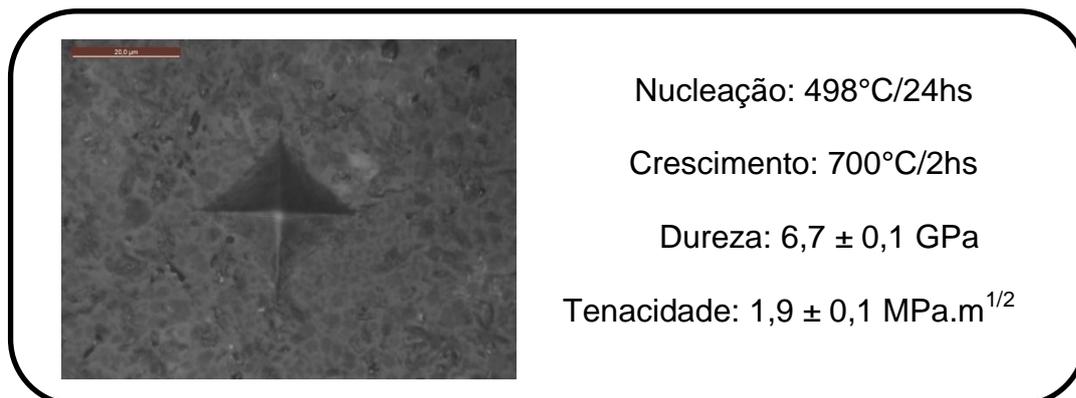


Figura 5.2.8. Esquema de indentação da amostra da Figura 5.2.5. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos

Tabela 5.2.3. Condições dos tratamentos térmicos realizados e resultados obtidos para o vidro B44. O primeiro conjunto de temperatura/tempo corresponde às condições do tratamento de nucleação, enquanto o segundo conjunto, às condições empregadas para o crescimento de cristais. Em destaque, os melhores resultados obtidos.

Amostras/tratamento térmico	Dureza (GPa)	Kc (MPa.m^{1/2})
Vidro sem tratamento	6,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1
498°C/24hs e 2hs/634°C	7,3 ± 0,1	1,2 ± 0,1
498°C/24hs e 1h/700°C	6,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1
498°C/24hs e 2hs/700°C	6,7 ± 0,1	1,9 ± 0,1
498°C/24hs e 3hs/700°C	6,6 ± 0,1	1,8 ± 0,1
498°C/24hs e 4hs/700°C	6,4 ± 0,1	1,7 ± 0,1
498°C/24hs e 10hs/700°C	6,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1
498°C/48hs e 2hs/634°C	7,3 ± 0,1	1,2 ± 0,1
498°C/48hs e 2hs/700°C	6,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1
700°C/2hs (simples)	5,5 ± 0,1	Indeterminado

De acordo com a Tabela 5.2.3, os tratamentos térmicos adotados permitem um aumento de até 111% na tenacidade à fratura em relação ao vidro matriz e um aumento de 58% em relação a mesma propriedade na

amostra contendo apenas metassilicato de lítio. Entretanto, a dureza é cerca de 8% menor nas amostras que contém wollastonita.

A Figura 5.2.9. mostra as Figuras 5.2.5. e 5.2.7. lado a lado, de maneira que é possível observar a microestrutura bastante semelhante que ambas possuem. Na microestrutura da esquerda, usou-se o tratamento de crescimento de cristais de 634°C por 2 horas, enquanto que na microestrutura da direita, o tratamento utilizado foi de 700°C por 2 horas. Ambas são resultado do mesmo tratamento de nucleação: 498°C por 24 horas. No entanto, apesar das semelhanças entre as microestruturas, como visto na Tabela 5.2.3., a amostra da esquerda apresentou um K_c de 1,2 MPa.m^{1/2}, enquanto a amostra da direita tem K_c de 1,9 MPa.m^{1/2}. Essa diferença no valor de tenacidade a fratura é mais um indicativo da presença da wollastonita na microestrutura da direita como fase responsável pelo aumento no K_c ; Além disso, tem-se também a confirmação de que a wollastonita cristaliza entre os cristais já formados de metassilicato de lítio, e podemos concluir que o método de usar a fase Li₂SiO₃ como “agente nucleante” para a cristalização volumétrica de wollastonita é eficaz.

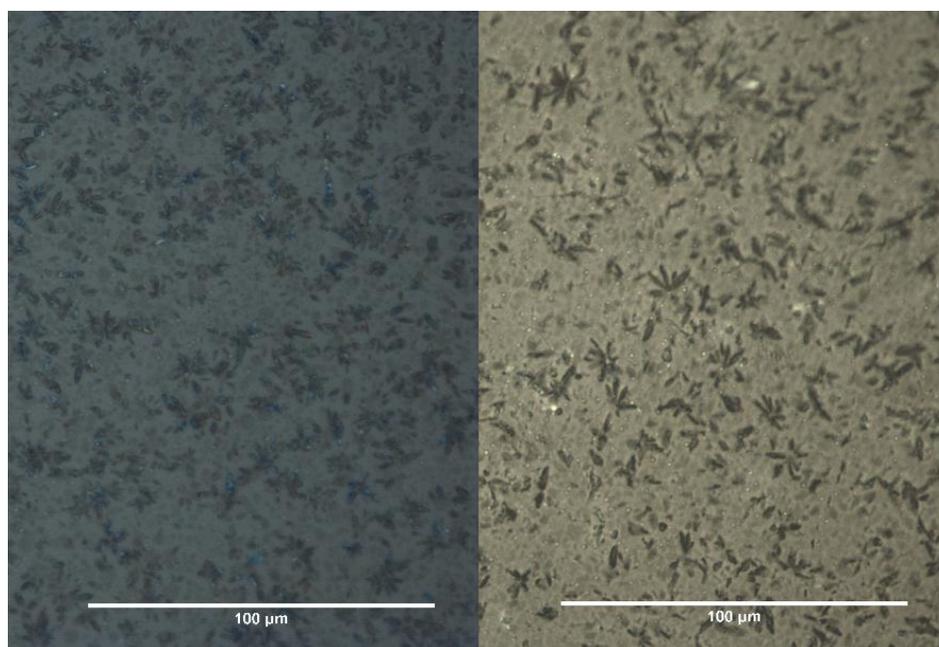


Figura 5.2.9. Comparação de microestruturas obtidas para o mesmo vidro com condições de tratamento térmico de crescimento diferentes e condições de nucleação iguais. A amostra da esquerda foi submetida a tratamento de

crescimento de 634°C (pico do metassilicato de lítio) por 2 horas e foi obtido K_c de 1,2 MPa.m^{1/2}. A amostra da direita foi submetida a tratamento de crescimento de 700°C (pico da wollastonita), também por 2 horas, e foi obtido K_c de 1,9 MPa.m^{1/2}.

Como indicado na Tabela 5.2.3, optou-se também por estudar vitrocerâmicos resultantes de tratamentos simples, ou seja, sem que houvesse o tratamento para nucleação de cristais. A Figura 5.2.10. mostra a microestrutura obtida através de tratamento de crescimento a 700°C por 2 horas (as condições de crescimento foram escolhidas em referência às condições utilizadas na amostra que havia apresentando melhor K_c na série de testes do B44, como visto na Tabela 5.2.3.).

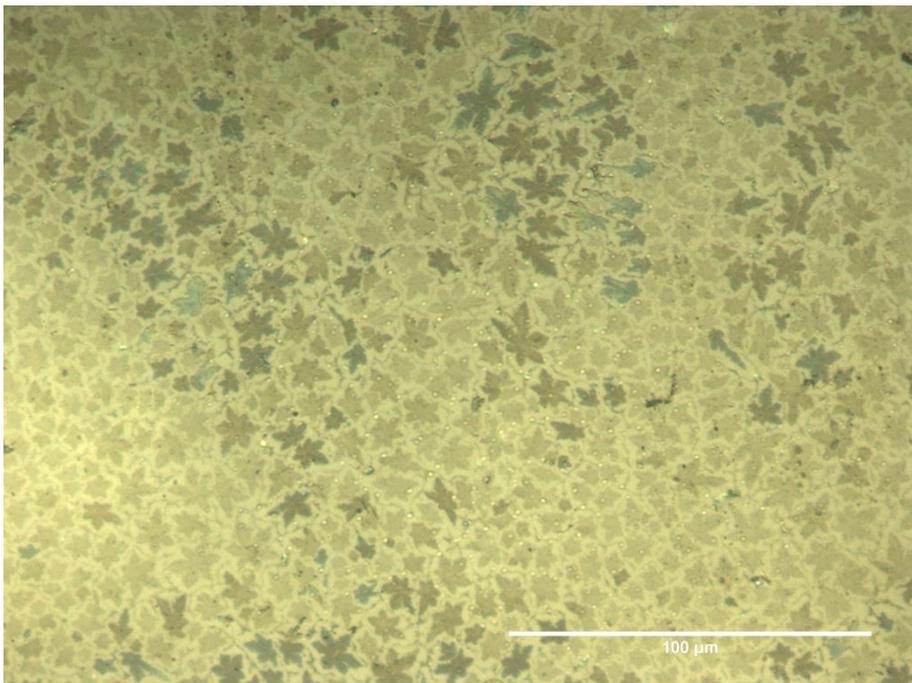


Figura 5.2.10. Microestrutura obtida a partir de tratamento térmico de crescimento de cristais à temperatura de 700°C por 2 horas.

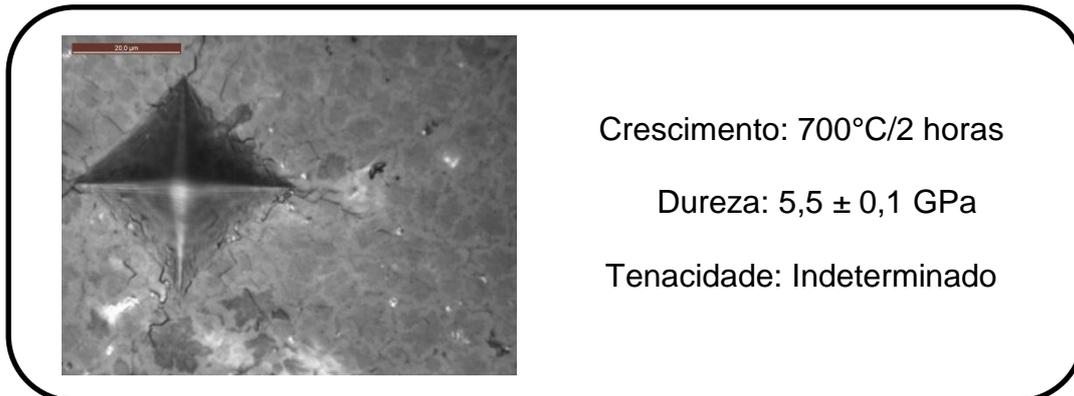


Figura 5.2.11. Esquema de indentação para amostra tratada à 700°C/2 horas. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos.

Como pode ser observado, a microestrutura obtida quando do uso de tratamento simples difere bastante em relação a morfologia e distribuição de cristais comparada com aquela obtida quando tratamentos duplos foram aplicados. No entanto, a estimativa da tenacidade à fratura não pode ser realizada, pois, como mostra a figura 5.2.11, o padrão de trincas obtido não pode ser monitorado pela técnica de indentação. Uma das razões para o fato observado é a de que os coeficientes de expansão térmica das fases metassilicato de lítio e wollastonita apresentam uma ordem de grandeza de diferença, a saber, $\alpha_{\text{Ca}_2\text{SiO}_3}^{52} = 6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{\text{Li}_2\text{SiO}_3}^{53} = 15 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, o que indica que uma amostra contendo essas duas fases encontra-se sob um alto nível de tensão residual. Dessa maneira, a tensão que se concentraria nos cantos da impressão gerada pela pirâmide quadrada do indentador é menor ou comparável à tensão presente na amostra, o que faz com que as trincas apareçam de maneira aleatória ao redor da impressão. Por algum motivo ainda não identificado, ao alterar o tipo de tratamento térmico ao qual a amostra foi submetida (de duplo para simples), a tensão residual presente nesta tornou-se mais relevante em comparação às outras amostras.

Assim como feito para o vidro B32, fez-se um gráfico comparativo com os resultados de dureza e tenacidade à fratura em função do tempo de crescimento de cristais para o vidro B44 (Figuras 5.2.12 e 5.2.13):

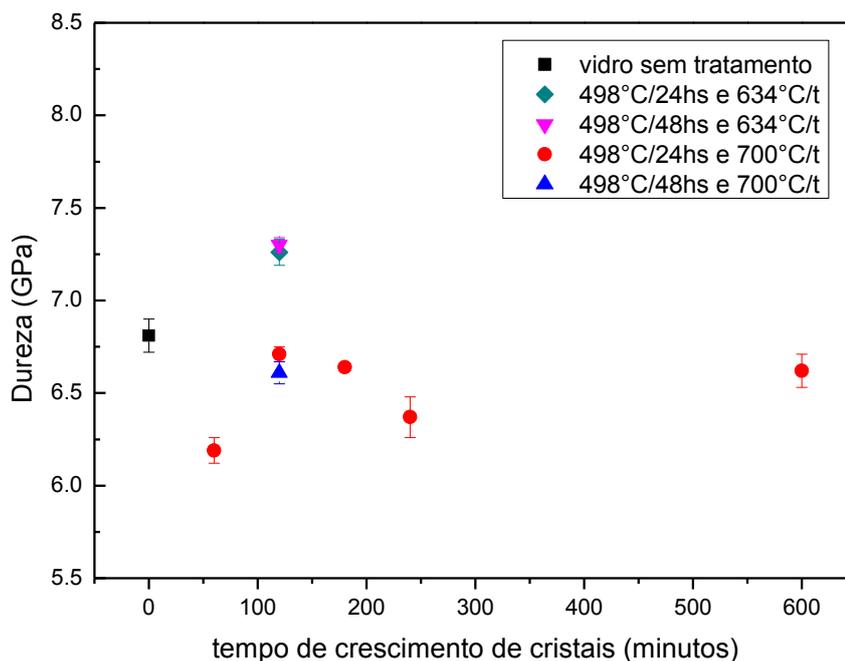


Figura 5.2.12. Dureza (GPa) em função do tempo de crescimento de cristais (minutos) para a série de vitrocerâmicos obtidos nos estudos do vidro B44.

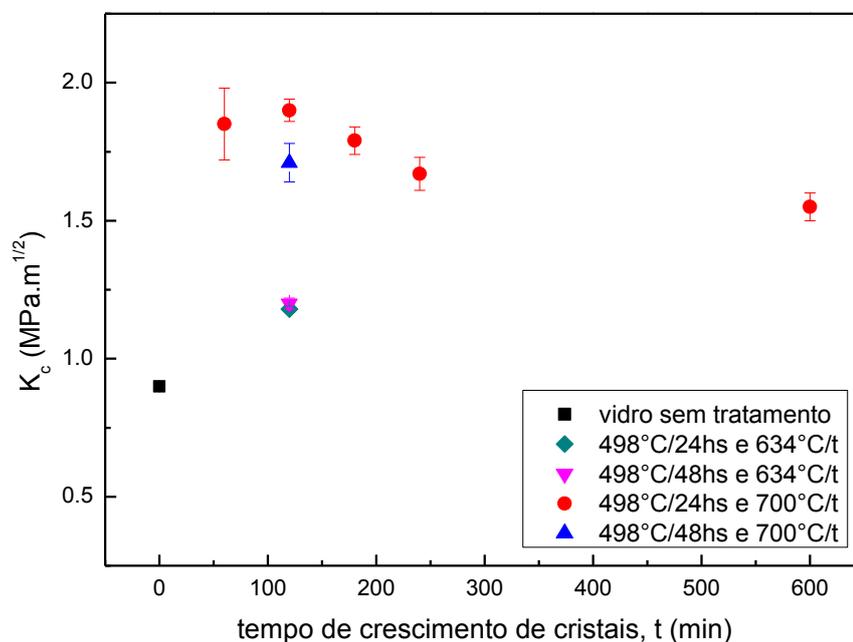


Figura 5.2.13. Tenacidade a fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) em função do tempo de crescimento de cristais (minutos) para os vitrocerâmicos obtidos nos estudos do vidro B44. O padrão de cores e símbolos foi mantido em relação à 5.2.12.

As propriedades mecânicas apresentam as mesmas tendências observadas nos vitrocerâmicos originados do vidro B32. Em geral, dureza e K_c são propriedades inversamente proporcionais e a tenacidade do material apresenta um tempo de tratamento de crescimento de cristais ótimo por volta de 2 horas. Abaixo desse tempo, os valores de K_c não são maiores possivelmente devido a baixa fração cristalizada de wollastonita. No entanto, acima de 2 horas de tratamento, o valor de K_c apresenta um declínio. Provavelmente, devido ao aumento no tamanho dos cristais, tem-se também um aumento na tensão residual do material. Esse comportamento não é interessante, visto que as trincas vão procurar pontos de tensão no material, propagando-se através deles e diminuindo as propriedades mecânicas gerais da amostra.

Mais uma vez, medidas de raios-x foram realizadas para identificação das fases presentes nas amostras. A Figura. 5.2.14 abaixo mostra o difratograma obtido para a amostra tratada em 634°C, temperatura que corresponde ao ponto máximo do primeiro pico da Figura 5.2.1.

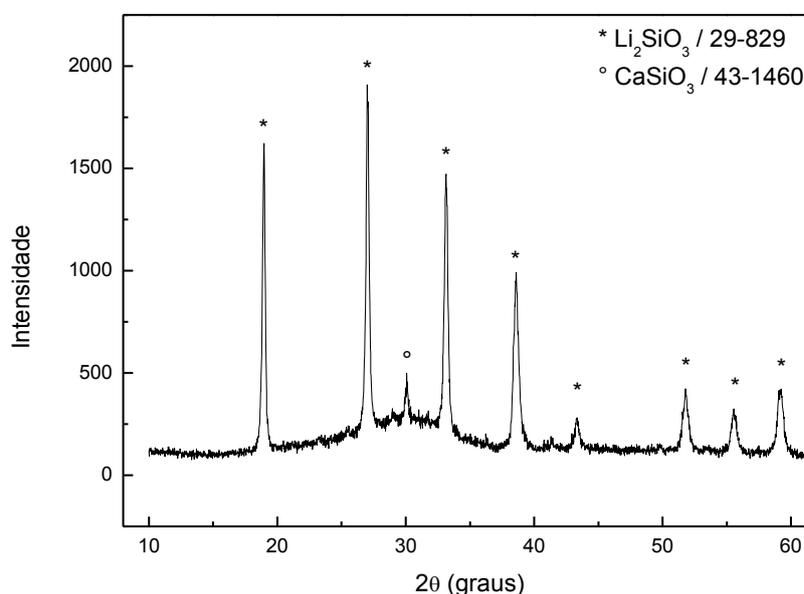


Figura 5.2.14. Difratograma da amostra tratada à 498°C/24 horas (nucleação) e 634°C/2 horas (crescimento de cristais), com *step-scan*, passo 0,02, tempo de contagem de 1 segundo.

Com o auxílio do programa SearchMatch, identificou-se apenas uma fase na amostra: o metassilicato de lítio, resultado semelhante ao obtido para o vidro B32, quando tratado na temperatura máxima do primeiro pico do DSC da Figura 5.1.1. No entanto, por volta de 30°, há um pico de intensidade reduzida que não é do Li_2SiO_3 e que, segundo a ficha catalográfica 43-1460, pode ser decorrente da presença de wollastonita na amostra. Portanto, mesmo a uma temperatura abaixo da cristalização de CaSiO_3 , já há uma pequena fração cristalizada dessa fase. Inclusive, esse pode ser um dos fatores do aumento da tenacidade à fratura da amostra tratada no pico do metassilicato de lítio para o vidro B44 em relação ao vidro B32 (Tabelas 5.1.3 e 5.2.3).

Já a Figura 5.2.15 apresenta o difratograma da amostra tratada em 700°C, início do segundo pico no DSC (Figura 5.2.1). Em comparação à figura 5.2.14, é possível ver que houve o surgimento de novos picos, que foram identificados como sendo wollastonita.

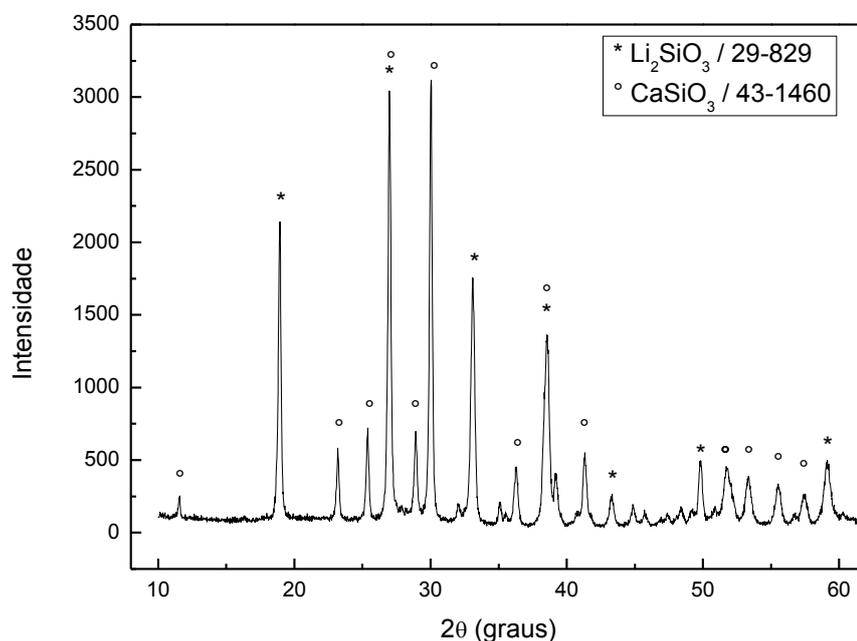


Figura 5.2.15. Difratograma da amostra tratada à 498°C/24 horas (nucleação) e 700°C/2 horas (crescimento de cristais), com step-scan, passo 0,02, tempo de contagem de 1 segundo.

A Figura 5.2.16 mostra os difratogramas da Figura 5.2.14 e 5.2.15 no mesmo gráfico:

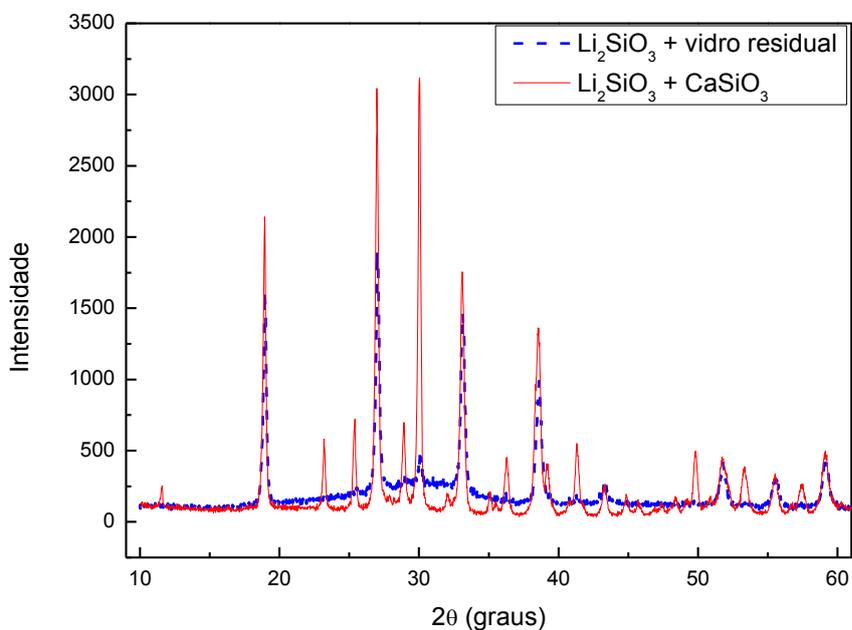


Figura 5.2.16. Comparação entre os difratogramas das Figuras 5.2.14 e 5.2.15.

Como pode ser observado, alguns picos em vermelho estão presentes apenas quando a amostra é submetida a um tratamento de crescimento à 700°C (pico da wollastonita). Isso confirma a presença dessa fase nessas amostras. Além disso, esses mesmos picos apresentam maior intensidade do que aqueles vistos em difratogramas de amostras de vitrocerâmicos obtidos através do vidro B32.

A figura 5.2.17 mostra uma comparação entre os vidros B32 e B44, com ambas as amostras sendo tratadas na temperatura correspondente ao início do segundo pico de cristalização (wollastonita). Além disso, os difratogramas apresentados correspondem às amostras que proporcionaram os melhores resultados de K_c . Pode se observar que os dois perfis de picos apresentam deslocamentos e intensidades praticamente idênticos. A única diferença mais visível se refere à intensidade do pico presente por volta de 30°. Este pico é da

fase wollastonita e ele se apresenta mais intenso no B44 devido ao fato de que este vidro possuía maior porcentagem de wollastonita na sua composição.

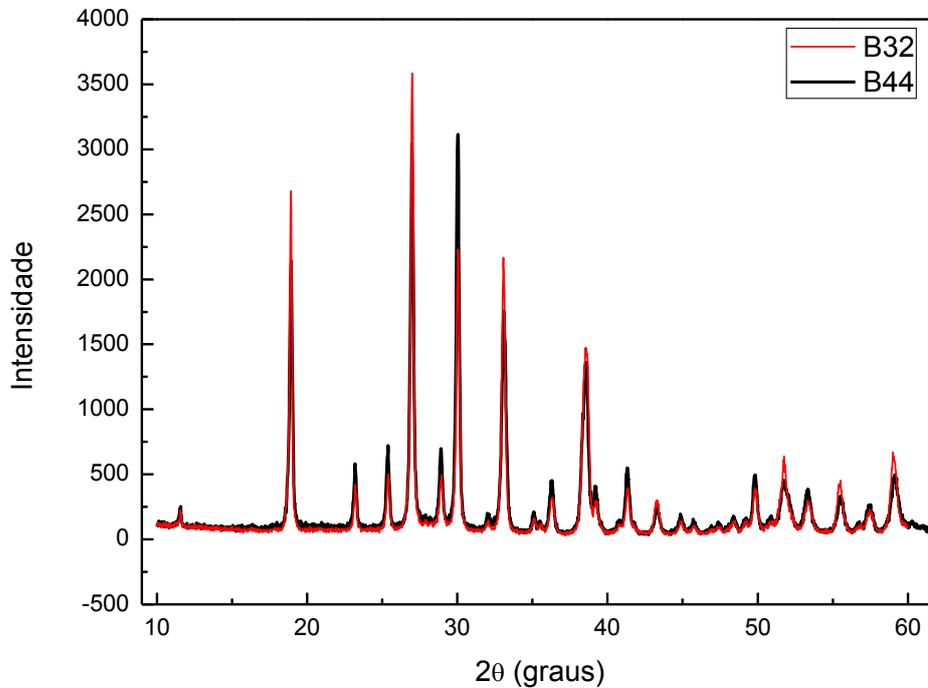


Figura 5.2.17. Comparação entre amostras, com composições diferentes, que apresentaram os melhores resultados de K_c .

Por fim, efetuou-se medidas de MEV e EDS na amostra que proporcionou o melhor conjunto de propriedades mecânicas, nomeadamente, a amostra tratada por 498°C/24hs (nucleação) e 670°C/2hs (crescimento). As figuras 5.2.18 mostram alguns resultados:

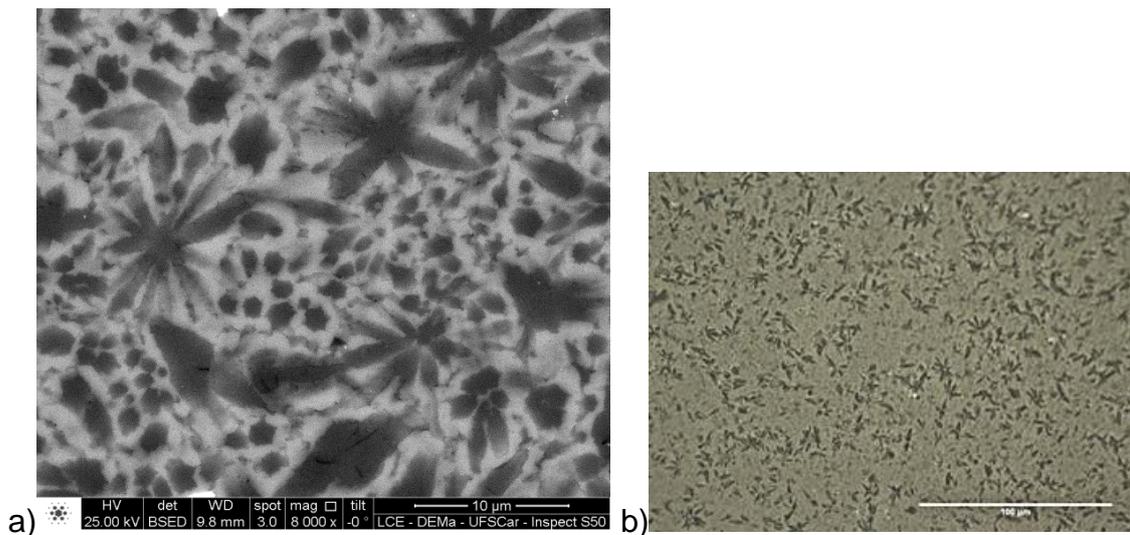


Figura 5.2.18. Micrografias do vitrocerâmico gerado a partir do vidro B44 com as seguintes condições de tratamento: 498°C/24hs (nucleação) e 700°C/2hs (crescimento). a) Micrografia obtida através de MEV (INSPECT 500), contraste químico, 8000x de aumento; b) Micrografia obtida através de microscópio óptico, 50x de aumento.

Através da figura da esquerda tem-se uma melhor resolução acerca da distribuição e formato dos cristais. A princípio tem-se a presença de cristais com a mesma fase, mas formatos distintos. Isso se explica de acordo com a referência 47: os cristais de Li_2SiO_3 apresentam anisotropia em relação a sua forma, ou em outras palavras, eles assumem formatos diferentes de acordo com o lado em que são observados. Portanto, pode-se assumir em um primeiro momento que os cristais menores de formato mais arredondado são as “pontas” dos cristais em formato de “flor”, localizados no volume da amostra.

Na análise de EDS, procurou-se confirmar essa hipótese através da análise de regiões diferentes na amostra. Os elementos esperados (Ca, O, Si) foram todos encontrados, com exceção do lítio, que por ser muito leve, não pode ser detectado por esse tipo de técnica. A porcentagem dos elementos e as respectivas regiões onde foram analisados estão na Figura 5.2.19 e na Tabela 5.4.2, respectivamente.

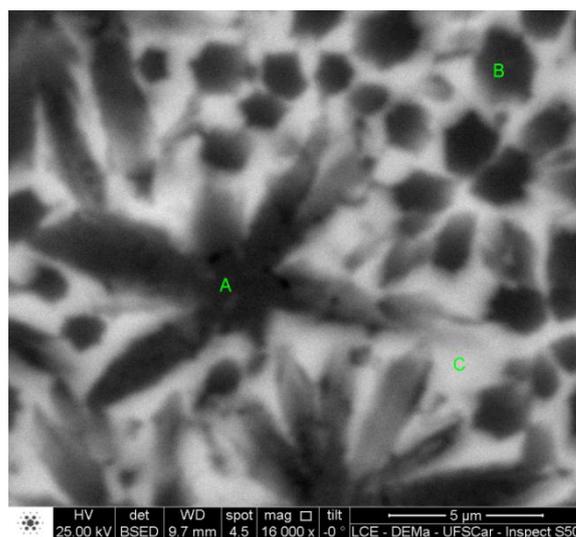


Figura 5.2.19. Micrografia obtida através de MEV (INSPECT 500), contraste químico, 16000x de aumento da amostra submetida às seguintes condições de tratamento: 498°C/24hs (nucleação) e 700°C/2hs (crescimento). As letras indicam as regiões que foram analisadas por EDS; Ponto A: cristal em formato de "flor"; ponto B: cristal "arredondado"; ponto C: parte mais clara da amostra.

Tabela 5.2.4. Porcentagens em peso de cada elemento encontrado na análise de EDS

Ponto	Ca (% em peso)	Si (% em peso)	O (% em peso)
A	5,12	35,76	59,12
B	8,62	35,27	56,11
C	15,12	36,77	48,11

Uma vez que o elemento lítio não foi detectado, não se pode afirmar com toda a certeza a composição em cada ponto analisado. No entanto, pode-se fazer uma estimativa. Provavelmente, nos pontos A e B, em que a porcentagem em peso de cálcio é menor, há uma maior quantidade de metassilicato de lítio. Em contrapartida, o ponto C, localizado na "matriz" branca, apresenta uma maior porcentagem em peso de cálcio. Isso indica que

a fase mais clara nas figuras 5.2.18 (a) e 5.2.19 é wollastonita que cristalizou no volume, como já indicado em outras medidas.

A Figura 5.2.20 apresenta a micrografia obtida através do MEV da amostra que foi submetida a tratamento simples. Essa medida foi feita devido a microestrutura bastante diferente dessa amostra em relação às outras obtidas para a mesma composição (microestrutura por microscópio ótico está na Figura 5.2.10), bem como a dificuldade de se determinar suas propriedades mecânicas

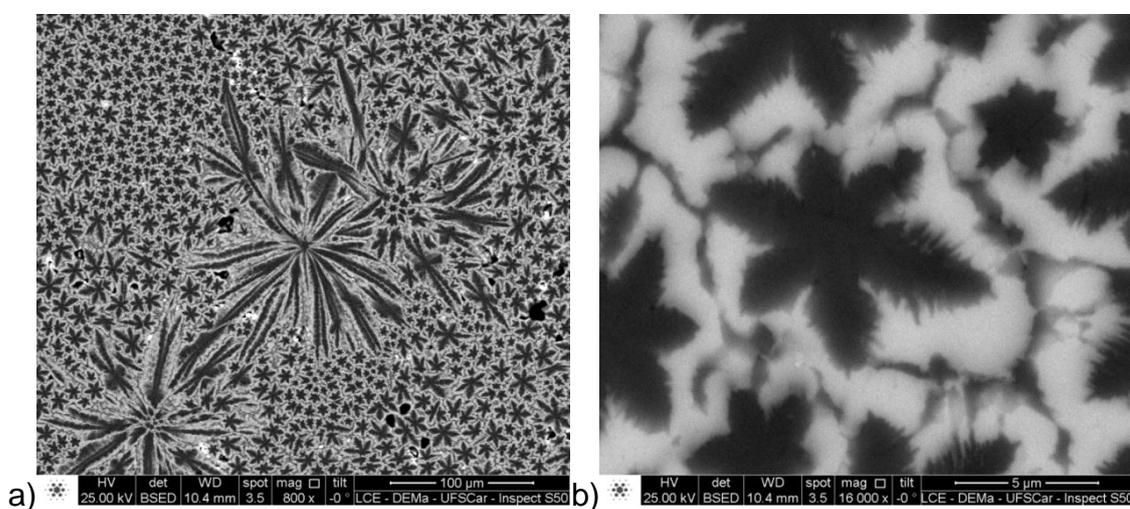


Figura 5.2.20. Micrografia obtida através de MEV (INSPECT 500), com contraste químico, da amostra do vidro B44 submetida à tratamento simples (2hs/700°C). Aumentos de a) 800 vezes e b) 16000 vezes.

Uma das características dessa amostra é a presença de alguns cristais de tamanho bastante superior aos outros cristais, como pode ser visto na micrografia da esquerda. Esses cristais provavelmente se formaram em estágios anteriores aos tratamentos térmicos (durante a preparação do vidro, por exemplo). Além disso, no detalhe exibido na Figura 5.2.10 (b), é possível observar a presença do que parece ser pequenas trincas ao redor dos cristais de metassilicato de lítio. Como visto na Figura 5.2.11, não foi possível obter uma impressão de indentação padronizada para essa amostra e, conseqüentemente, não foi possível estimar sua tenacidade à fratura. Uma das

explicações para tal fato reside nessa eventual presença de tensões residuais de maior extensão.

A Tabela 5.2.5 mostra os resultados das análises de EDS, enquanto a Figura 5.2.21 mostra a localização dos pontos estudados:

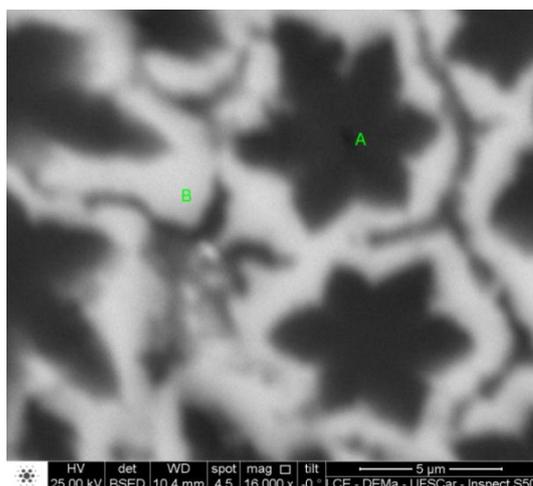


Figura 5.2.21. As letras indicam as regiões que foram analisadas por EDS; Ponto A: cristal em formato de “flor”; ponto B: região branca.

Tabela 5.2.5. Porcentagens em peso de cada elemento encontrado na análise de EDS para a amostra B47 – tratamento simples

Ponto	Ca (% em peso)	Si (% em peso)	O (% em peso)
A	3,17	38,45	58,39
B	16,62	35,80	48,08

A análise confirma a tendência observada na primeira medida de EDS: o ponto A, correspondente aos cristais com o formato de “flor”, exibe uma quantidade bastante pequena de cálcio. Tendo-se em mente medidas anteriores, é possível afirmar que esses cristais mais escuros são compostos, em sua maior parte, por metassilicato de lítio. Já no ponto B, assim como também visto anteriormente, há uma maior quantidade de cálcio, o que

possivelmente indica que a região branca da amostra é composta majoritariamente por wollastonita.

5.3 Composição B47

Por fim, estudou-se o vidro que continha a composição eutética do sistema, o B47 (47% em mol de CaSiO_3 , segundo a Figura 3.4.2). A Tabela 5.3.1 mostra as proporções em %mol para os reagentes utilizados e a Figura 5.3.1 apresenta o DSC obtido:

Tabela 5.3.1. porcentagem em mol dos reagentes no vidro B47.

Reagente	% em mol
CaO	23,5
SiO ₂	50
Li ₂ O	26,5

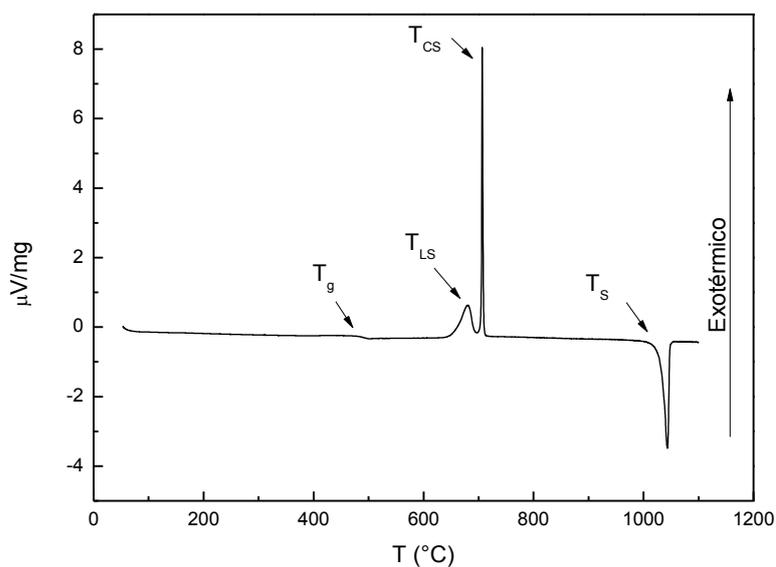


Figura 5.3.1. DSC obtido para o vidro B47, com taxa de aquecimento à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e temperatura máxima de 1100°C .

Tabela 5.3.2. Dados de temperaturas para o vidro B47

Dado	Temperatura (°C)
Transição vítrea (T_g)	478
Cristalização do Li_2SiO_3 (T_{Ls})	680
Cristalização do CaSiO_3 (T_{Cs})	706
Solidus (T_s)	1012

A Figura 5.3.2 apresenta os gráficos de DSC obtidos para todos os vidros estudados:

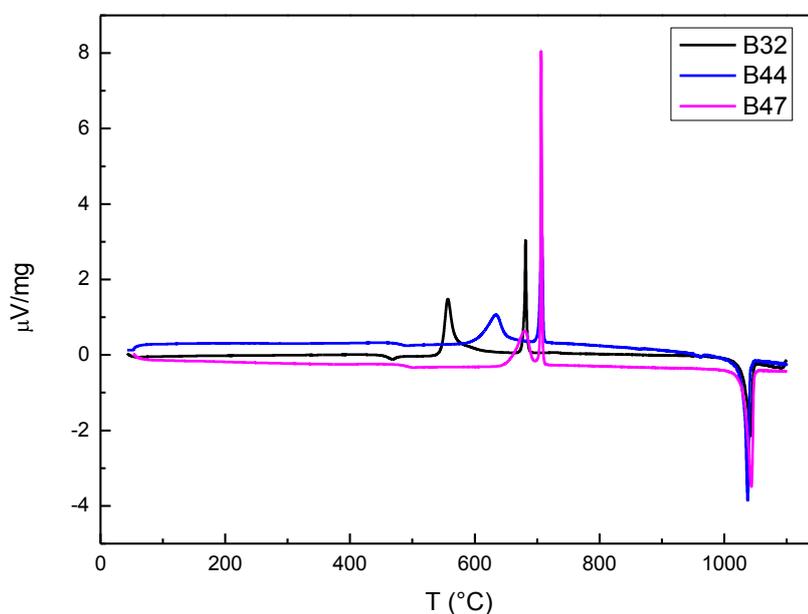


Figura 5.3.2. Curvas de DSC para os vidros B32, B44 e B47.

Conforme dito na seção 5.2, o aumento do percentual de CaSiO_3 gera um aumento na T_g do vidro, assim como também tem-se um aumento nas temperaturas de cristalização das fases. Esse fato fica bastante claro na Figura 5.3.2.

Assim como nos estudos anteriores, procurou-se determinar as condições de nucleação (tempo e temperatura) mais apropriadas para o vidro em questão, o B47. A temperatura escolhida para esses tratamentos seguiu o padrão da utilizada para os vidros anteriores: 30°C acima da T_g . Para “revelar”

os cristais, as amostras foram submetidas a um tratamento de 673°C (pico do Li_2SiO_3 , segundo a Figura 5.3.1) por 10 minutos. A Figura 5.3.3 mostra algumas microestruturas decorrentes desse estudo:

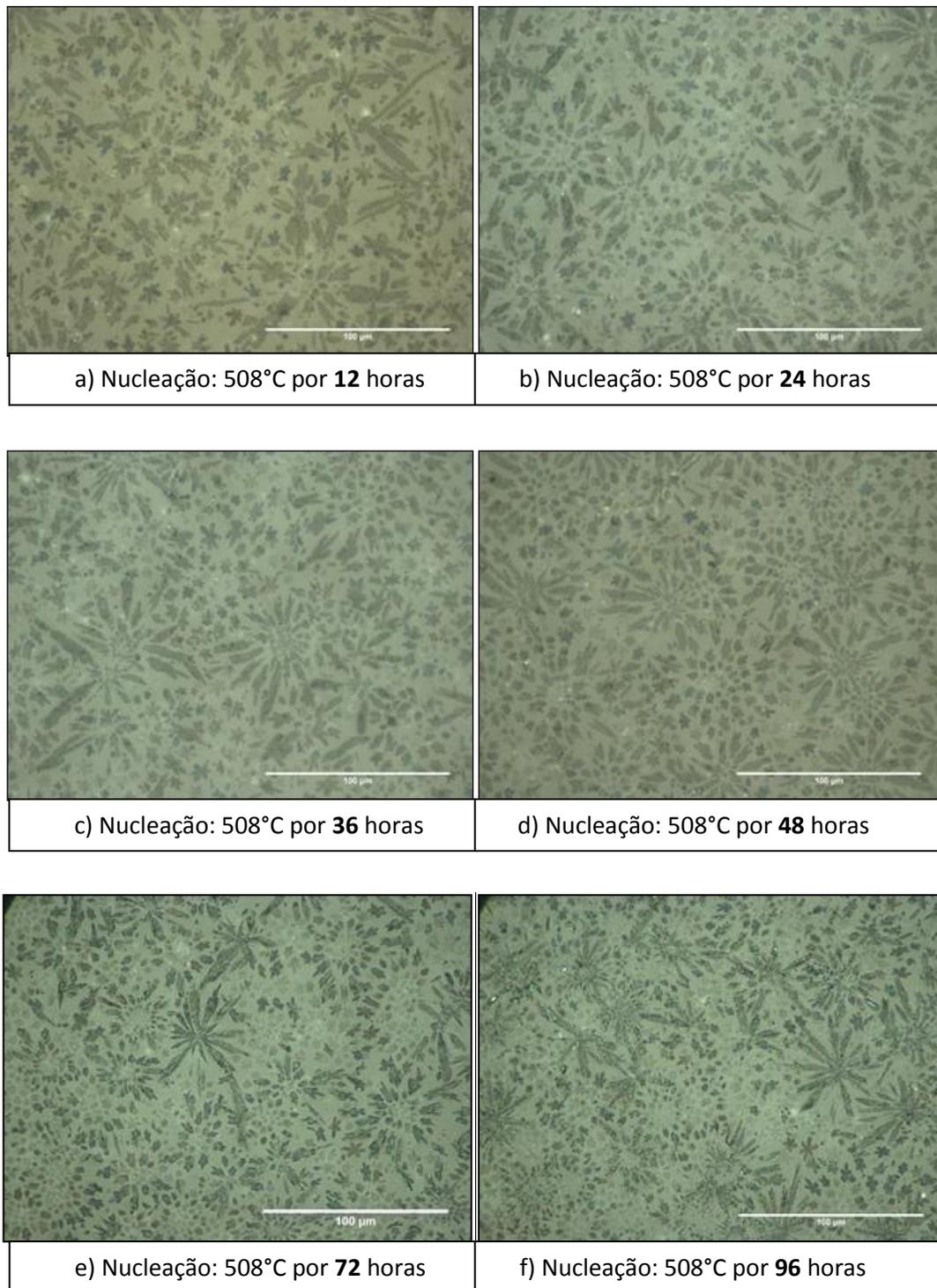


Figura 5.3.3. Microestruturas obtidas para o vidro B47 variando-se apenas o tempo ao qual cada amostra foi submetida ao tratamento de nucleação: a) 508°C por 12 horas; b) 508°C por 24 horas; c) 508°C por 36 horas; d) 508°C por 48 horas. Todas as amostras foram submetidas a um tratamento de crescimento de cristais de 673°C por 10 minutos para revelar os cristais.

Como pode ser observado, as microestruturas mudam muito pouco e, em alguns casos, são praticamente independentes do tempo de nucleação escolhido. Isso indica que o vidro B47 apresenta uma taxa de nucleação baixa. Para os tratamentos de nucleação, foram utilizados os tempos de 24 e 48 horas, de maneira semelhante ao vidro B44.

Os tratamentos térmicos de crescimento de cristais foram realizados adotando-se o tempo de 2 horas, uma vez que este mostrou bons resultados nos estudos anteriores, e a temperatura de 701°C, que corresponde ao início do pico de CaSiO_3 . As Figuras 5.3.4, 5.3.6 e 5.3.8 correspondem a algumas micrografias obtidas após os tratamentos térmicos. Como pode ser observado, todas elas apresentam uma alta concentração de buracos na superfície.

Posteriormente ao tratamento térmico de crescimento e o polimento, realizaram-se as indentações das amostras com as mesmas condições utilizadas nos outros estudos: 300 gf por 15 segundos. No entanto, os resultados em relação à tenacidade a fratura foram inconclusivos, pois o padrão de trincas obtido não permitia a determinação dessa propriedade, como mostra as Figuras 5.3.5, 5.3.7 e 5.3.9.

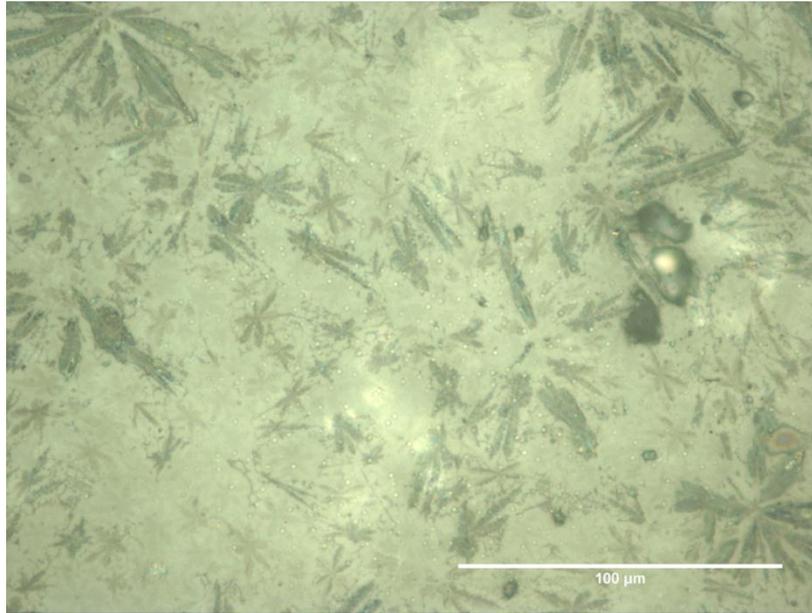


Figura 5.3.4. Microestrutura obtida a partir de tratamento térmico de nucleação à temperatura de 508°C por 24 horas, e crescimento de cristais à temperatura de 701°C por 1 hora.



Nucleação: 508°C/24hs

Crescimento: 701°C/1 hora

Dureza: $4,5 \pm 0,1$ GPa

Tenacidade: Indeterminada

Figura 5.3.5. Esquema de indentação para amostra da Figura 5.3.4. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos.

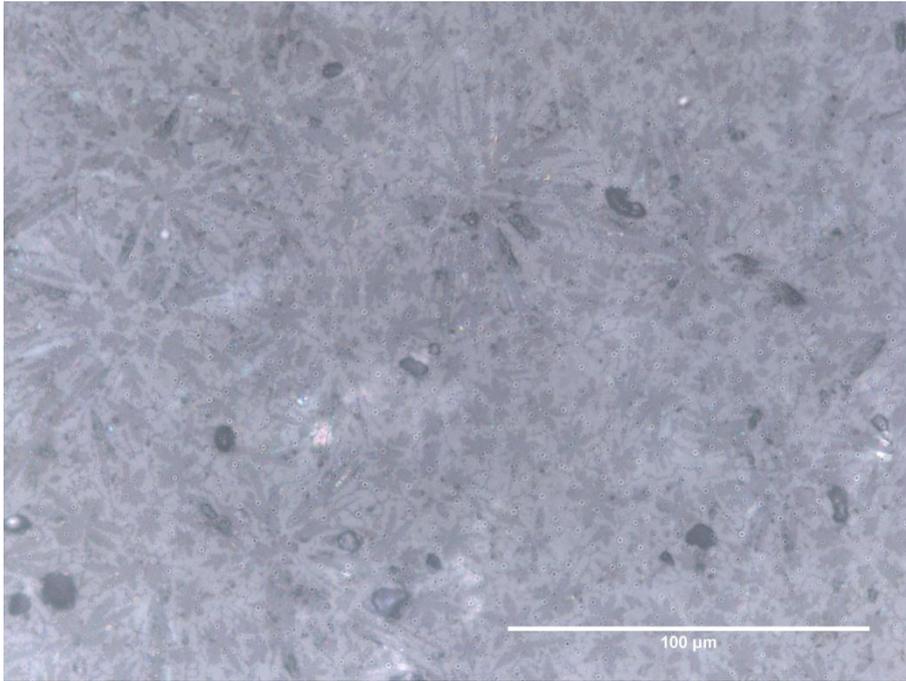


Figura 5.3.6. Microestrutura obtida a partir de tratamento térmico de nucleação à temperatura de 508°C por 24 horas, e crescimento de cristais à temperatura de 701°C por 2 horas

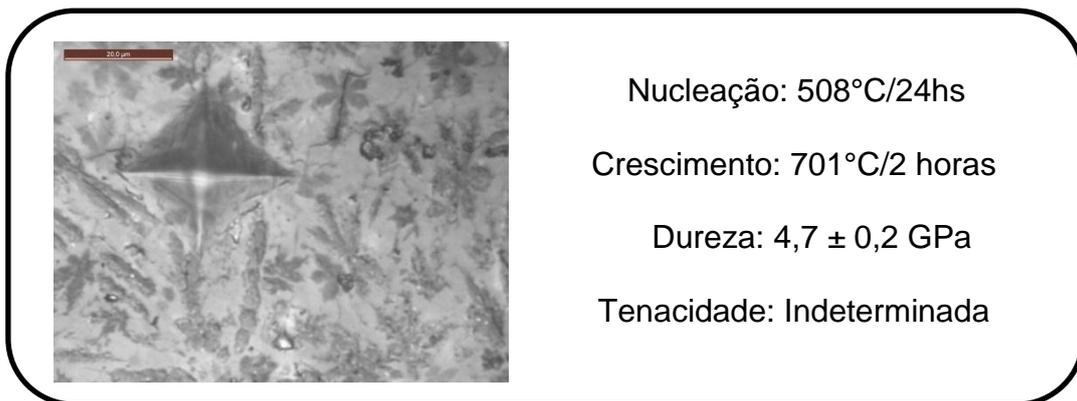


Figura 5.3.7. Esquema de indentação para amostra da Figura 5.3.6. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos

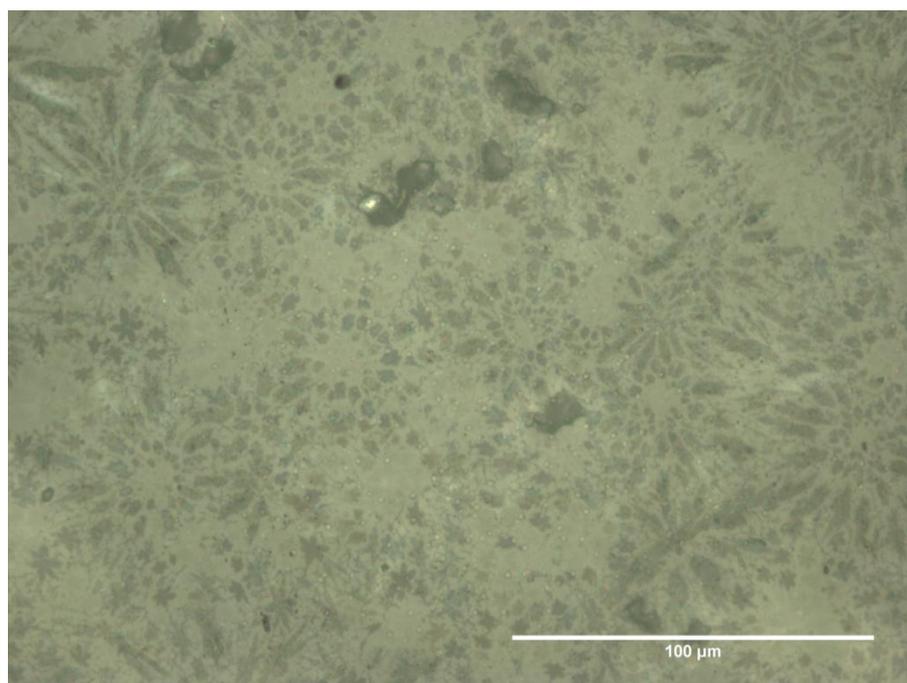


Figura 5.3.8. Microestrutura obtida a partir de tratamento térmico de nucleação à temperatura de 508°C por 48 horas, e crescimento de cristais à temperatura de 701°C por 2 horas.

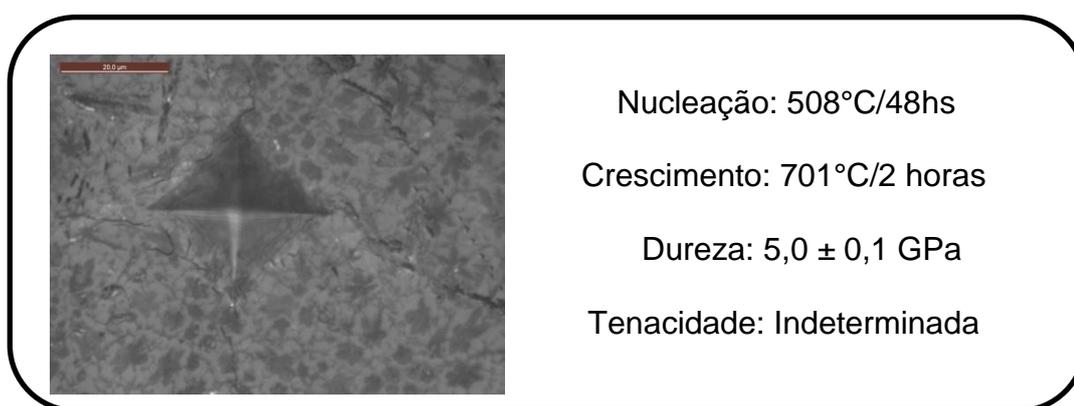


Figura 5.3.9. Esquema de indentação para amostra da Figura 5.3.8. Condições utilizadas na indentação: 300 gf aplicados por 15 segundos

Dessa maneira, não se pode determinar a tenacidade à fratura dos vitrocerâmicos gerados a partir do vidro B47 fazendo-se uso de ensaios

Vickers. Como dito anteriormente, o fato de que os coeficientes de expansão térmica das fases Li_2SiO_3 e CaSiO_3 apresentam uma ordem de grandeza de diferença faz com que a amostra esteja sob um alto nível de tensão residual. Outra explicação para este fato seria de que a amostra apresenta tão elevada tenacidade que a carga máxima usada para a indentação (500 gf) não teria sido suficiente para gerar trincas na superfície do material. Esta hipótese será testada através de ensaios Vickers fazendo-se uso de maiores cargas de indentação.

Devido aos problemas encontrados na determinação das propriedades mecânicas das amostras de vitrocerâmicos do vidro B47, procurou-se fazer medidas de MEV e EDS com uma das amostras, nomeadamente, a que foi submetida à tratamento térmico duplo de $508^\circ\text{C}/24\text{hs}$ e $701^\circ\text{C}/2\text{hs}$ (Figura 5.3.10).

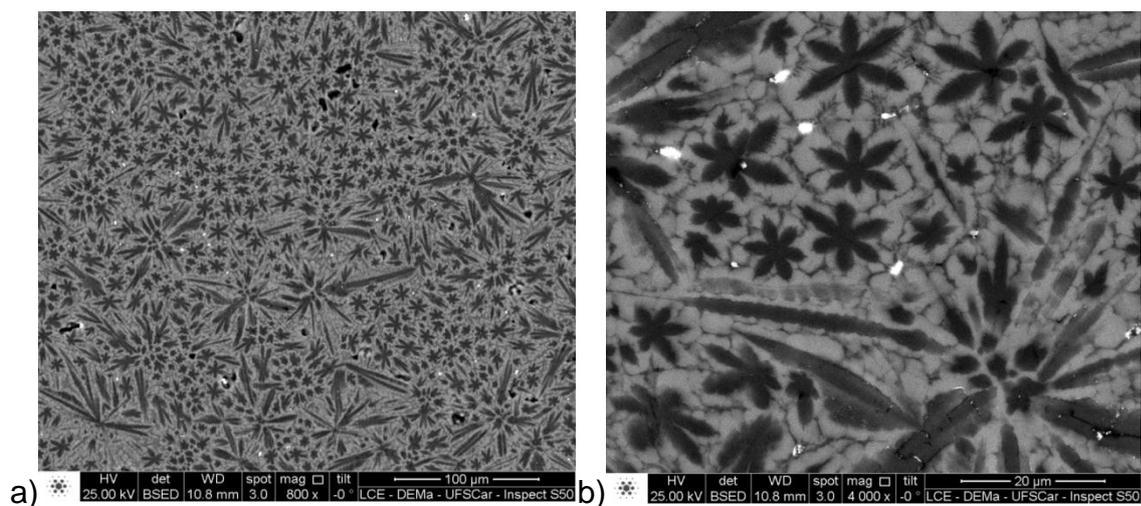


Figura 5.3.10. Micrografia da amostra do vidro B47 submetida à tratamento de nucleação de $508^\circ\text{C}/24\text{hs}$ e de crescimento de cristais de $701^\circ\text{C}/2\text{hs}$. Aumentos de a) 800 vezes e b) 4000 vezes.

Os resultados da análise de EDS estão na Figura 5.3.11 e na Tabela 5.3.4 a seguir:

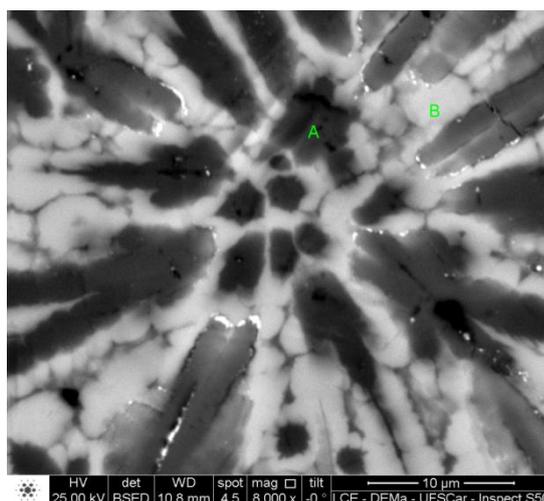


Figura 5.3.11. As letras indicam as regiões que foram analisadas por EDS; Ponto A: cristal em formato de “flor”; ponto B: região branca.

Tabela 5.3.4. Porcentagens em peso de cada elemento encontrado na análise de EDS para a amostra B47 – 508°C/24hs (nucleação) e 701°C/2hs (crescimento)

Ponto	Ca (% em peso)	Si (% em peso)	O (% em peso)
A	3,58	37,68	58,74
B	16,70	34,89	48,41

A análise do vidro B47, apesar de apresentar uma composição diferente da do B44, demonstrou as mesmas tendências deste, nomeadamente, uma maior quantidade do elemento cálcio na região branca da amostra. A partir deste dado e de análises anteriores com outros métodos, pode-se estimar que a região branca da amostra seja composta, em sua maioria, pela fase wollastonita, enquanto a região mais escura apresenta maior quantidade de metassilicato de lítio.

Como visto na Figura 5.3.7, esta amostra apresenta o mesmo problema das amostras B44 tratadas por tratamento simples: não é possível obter um padrão de indentação aceitável e, portanto, não se pode estimar a tenacidade à fratura pelo método aqui usado.

6. CONCLUSÕES

A partir deste estudo pode-se concluir que:

I) A wollastonita apresenta maiores valores de tenacidade à fratura do que o metassilicato de lítio, sendo que os valores de K_{1c} tendem aumentar com a porcentagem de CaSiO_3 . Entretanto, deve-se salientar que não foi possível a determinação dessa propriedade nos vitrocerâmicos do vidro B47, que apresentavam a maior porcentagem de CaSiO_3 dentre todas as composições estudadas, devido ao fato de que as indentações obtidas não possibilitavam a análise pelo método de monitoramento de trincas utilizado neste trabalho. Um dos motivos para tal seria a grande diferença no coeficiente de expansão térmica das fases wollastonita e metassilicato de lítio. Quando uma maior quantidade de CaSiO_3 foi inserida na composição, essa diferença entre os coeficientes térmicos de expansão começou a ser importante devido a alta tensão gerada pela cristalização das duas fases. Tendo isso em mente, pode-se dizer que a composição que gerou os melhores resultados foi a B44 (44% molar de wollastonita). Além de uma melhora significativa na tenacidade à fratura e uma pequena diminuição na dureza, os tratamentos térmicos necessários foram de fácil execução e em escalas de tempo laboratoriais.

ii) A adoção da cristalização inicial do metassilicato de lítio como meio de se obter a fase wollastonita no volume pode ser feita de maneira bastante eficiente. Através da cristalização da wollastonita foi possível obter aumentos superiores a 100% na tenacidade à fratura em relação ao vidro inicial. Não houve um aumento da dureza, que até apresenta uma pequena diminuição nas amostras que contêm wollastonita. Ainda não há uma aplicação bem definida para o sistema estudado, mas sabe-se que esse conjunto de características (alta tenacidade à fratura e dureza mediana) se enquadra em vitrocerâmicos que são utilizados em próteses dentárias.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Um dos pontos ainda a ser analisado é a confirmação dos valores de tenacidade à fratura obtidos para os vitrocerâmicos estudados. Como dito anteriormente, os valores aqui descritos (determinados por indentação) devem ser encarados como uma estimativa e não como valores absolutos. Uma maneira de se obter resultados confiáveis é através do uso de técnicas padrão para medida de K_c para cerâmicos e vitrocerâmicos, notadamente, a técnica Single-Edge Notched Beam (SENB). Tal ensaio não foi realizado devido à dificuldade de se obter amostras vítreas em outros formatos (que não fosse aquele gerado pelo *splat-cooling*) sem que houvesse um início de “cristalização”, geralmente na borda das amostras. Sendo assim, mais estudos são necessários para resolver esse problema. Uma vez resolvido este detalhe do formato das amostras, pode-se também pensar na aplicação do sistema estudado para produtos e situações que demandem materiais com bom desempenho mecânico.

E, por fim, planeja-se para o doutorado da aluna um estudo com outros sistemas eutéticos pseudo-binários, que também apresentem a possibilidade de obtenção de fases com boas propriedades mecânicas, como BaO-CaO-SiO₂, BaO-Na₂O-SiO₂ e Na₂O-CaO-SiO₂.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ SHELBY, J.E. **Introduction to Glass Science and Technology**, 2° ed, The Royal Society of Chemistry, 2005, 11 p.
- ² BERTHIER, T.; FOKIN, V.M.; ZANOTTO, E.D. New large grain, highly crystalline, transparent glass–ceramics, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 1721–1730, 2008
- ³ HÖLAND, W.; RHEINBERGER, V.; APEL, E.; RITZBERGER, C.; ROTHBRUST, F.; KAPPERT, H.; KRUMEICH, F.; NESPER, R. Future perspectives of biomaterials for dental restoration, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 1291–1297, 2009
- ⁴ RAWLINGS, R. D.; WU, J. P.; BOCCACCINI, A. R. Glass-ceramics: Their production from wastes - A Review, **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 733–761, 2006
- ⁵ BERTHIER, T.; WU, J.P.; PEITL, O.; FOKIN, V.M.; ZANOTTO, E.D.; IANNUCCI, L.; BOCCACCINI, A.R. Mechanical Properties and Impact Resistance of a New Transparent Glass-Ceramic, **Advanced Engineering Materials**, v. 9, p. 191–196, 2007
- ⁶ VOGEL, W.; HOLÄND, W. Development, structure, properties and application of glass-ceramics for medicine, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 123, 349-353, 1990
- ⁷ ZANOTTO, E.D.; A bright future for glass-ceramics, **American Ceramic Society Bulletin**, v. 89, p. 19-27, 2010
- ⁸ GRANASY, L.; WANG, T.; JAMES, P., Kinetics of wollastonite nucleation in CaO.SiO₂ glass, **The Journal of Chemical Physics**, v. 108, p. 7317–7326, 1998
- ⁹ FOKIN, V.M.; REIS, R.M.C.V.; ABYZOV, A.S.; CHINAGLIA, C.R.; ZANOTTO, E.D., Nonstoichiometric crystallization of lithium metasilicate–calcium metasilicate glasses. Part 1 — Crystal nucleation and growth rates, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 362, p. 56-64, 2013
- ¹⁰ HOLÄND, W.; BEALL, G., **Glass-Ceramic Technology**, Wiley-American Ceramic Society, p. XI, 2002
- ¹¹ JAMES, P.F.; Glass-Ceramics: New Compositions and Uses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 181, p. 1-15, 1995

-
- ¹² BEALL, G.; Design and Properties of Glass-Ceramics, **Annual Review of Materials Science**, v. 22, p. 91-119, 1992.
- ¹³ PANNHORST, W.; Glass-ceramics: State-of-the-art, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 219, p.198-204, 1997
- ¹⁴ SEAL, A.K.; CHAKRABORTI, P., ROY, N.R.; MUKHERJEE, S.; MITRA, M.K.; DAS, G.C.; Effect of phase separation on the fracture toughness of SiO₂-B₂O₃-Na₂O glass, **Bulletin of Materials Science**, v. 28, p. 457-460, 2005
- ¹⁵ BEALL, G.H.; CHYUNG, K.; STEWART, R.L.; DONALDSON, K.Y.; LEE, H.L.; BASKARAN, S.; HASSELMAN, D.P.H., Effect of test method and crack size on the fracture toughness of a chain-silicate glass-ceramic, **Journal of Materials Science**, v. 21, p. 2365-2372, 1986
- ¹⁶ MECHOLSKY, J.J., Toughening in glass ceramics through microstructural design, **Fracture Mechanics of Ceramics**, New York: Plenum Press, p. 165-180, 1983
- ¹⁷ LLORCA, J.; ORERA, V.M., Directionally solidified eutectic ceramic oxides, **Progress in Materials Science**, v. 51, p. 711-809, 2006
- ¹⁸ ASHBROOK, R.L., Directionally Solidified Ceramic Eutectics, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 60, p. 428-435, 1977
- ¹⁹ CALLISTER, W.D., **Material Science and Engineering: an Introduction**, 7^o ed., Wiley Publishers, p. 292, 2006
- ²⁰ STUBICAN, V.S.; BRADT, R.C., Eutectic solidification in ceramic systems, **Annual Review of Materials Science**, v. 11, p. 267-297, 1981
- ²¹ KENNARD, F. L.; BRADT, R. C.; STUBICAN, V. S., Eutectic Solidification of MgO-MgAl₂O₄, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 56, p. 566-569, 1973
- ²² MINFORD, W., **Microstructure, crystallography, and creep of directionally solidified oxide eutectics**, 12/1977, PhD thesis , Pennsylvania State University, University Park
- ²³ KENNARD, F. L.; BRADT, R. C.; STUBICAN, V. S., Directional Solidification of the ZrO₂-MgO Eutectic, **Journal of the American Ceramic Society**. v. 57, p. 428-431, 1974
- ²⁴ MINFORD, W. J.; BRADT, R. C.; STUBICAN, V. S., Crystallography and Microstructure of Directionally Solidified Oxide Eutectics, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 62, p. 154-157, 1979

-
- ²⁵ HULSE, C.O.; BATT, J.A., Effect of Eutectic Microstructures on the mechanical properties of Ceramic Oxides, **Final Technical Report**, p. 140, 1974
- ²⁶ WEST, A.R., Phase Equilibra in the System $\text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, **Journal of The American Ceramic Society**, v. 61, p. 152-155, 1978
- ²⁷ SHELBY, J.E., SHELBY, S.R., Phase Separation and the properties of lithium calcium silicate glasses, **Physical Chemistry Glasses**, v. 41, p. 59-64, 2000
- ²⁸ AL-HARBI, O. A., Crystallisation and stability of glass-ceramics within the $\text{CaO-Li}_2\text{O-SiO}_2$ system that contain wollastonite, **Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A**, v. 48, p. 35-40, 2007
- ²⁹ SALMAN, S.M.; DARWISH, H.; MAHDY, E.A., Crystallization characteristics and physic-chemical properties of the glasses based on $\text{Li}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ eutectic (954 °C) system containing magnesium oxide, **Ceramics International**, v. 34, p. 1819-1828, 2008
- ³⁰ SALMAN, S.M.; SALAMA, S.N.; ABO-MOSALLAM, H.A., Crystallization behaviour and properties of multicomponent strontium—Containing lithia calcia silicate glasses, **Ceramics International**, v. 36, p. 2307-2314, 2010
- ³¹ SALMAN, S.M.; DARWISH, H.; MAHDY, E.A., The influence of Al_2O_3 , MgO and ZnO on the crystallization characteristics and properties of lithium calcium silicate glasses and glass-ceramics, **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, p. 945-953, 2008
- ³² QUINN, G. D.; BRADT, R. C., On the Vickers indentation fracture toughness test, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, p.673-680, 2007
- ³³ SOGA, N., Elastic Moduli and fracture toughness of glass, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 73, p. 305-313, 1985
- ³⁴ ANSTIS, G.R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B.R.; MARSHALL, D.B., A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, p. 533-538, 1981
- ³⁵ GONG, J.; SI, W.; GUAN, Z., Effect of load-dependence of hardness on indentation toughness determination for soda-lime glass, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 282, p. 325-328, 2001
- ³⁶ LI, H.; BRADT, R.C., The Effect of Indentation-Induced Cracking on the Apparent Microhardness, **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 1065–1070, 1996

-
- ³⁷ QUINN, J.B.; QUINN, G.D., Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach, **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 4331–4346, 1997
- ³⁸ GONG, J.; WANG, J., GUAN, Z., Indentation toughness of ceramics: A modified approach, **Journal Of Materials Science**, v. 37, p. 865– 869, 2002
- ³⁹ American Society for Testing and Materials (ASTM), C1327 - 08: Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics, 2008
- ⁴⁰ COOK, R. F.; PHARR, G. M., Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p.787-817, 1990
- ⁴¹ Ray, K.K.; Dutta, A.K., Comparative study on indentation fracture toughness evaluations of soda–lime–silica glass, **British Ceramic Transactions**, v. 98, p. 165-171, 1999
- ⁴² NIIHARA, K.; MORENA, R.; HASSELMAN, D.P.H., Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios, **Journal of Materials Science Letters**, v.1, p. 13-16, 1982
- ⁴³ LAWN, B.R.; EVANS, A.G., Elastic/Plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 63, p. 572-581, 1980
- ⁴⁴ NIIHARA, K., A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics, **Journal of Material Science Letters**, v. 2, p. 221-223, 1983
- ⁴⁵ SERGEJEV, F.; ANTONOV, M., Comparative study on indentation fracture toughness measurements of cemented carbides, **Estonian Journal of Engineering**, v. 12, p. 388–398, 2006
- ⁴⁶ KRUZIC, J.J.; KIM, D.K.; KOESTER, K.J.; RITCHIE, R.O., Indentation techniques for evaluating the fracture toughness of biomaterials and hard tissues, **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 2, p. 384-395, 2009
- ⁴⁷ LI, Z., GHOSH, A., KOBAYASHI, A.S., BRADT, R.C., Indentation fracture toughness of sintered silicon carbide in the Palmqvist crack regime, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, p. 904-911, 1989
- ⁴⁸ PONTON, C.B., RAWLINGS, R.D., Vickers indentation fracture toughness test Part 2: Application and critical evaluation of standardized indentation toughness equations, **Materials Science and Technology**, v. 5, p. 961-976, 1989

⁴⁹ GHOSH, A., LI, Z., HENAGER JR., C.H., KOBAYASHI, A.S., BRADT, R.C., Vickers microtoughness of SiC in the median-crack regime. **Fracture Mechanics of Ceramics**, New York: Plenum Press, p. 219-231, 1996

⁵⁰ KRUZIC, J.J., RITCHIE, R.O., Determining the toughness of ceramics from Vickers indentations using the crack-opening displacements: An experimental study, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, p. 1433-1436, 2003

⁵¹ Mindat.org (Mineral Database), WOLLASTONITE, acesso em 04/02/2013. Disponível em: <http://www.mindat.org/min-4323.htm>

⁵² RIGBY, G. R.; LOVERR, G. B. H.; GREEN, A.T.; The reversible thermal expansion and other properties of some calcium ferrous silicates, **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v. 44, p. 37-52, 1945

⁵³ VILLAS-BOAS, M. O. C.; Desenvolvimento e Caracterização de vitrocerâmicas do sistema Li₂O-2SiO₂ para aplicação odontológica, 31/10/2013, tese (doutorado), Universidade Federal de São Carlos.