

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

**SINTERIZAÇÃO, CRISTALIZAÇÃO, DESENVOLVIMENTO E
CARACTERIZAÇÃO DE VITROCERÂMICAS DE BAIXO COEFICIENTE DE
EXPANSÃO TÉRMICA DO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (LAS)**

Viviane Oliveira Soares

**SÃO CARLOS – SP
2010**

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

**SINTERIZAÇÃO, CRISTALIZAÇÃO, DESENVOLVIMENTO E
CARACTERIZAÇÃO DE VITROCERÂMICAS DE BAIXO COEFICIENTE DE
EXPANSÃO TÉRMICA DO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (LAS)**

Viviane Oliveira Soares

**Tese apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como
requisito parcial à obtenção do título
de DOUTOR EM ENGENHARIA DE
MATERIAIS.**

Orientador: Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto.

Co-orientador: Prof. Dr. Oscar Peitl Filho.

Agência Financiadora: FAPESP.

SÃO CARLOS – SP

2010

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

S676sc

Soares, Viviane Oliveira.

Sinterização, cristalização, desenvolvimento e caracterização de vitrocerâmicas de baixo coeficiente de expansão térmica do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (LAS) / Viviane Oliveira Soares. -- São Carlos : UFSCar, 2011. 194p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Material cerâmico. 2. Sinterização. 3. Vitrocerâmica. 4. Cristalização. I. Título.

CDD: 620.14 (20^a)

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2007), Bacharel em Física pela UFOP (2004).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

VIVIANE OLIVEIRA SOARES

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 15 DE OUTUBRO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. EDGAR DUTRA ZANOTTO

PPG-CEM/ UFSCar



PROFA. DRA. ANA CANDIDA MARTINS RODRIGUES

PPG-CEM/ UFSCar



PROF. DR. FRANCISCO CARLOS SERBENA

DFis/UEPG



PROF. DR. VALMOR ROBERTO MASTELARO

IFSC/USP



PROF. DR. RODRIGO BRESCIANI CANTO

DEMa/ UFSCar

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Edgar D. Zanotto pela orientação, confiança e paciência durante todos estes anos.

Ao Prof. Oscar Peitl Filho pela co-orientação e contribuições ímpares no desenvolvimento experimental deste trabalho.

À Profa. Alícia Durán pelo suporte e carinho dado durante toda minha permanência no Instituto de Ceramica y Vidrio de Madrid.

Ao Prof. Francisco C. Serbena pela amizade e por fazer parte deste trabalho.

Aos Profs.: José Antônio Eiras e Reginaldo Mucillo, por possibilitarem a realização de medidas indispensáveis para este trabalho.

Ao Prof. Paulo Soares Jr. e ao Dr. Silvio Buchner pelas discussões, contribuições e medidas realizadas no nanoindentador e tribômetro da UFPR.

À Dra. Yolanda Castro por suas contribuições na síntese e preparação das soluções via sol-gel.

Ao amigo Raphael Reis (Bode) pelas ajudas constantes no laboratório e por contribuir nas simulações computacionais.

À Profa. Dulcina e à Profa. Ruth H. G. A. Kiminami por possibilitarem a utilização da prensa isostática.

Ao Dr. Gustavo Rocha pela motivação e idéias fornecidas no início deste trabalho.

Aos amigos do LaMaV pela convivência agradável, pelos churrascos e estimulantes discussões na hora do café.

Ao José Rodriguez da Silva, técnico do LaMaV, pelo auxílio constante no laboratório e realização das fusões.

Às amigas Érika e Jaqueline pela convivência diária.

Ao Murilo por todo apoio e carinho.

Aos meus familiares pelo carinho e por me apoiarem incondicionalmente, em especial à minha mãe Célia Maria que não mede esforços para me ajudar, sempre incentivando e acreditando em mim.

A todos aqueles, cujos nomes eu porventura possa ter esquecido e que contribuíram de forma variada e em diferentes níveis ao longo do desenvolvimento dos trabalhos que culminaram na conclusão deste doutorado.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

A Deus por tudo.

RESUMO

As vitrocerâmicas do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) representam a mais importante família de vitrocerâmicas comerciais e são empregadas para usos que requerem elevada estabilidade dimensional e resistência ao choque térmico. Elas são produzidas pelo método tradicional de fusão, conformação de um artigo vítreo e cristalização controlada através de agentes nucleantes. No presente trabalho desenvolveu-se um processo alternativo via sinterização com cristalização concorrente para a obtenção de vitrocerâmicas deste sistema. As propriedades almejadas foram baixo coeficiente de expansão térmica (CET) e porosidade nula. Foram elaboradas e avaliadas dez composições de vidros deste sistema. As amostras foram caracterizadas por microscopia óptica e eletrônica, difração de raios-X e dilatométrica. A vitrocerâmica de composição considerada como otimizada apresentou uma fração de poros residual de 1,4% e CET de $0,02 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Esta vitrocerâmica foi caracterizada extensivamente e seu processo de sinterização é bem descrito pelo modelo de “*clusters*”. Com o intuito de minimizar a porosidade superficial e melhorar as propriedades de superfície da vitrocerâmica sinterizada, foram depositados recobrimentos de sílica e sílica/zircônia, obtidos via sol-gel, sobre sua superfície. O material contendo recobrimento de sílica/zircônia (TMZ) com espessura de apenas 0,4 μm apresentou maiores dureza e resistência ao desgaste. Foi observado que a vitrocerâmica sinterizada desenvolvida neste trabalho apresentou maior estabilidade dimensional que a amostra comercial Ceran[®] para temperaturas de até 600 $^\circ\text{C}$ e propriedades mecânicas muito similares a este material, o que caracteriza sua potencial aplicação como placa de aquecimento.

**SINTERING, CRYSTALLIZATION, DEVELOPMENT AND
CHARACTERIZATION OF LOW EXPANSION GLASS CERAMICS IN THE
Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ (LAS) SYSTEM**

Glass-ceramics based on the Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ (LAS) system represent the most important (commercial) family. They are required for applications where extreme dimensional stability and thermal shock resistance are of utmost importance. Glass-ceramics are mainly produced by the traditional method of melting and shaping followed by internal crystallization induced by nucleating agents and thermal treatments. In this work an alternative route to obtain glass-ceramics in the LAS system was developed by sintering with concurrent crystallization. Very low thermal expansion coefficient (TEC), good mechanical strength and nil porosity were the intended properties. Several glass compositions in this system were formulated and evaluated. The samples were characterized by optical and electrical microscopy, X-ray diffraction and dilatometry. The optimized glass-ceramic composition presented 1.4% of residual pore fraction and thermal expansion coefficient of $0.02 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ between 40°C and 500°C. The *Clusters* model was used to simulate its sintering process and good agreement with experimental data was achieved. Excellent thermal shock resistance up to 600°C and a flexural strength similar to that of the commercial glass-ceramic Ceran[®] were obtained. In order to minimize the residual porosity and improve the superficial properties of the sintered LAS glass-ceramic, silica and silica/zirconia coatings obtained by sol-gel route were deposited by dip coating on the glass-ceramic surface. The silica/zirconia coating (TMZ), which was only 0,4 μm thick, was the hardest one and exhibited the highest wear resistance. The sintered glass-ceramic here developed showed similar dimensional stability and mechanical properties to the commercial material Ceran[®], which indicate its potential application, for example, as cook top panels.

PUBLICAÇÕES

- Soares, V. O.; Peitl Filho, O.; Zanotto, E. D. Sintered low expansion $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) glass-ceramic. In: XXII International Congresso n Glass, 2010, Salvador – BA. **Resumo** XXII International Congresso n Glass 2010, p. 108.
- Soares, V. O.; Peitl Filho, O.; Zanotto, E. D. Thermo-mechanical properties of a sintered $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramic. In: XII International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids and 9th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, 2009, Foz do Iguaçu – PR. **Resumo** PNCS Crystallization 2009, p. 164.
- Serbena, F. C.; Soares, V. O.; Peitl Filho, O.; Zanotto, E. D. Residual stresses in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics. In: XII International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids and 9th International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, 2009, Foz do Iguaçu – PR. **Resumo** PNCS Crystallization 2009, p. 97-98.
- Soares, V. O.; Peitl Filho, O.; Zanotto, E. D. Efeito da composição no coeficiente de expansão térmico de vitrocerâmicas sinterizadas do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. In: 18^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de galinhas. **Resumo** CBECiMat 2008 – Anais.
- Buchner, S.; Soares, V. O.; Soares, P.; Zanotto, E. D.; Peitl Filho, O.; Lepienski, C. M. Mechanical and tribological properties of a new glass-ceramic cooktop plate and a commercial plate. In: VII Encontro da sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2008, Guarujá – SP. **Resumo** VII Encontro da SBPMat, 2008.
- Serbena, F. C.; Soares, V. O.; Peitl Filho, O.; Pinto, H.; Muccillo, R.; Zanotto, E. D. Internal Residual Stresses in Sintered and Commercial Low Expansion $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) Glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, pp. 1206-1214, 2011.

- Soares, Viviane. O; Paula, Gustavo. R.; Peitl, Oscar.; Zanotto, Edgar D. Effect of ion exchange on the sinter-crystallisation of low expansion $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ glass-ceramics. **Glass Technology – European Journal of Glass Science and Technology Part A**, v. 52, n. 2, pp. 50-54(5), 2011.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA:.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xvi
ÍNDICE DE FIGURAS	xviii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações.....	xxvi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos.....	2
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Histórico e estado da arte.....	5
2.2 Vitrocerâmicas do sistema LAS.....	7
2.3 Sinterização de vidros do sistema LAS	10
2.4 Sinterização com cristalização concorrente.....	17
2.4.1 <i>Modelo de Frenkel</i>	17
2.4.2 <i>Modelo de Mackenzie e Shuttleworth</i>	18
2.4.3 <i>Modelo de Clusters</i>	18
2.4.4 <i>Cristalização superficial</i>	19
2.4.5 <i>Sinterização não-isotérmica com cristalização concorrente</i>	20
2.5 Deposição de recobrimentos obtidos via sol-gel em substratos vitrocerâmicos.....	22
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
3.1 Preparação dos vidros.....	25
3.2 Moagem.....	26
3.3 Caracterização dos vidros	27
3.4 Conformação	28
3.5 Sinterização.....	28
3.6 Microscopia de aquecimento	29

3.7	Medida dos parâmetros necessários para utilização do modelo de Clusters	31
3.7.1	Medida da viscosidade em função da temperatura.....	32
3.7.2	Medida da taxa de crescimento de cristais	33
3.7.3	Estimativa do valor de N_s	33
3.8	Simulação do processo de sinterização	34
3.9	Caracterização das vitrocerâmicas	34
3.9.1	Dureza e módulo elástico.....	35
3.9.2	Propriedades tribológicas.....	38
3.9.3	Determinação da fração cristalizada via difração de raios-X	39
3.9.4	Determinação do CET da fase cristalina.....	39
3.9.5	Medidas de tensão residual	40
3.9.6	Histerese térmica	42
3.9.7	Resistência à fratura por ensaio de compressão diametral	42
3.9.8	Resistência à fratura por ensaio de flexão em 4 pontos	43
3.10	Síntese de soluções e suspensões via sol-gel para deposição de recobrimentos em substratos vitrocerâmicos	43
3.10.1	Matérias primas	44
3.10.2	Sois híbridos de SiO_2 preparados via catálise ácida – sistema TEOS e MTES (TM)	45
3.10.3	Suspensões de SiO_2 preparadas via catálise ácida – Sistema TEOS, MTES e SiO_2 coloidal (TMSi).....	45
3.10.4	Sois híbridos de SiO_2 preparados via catálise ácida com zircônia incorporada – sistema TEOS, MTES e TPZ (TMZ)	47
3.10.5	Suspensão de SiO_2 preparada via catálise ácida com zircônia incorporada – sistema TEOS, MTES, SiO_2 coloidal e TPZ (TMZSi _{col}). 48	
3.10.6	Sois híbridos de SiO_2 preparados via catálise ácida com zircônia coloidal incorporada – sistema TEOS, MTES e ZrO_2 coloidal (TMZcol)..	48
3.11	Caracterização reológica das suspensões	49
3.12	Substratos	49
3.13	Deposição de filmes via imersão extração	49

3.14	Tratamento térmico do filme	50
3.15	Caracterização dos recobrimentos depositados	51
4	RESULTADOS.....	53
4.1	Composições dos vidros base	53
4.2	Estudos de sinterização e cinética de densificação por microscopia de aquecimento	80
4.3	Evolução da microestrutura em função da temperatura para a composição L5.....	82
4.4	Determinação dos parâmetros necessários para simulação do processo de sinterização pelo modelo de <i>Clusters</i> para a composição L5	88
4.4.1	Viscosidade	88
4.4.2	Determinação da taxa de crescimento de cristais	89
4.4.3	Distribuição de tamanho de partículas	94
4.4.4	Determinação da tensão superficial	94
4.4.5	Estimativa do valor da densidade de sítios de nucleação (Ns) ...	95
4.5	Simulação do processo de sinterização para a composição L5	99
4.6	Avaliação das condições de prensagem	107
4.7	Avaliação das condições de moagem	109
4.8	Efeito da taxa de aquecimento	110
4.9	Temperatura máxima de trabalho da vitrocerâmica.....	112
4.10	Histerese térmica.....	115
4.11	Determinação do coeficiente de expansão térmica da fase cristalina via dilatométrica.....	121
4.12	Resistência mecânica.....	123
4.13	Deposição de recobrimentos em substrato vitrocerâmico	129
4.13.1	Sistema TEOS MTES (TM)	129
4.13.2	Sistema TEOS MTES SiO ₂ coloidal (TMSi).....	130
4.13.3	Sistema TEOS MTES e TPZ (TMZ)	134
4.13.4	Sistema TEOS, MTES, SiO ₂ coloidal e TPZ (TMZSicol)	136
4.13.5	Sistema TEOS, MTES e ZrO ₂ coloidal (TMZcol)	137
4.13.6	Ângulo de contato.....	139

5	CONCLUSÕES.....	141
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	145
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147
A.	APÊNDICE A.....	157
B.	APÊNDICE B.....	165
C.	APÊNDICE C.....	171
D.	APÊNDICE D.....	175
7.1	Referências Bibliográficas dos Apêndices	191

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1- Intervalo de composição típico para uma vitrocerâmica de baixo CET dado em porcentagem em peso (%p) e principal função dos componentes.	9
Tabela 3.1 – Condições de moagem, considerando um jarro de 250 ml e 40 g de vidro.	27
Tabela 3.2 – Parâmetros necessários para simulação computacional utilizando o modelo de <i>Clusters</i>	31
Tabela 3.3 – Descrição das amostras usadas na medida de tensão residual e seus respectivos tratamentos térmicos.	41
Tabela 3.4 – Propriedades das suspensões coloidais.	44
Tabela 3.5 – Suspensões de SiO ₂ preparadas via catálise ácida e relações molares H ₂ O/alcóxidos e HCl/ alcóxidos.	46
Tabela 4.1 – Faixa de composições para os vidros base.	53
Tabela 4.2 – Composição do vidro base L1	54
Tabela 4.3 – Propriedades das vitrocerâmicas obtidas.	78
Tabela 4.4 - Temperatura de início de sinterização ($T_{\rho_{inicial}}$), temperatura de máxima densificação ($T_{\rho_{Máx.}}$), diferença entre T_c e $T_{\rho_{Máx}}$ ($\Delta T(T_c - T_{\rho_{Máx}})$) e cinética de densificação (dp/dT) para cada composição.	82
Tabela 4.5 – Parâmetros utilizados para simulação computacional	99
Tabela 4.6 – Relação molar H ₂ O/(TEOS+MTES) e porcentagem em peso de partículas presentes nas suspensões TMSi.	133
Tabela 4.7 – ângulo de contato e espessura dos recobrimentos depositados sobre a vitrocerâmica.	140
Tabela B.1 – Descrição dos recobrimentos depositados na vitrocerâmica L5.	165
Tabela D.1 – Descrição das amostras para as quais a tensão residual interna foi determinada	175
Tabela D.2 – Parâmetros de rede da fase virgilita obtidos a partir do refinamento de Rietveld, deformação e tensão experimental calculada pelas equações D.1, D.2 e D.3. E_p e ν_p valem 82,5 GPa e 0,27	

respectivamente. Os números em parênteses correspondem à incerteza no último algarismo significativo. 178

Tabela D.3 – Dureza (H) e módulo elástico (E) determinada por indentação instrumentada para a máxima profundidade de contato e E e coeficiente de Poisson (ν) determinado por pulso-eco.....	181
--	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Fusão da composição otimizada. a) cadinho cerâmico revestido por um cadinho de platina; b) caixa de amianto preenchida com água; c) vidro sendo vertido.....	26
Figura 3.2 – curva de carga aplicada em função da profundidade de penetração para um ciclo de carregamento-descarregamento. Adaptado de Oliver e Pharr [73].	36
Figura 3.3 – Representação esquemática das reações de síntese das suspensões de sílica (TMSi).	46
Figura 3.4 – Representação esquemática da síntese da solução híbrida de sílica com zircônia incorporada (TMZ).	47
Figura 3.5 – Aparato utilizado para deposição dos recobrimentos.	50
Figura 4.1 – Micrografia da amostra L1 sinterizada a 1000°C a 30°C/min, após ataque químico em solução de HF (2% vol.): a) microscopia óptica; b) MEV.	55
Figura 4.2 – DSC para composições L1 e L2.	56
Figura 4.3 – Micrografia da vitrocerâmica L2, após ataque químico em solução de HF (2% vol.): a) microscopia óptica; b) MEV.	56
Figura 4.4 – Difratoograma de raios-X das amostras L1 e L2.	57
Figura 4.5 – Micrografia obtida por MEV da vitrocerâmica L3, após ataque químico em solução de HF (2% vol.).	58
Figura 4.6 – DSC das composições L1 e L3	59
Figura 4.7 – Expansão térmica das vitrocerâmicas L1 e L3.	59
Figura 4.8 – Difratoograma de raios-X das vitrocerâmicas L1 e L3 antes e após tratamento térmico a 630°C por 40h.	60
Figura 4.9 – Micrografias obtidas por MEV das amostras L1 e L3 submetidas a tratamento térmico a 630°C por 40h, após ataque químico em solução de HF (2% vol.): a) L1; b) L3.	61
Figura 4.10 – DSC das composições L4 e L3.	62
Figura 4.11 – Micrografia óptica da vitrocerâmica L4 após ataque químico em solução de HF 2%vol.	62

Figura 4.12 – Difratoograma de raios-X das composições L3 e L4.....	63
Figura 4.13 – Curvas de DSC para as composições L1, L3, L5.....	64
Figura 4.14 – Micrografia da vitrocerâmica L5 após ataque químico em solução de HF (2% vol.): a) microscopia óptica; b) MEV.....	64
Figura 4.15 – Expansão térmica das vitrocerâmicas L1, L3 e L5.....	65
Figura 4.16 – Difratoograma de raios-X das vitrocerâmicas L1, L3 e L5 tratadas termicamente a 630°C por 912 h.....	66
Figura 4.17 – DSC das vitrocerâmicas L5 e L6.....	67
Figura 4.18 – Vitrocerâmica L6 sinterizada a 1000°C: a) micrografia óptica; b) micrografia eletrônica após ataque químico em solução de HF (2% vol.).....	67
Figura 4.19 – Difratoograma de raios-X da vitrocerâmica L6.....	68
Figura 4.20 – Expansão térmica das vitrocerâmicas L5 e L6.....	68
Figura 4.21 – DSC das composições L5 e L7.....	69
Figura 4.22 – Micrografia da amostra L7 sinterizada a 1000°C: a) microscopia óptica; b) MEV, superfície atacada em uma solução de HF (2% vol.).	70
Figura 4.23 – Difratoograma de raios-X da amostra L7.	71
Figura 4.24 – Curvas de DSC das composições L7 e L8.....	72
Figura 4.25 – Difratoograma de raios-X da vitrocerâmica L8.....	72
Figura 4.26 – Micrografia da vitrocerâmica L8 após ataque químico em solução de HF (2% vol.): a) microscopia óptica; b) MEV.....	73
Figura 4.27 – Curvas de DSC das composições L8 e L9.....	74
Figura 4.28 – Difratoograma de raios-X da vitrocerâmica LAS10X.....	74
Figura 4.29 – Dilatação térmica das vitrocerâmicas L5 e L9.....	75
Figura 4.30 – Curva de DSC das composições L10 e L11.	76
Figura 4.31 – Difratoograma de raios-X das vitrocerâmicas L10 e L11.	76
Figura 4.32 – Micrografia das vitrocerâmicas L10 e L11 após ataque químico em solução de HF(2% vol.) por 15 s: a) L10, MEV; b) L11, MEV c) L11, microscopia óptica.....	77
Figura 4.33 – Curva de dilatométrica das composições elaboradas.....	79
Figura 4.34 – Curvas de dilatométrica das vitrocerâmicas L5 e Ceran [®]	79

Figura 4.35 – Densidade relativa em função da temperatura para algumas das composições desenvolvidas, quando aquecidas a 10°C/min.	81
Figura 4.36 – Redução de área em função da temperatura para a composição L5, comparada à curva de DSC utilizando a mesma taxa de aquecimento - 10°C/min.	83
Figura 4.37 – Perfil da amostra L5 durante o aquecimento e pontos fixos determinados pelo software acoplado ao microscópio de aquecimento.	84
Figura 4.38 – Evolução da microestrutura em função da temperatura para a composição L5. a) 800°C; b) 850°C; c) 850°C – após ataque químico; d) 900°C; e) 900°C – após ataque químico; f) 950°C – após ataque químico; g) 1000°C; h) 1050°C – após ataque químico.	87
Figura 4.39 – Difratoograma de raio-X da vitrocerâmica L5 sinterizada a 10°C/min até as temperaturas de 1000°C e 1050°C.	88
Figura 4.40 – Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para o vidro L5. Dados obtidos pelo método de rotação e penetração.	89
Figura 4.41 – Micrografias ópticas do vidro L5 tratado a diferentes temperaturas: a) 850°C - 161min.; b) 900°C - 60 min.; c) 950°C - 45 min.; d) 980°C - 29min.	90
Figura 4.42 – Amostras tratadas a 980°C em diferentes tempos, evidenciando a mudança de morfologia do cristal com o tempo de tratamento térmico.	91
Figura 4.43 – Difratoograma de raios-X para amostras do vidro L5 tratadas em diferentes temperaturas.	92
Figura 4.44 – Raio do maior cristal em função do tempo para diferentes temperaturas de tratamento térmico do vidro de composição L5.	93
Figura 4.45 – Logaritmo da taxa de crescimento de cristais em função do inverso da temperatura e a equação de crescimento de cristais determinada para o vidro de composição L5.	93
Figura 4.46 – Distribuição do tamanho de partícula para o pó 6090.	94
Figura 4.47 – Ns em função do tempo de tratamento térmico para as temperaturas de 850°C e 980°C.	96

- Figura 4.48 – N_s em função do tempo de tratamento térmico para as superfícies de fratura e polida com Ce_2O , tratadas a $970^\circ C$. A barra de erros representa o desvio padrão de N_s dentre as imagens analisadas e I é a taxa de nucleação superficial medida..... 97
- Figura 4.49 – Micrografia eletrônica da superfície de fratura de uma amostra de composição L5 sinterizada a $30^\circ C/min$ até $850^\circ C$ após ataque químico (HF 2%)..... 98
- Figura 4.50 – Curvas de densificação para o vidro L5 obtidas por simulação computacional variando-se apenas o valor de k_s , comparadas a dados de densidade relativa obtidos experimentalmente ($N_s=1,75 \times 10^{14} m^{-2}$). 100
- Figura 4.51 – Dados experimentais de densidade relativa em função da temperatura e curvas de densificação para o vidro L5 obtidas por simulação computacional mantendo-se $k_s = 2$ e variando-se N_s 101
- Figura 4.52 – Curvas de densificação para o vidro L5 obtidas por simulação computacional adotando-se $N_s= 4,37 \times 10^{13}$ e variando-se o valor de k_s , comparadas aos dados de densidade relativa obtidos experimentalmente. 102
- Figura 4.53 – Densidade relativa e fração cristalizada superficial para o vidro de composição L5, valores experimentais e simulados. 103
- Figura 4.54 – Curva de DSC da vitrocerâmica L5 sinterizada e após aquecimento a $1200^\circ C$ 105
- Figura 4.55 – Raio final do maior cristal em função da temperatura para a composição L5 106
- Figura 4.56 – Micrografia eletrônica da vitrocerâmica de composição L5 sinterizada até $1000^\circ C$ a $30^\circ C/min$ 106
- Figura 4.57 – Distribuição de tamanho de partículas e razão entre o raio do maior cristal e raio das partículas para as temperaturas de $880^\circ C$, $950^\circ C$ e $1000^\circ C$ 107
- Figura 4.58 – Micrografia óptica de superfície polida de vitrocerâmicas L5 de dimensões $60 \times 20 \times 4 mm^3$ após sinterização: a) conformação via prensagem uniaxial; b) conformação via prensagem isostática. 108

Figura 4.59 – Distribuição de tamanho de partículas para os pós obtidos via moagem de alta energia e moagem em moinho de bolas.	109
Figura 4.60 – Micrografia óptica da vitrocerâmica L5 confeccionada a partir do pó obtido em moinho de bolas e sinterizada até 1000°C a 30°C/min.	110
Figura 4.61 – Fração de poros em função da taxa de aquecimento para a vitrocerâmica L5 sinterizada até 1000°C.	111
Figura 4.62 – Posicionamento do termopar de controle para determinação da máxima temperatura de uso do fogão elétrico: b) parte inferior da placa; c) parte superior da placa.	112
Figura 4.63 – Temperatura medida na face interna e face externa da placa vitrocerâmica comercial Ceran®	113
Figura 4.64 - Transmitância em função do comprimento de onda para a vitrocerâmica L5 com espessura de aproximadamente 1 mm.	114
Figura 4.65 – Dilatação térmica para sílica vítrea, utilizada para calibração do equipamento, e para o vidro L5.	116
Figura 4.66 – Expansão térmica da vitrocerâmica L5 antes e após ser submetidas a ciclos de choque térmico a 600°C.	117
Figura 4.67 – Expansão térmica da vitrocerâmica L7 antes e após ser submetida a ciclos de choque térmico a 600°C.	117
Figura 4.68 – Expansão térmica da vitrocerâmica Ceran® antes e após ser submetida a ciclos de choque térmico a 600°C.	118
Figura 4.69 – Amplitude da histerese a 100°C das vitrocerâmicas L5, L7 e Ceran® em função do número de ciclos de choque térmico.	118
Figura 4.70 – Microtrincas visíveis na microestrutura da vitrocerâmica L5: a) micrografia óptica da superfície atacada em solução de HF 2%; b) micrografia óptica por luz transmitida de uma lâmina delgada com 20µm de espessura; c) MEV da superfície de fratura da amostra.	119
Figura 4.71 – Micrografia eletrônica da vitrocerâmica Ceran® após ataque químico em solução de HF 2%.	120
Figura 4.72 – Dilatação térmica em função da temperatura de diversas amostras da vitrocerâmica L5 durante o resfriamento após a sinterização.	121

Figura 4.73 – Expansão térmica do vidro inicial e da vitrocerâmica L5 medida por dilatometria e curva calculada da expansão térmica da fase cristalina virgilita.	122
Figura 4.74 – Amostra L5 após ensaio de compressão diametral.	123
Figura 4.75 – Diagrama tensão deformação para a vitrocerâmica L5 obtido em um ensaio de compressão diametral.....	124
Figura 4.76 – Distribuição de Weibull obtida para diferentes estimadores.....	126
Figura 4.77 – Estimativa do valor de σ_U	126
Figura 4.78 – Distribuição de Weibull com 3 parâmetros.....	127
Figura 4.79 – Tensão de ruptura em função da temperatura de choque térmico para a vitrocerâmica L5 e tensão de ruptura da vitrocerâmica Ceran [®] e uma vitrocerâmica chinesa de marca desconhecida. A barra de erro corresponde ao desvio padrão para 6 corpos de prova ensaiados. ...	128
Figura 4.80 – Espessura em função da velocidade de extração para sóis híbridos de sílica – sistema TM.	130
Figura 4.81 – Incorporação das nanopartículas (NP) de sílica na rede, formada pela hidrólise das espécies TEOS e MTES.....	131
Figura 4.82 – Espessura em função da velocidade de extração para suspensões de sílica, sistema TMSi.....	132
Figura 4.83 – Espessura do recobrimento em função da concentração da solução TMSi-1 para uma velocidade de extração de 25 cm/min.	134
Figura 4.84 – Variação da espessura do recobrimento em função da relação molar SiO ₂ /ZrO ₂ para sóis híbridos de sílica com zircônia incorporada com concentração de 110g/L.	135
Figura 4.85 - Superfície do substrato vitrocerâmico antes e após a deposição do recobrimento TMZ.	136
Figura 4.86 – Espessura em função da velocidade de extração para diferentes concentrações da suspensão de sílica com zircônia incorporada.	137
Figura 4.87 – Espessura em função da velocidade de extração, considerando soluções TMZ _{col} de diversas concentrações.	138
Figura 4.88 – Superfície do substrato vitrocerâmica antes e após a deposição do recobrimento TMZ _{col}	139

Figura A.1 – Nanoindentação da vitrocerâmica L5: a) fase vítrea residual; b) região contendo cristais e fase vítrea.	157
Figura A.2 – Curvas de carregamento-descarregamento para as vitrocerâmicas Ceran [®] e L5.	158
Figura A.3 – Dureza em função da profundidade de contato para as vitrocerâmicas L5 e Ceran [®]	159
Figura A.4 – Módulo elástico em função da profundidade de contato das amostras L5 e Ceran [®]	159
Figura A.5 – Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento para as vitrocerâmicas L5 e Ceran [®] : a) a seco; b) em meio aquoso.	160
Figura A.6 – Perfil topográfico do sulco gerado pelo teste tribológico: a) a seco; b) em meio aquoso.	161
Figura A.7 – Curva de penetração em função da distância de risco para a vitrocerâmica L5. a) superfície da amostra.	162
Figura A.8 – Curva de penetração em função da distância de risco e perfil do risco para a vitrocerâmica Ceran [®] . a) superfície da amostra.	163
Figura B.1 – Dureza em função da profundidade de contato para os recobrimentos depositados na vitrocerâmica L5 e para a vitrocerâmica sem recobrimento.	166
Figura B.2 – Módulo elástico em função da profundidade de contato para os recobrimentos depositados na vitrocerâmica L5 e para a vitrocerâmica sem recobrimento.	167
Figura B.3 – Topografia do perfil do risco realizado em alguns recobrimentos, para uma carga aplicada de 200mN.	167
Figura B.4 – Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento para os recobrimentos e o substrato vitrocerâmico.	168
Figura B.5 – Perfil do sulco na região central da trilha para as seguintes amostras: a) vitrocerâmica L5 sem recobimento; b) recobrimento TMZ; c) recobrimento TMZ _{col} ; d) recobrimento TMSi-2.	169
Figura C.1 – Difratoograma de raios-X das vitrocerâmicas Ceran [®] e L5 na forma de pó misturadas com alumina na mesma proporção em peso.	171

Figura C.2 – Variação dos parâmetros de rede a e c em função da temperatura.	172
Figura C.3 – Variação relativa dos parâmetros de rede a e c da fase virgilita em função da temperatura e seus respectivos coeficientes de expansão térmica.....	173
Figura D.1 – Difratoograma de raios-X das amostras (a) pó cristalizado; (b) vitrocerâmica L5; (c) Vidro L5 com cristais isolados na superfície; (d) Vidro L5 com camada cristalizada e (e) Ceran [®] . A intensidade observada é representada por círculos, a intensidade calculada e a diferença entre ambas estão representadas pelas curvas em preto.	177
Figura D.2 – Curvas de carregamento descarregamento para diferentes amostras.....	179
Figura D.3 – Dureza em função da profundidade de contato.....	180
Figura D.4 – Módulo elástico em função da profundidade de contato	180
Figura D.5 – Micrografia eletrônica da vitrocêmica L5 evidenciando pequenos cristais de virgilita envoltos por uma fina camada de vidro residual. .	187
Figura D.6 – Figura esquemática de uma trinca crescendo radialmente a partir de um cristal de raio R envolto por uma matriz vítrea. Adaptado da referência [109].	189

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- a_0 – raio inicial dos poros
 A_c – área de impressão do indentador
AcAc – acetilacetona
 a_i – percentagem molar
 A_r – área relativa
CET – coeficiente de expansão térmica
DSC – calorimetria exploratória diferencial
E – módulo elástico
 E_r – modulo elástico reduzido
F – força aplicada
 f_c – fração cristalina
 f_v – fração vítrea
H – dureza
h – profundidade de penetração
h – profundidade de penetração do indentador
 h_c – profundidade de contato
 h_c – profundidade de contato
 h_f – profundidade final deixada pelo indentador
 h_f – profundidade final deixada pelo indentador
 $h_{MÁX}$ – profundidade máxima de indentação
 h_r – altura relativa
ICV – Instituto de Cerâmica y Vidrio
 k_s – fator de forma
 L_0 – comprimento inicial
LaMaV – Laboratório de Materiais Vítreos
MTES – metiltrietoxisilano
Ns – número de sítios de nucleação por unidade de área
P – carga aplicada
P – carga aplicada
 $P_{MÁX}$ – carga máxima aplicada

q – taxa de aquecimento
r – raio de partícula
 r_i – raio do indentador
 $R_{MÁX}$ – Raio máximo do cristal
 $R_{MÁX}$ – raio máximo do cristal
S – rigidez de contato
S – rigidez de contato
t – tempo
 $T_{\rho_{inicial}}$ – Temperatura de início de sinterização
 $T_{\rho_{MÁX}}$ – temperatura de máxima densificação
 T_c – temperatura de cristalização
 T_c – temperatura de cristalização
TEOS – tetraetilortosilicato
 T_f – temperatura de fusão
 T_f – temperatura de fusão
 T_g – temperatura de transição vítrea
 T_g – temperatura de transição vítrea
TPZ – tetrapropilato de zircônio
U – taxa de crescimento de cristais
UEPG – Universidade Estadual de Ponta Grossa
UFPR – Universidade Federal do Paraná
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos
 V_p – velocidade de penetração do indentador
 α_c – expansão térmica da fase cristalina
 α_s – fração cristalizada superficial
 α_v – expansão térmica do vidro
 α_{vc} – expansão térmica da vitrocerâmica
 γ – tensão superficial
 ΔL – retração linear
 η – viscosidade
 μ - coeficiente de atrito
 ν – coeficiente de Poisson

v_r – fração de partículas de raio r

θ - função degrau

ρ – densidade

ρ_0 – densidade a verde

ρ_c – densidade do compacto

ρ_F – densificação descrita pelo modelo de Frenkel

ρ_{MS} – densificação descrita pelo modelo de Mackenzie-Shuttleworth

ξ_r – habilidade para formação de pescoços entre partículas

1 INTRODUÇÃO

Vitrocerâmicos ou vitrocerâmicas (*glass-ceramics*) são materiais inorgânicos obtidos pela cristalização controlada de vidros [1]. Estes materiais podem conter uma quantidade variável (de 99 a 1%) de fase vítrea residual e uma ou mais fases cristalinas dispersas. A cristalização controlada de certos vidros permite obter microestruturas com fases cristalinas específicas que potencializam as propriedades do vidro mãe ou resultam em propriedades completamente novas.

A primeira vitrocerâmica foi descoberta acidentalmente, nos anos 50, por Donald Stookey [2,3], da empresa Corning e, desde então, dezenas de empresas e laboratórios, espalhados pelo planeta estudam novas composições e formas de produção desses materiais. Atualmente existem centenas de patentes abrangendo desde usos domésticos até materiais utilizados em engenharia, microeletrônica, medicina, equipamentos científicos, etc. [4–7].

A produção de vitrocerâmicas esteve focalizada, até recentemente, à utilização de técnicas tradicionais de fusão, conformação, nucleação e crescimento de cristais no volume de peças monolíticas de vidros. No entanto, um direcionamento alternativo na tecnologia de vitrocerâmicas é a sinterização com cristalização simultânea ou posterior de vidros pulverizados [8].

Vitrocerâmicas de formatos complexos podem ser obtidas mais facilmente a partir da conformação de pós vítreos, utilizando tecnologia cerâmica (prensagem, extrusão, colagem, etc.) seguida de sinterização [9]. Dependendo da temperatura e do tempo de sinterização, a peça pode ser porosa ou densa, vítrea, parcialmente ou quase que totalmente cristalina. Dessa forma, uma variedade de produtos pode ser obtida por esse tipo de processamento: desde peças com porosidade controlada, como filtros de líquidos e gases, até materiais altamente densos, como revestimentos de pisos e paredes, dispositivos eletrônicos e selos herméticos. A fabricação de vitrocerâmicas via sinterização de vidros tem sido uma estratégia para projetar materiais com formatos, tamanhos e propriedades que dificilmente seriam obtidos a partir de um material monolítico.

Neste trabalho foi estudada em detalhes a sinterização de vidros do sistema LAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$). As vitrocerâmicas do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) possuem elevado valor comercial e diversas aplicações dentre as quais se destacam espelhos para telescópio, janelas para lareira e fornos, utensílios domésticos sujeitos a ciclos de choques térmicos como painéis e placas de aquecimento para fogões (*cooktop*). As principais características destes materiais são: coeficiente de expansão térmica (CET) extremamente baixo e elevada durabilidade química. Assim, estes materiais podem sofrer choque térmico sem que sejam induzidas tensões térmicas que poderiam levá-lo à ruptura [10].

Um dos pontos mais importantes no processo de fabricação de vitrocerâmicas sinterizadas é o controle da porosidade. As superfícies preexistentes nas partículas vítreas originais agem como sítios de nucleação, e então cristais podem crescer a partir delas em direção ao centro, sem a necessidade de adicionar agentes nucleantes. Por outro lado, a cristalização superficial prematura das partículas inibe a sinterização e então poros podem permanecer no corpo. Rabinovich [11] relatou, e foi verificado neste trabalho, que os melhores vidros para se obter peças sinterizadas com máxima densificação apresentam baixas taxas de nucleação e crescimento de cristais.

Infelizmente vidros do sistema LAS apresentam grande tendência à cristalização superficial. Então, para este sistema é necessário buscar alternativas que retardem a cristalização superficial das partículas durante a sinterização. Isto foi feito nesta tese através de modificações da composição do vidro precursor, e também pela utilização de elevadas taxas de aquecimento durante o processo de sinterização [12].

1.1 Objetivos

Como já existem várias patentes internacionais sobre vitrocerâmicas do sistema LAS obtidas pelo processo convencional de nucleação e crescimento de cristais no interior de vidros, no presente trabalho o objetivo foi obter um vitrocerâmico via sinterização de partículas vítreas, que apresente elevada densificação (porosidade inferior a 2%) e coeficiente de expansão térmica

próximo a zero ($-0,3 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} < \alpha < 0,3 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). Pretende-se, desta forma, avançar as fronteiras do conhecimento sobre sinterização e cristalização concorrente de partículas vítreas e contribuir para a obtenção de vitrocerâmicas via sinterização, que possam se tornar uma alternativa viável para alguma indústria nacional.

O objetivo principal é, portanto, a obtenção de uma vitrocerâmica do sistema LAS via sinterização com cristalização concorrente.

Para atingir esse objetivo, foi necessário estudar as seguintes etapas:

- I. Determinar composições de vidros adequadas que favoreçam a sinterização sobre a cristalização e que levem a um coeficiente de expansão térmica próximo de zero.
- II. Avaliar o efeito da taxa de aquecimento e temperatura final de sinterização na densidade final da vitrocerâmica.
- III. Minimizar a porosidade superficial da vitrocerâmica pela deposição de filmes obtidos pelo processo sol-gel.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Histórico e estado da arte

As vitrocerâmicas de baixo coeficiente de expansão térmica (CET) resultaram de duas linhas de pesquisa independentes desenvolvidas nos Estados Unidos nas décadas de 1940 e 1950. Uma delas era conduzida por Donald Stookey, pesquisador da empresa *Corning Glass Works*, que investigava a fotonucleação de vidros. Durante muito tempo suas pesquisas se basearam na obtenção de materiais contendo uma fração cristalizada inferior a 5%. Acidentalmente Stookey descobriu que após tratamentos térmicos em temperaturas mais altas, alguns de seus vidros fotonucleados poderiam se transformar em materiais altamente cristalinos com uma microestrutura extremamente fina, contendo cristais da ordem de 1 μ m aleatoriamente distribuídos. Em experimentos posteriores Stookey verificou que resultados semelhantes eram obtidos quando alguns aditivos, chamados agentes nucleantes, eram incorporados ao vidro. Por exemplo, sua patente intitulada “*Method of making ceramics and products thereof*” revela que o TiO₂ atua como agente nucleante em um grande número de sistemas vítreos [13].

A segunda linha de pesquisa teve início em 1951 quando Hummel observou que um material policristalino contendo β -eucryptita (Li₂O-Al₂O₃-2SiO₂) apresentava uma expansão térmica volumétrica negativa até a temperatura de 1000°C [14]. A partir daí vislumbrou-se a possibilidade do desenvolvimento de materiais sem nenhuma expansão térmica em determinado intervalo de temperatura, criando materiais resistentes ao choque térmico ou dimensionalmente estáveis.

A primeira vitrocerâmica de baixo coeficiente de expansão térmica foi desenvolvida em 1953 por Donald Stookey e disponibilizada comercialmente em 1958 pela empresa *Corning*. As vitrocerâmicas de marca *corningware* foram lançadas no mercado como utensílios para preparação de alimentos, podendo ser submetidas a altas diferenças de temperaturas. Desde então, empresas e instituições de pesquisa do mundo inteiro têm realizado pesquisas na área de vitrocerâmicas de baixo coeficiente de expansão térmica, concentrando seus esforços no sistema LAS. Estas pesquisas foram

direcionadas basicamente em três áreas: a) formação de soluções sólidas com a estrutura β -quartzo; b) melhora da eficiência dos agentes nucleantes; c) campo de estabilidade dos cristais de solução sólida de β -quartzo em função da composição e temperatura.

Atualmente as vitrocerâmicas do sistema LAS são as mais importantes comercialmente. Os produtos comercialmente mais rentáveis são utensílios de cozinha, tais como panelas e placas de fogões (*cooktop*). No entanto estes materiais possuem outras aplicações, tais como espelhos de telescópios, componentes eletrônicos e janelas térmicas para lareiras, entre outras onde seja requerida elevada estabilidade dimensional, resistência ao choque térmico e transparência no espectro visível ou infravermelho [5].

A técnica mais empregada industrialmente para a produção de vitrocerâmicas consiste na fusão, conformação e posterior nucleação e crescimento de cristais no interior de peças monolíticas de vidros. Durante a fusão são adicionados à composição do vidro agentes nucleantes ou catalisadores que atuam como sítios para a nucleação heterogênea da fase cristalina desejada, podendo influenciar a formação de determinadas fases cristalinas [15]. O coeficiente de expansão térmica é controlado através da fase cristalina que se precipita e da quantidade e composição da fase vítrea residual. As temperaturas de tratamento térmico utilizadas para cristalização se localizam na faixa de 800°C e 900°C, visto que acima desta temperatura a peça pode sofrer deformações durante o tratamento ou podem ser formadas fases cristalinas com coeficiente de expansão térmica positivo, que são indesejáveis. Ainda hoje, estudos têm sido realizados com o intuito de determinar os parâmetros mais adequados de nucleação e crescimento para este processo, principalmente a fim de verificar o efeito da quantidade e do tipo de agentes nucleantes na microestrutura e propriedades das vitrocerâmicas [16, 17].

Uma rota alternativa para a obtenção de vitrocerâmicas é a sinterização de partículas vítreas. Este método foi proposto em 1965 por Sack [18] onde um vidro, com determinada composição, é obtido via fusão e em seguida é moído resultando em um pó que é conformado e sinterizado. Geralmente durante o

processo de sinterização, a cristalização da superfície das partículas vítreas ocorre simultaneamente. Mas o crescimento de cristais na superfície das partículas, durante o processo de sinterização, impede a densificação por fluxo viscoso levando a um corpo poroso e parcialmente cristalizado [19]. Infelizmente vidros do sistema LAS apresentam elevada tendência à cristalização superficial e, por isso, a obtenção de peças vitrocerâmicas de alta densidade via sinterização torna-se particularmente difícil para este sistema. Além disso, as temperaturas elevadas necessárias ao processo de sinterização geralmente levam a formação de fases cristalinas cujo coeficiente de expansão térmica é positivo. A sinterização de vidros do sistema LAS como técnica empregada para obtenção de vitrocerâmicas densas e com o coeficiente de expansão térmica próximo de zero será o problema abordado neste trabalho.

2.2 Vitrocerâmicas do sistema LAS

A principal propriedade das vitrocerâmicas do sistema LAS é o baixo CET. Este resulta da cristalização de fases que possuem expansão negativa dispersas numa matriz vítrea de CET positivo [20, 5].

As principais fases cristalinas que podem se formar no sistema LAS são: β -eucryptita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), β -spodumênio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) e β -petalita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$) [21, 22]. A partir da fase β -eucryptita podem se formar soluções sólidas ricas em sílica dando origem a uma família de cristais conhecida como solução sólida de β -quartzo (β -quartzo_{ss}), que possuem estrutura derivada do β -quartzo [23]. As estruturas derivadas são formadas pela distorção de uma estrutura simples ou pela substituição de alguns de seus átomos por átomos de natureza química diferente. Neste caso, os íons Si^{4+} da estrutura β -quartzo são parcialmente substituídos pelos íons Al^{3+} e a compensação de carga é feita pela incorporação de íons como Li^+ , Mg^{2+} ou Zn^{2+} em sítios intersticiais, o que pode ser expressado pela fórmula química $(\text{Li}_2 \cdot \text{R})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ onde R representa os íons Mg^{2+} ou Zn^{2+} e n pode variar entre 2 e 10.

Os cristais de β -quartzo_{ss} mantêm sua estrutura à temperatura ambiente, não apresentando a transformação de fase típica do β -quartzo em 573°C , que

passa de β -quartzo para α -quartzo durante o resfriamento. Entretanto em altas temperaturas, geralmente acima de 900°C , a fase cristalina β -quartzo_{SS} - cujo CET é negativo - tende a se transformar em β -espodumênio cujo CET vale $0,9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Esta transformação de fase deve ser evitada para a obtenção de vitrocerâmicas de baixo CET. A fase β -espodumênio tem uma estrutura tetragonal similar à keatita, uma forma sintética do quartzo, sendo composta de tetraedros de Si-O₄ e Al-O₄ com íons Li⁺ ocupando posições intersticiais. Outros íons como Mg²⁺ e Zn²⁺ também podem ocupar estes interstícios, formando soluções sólidas que geralmente possuem um CET positivo [24].

Na confecção das vitrocerâmicas de LAS o teor de sílica geralmente é limitado ao intervalo de 60-72% em peso, sendo as composições mais estudadas próximas à β -espodumênio. Isto porque quando o teor de SiO₂ é menor que 60% o coeficiente de expansão térmica aumenta excessivamente e a resistência mecânica da vitrocerâmica diminui [25]. A restrição ao teor de sílica é feita em função dos demais componentes do vidro, principalmente alumina, uma vez que um baixo teor de sílica combinado a um alto teor de alumina aumenta a probabilidade de formação de mulita [26]. Para composições com quantidades maiores que 72% de sílica, o processo de fusão torna-se muito difícil exigindo temperaturas acima de 1600°C e favorecendo a obtenção de vidros não homogêneos.

A composição das vitrocerâmicas de baixo CET é elaborada preferencialmente a partir de 14 componentes: Li₂O, MgO, ZnO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, Na₂O, K₂O, CaO, BaO, TiO₂, ZrO₂, Sb₂O₃, As₂O₃ [27, 28]. A Tabela 2.1 mostra a faixa de composição típica das vitrocerâmicas comerciais do sistema LAS [29, 30]. Os componentes Li₂O, MgO, ZnO, Al₂O₃, SiO₂ e P₂O₅ contribuem para a formação do cristal β -quartzo_{SS} ou solução sólida de β -espodumênio [31]. Os átomos de Al, Si e P atuam como formadores da estrutura cristalina e os átomos de Li, Mg e Zn ocupam posições intersticiais atuando como compensadores de carga, assim como descrito no texto acima. O fósforo é incorporado na estrutura na forma de AlPO₄ [32].

Tabela 2.1- Intervalo de composição típico para uma vitrocerâmica de baixo CET dado em porcentagem em peso (%p) e principal função dos componentes.

Componente	% peso	Função principal
Li ₂ O	3-6	Formador de β-quartzo _{ss}
Al ₂ O ₃	18-25	
SiO ₂	60-75	
MgO	0-2	
ZnO	0-2	
P ₂ O ₅	0-5	
TiO ₂	1-6	Agente nucleante
ZrO ₂	0-4	
Na ₂ O	0-2	fundente
K ₂ O	0-2	
BaO	0-3	
As ₂ O ₃	0-2	Agente de refino
Sb ₂ O ₃	0-2	
Metais de transição	0-2	Agente de coloração
Elementos terras raras	0-2	

As composições são escolhidas de forma que a quantidade molar de Al₂O₃ seja muito maior que a soma dos componentes compensadores de carga. Desta forma assume-se que estes são totalmente incorporados dentro da fase cristalina depois da cristalização. A fase vítrea residual é formada a partir dos componentes Na₂O, K₂O, CaO, BaO, o excesso de Al₂O₃ e uma quantidade desconhecida de SiO₂. A quantidade de SiO₂ que contribui para a formação da fase cristalina depende das condições de cristalização, isto porque durante o tratamento térmico de crescimento ocorre uma mudança na composição química do cristal aumentando o teor de sílica como o aumento do tempo de tratamento térmico [17].

Os componentes TiO_2 e ZrO_2 são introduzidos como agentes de nucleação enquanto que Sb_2O_3 ou As_2O_3 são usados como agente de refino. Estes componentes têm menor importância na discussão da composição química do cristal. Também podem ser utilizados metais de transição ou elementos de terras raras para a produção de vitrocerâmicas coloridas.

2.3 Sinterização de vidros do sistema LAS

A sinterização de vidros não é empregada industrialmente para a fabricação de vitrocerâmicas do sistema LAS. No entanto existem algumas patentes que relatam o uso desta técnica para obtenção de utensílios resistentes a ciclos de choque térmico [33, 34, 35].

A empresa Corning Glass Works (Corning, NY) publicou em 1973 uma patente que relata o processo de obtenção de uma vitrocerâmica via sinterização, que possui um CET de $0 \pm 1 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 5°C a 35°C , com porosidade aberta inferior a 1% e contendo cristais de β -espodumênio finamente dispersos numa matriz vítrea, podendo conter também as fases minoritárias mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ou $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$), cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) e rutilo (TiO_2). A peça é sinterizada a partir de partículas com distribuição abaixo de 4 mesh ($< 4,8 \text{ mm}$), constituídas da mistura de igual proporção de dois vidros do sistema LAS com composições diferentes. Um destes vidros contém as seguintes proporções em peso: 70-74% SiO_2 , 22-24% Al_2O_3 , 4-6% Li_2O e 0-2% de outros óxidos. A faixa de composição para o segundo vidro utilizado é dada por: 68-72% SiO_2 , 17-19% Al_2O_3 , 4-6% TiO_2 , 2-24% Li_2O , 2-4% MgO , 0-2% ZnO e 0-2% de outros óxidos [33]. Durante a sinterização a peça é aquecida até temperaturas entre 1020°C a 1270°C e mantida nesta temperatura por no mínimo 30 minutos.

Em 1997 foi depositada uma patente pela empresa Schott Glasswerke, publicada em 1999, onde é descrito um método para a fabricação de vitrocerâmicas via sinterização com densidade relativa superior a 96% e CET entre $-0,5$ e $1,8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ no intervalo de temperatura entre 20°C e 700°C [34]. As fases cristalinas formadas são: β -quartzos_{ss} para vitrocerâmicas sinterizadas

até 900°C ou β -espodumênio para vitrocerâmicas sinterizadas até 1200°C. As peças são conformadas por colagem de barbotina, o pó usado para a formação da barbotina pode ser vítreo ou previamente cristalizado e é constituído da mistura de duas granulometrias: uma com partículas inferiores a 45 μm e a outra com partículas inferiores a 7 μm . Estas granulometrias são usadas na proporção de 2:1 até 4:1 a fim de que seja formada uma suspensão estável possuindo 85% de sólidos. A composição do vidro utilizado é dada a seguir em % em peso dos óxidos: 2-6 Li_2O ; 0-4 Na_2O ; 0-4 K_2O ; 0-3 MgO ; 0-4 ZnO ; 0-1 CaO ; 0-2 SrO ; 0-3,5 BaO ; 17-28 Al_2O_3 ; 50-75 SiO_2 ; 0-7 TiO_2 ; 0-3,5 ZrO_2 ; 0-2 SnO_2 ; 0-8 P_2O_5 .

Em 1994 foi publicada uma patente, pela National Science Council (Taiwan), descrevendo o processo de sinterização de pós vítreos obtidos via sol-gel, para a preparação de vitrocerâmicas do sistema LAS [35]. Para a obtenção do pó vítreo, é elaborada uma solução contendo a relação molar 1:1:2 para os íons Li^+ , Al^{3+} , Si^{4+} , esta solução é gelificada após 70-90 minutos à temperatura ambiente, o gel é seco entre 40-50°C e moído. Nesse processo é utilizado LiF como aditivo de sinterização, adicionado ao pó na proporção de 0,5-5% em peso. O tratamento térmico de sinterização é realizado com uma taxa de aquecimento de 3°C/min mantendo a amostra em temperaturas entre 950-1250°C por 2,5-5 horas. É relatada a obtenção de peças com densidade relativa de 98% e CET em torno de $1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

É importante salientar que os produtos citados acima não são produzidos ou comercializados.

Alguns autores têm estudado a sinterização de vidros do sistema LAS. Muitos deles partem de um vidro com composição estequiométrica do β -espodumênio ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$) e partir daí realizam modificações na composição deste vidro buscando aumentar a densidade final da vitrocerâmica.

Knickerbocker et al. [36] verificaram que vidros com composição estequiométrica de β -espodumênio ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$) sinterizam apenas parcialmente. Isto ocorre porque a cristalização intensa da superfície das partículas logo no início do processo de sinterização impede a densificação por fluxo viscoso. Esses mesmos autores também avaliaram o efeito de

modificações na composição do vidro, pela adição de outros óxidos, na densidade final da vitrocerâmica. Os resultados apontam que a redução do teor de lítio implica em maior sinterabilidade. Por outro lado os óxidos Na_2O e K_2O inibem a sinterização, sendo que a adição de Na_2O também contribui para o aumento do CET da vitrocerâmica. Segundo Knickerbocker et al., os óxidos que mais contribuem para a densificação neste sistema são B_2O_3 e P_2O_5 , apesar disso foram obtidas peças com densidade relativa de apenas **90%**. Foram utilizados tratamentos isotérmicos entre 2 a 5 horas a 830°C ou 965°C .

Sung [37] obteve vitrocerâmicas do sistema LAS com densidades em torno de **93%** da densidade teórica utilizando prensagem isostática a quente e alta taxa de aquecimento ($30^\circ\text{C}/\text{min}$). As amostras foram aquecidas até 715°C e mantidas nesta temperatura por 4 horas, depois levadas a 865°C por 4 horas para promover a cristalização. Em seu trabalho Sung analisou a adição de B_2O_3 e TiO_2 em um vidro de composição estequiométrica de β -espodumênio. Os resultados mostraram que a composição contendo 2,8% em peso de B_2O_3 e 3,7% em peso de TiO_2 apresentou a mesma densidade final que a composição contendo apenas 3% em peso de B_2O_3 . No entanto a presença de TiO_2 leva à segregação de rutilo no contorno de grão e redução na tensão de ruptura das amostras de 31,7 MPa para 25,4 MPa.

A utilização de aditivos de sinterização também é proposta como alternativa para obtenção de vitrocerâmicas de alta densidade do sistema LAS.

Wang et al. [38] utilizaram TiO_2 como aditivo de sinterização em um pó vítreo com composição estequiométrica de β -espodumênio, obtido via sol-gel. As partículas de TiO_2 finamente dispersas foram misturadas ao pó vítreo em quantidades de até 10% em peso. As amostras foram aquecidas a $4^\circ\text{C}/\text{min}$ até temperaturas entre 950 - 1350°C e mantidas na máxima temperatura de sinterização de 5-10 horas. Foi observado que as partículas de TiO_2 favorecem a sinterização uma vez que, durante a sinterização, os cristais de β -espodumênio se formam em temperaturas mais elevadas. Para quantidades em até 5% em peso de TiO_2 foram obtidas amostras com **70%** da densidade teórica, sinterizadas a 1350°C por 5 horas. Neste caso, também foi observado

o coalescimento dos grãos da fase β -espodumênio e a segregação de rutilo no contorno destes grãos de até 20 μm .

Adylov et al. [39] estudaram o efeito da adição de Si, TiO_2 , ZrO_2 e B_2O_3 na sinterização de um vidro de β -espodumênio. Os tratamentos térmicos foram realizados de acordo com a seqüência: 600°C por 3h, 700°C por 1h, máxima temperatura de 1050, 1100, 1200 e 1300°C por 1h. Foram obtidas vitrocerâmicas com porosidade aberta de 0,6%, para amostras com adição de 1% em peso de Si e sinterizadas a 1300°C, as fases cristalinas principais obtidas foram β -espodumênio e mulita.

Suzdal'tse [40] avaliou o uso de Cr_2O_3 como agente de sinterização para aumentar a absorção de calor pela vitrocerâmica durante o tratamento térmico. Verificou-se que a adição de Cr_2O_3 ao pó do vidro precursor de LAS, em quantidades de 0,1 a 0,7% em peso, intensifica e acelera a sinterização. Neste caso foram obtidas amostras via colagem de barbotina, posteriormente sinterizadas a 1200°C por 1 hora com **porosidade entre 0,1-0,2%**. Em amostras sem adição de Cr_2O_3 , um tempo de tratamento de 6 horas a 1200°C é necessário para se obter o mesmo grau de densificação acima. As fases cristalinas obtidas são β -espodumênio, titanato de alumínio (Al_2TiO_5), alumina e petalita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$). Em ambos os casos o CET das amostras é superior a $0,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [41].

A sinterabilidade de composições comerciais foi avaliada por Guedes et al. [29]. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min até a temperatura de 1100°C. Ele verificou que na sinterização dos vidros LAS de composição comercial Ceran[®] e Robax[®], a densidade final alcançada foi muito baixa (aproximadamente **86%** da densidade teórica para o Ceran[®] e **78%** da densidade teórica para o Robax[®]). A composição Ceran[®] apresenta maior sinterabilidade devido à presença de agentes de coloração e menor quantidade de alumina, que diminuem a viscosidade e retardam a cristalização do vidro. Por outro lado ambas as composições possuem grandes quantidades de agentes nucleantes, que dificultam a densificação. Desta forma a presença de

agentes nucleantes deve ser evitada em composições candidatas ao processo de sinterização.

A sinterização por plasma (“spark plasma sintering”) de pós preparados via sol-gel é relatada por Riello et al. para obtenção de vitrocerâmicas de LAS dopadas com érbio (Er^{3+}) [42]. A taxa de aquecimento adotada foi de $200^\circ\text{C}/\text{min}$ até temperaturas entre $840\text{-}900^\circ\text{C}$, uma pressão uniaxial entre $35\text{-}53\text{ MPa}$ foi aplicada durante o processo de sinterização. Foram obtidas vitrocerâmicas com **96%** de densidade relativa contendo 45% em peso de fração cristalizada de $\beta\text{-quartzos}_s$.

A redução da cristalização superficial das partículas durante a sinterização é uma alternativa para favorecer a densificação por fluxo viscoso e permitir a obtenção de vitrocerâmicas densas via sinterização [43]. Isto será buscado neste trabalho, através de mudanças na composição inicial do vidro e da utilização de altas taxas de aquecimento. Todas as composições a serem avaliadas serão livres de agente de nucleação, como TiO_2 e ZrO_2 . A utilização de TiO_2 como agente de nucleação ou como aditivo de sinterização é prejudicial à densificação da peça e geralmente leva à formação de fases indesejáveis durante a sinterização que contribuem para o aumento do CET da vitrocerâmica.

As vitrocerâmicas do sistema LAS de baixo CET são obtidas a partir da formação de fases cristalinas com CET negativo, como $\beta\text{-eucryptita}$ e $\beta\text{-quartzos}_s$, dispersas em uma matriz vítrea com CET positivo. Desta forma, embora a maioria das composições estudadas dos vidros do sistema LAS seja similar à do $\beta\text{-espodumênio}$, a formação desta fase cristalina deve ser evitada, uma vez que seu CET é positivo. Durante o processo de sinterização, a formação da fase cristalina $\beta\text{-quartzos}_s$ ocorre em baixas temperaturas e tende a se transformar em $\beta\text{-espodumênio}$ no intervalo de temperatura entre 900°C a 1010°C , comprometendo o CET da vitrocerâmica [29, 44]. A fim de evitar a formação da fase $\beta\text{-espodumênio}$ deve-se buscar composições em que esta transformação de fase ocorra a altas temperaturas, preferencialmente acima da temperatura de sinterização e também garantir que esta transformação de fase

não ocorra na temperatura de uso do material, mesmo para longos tempos de tratamento térmico.

Tulyaganov et al. [45] verificaram que a introdução de MgO, ZnO, B₂O₃ e BaO na composição de um vidro β-espodumênio levou à formação de uma fase similar ao β-quartzo_{ss} - denominada virgilita - formada a 700°C, sendo que esta fase transformava-se em uma solução sólida de β-espodumênio com o aumento da temperatura.

Todas as características acima citadas contribuem para aumentar a dificuldade em se obter uma vitrocerâmica via sinterização, que apresente alta densidade e baixo coeficiente de expansão térmica.

Em um trabalho anterior, nós abordamos a sinterização de vidros do sistema LAS [46]. Avaliou-se o efeito do tamanho de partícula e do empacotamento na sinterização de uma dada composição, verificou-se que a incorporação de partículas acima de 100 μm ao pó, aumenta sensivelmente o empacotamento e a densidade relativa à verde sendo alcançados valores de 68%. No entanto estas partículas são extremamente nocivas para a sinterização sendo observada uma elevada porosidade em torno destas. Estes estudos levaram à obtenção de uma granulometria otimizada com diâmetro médio de 4μm, a partir desta granulometria foi obtida uma densidade relativa à verde de 62% e uma fração de poros de $4,0 \pm 0,1\%$ após a sinterização até 1100°C a 30°C/min. A elevada fração de poros obtida foi atribuída à cristalização excessiva na superfície das partículas. Desta forma, foram realizadas modificações químicas na superfície das partículas via lixiviação e tratamentos de troca iônica, com o intuito de reduzir o teor de lítio da superfície das partículas e assim minimizar a cristalização superficial e favorecer a sinterização. A lixiviação das partículas vítreas foi realizada em água destilada a temperatura ambiente e não levou à redução significativa da fração de poros da vitrocerâmica após a sinterização. O processo de troca iônica foi realizado imergindo as partículas vítreas em NaNO₃ e KNO₃ a 350°C por diferentes tempos, verificou-se que este processo inibia fortemente a cristalização e possibilitava a redução da temperatura de sinterização de 1100°C para 1000°C. Para a troca iônica realizada por 6 minutos em NaNO₃ foi obtida uma

fração de poros de $1,7 \pm 0,1\%$, entretanto a amostra apresentou uma grande quantidade de fase vítrea comprometendo sua baixa expansão térmica. Para a troca iônica realizada com KNO_3 somente parte da granulometria foi submetida à troca iônica possibilitando a obtenção de uma fração cristalizada de 60%, uma fração de poros de $1,2 \pm 0,1\%$ e um CET de $1,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, valor similar ao da vitrocerâmica obtida sem troca iônica ($1,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Foram realizadas também modificações na composição do vidro inicial buscando-se maior densificação da vitrocerâmica. Para a composição LAS-Pb foi incorporado 1,93% em mol de PbO ao vidro a fim de aumentar sua tensão superficial e favorecer a sinterização. Isto levou à redução da temperatura de sinterização para 850°C e a taxa de aquecimento determinada como a mais adequada foi de $30^\circ\text{C}/\text{min}$. Esta vitrocerâmica apresentou uma fração de poros de $1,5 \pm 0,2\%$ e um CET de $2,1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, valor bem superior ao obtido para a vitrocerâmica de composição inicial. Para a segunda composição elaborada, denominada LAS-1Ba optou-se pela substituição do PbO por 1% em mol de BaO e pelo aumento de Al_2O_3 . Esta estratégia foi adotada buscando-se aumentar a tensão superficial do vidro sem empregar o componente PbO, que é altamente tóxico. A composição LAS-1Ba apresentou uma fração de poros de $1,4 \pm 0,1\%$ para a temperatura de 1000°C e taxa de aquecimento de $30^\circ\text{C}/\text{min}$, o CET foi de $0,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ valor similar ao da sílica vítrea.

Dentre os trabalhos citados pode-se dizer que a vitrocerâmica de maior densificação é obtida por Suzdal'tse [40, 41], onde é relatada uma porosidade residual de apenas 0,1-0,2%, no entanto o CET obtido para esta vitrocerâmica é superior a $0,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, não podendo ser aplicada como placa de aquecimento. A vitrocerâmica LAS-1Ba, desenvolvida por nós em um trabalho anterior [46], também apresenta uma densificação significativa com uma fração de poros residual de $1,4 \pm 0,1\%$, sendo a segunda menor fração de poros obtida dentre os trabalhos citados. Uma característica importante desta vitrocerâmica é que ela reúne as propriedades de baixa fração de poros e baixo CET, condições necessárias para a aplicação requerida.

2.4 Sinterização com cristalização concorrente

Os processos físicos que controlam a densificação de um corpo vítreo poroso são bem conhecidos. O decréscimo da energia superficial é a força motriz para a sinterização enquanto o fluxo viscoso é o caminho cinético pelo qual a área superficial é minimizada. Entretanto, para a maioria dos vidros o processo de cristalização superficial ocorre concomitantemente ao processo de sinterização. Com a cristalização, o fluxo viscoso deixa de ocorrer na porção cristalizada da superfície das partículas, o que reduz a cinética de sinterização.

2.4.1 Modelo de Frenkel

O modelo de Frenkel (F) [47] descreve o estágio inicial do processo de sinterização a uma temperatura constante e permite calcular a taxa de retração de duas partículas esféricas cujos centros se aproximam. Neste estágio de sinterização, o fluxo viscoso é responsável pelo transporte de massa que produz a densificação. Este modelo é válido somente para os primeiros 10% de retração linear e pode ser descrito por:

$$\frac{\Delta L(t)}{L_0} = \frac{3\gamma t}{8\eta(T)r} \quad (2.1)$$

onde L_0 é o comprimento inicial da amostra, $\Delta L(t)$ a retração em função do tempo de tratamento térmico t , r o raio das partículas, γ a tensão superficial do vidro e $\eta(T)$ é a viscosidade em função da temperatura.

Quando a cinética de sinterização de partículas esféricas é comparada à de partículas irregulares, observa-se que as partículas irregulares sinterizam-se mais rapidamente. Para descrever a sinterização de partículas irregulares a equação proposta por Frenkel pode ser modificada pela incorporação de uma constante empírica k_s , denominado fator de forma e que descreve a irregularidade da partícula.

$$\frac{\Delta L(t)}{L_0} = \frac{3\gamma k_s t}{8\eta(T)r} \quad (2.2)$$

Por definição $k_s=1$ para partículas esféricas e $k_s>1$ para partículas irregulares. São relatados na literatura valores de k_s de 1,8, 3,0 e 5,0 considerando diferentes pós irregulares [48].

Assumindo uma sinterização isotrópica e considerando um arranjo cúbico simples de partículas monodispersas, onde cada partícula possui seis pontos de contato, a taxa de densificação durante este estágio de sinterização pode ser descrita por [48]:

$$\frac{d\rho}{dt} = 3 \frac{3\gamma k_s}{8\eta(T)r} \rho_0^{-1/3} \rho^{4/3} \quad (2.3)$$

onde ρ_0 é a densidade a verde do compacto.

2.4.2 Modelo de Mackenzie e Shuttleworth

O modelo desenvolvido por Mackenzie e Shuttleworth (MS) descreve o estágio final de sinterização [49], onde são considerados poros esféricos isolados monodispersos distribuídos em uma matriz vítrea. Este modelo é aplicado para densidades relativas acima de 0,90 e a taxa de densificação é dada pela equação:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{2a_0\eta(T)} (1 - \rho) \quad (2.4)$$

onde a_0 é o raio inicial dos poros esféricos.

2.4.3 Modelo de *Clusters*

Em situações reais, os pós de vidro utilizados para sinterização não possuem uma distribuição de partículas monodispersas como considerado nos modelos acima. Giess [50] verificou que em um compacto de partículas polidispersas, as partículas menores sinterizam mais rapidamente, atingindo o segundo estágio de sinterização descrito por Mackenzie-Shuttleworth, enquanto as partículas maiores ainda se encontram no primeiro estágio de sinterização, descrito por Frenkel.

Com base nesta consideração, Prado et al. [51] propuseram o modelo de *Clusters*, que considera que no corpo a verde, as partículas menores

formam aglomerados nos espaços abertos deixado pelas partículas maiores e sinterizam mais rápido. Logo, para um compacto de partículas polidispersas com uma fração v_r de partículas de raio r , a densificação do compacto é dada pela somatória da densificação parcial de cada aglomerado de partículas de mesmo raio r . Este modelo pode ser representado pela seguinte expressão:

$$\rho(t) = \frac{\sum_r [\rho_F(r,t) \cdot \theta_F(t_{0,8} - t) \xi_r + \rho_{MS}(r,t) \cdot \theta_{MS}(t - t_{0,8})] \cdot v_r}{\sum_r [\theta_F(t_{0,8} - t) \xi_r + \theta_{MS}(t - t_{0,8})] \cdot v_r} \quad (2.5)$$

onde ξ_r é a habilidade para formação de pescoços de cada partícula, que pode ser calculada a partir da distribuição de tamanho das partículas; ρ_F é uma função relacionada ao primeiro estágio de sinterização descrito por Frenkel e a função ρ_{MS} relaciona-se ao estágio de Mackenzie-Shuttleworth. A densidade é calculada a partir da soma das densidades relativas para cada fração de partículas de raio r como uma função do tempo, t ; $t_{0,8}$ é o tempo no qual determinada fração atinge a densidade de 0,8. Durante o primeiro estágio de sinterização em que $\rho(r,t) < 0,8$, $\rho_F(r,t)$ é calculado utilizando as equações de Frenkel. Durante o segundo estágio quando $\rho(r,t) > 0,8$, $\rho_{MS}(r,t)$, é calculado pelo modelo de Mackenzie-Shuttleworth. Para cada aglomerado ou *cluster*, a transição entre o estágio de Frenkel para o de Mackenzie-Shuttleworth é feito utilizando uma função degrau $\theta_F(t_{0,8}-t)$ e $\theta_{MS}(t-t_{0,8})$, que assume o valor 0 para argumentos negativos e 1 para argumentos positivos. Então durante a ocorrência do primeiro estágio, ou seja, para $t < t_{0,8}$, $\theta_F(t_{0,8}-t) = 1$ e $\theta_{MS}(t-t_{0,8}) = 0$. Durante o segundo estágio, que corresponde a $t > t_{0,8}$, $\theta_F(t_{0,8}-t) = 0$ e $\theta_{MS}(t-t_{0,8}) = 1$.

2.4.4 Cristalização superficial

A grande maioria dos pós de vidro tem tendência a cristalizar na superfície quando tratado termicamente [52, 53], e qualquer parte ainda não sinterizada que cristalice impede a posterior sinterização por fluxo viscoso. A teoria de JMAK (Johnson e Mehl, Avrami, Kolmogorov) [54], prediz a fração superficial cristalizada, α_s , da seguinte forma:

$$\alpha_s(t) = 1 - e^{(-\pi \cdot N_s \cdot U(T)^2 \cdot t^2)} \quad (2.6)$$

onde t é o tempo de tratamento isotérmico, N_s é o número de sítios de nucleação por unidade de área (considerado constante) e U é a taxa de crescimento de cristais na temperatura de estudo.

Müller [55] assumiu que, indiferente do modelo de sinterização, a taxa de densificação deveria diminuir proporcionalmente com a fração cristalizada da superfície. Nesse caso, a densificação isotérmica seria:

$$\frac{d\rho_c}{dt} = \frac{d\rho}{dt} \cdot (1 - \alpha_s) \quad (2.7)$$

onde ρ_c é a densidade do compacto, que se cristaliza parcialmente durante a sinterização.

2.4.5 Sinterização não-isotérmica com cristalização concorrente

Neste trabalho abordaremos o processo de sinterização não isotérmico e estamos especialmente interessados na competição entre as cinéticas destes dois fenômenos (sinterização e cristalização) a fim de privilegiar a sinterização em detrimento da cristalização.

A fim de simular o processo de sinterização não isotérmico, Prado et al. [56] assumiram que o tempo t pode ser tratado como uma variável dependente da temperatura, $dt=dT/q$, onde q é a taxa de aquecimento constante. Levando em conta a taxa de aquecimento, a fração cristalizada pode ser escrita da seguinte forma:

$$\alpha_s(T) = 1 - e^{-\pi \frac{N_s}{q^2} \left(\int_{T_g}^T U(T') dT' \right)^2} \quad (2.8)$$

onde T_g é a temperatura de transição vítrea e T é a temperatura final alcançada após o aquecimento contínuo da peça.

O efeito da cristalização superficial na taxa de sinterização pode ser considerado adotando-se a suposição de Müller e modificando as equações 2.3 e 2.4 correspondentes aos modelos de Frenkel e Mackenzie-Shuttleworth. A

partir da integração destas equações são obtidas as equações 2.8 e 2.9 que representam os estágios inicial e final de sinterização com cristalização concorrente para um processo não isotérmico.

$$\rho_{c,F}(T) = \frac{\rho_0}{\left[1 - \frac{C}{q} \int_{T_g}^T \frac{1 - \alpha_S(T')}{\eta(T')} dT'\right]^3} \quad (2.9)$$

onde $C = \frac{3\gamma k_S}{8r}$.

$$\rho_{c,MS}(T) = 1 - (1 - \rho_0) e^{\int_{T_g}^T C' \frac{(1 - \alpha_S(T'))}{q\eta(T')} dT'} \quad (2.10)$$

onde $C' = \frac{3\gamma}{2a_0}$.

O processo de sinterização não isotérmica com cristalização concorrente para partículas polidispersas pode ser representado inserindo as equações 2.9 e 2.10 na equação 2.5.

A equação 2.10 foi proposta segundo o modelo de *Clusters* modificado onde a incorporação das suposições de Müller é feita de maneira distinta da realizada por Prado et al. [48], como pode ser visto na referência [57]. Neste modelo todos os parâmetros de entrada utilizados para a simulação são mantidos inalterados, apenas a resolução das equações referentes ao modelo de Mackenzie-Shuttleworth é modificada.

No modelo de *Clusters* modificado as suposições de Müller são inseridas na equação 2.4 e então são realizadas as operações de integração que levam à equação final 2.10. No modelo original de *Clusters* a equação 2.4 é integrada, em seguida esta é derivada em relação a t, as suposições de Müller são aplicadas e esta é integrada novamente. A resolução proposta no modelo de *Clusters* modificado é considerada mais correta, uma vez que a inclusão da suposição de Müller é feita na equação inicial de Mackenzie-Shuttleworth. A diferença entre o modelo de *Clusters* modificado e o modelo original de *Clusters* é que o primeiro permite atingir uma densificação de saturação de 100% mesmo quando pré-existe uma determinada fração cristalizada na superfície das partículas vítreas. O modelo original de *Clusters* nunca leva à

densificação total quando pré-existir uma fração cristalizada inicial na superfície das partículas, neste caso, a densificação é limitada pela presença de uma fração cristalizada inicial.

Os parâmetros de entrada necessários para simulação são: tensão superficial (γ) – varia pouco com a temperatura –, viscosidade em função da temperatura ($\eta(T)$), taxa de crescimento de cristais em função da temperatura ($U(T)$), número de sítios de nucleação por unidade de área (N_s), distribuição de tamanho de partículas e densidade a verde (ρ_0). A variável γ pode ser estimada a partir da composição do vidro. Softwares como SciglassTM [58] que reúnem um vasto banco de dados permitem calcular esta variável. As variáveis, $U(T)$, $\eta(T)$, tamanho de partícula e ρ_0 devem ser determinadas experimentalmente. A variável N_s pode ser estimada via microscopia ou usada como parâmetro ajustável na simulação.

O modelo descrito acima será utilizado como ferramenta para simular o processo de sinterização não isotérmico com cristalização concorrente buscando-se entender o complexo comportamento de sinterização/cristalização através da comparação com dados experimentais.

2.5 Deposição de recobrimentos obtidos via sol-gel em substratos vitrocerâmicos

Vitrocerâmicas obtidas via sinterização podem apresentar porosidade residual e a presença de poros na superfície da vitrocerâmica é extremamente danosa para sua aplicação. Por exemplo, partículas de sujeira podem acumular no interior dos poros ou trincas podem se propagar a partir destes defeitos comprometendo a integridade do material.

A deposição de recobrimentos obtidos via sol-gel foi então proposta como uma alternativa para minimizar a porosidade superficial em vitrocerâmicas sinterizadas. A utilização de recobrimentos de alta dureza pode contribuir também para aumentar a resistência ao desgaste do material, evitando a formação de defeitos superficiais.

O processo sol-gel é um método químico que permite a síntese de materiais vítreos e cerâmicos a temperaturas mais baixas que os métodos de

processamento convencionais. Este método envolve reações químicas entre partículas coloidais ou entre espécies poliméricas em uma solução, para formar uma rede que gelifica. A fase líquida do gel pode ser removida em um processo de tratamento térmico posterior. O gel seco e poroso resultante pode ser sinterizado no intervalo de temperaturas entre 400°C e 1000°C, para formar um sólido [59].

Dentre as aplicações do processo sol-gel, uma das mais atrativas é a obtenção de recobrimentos [60]. É possível revestir mediante técnicas simples substratos metálicos, cerâmicos, vítreos e até plásticos, modificando suas propriedades superficiais ou proporcionando novas propriedades. Os recobrimentos podem ser utilizados também para a proteção de substratos. São conhecidos recobrimentos depositados com a finalidade de atuar como barreira contra a umidade e difusão, aumentar a resistência à fratura, ao risco e ao desgaste, fornecer isolamento térmica e elétrica [61].

A proteção mecânica de substratos cerâmicos via recobrimentos sol-gel, se dá através do preenchimento dos defeitos da superfície, pelo recobrimento, retardando a iniciação de fraturas e aumentando a resistência ao risco evitando a formação de novos defeitos superficiais. [62]

Os recobrimentos podem ser classificados de acordo com sua composição, podendo ser inorgânicos, orgânicos e híbridos (orgânico-inorgânico). Uma característica dos recobrimentos inorgânicos é sua baixa espessura. Os recobrimentos híbridos, que conservam grupos orgânicos (-CH₃) em sua estrutura até a temperatura de 500°C, oferecem vantagens como maior espessura, diminuição da contração e menor coeficiente de expansão térmica [63].

Innocenzi et al. [64] obtiveram recobrimentos híbridos a partir de misturas de tetraetilortossilicato (TEOS) e metiltrietoxissilano (MTES). Com esta metodologia puderam depositar recobrimentos de SiO₂ de espessuras de 2 μm.

Gallardo et al. [65] testaram a resistência ao desgaste de recobrimentos híbridos de TEOS e MTES com e sem partículas de vidro de janela incorporadas. Foi observado que os recobrimentos sinterizados a altas

temperaturas, ou seja, com maior caráter inorgânico e maior rigidez estrutural são aqueles que oferecem maior dureza e maior resistência ao desgaste. A incorporação de partículas de vidro aumentou consideravelmente a resistência ao desgaste dos recobrimentos sinterizados a 550°C.

Neste trabalho, serão elaborados recobrimentos híbridos de sílica e sílica/zircônia. A fim de obter maior espessura e maior resistência ao desgaste, partículas coloidais de sílica ou zircônia também serão incorporadas a estes recobrimentos.

A deposição dos recobrimentos será realizada pela técnica de imersão e extração, onde um substrato é introduzido em uma solução e extraído à velocidade constante. Desta forma, uma parte da solução fica aderida ao substrato em forma de película e outra parte retorna ao recipiente. Uma vez obtido o recobrimento, este é seco e submetido a um tratamento térmico [66]. A espessura do recobrimento é função da velocidade de extração, sendo que a espessura do recobrimento aumenta com a velocidade de extração [67].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação dos vidros

Foram elaboradas 10 composições de vidros do sistema LAS contendo diversos componentes minoritários.

Os vidros foram obtidos em cadinho de platina por fusão em forno elétrico CM – Bloomfield. N.J – *botton load furnance*, empregando-se quantidades adequadas dos reagentes Li_2CO_3 , Al_2O_3 e SiO_2 . Também foram utilizados outros reagentes químicos em pequenas concentrações, como fundentes, inibidores de cristalização e agente de refino, entre eles: K_2CO_3 , MgO , ZnO , BaCO_3 , P_2O_5 , H_3BO_3 , SnO_2 e As_2O_3 . Com o intuito de assegurar a melhor homogeneidade para o vidro formado, antes da fusão as matérias primas foram devidamente misturadas e homogeneizadas em moinho planetário, modelo Pulverisette 5 (Fritsch). Empregou-se uma rotação de 200 rpm em um jarro de ágata contendo 50 bolas de 10 mm deste mesmo material. Para cada composição, foi preparado 100 g de vidro.

A fusão foi realizada a 1600°C por 3 horas, sendo o vidro obtido vertido em água à temperatura ambiente.

Todas as composições foram sinterizadas e caracterizadas, a partir daí determinou-se uma composição considerada como otimizada. Para esta composição realizou-se uma fusão em maior escala. Nesta fusão foi utilizado um cadinho cerâmico revestido por um cadinho de platina como pode ser visto pela Figura 3.1-a. Este cadinho foi desenvolvido no laboratório de materiais vítreos (LaMaV) para possibilitar a fusão de 1 litro de vidro, o que neste caso representa aproximadamente 2,4 kg. A temperatura e tempo de fusão foram mantidos em 1600°C por 3 horas. Após a fusão, o vidro foi vertido em uma caixa de amianto com capacidade para 80 litros, preenchida com água. No fundo desta caixa foi posicionada uma bandeja de aço inoxidável para reter o vidro.

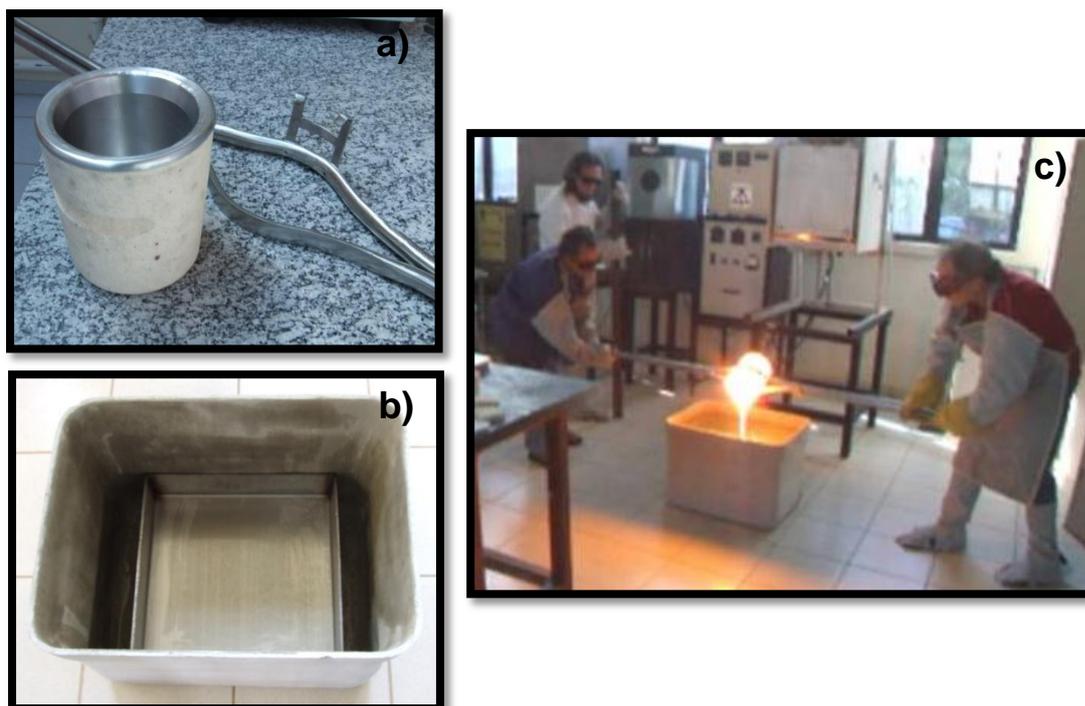


Figura 3.1 – Fusão da composição otimizada. a) cadinho cerâmico revestido por um cadinho de platina; b) caixa de amianto preenchida com água; c) vidro sendo vertido.

3.2 Moagem

Os pós vítreos foram obtidos por moagem de alta energia, realizada a seco, utilizando-se um moinho planetário (Pulverisette 5 - Fritsch) e um jarro de ágata de 250 ml. A moagem de alta energia foi adotada nesse trabalho por possibilitar a obtenção de partículas muito finas em curtos intervalos de tempo. De acordo com Müller [68] a utilização de tempos curtos de moagem implica na obtenção de partículas com um menor número de defeitos por unidade de superfície (N_s), isto reduz a cristalização superficial e favorece a sinterização.

A granulometria adotada para o estudo de sinterização foi estipulada com base em resultados obtidos em um trabalho anterior, onde diversas granulometrias de um vidro do sistema LAS foram avaliadas, buscando-se maximizar o empacotamento de partículas e a densidade final alcançada após a sinterização [46].

As condições de moagem para a obtenção desta granulometria são listadas na Tabela 3.1. Para as duas condições, partiu-se de 40 g de partículas

passantes em uma peneira de 2 mm e retidas em uma peneira de 1 mm. Foi demonstrado que um bom empacotamento é alcançado misturando-se 40% em peso do pó obtido na moagem 1 e 60% em peso do pó obtido na moagem 2 [46]. Esta mistura de pós foi utilizada para o estudo de sinterização de todas as composições e será chamada a partir daqui de pó 6090.

Tabela 3.1 – Condições de moagem, considerando um jarro de 250 ml e 40 g de vidro.

Moagem	Tempo (min)	Núm. de bolas	Diâmetro das bolas (mm)
1	60	9	20
2	70	9	20
	20	50	10

Foi realizada também uma moagem em um moinho de bolas horizontal, empregando-se um jarro de ágata de 250 ml e 50 bolas de 10 mm. Utilizou-se 40 g de vidro submetido a uma pré-moagem em almofariz de ágata e o tempo de moagem utilizado foi 34 horas. Estas condições foram estabelecidas a fim de obter uma granulometria similar àquela obtida por moagem de alta energia (pó 6090) e então comparar os dois processos de moagem.

3.3 Caracterização dos vidros

Após a moagem e a mistura do pós na correta proporção (pó 6090), determinou-se a distribuição de tamanho de partículas utilizando-se um analisador de distribuição de tamanho de partículas por dispersão a laser (Horiba – LA930).

Os pós obtidos para todas as composições foram submetidos a análises de DSC para determinação de suas temperaturas características, tais como: Temperatura de transição vítrea (T_g), Temperatura de máxima cristalização (T_c) e Temperatura de fusão (T_f). As análises de DSC foram realizadas a uma

taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1250°C. O equipamento empregado foi o Netzsch DSC 404.

Determinou-se o CET para o vidro de composição otimizada, no intervalo de temperatura de 50°C a 500°C. A medida foi realizada em um dilatômetro Netzsch DIL 402 PC, para uma amostra monolítica de 45 mm de comprimento.

3.4 Conformação

Foram confeccionadas amostras cilíndricas com 10 mm de diâmetro e 4 mm de espessura para avaliar a densificação de cada composição elaborada. Para a determinação do CET das vitrocerâmicas, foram confeccionadas amostras de 60x20x4 mm³. Estas amostras foram conformadas via prensagem uniaxial em molde de aço e sob uma pressão de 65 MPa. Utilizou-se 2% peso de ácido oléico, como lubrificante, misturado ao pó vítreo.

A prensagem isostática foi utilizada para fins comparativos com a prensagem uniaxial e com o intuito de aumentar a homogeneidade da peça confeccionada a partir da composição otimizada. Esta foi realizada em colaboração com os laboratórios de Preparação e Caracterização Elétrica em Cerâmica e Sínteses e Processamento de Materiais Cerâmicos, ambos da UFSCar. A peça foi previamente conformada por prensagem uniaxial nas condições anteriormente citadas e em seguida prensada isostaticamente a uma pressão de 200 MPa, aplicada por 60 s. Foram confeccionadas amostras de cilíndricas de 10 mm de diâmetro e 4 mm de espessura e amostras retangulares nas dimensões 50x10x4 mm³ e 60x20x4 mm³.

3.5 Sinterização

A sinterização foi realizada em um forno elétrico tubular especialmente construído pelo Prof. Oscar Peitl para possibilitar a utilização de altas taxas de aquecimento (20-120°C/min).

Os componentes orgânicos utilizados na etapa de conformação foram eliminados em um tratamento térmico preliminar, onde as amostras foram

aquecidas a uma taxa de 2°C/min até 500°C e mantidas nesta temperatura por 2 horas.

Durante o tratamento térmico de sinterização a amostra foi aquecida a uma taxa constante de 30°C/min até a temperatura máxima de sinterização e em seguida o forno foi resfriado livremente. As amostras não foram submetidas a tratamentos isotérmicos na máxima temperatura de sinterização.

A temperatura de máxima sinterização variou de acordo com a composição estudada. Para cada composição foram avaliadas as temperaturas: 950°C; 1000°C e 1050°C. Algumas composições também foram sinterizadas a 1100°C. O efeito da taxa de aquecimento foi avaliado para a composição otimizada onde foram usadas taxas de aquecimento entre 10°C/min a 80°C/min e uma máxima temperatura de sinterização de 1000°C.

3.6 Microscopia de aquecimento

A microscopia de aquecimento é uma técnica que permite caracterizar, *in situ*, o comportamento de sinterização de pós compactados. Nesta técnica o processo de densificação é monitorado sem a aplicação de carga, proporcionando uma mínima interação entre o corpo a ser sinterizado e o ambiente. Esta caracteriza sua principal vantagem quando comparada à dilatométrica convencional [69]. Observações qualitativas e estudos quantitativos da cinética de sinterização podem ser realizados através desta técnica.

O comportamento de amostras sólidas e pós compactados em função da temperatura é monitorado mediante uma câmera acoplada a um forno tubular e um programa de análise de imagens. Durante o aquecimento é registrada a variação dos seguintes parâmetros: área da amostra, ângulo de contato entre a amostra e o substrato, ângulos formados pelas bordas superiores da amostra, altura e largura da amostra.

A técnica permite a determinação da temperatura de início de sinterização bem como sua evolução. Ela permite também a determinação de outras temperaturas características dos materiais como temperatura de deformação, esferoidização e fluência. Pode-se também determinar o ângulo

de molhamento da amostra em um determinado substrato. Para a realização dos experimentos, utilizou-se um microscópio de aquecimento Hesse modelo HR18 com óptica da Leica-Microsystems, acoplado a um software analisador de imagens.

Os experimentos foram realizados em atmosfera ambiente com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Foram utilizadas amostras cilíndricas de aproximadamente 3 mm de altura e 3 mm de diâmetro, compactadas manualmente e posicionadas em um substrato de alumina (>99,5% em peso de Al₂O₃) de 10x15x1 mm³. A densidade relativa à verde das amostras foi de aproximadamente 50%. Os ensaios foram realizados no Instituto de Cerâmica y Vidrio em Madrid.

O comportamento de sinterização foi monitorado pela variação da área (A_r) e altura (h_r) das amostras em função da temperatura e a densidade relativa foi calculada por [70]:

$$\rho = \frac{h_r}{A_r^2} \rho_0 \quad (3.1)$$

onde ρ_0 é a densidade relativa à verde do compacto, h_r e A_r correspondem a altura relativa da amostra e a área relativa da amostra para cada temperatura, respectivamente.

A temperatura de início de sinterização foi definida como sendo a temperatura média para os 5% de retração inicial da amostra e a temperatura de máxima sinterização foi definida como a temperatura média para os 5% de retração final da amostra.

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi empregada em conjunto com a microscopia de aquecimento usando a mesma taxa de aquecimento (10°C/min) para identificar o intervalo de temperatura em que os processos de sinterização e cristalização ocorrem simultaneamente [71]. Isto foi feito comparando-se o intervalo de temperatura onde ocorre o pico de cristalização com o intervalo de temperatura onde ocorre a densificação da amostra.

3.7 Medida dos parâmetros necessários para utilização do modelo de *Clusters*

O modelo de *Clusters* foi utilizado como fundamentação teórica que guiou o desenvolvimento experimental e a interpretação dos resultados de todo o trabalho. Entretanto, a utilização do modelo para simulação computacional do processo de sinterização foi realizada somente para a composição otimizada. Isto pode ser justificado pela dificuldade de obtenção dos parâmetros necessários para a simulação. Estes parâmetros foram determinados unicamente para a composição otimizada e estão listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Parâmetros necessários para simulação computacional utilizando o modelo de *Clusters*.

Parâmetros de entrada para simulação computacional
Tensão Superficial (γ)
Densidade a verde (ρ_0)
Distribuição de tamanho de partículas
Viscosidade em função da temperatura (η (T))
Taxa de crescimento de cristais em função da temperatura (U(T))
Número de sítios de nucleação por unidade de área (Ns)

A tensão superficial (γ) foi determinada utilizando-se a base de dados Sciglass™ que leva em conta a composição química do vidro. A densidade a verde (ρ_0) do compacto foi determinada pelo método geométrico. A distribuição de tamanho de partículas foi determinada por um analisador de distribuição de tamanho de partículas por dispersão a laser (Horiba – LA930), como descrito na etapa de caracterização do vidro. A determinação dos demais parâmetros será descrita a seguir.

3.7.1 Medida da viscosidade em função da temperatura

A viscosidade foi determinada em dois intervalos de temperatura: 640°C a 750°C e 1200°C a 1500°C. A partir dos pontos experimentais, a dependência da viscosidade com a temperatura foi obtida a partir do ajuste da equação segundo Vogel-Fulcher-Tamman (VFT):

$$\log(\eta) = A + \frac{B}{T-T_0} \quad (3.2)$$

onde A, B e T_0 são constantes e T é a temperatura em Kelvin correspondente à viscosidade (η) dada em Pa.s.

A viscosidade em altas temperaturas (1200°C a 1500°C) foi determinada no Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) em Madrid, pelo método de rotação, empregando-se um viscosímetro Haake acoplado a um sensor ME 1700. Este método é utilizado para o intervalo de viscosidade de 10^1 a 10^5 Pa.s. Aproximadamente 100 g de vidro foi refundido para realização da medida. Inicialmente, o vidro na forma de pó foi tratado termicamente a 1200°C por 2 horas, a fim de reduzir seu volume, em seguida este foi levado a 1630°C por 90 min e vertido em um molde de aço. As medidas foram realizadas a cada 50°C, considerando o intervalo de temperatura de 1200°C a 1500°C. Para cada temperatura foram realizadas 3 medidas de viscosidade em diferentes velocidades de rotação (5, 10 e 15 rpm) adotando-se o valor médio entre elas.

A viscosidade a baixas temperaturas (640°C a 750°C) foi medida pelo método de penetração, empregando-se um viscosímetro desenvolvido no LaMaV. Neste método um pequeno indentador cilíndrico de aço de 2 mm de diâmetro é posicionado sobre uma amostra de vidro de 6 mm de espessura. Uma carga é aplicada sobre o indentador e mede-se sua velocidade de penetração na amostra a uma temperatura constante [72]. Para cada temperatura a viscosidade da amostra é dada por:

$$\eta = \frac{0,96F}{4\pi^{1/2}r_iV_p} \quad (3.3)$$

onde F é a carga aplicada em Newtons, r_i é o raio do indentador e V_p é a velocidade em m/s em que o indentador penetra na amostra.

3.7.2 Medida da taxa de crescimento de cristais

A medida da taxa de crescimento de cristais ($U(T)$) foi realizada no ICV em Madrid. Aproximadamente 50 g de vidro foi refundido a 1600°C por 30 min para a preparação de uma amostra cilíndrica de 15 mm de diâmetro, que foi cortada em discos de 2 mm de espessura. As amostras foram desbastadas em lixas de carbetto de silício com granulometrias: 400, 600, 800, 1200, 2500 e 4000 mesh, seguido do polimento com CeO_2 diluído em água. O tratamento térmico foi realizado em um forno Carbolite modelo EN 61010. Como os vidros do sistema LAS apresentam nucleação superficial, as amostras foram posicionadas no interior de um cilindro de alumina, para minimizar a deposição de partículas dispersas na atmosfera do forno e preservar a superfície da amostra. Sabe-se que estas partículas podem atuar como novos sítios de nucleação dificultando a obtenção de cristais isolados na superfície da amostra, que sejam visíveis ao microscópio óptico.

As medidas foram realizadas nas seguintes temperaturas: 850°C, 900°C, 950°C e 980°C. Para cada tempo de tratamento térmico foi utilizada uma amostra distinta. As amostras foram atacadas em solução de HF 2% por 15 s e os cristais foram observados em um microscópio óptico de luz refletida (ZEISS) acoplado a uma câmera (AXIOCAM-MR5) e um analisador de imagens. Para cada amostra mediu-se o raio dos dez maiores cristais encontrados e considerou-se o valor médio entre eles como o raio máximo do cristal ($R_{MÁX}$).

3.7.3 Estimativa do valor de N_s

Mediu-se o valor de N_s para superfícies polidas com CeO_2 e tratadas termicamente a 850°C e 980°C por diferentes tempos pré estabelecidos. Para cada tempo de tratamento foi utilizada uma amostra distinta. Os valores de N_s também foram determinados comparativamente para uma superfície de fratura

e uma superfície polida com CeO_2 , tratadas à temperatura de 970°C . Neste caso utilizou-se uma única amostra correspondente a cada superfície analisada. Estas amostras foram tratadas para os mesmos intervalos de tempo. As medidas foram realizadas em 10 micrografias ópticas com aumento de 500X. Os cristais foram contados com auxílio do software Image-J e a área observada foi determinada por este mesmo software, o valor de N_s foi obtido pela razão entre o número de cristais e a área observada.

A estimativa do valor de N_s para as partículas vítreas foi realizada a partir de uma amostra sinterizada a $30^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 850°C e resfriada livremente dentro do forno. Foram analisadas micrografias da superfície de fratura desta amostra obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Determinou-se a soma dos diâmetros dos cristais presentes no contorno da partícula, e dividiu-se pelo seu perímetro, esta fração foi tomada como a fração superficial cristalizada da partícula. O valor de N_s foi calculado a partir da equação de cristalização superficial para processos não isotérmicos (Equação 2.8). O valor de N_s calculado foi dividido por dois, uma vez que o contorno de uma dada partícula resulta da junção da superfície de duas partículas distintas.

3.8 Simulação do processo de sinterização

O algoritmo utilizado para simulação do processo de sinterização foi desenvolvido em outro trabalho realizado no LaMaV, pelo aluno de doutorado Raphael M. C. V. Reis. Este algoritmo foi implementado no software MathCad 14. As simulações foram realizadas para uma taxa de aquecimento de $28^\circ\text{C}/\text{min}$ e variando-se os parâmetros: N_s e k_s . Os demais parâmetros de entrada foram mantidos constantes. A curva de densificação prevista pela simulação foi comparada a dados obtidos experimentalmente.

3.9 Caracterização das vitrocerâmicas

Após a sinterização, as vitrocerâmicas foram caracterizadas quanto à fração de poros residuais, as fases cristalinas presentes e o CET. A fração de poros residuais foi determinada por microscopia óptica utilizando um

microscópio (Leica DM-RX) acoplado a uma câmera (Leica DFC490) e a um software analisador de imagens (Image-J). Utilizou-se uma magnificação de 100X e para cada amostra foi analisado um total de 10 imagens. As amostras foram preparadas pelo desbaste em lixa de carvão de silício seguido do polimento com CeO_2 .

A difração de raios-X foi utilizada para identificação das fases cristalinas formadas. Os espectros de difração foram obtidos para a superfície das amostras polidas, no intervalo de 2θ de 10° a 80° . As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio do programa computacional *DIFFRAC plus-EVA*, com base de dados do sistema JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Para determinação do coeficiente de expansão térmica empregou-se um dilatômetro Netzsch DIL 402 PC. A calibração do equipamento foi realizada utilizando sílica vítrea ($\text{CET} = 5 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Os ensaios foram realizados entre 40°C a 700°C , com uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Para preparação das amostras foram obtidas peças vitrocerâmicas sinterizadas de dimensões $60 \times 20 \times 4 \text{ mm}^3$. Estas peças foram devidamente cortadas para obtenção de amostras de $45 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ e as faces foram lixadas para ficarem paralelas.

Para visualização da microestrutura obtida empregou-se a microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram utilizados um microscópio óptico Leica DM-RX e um Microscópio Eletrônico de Varredura Phillips XL 30 FEG. O ataque químico da amostra após o polimento foi realizado em solução de HF 2%.

Após a caracterização das vitrocerâmicas de todas as composições elaboradas, a composição as propriedades de baixa fração de poros associada a um CET próximo de zero foi eleita como otimizada.

As caracterizações descritas a seguir são referentes à vitrocerâmica obtida a partir da composição otimizada.

3.9.1 Dureza e módulo elástico

A dureza e o módulo elástico foram determinados pela técnica de indentação instrumentada. Esta técnica é utilizada para determinar

propriedades mecânicas de pequenas regiões em uma microestrutura, empregando-se o método proposto por Oliver e Pharr [73].

Durante o ensaio aplica-se uma carga determinada (P) a uma ponta de diamante contra a superfície do material (carregamento) controlando e registrando os valores da carga aplicada e da profundidade de penetração (h). A carga máxima é mantida constante por alguns segundos e após esse tempo ela é retirada (descarregamento). O tempo, em segundos, é controlado nos estágios de carregamento, carga máxima aplicada e descarregamento.

A Figura 3.2 mostra a curva de P em função de h resultante de um ciclo de carregamento-descarregamento usada na avaliação das propriedades mecânicas do material. $P_{Máx}$ é a carga máxima aplicada, $h_{Máx}$ é a profundidade máxima de indentação, h_c é a profundidade de contato entre a superfície da amostra e o penetrador, h_f é a profundidade final devido a deformação plástica deixada pelo indentador no material e S é a rigidez de contato [73].

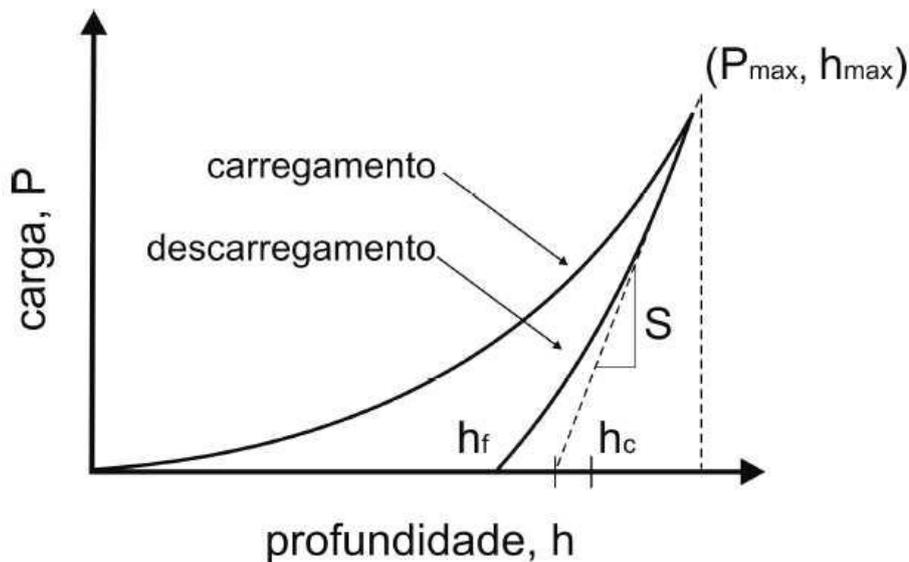


Figura 3.2 – curva de carga aplicada em função da profundidade de penetração para um ciclo de carregamento-descarregamento. Adaptado de Oliver e Pharr [73].

A dureza é dada pela razão entre a carga máxima aplicada ($P_{Máx}$) e a área de impressão do indentador (A). Sendo que, para o indentador do tipo Vickers $A = 24,5h_c^2$ [74].

$$H = \frac{P_{Máx}}{A} = \frac{P_{Máx}}{24,5h_c^2} \quad (3.4)$$

Durante o início do descarregamento o material apresenta um comportamento elástico e o módulo de elasticidade reduzido do conjunto penetrador-amostra pode ser determinado a partir da inclinação da curva de descarregamento. A equação para o módulo elástico reduzido (E_r) é dada por:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}S}{2\beta A} \quad (3.5)$$

onde S é a rigidez do contato elástico, obtida experimentalmente pela inclinação da parte superior da curva de descarregamento, A é a área de contato projetada e β é uma constante de correção, que depende da geometria do indentador. O módulo elástico reduzido está relacionado com o módulo elástico do material e do indentador. Desta forma o módulo elástico do material é dado por [74]:

$$E = \frac{1-\nu^2}{\left(\frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i}\right)} \quad (3.6)$$

onde E_r é o módulo elástico reduzido, E_i e ν_i são o módulo elástico e o coeficiente de Poisson do indentador e ν é o coeficiente de Poisson da amostra.

As medidas de dureza e módulo elástico foram realizadas por colaboradores da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). O equipamento utilizado nos ensaios foi um Nanoindenter XP da MTS Systems Corporation com ponta tipo Berkovich instalado no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da UFPR. Os ensaios foram realizados com umidade controlada de 50% e temperatura ambiente de $22 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Empregou-se uma carga de 400 mN utilizando 8 ciclos de carregamento-descarregamento. O tempo de carregamento e descarregamento foi de 10 s e a carga foi mantida constante por um período de 15 s. Para cada amostra foram realizadas 36 indentações

separadas por uma distância de 150 μm e adotou-se o valor médio dos resultados obtidos.

As amostras analisadas foram: o vidro de composição otimizada; este mesmo vidro tratado a 900°C por 90 min com uma camada cristalina superficial; a vitrocerâmica desenvolvida neste trabalho e uma vitrocerâmica comercial (Ceran[®]), produzida pelo método convencional.

Para a vitrocerâmica desenvolvida neste trabalho, também foram avaliadas diferentes regiões de sua microestrutura como regiões totalmente vítreas e regiões contendo um grande número de cristais. Com estes ensaios pretendia-se avaliar o efeito da cristalização no módulo elástico e dureza do vidro e também comparar estas propriedades para a vitrocerâmica desenvolvida neste trabalho e uma vitrocerâmica comercial. O módulo elástico do vidro e da vitrocerâmica desenvolvida também foram determinados pelo método de pulso-eco. Foi utilizado um sistema gerador e receptor de pulsos de radio frequência (MATEC módulo 6600 e plug-ins 755 e 760) instalado no Departamento de Física da UFSCar.

3.9.2 Propriedades tribológicas

O coeficiente de atrito (μ) e a resistência ao desgaste foram determinados utilizando-se um tribômetro (CSM Instruments) com uma esfera de carbeto de tungstênio (WC) de 6,3 mm de diâmetro, instalado no laboratório de tribologia da UFPR. Foi aplicada uma carga de 5N sobre a esfera, deslizando sobre a amostra a uma velocidade de 1 cm/s em uma trilha de comprimento de 2 mm. A distância total avaliada foi de 20 m. O perfil do sulco deixado pela esfera foi determinado por um nanoindentador (Nanoindenter XP) no modo de perfilometria usando uma ponta tipo Berkovich. Os ensaios foram realizados a seco a 23°C com umidade relativa de 53% e também em meio úmido, onde a amostra é lavada constantemente por um filete de água.

A resistência ao risco também foi determinada. Neste ensaio tem-se uma ponta tipo Berkovich deslizando sobre a amostra com aplicação gradativa de carga. A carga máxima aplicada foi de 400 mN, sendo a distância percorrida pela ponta de 2 mm. As amostras avaliadas foram a vitrocerâmica de

composição otimizada e a vitrocerâmica comercial Ceran[®]. Os ensaios foram realizados em parceria com Silvio Buchner, mestre pela UFPR. Os resultados para dureza e módulo elástico e das propriedades tribológicas da vitrocerâmica são apresentados no Apêndice A.

3.9.3 Determinação da fração cristalizada via difração de raios-X

A fração cristalizada foi determinada por difração de raios-X empregando-se um difratômetro (Rigaku Ultima IV) com filamento de Cu. Utilizou-se alumina em pó como padrão interno, misturado aos pós das amostras a serem analisadas na proporção de 50% em peso. Os difratogramas foram realizados no intervalo de 2θ de 10° - 120° no modo “step scan” com um intervalo angular de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 1 s.

A fração em peso de alumina e da fase contida na amostra foi determinada por refinamento de Rietveld do difratograma de raios-X. Usando o valor conhecido de alumina adicionado às amostras, os valores calculados por Rietveld são normalizados. A fração em peso da fase vítrea é dada pela diferença entre a unidade e a soma das frações em peso dos componentes cristalinos. A fração em volume das fases cristalinas e da fase vítrea foi calculada levando em conta a densidade destas. As amostras analisadas foram a vitrocerâmica de composição otimizada e a vitrocerâmica comercial Ceran[®]. Estas amostras foram moídas em almofariz de ágata, passadas em uma peneira de abertura de $22\mu\text{m}$ e misturadas à alumina. As análises de refinamento de Rietveld foram realizadas pelo Prof. Francisco C. Serbena da UEPG. Os resultados são apresentados no Apêndice C.

3.9.4 Determinação do CET da fase cristalina

O CET da fase cristalina presente na vitrocerâmica desenvolvida não é documentado na literatura. Desta forma este foi medido por dois métodos: dilatometria e difração de raios-X a alta temperatura. Usando a técnica de dilatometria determinou-se a expansão em função da temperatura para o vidro e a amostra vitrocerâmica. A expansão da fase cristalina (α_c) foi calculada a

partir das curvas de dilatométrica do vidro e da vitrocerâmica, aplicando-se a regra da mistura para cada temperatura:

$$\alpha_c = \frac{\alpha_{vc} - f_v \alpha_v}{f_c} \quad (3.7)$$

onde α_{vc} e α_v são o CET da vitrocerâmica e do vidro respectivamente e f_c e f_v correspondem à fração cristalina e fração vítrea presentes na vitrocerâmica e dadas em porcentagem em volume. As medidas foram realizadas empregando-se um dilatômetro Netzsch DIL 402 PC a uma taxa de aquecimento de 5°C/min no intervalo de temperatura de 50°C a 700°C. Foram utilizadas amostras de faces opostas paralelas com as dimensões 3x2x40 mm³.

Para a técnica de raios-X a alta temperatura empregou-se um difratômetro Bruker-AXS modelo D8 Advance equipado com um dispositivo de alta temperatura Braun PSD e Anton Paar HTK1400 e filamento de Cu. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 2θ a partir de 5° até 80° usando um passo angular de 0,035°. As temperaturas adotadas foram: 20°C, 200°C, 400°C e 600°C. As medidas foram realizadas na amostra vitrocerâmica de composição otimizada na forma de pó, com a colaboração do Prof. Reginaldo Muccilo do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). A partir dos difratogramas obtidos foi realizado o refinamento de Rietveld para cada temperatura determinando-se a variação do parâmetro de rede em função da temperatura. Assim obteve-se o CET em diferentes direções cristalográficas. Conhecendo-se a estrutura da célula unitária, o CET médio pode ser calculado. O procedimento de refinamento de Rietveld foi realizado em colaboração com o Prof. Francisco C. Serbena da UEPG. Os resultados são apresentados no Apêndice C.

3.9.5 Medidas de tensão residual

A tensão residual foi determinada experimentalmente usando refinamento de Rietveld e comparando-se o parâmetro de rede da fase cristalina presente na vitrocerâmica com o parâmetro de rede de um pó

cristalizado livre de tensões. A partir destas informações, a deformação da rede cristalina foi avaliada em cada amostra.

Os experimentos de difração de raios-X foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha de difração de raios-X D10B-XPD usando um analisador de grafite pirolítico altamente orientado (002). O comprimento de onda utilizado foi 1,550274 Å, calibrado a partir de um padrão de LaB₆ NIST-660^a. O intervalo de medida para 2θ foi de 10° a 90° ou 120° e o intervalo angular foi 0,01° ou 0,02°. Durante as medidas as amostras foram colocadas sob rotação para minimizar o possível efeito de orientação preferencial dos cristais. Os parâmetros de rede foram determinados por refinamento de Rietveld usando o software GSAS com a interface EXPGUI. A descrição das amostras avaliadas e o tratamento térmico utilizado para obtenção das mesmas estão listados na tabela abaixo. Os resultados são apresentados no Apêndice D

Tabela 3.3 – Descrição das amostras usadas na medida de tensão residual e seus respectivos tratamentos térmicos.

Amostras	Tratamento térmico
Pó cristalizado	Pó vítreo tratado a 30°C/min até 1000°C, diâmetro médio ~ 0,7 μm. Recozido a 650°C por 15 min e resfriado a 1°C/min .
Vitrocerâmica sinterizada	Aquecida a 30°C/min até 1000°C e resfriada a uma taxa média de 15°C/min.
Vitrocerâmica sinterizada e recozida	Aquecida a 30°C/min até 1000°C. Recozida a 650°C por 15 min e resfriada a 1°C/min.
Vidro com cristais isolados na superfície	Tratado a 900°C por 30 min
Vidro com camada cristalizada	Tratado a 900°C por 90 min
Vitrocerâmica comercial Ceran [®] , recozida	Recozida a 800°C por 15 min e resfriada a 1°C/min até a temperatura ambiente

3.9.6 Histerese térmica

A histerese na curva de expansão térmica de materiais cerâmicos é geralmente observada quando estes apresentam microtrincas em seu interior [75]. Desta forma a presença de microtrincas pode ser determinada indiretamente por medidas da expansão térmica do material durante seu aquecimento até determinada temperatura, seguido do resfriamento.

Para verificar a presença de histerese na expansão térmica da vitrocerâmica empregou-se um dilatômetro Netzsch DIL 402 PC e amostras com as dimensões 3x4x35 mm³. As medidas foram realizadas com uma taxa de aquecimento de 1°C/min no intervalo de temperatura de 50°C a 400°C, garantindo temperaturas bem abaixo de T_g e evitando o amolecimento da amostra.

Avaliou-se o efeito de tratamentos de choque térmico no comportamento de expansão térmica da vitrocerâmica. Como a presença de histerese na expansão da peça é um indício da presença de microtrincas no material, o possível aumento da histerese com os tratamentos de choque térmico poderia indicar indiretamente o dano causado no material. As amostras foram submetidas a ciclos de choque térmico para um intervalo de temperatura de 600°C. Em cada ciclo a amostra foi aquecida a 600°C durante 5 min e resfriada em um banho de água com gelo por 5 vezes consecutivas. Foram avaliadas a vitrocerâmica comercial Ceran[®] e duas composições das vitrocerâmicas obtida por sinterização.

Verificou-se também a retração, durante o resfriamento, de amostras sinterizadas dentro do próprio dilatômetro. Isto foi realizado para identificar o possível microtrincamento da amostra após a sinterização, caracterizado pela expansão da amostra devido ao aumento de volume causado pelo surgimento das microtrincas.

3.9.7 Resistência à fratura por ensaio de compressão diametral

A resistência à fratura e o módulo de Weibull da vitrocerâmica obtida por sinterização foram determinados pelo ensaio de compressão diametral, conhecido internacionalmente como “*Brazilian test*” (NBR – 7222 – 94) [76]. Foi

utilizada uma máquina de ensaios universal Instron modelo 5569 e uma taxa de carregamento de 0,1 mm/s. Foram preparadas amostras cilíndricas com diâmetro aproximado de 8,5 mm e altura de 6 mm. Utilizou-se prensagem isostática, pois este método contribui para maior reprodutibilidade das amostras. Após a sinterização as amostras foram lixadas para minimizar os defeitos superficiais e suas bordas foram arredondadas, usando uma lixa de SiC de 400 mesh de granulometria. Antes do ensaio, as amostras foram envoltas em plástico adesivo para sua melhor acomodação na máquina.

3.9.8 Resistência à fratura por ensaio de flexão em 4 pontos

A resistência à fratura também foi determinada por ensaio de flexão em 4 pontos. O suporte para a realização das medidas foi projetado pelo Prof. Oscar Peitl, co-orientador deste trabalho, sendo a distância entre os pontos de apoio inferior e superior de 30 mm e 10 mm, respectivamente.

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM C158-84. Utilizou-se uma máquina de ensaios universal Instron modelo 5569 e uma taxa de carregamento de 0,1 mm/s.

Avaliou-se a vitrocerâmica sinterizada desenvolvida neste trabalho, a vitrocerâmica comercial Ceran[®] e uma vitrocerâmica comercial chinesa de marca desconhecida. A vitrocerâmica sinterizada foi preparada via prensagem isostática e sua resistência à fratura foi determinada antes e após tratamentos de choque térmico para as temperaturas de 600°C e 500°C.

Todas as amostras foram confeccionadas nas dimensões aproximadas de 9x4x42 mm³. Uma das faces e as arestas destas amostras foram desbastadas em uma lixa de SiC de 400 mesh a fim de uniformizar os defeitos superficiais. Foi considerado a média dos resultados obtidos para um conjunto de 6 amostras.

3.10 Síntese de soluções e suspensões via sol-gel para deposição de recobrimentos em substratos vitrocerâmicos

Foram preparadas soluções e suspensões de sílica e sílica/zircônia via processo sol-gel por catálise ácida, para deposição de recobrimentos pelo

método de imersão/extração em substratos vitrocerâmicos. Este processo foi empregado para minimizar a porosidade superficial da vitrocerâmica e melhorar a resistência ao desgaste e ao risco da superfície.

3.10.1 Matérias primas

As matérias primas utilizadas para a preparação das soluções de sílica e sílica/zircônia foram alcóxidos fabricados pela ABCR (Alemanha). Como alcóxidos foram empregados: tetraetilortosilicato $\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS); tetrapropilato de zircônio $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ (TPZ) e metiltrietoxisilano $\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (MTES).

A preparação das suspensões sol-gel de sílica foi realizada adicionando-se aos sóis uma suspensão aquosa comercial de sílica LUDOX-40. Para o preparo das suspensões contendo zircônia, adicionou-se uma suspensão de partículas de zircônia em etanol ZE4. A Tabela 3.4 mostra as propriedades das suspensões utilizadas.

Em todas as sínteses realizadas foi empregado álcool etílico absoluto como meio de reação e solvente. O alcóxido de zircônio foi utilizado com adição de acetilacetona (AcAc) a fim de retardar sua velocidade de reação, aproximando-a à velocidade de reação do alcóxido de silício. Todas as sínteses foram realizadas em meio ácido.

Tabela 3.4 – Propriedades das suspensões coloidais.

Propriedades	LUDOX-40	ZE-4
Concentração (% peso)	40	40
Tamanho de partícula (nm)	20	5 - 10
Densidade (g/cm^3)	1,295	1,21
pH	9,1	-

3.10.2 Sois híbridos de SiO₂ preparados via catálise ácida – sistema TEOS e MTES (TM)

Os sóis foram preparados por catálise ácida em uma única etapa utilizando-se os alcóxidos tetraetilortosilicato (TEOS) e metiltrietoxisilano (MTES), etanol absoluto e água destilada. Para favorecer as reações de hidrólise e condensação utilizou-se HCl como catalisador, variou-se a relação molar TEOS/MTES em 20/80, 40/60 e 60/40. A relação H₂O/(MTES+TEOS) foi fixada em 1,75. A concentração final foi fixada em 180 g/L, exceto para a relação molar TEOS/MTES 40/60 que também foi sintetizada em uma concentração de 225 g/L.

As soluções foram preparadas misturando-se os precursores de silício em etanol à temperatura ambiente, adicionando água gota a gota, incorporada como HCl 0,1N até um pH ~ 2 - 3. A mistura foi mantida sob agitação a 40°C durante 3 horas.

3.10.3 Suspensões de SiO₂ preparadas via catálise ácida – Sistema TEOS, MTES e SiO₂ coloidal (TMSi)

O sistema TMSi foi escolhido para obter recobrimentos com maior espessura através da adição da sílica coloidal. As soluções foram preparadas utilizando-se os precursores TEOS e MTES para a relação molar TEOS/MTES 20/80 e 60/40. Foi utilizada uma suspensão comercial de sílica coloidal LUDOX40. A relação molar (TEOS+MTES)/SiO₂ coloidal foi fixada em 80/20.

Os alcóxidos de silício foram misturados à suspensão coloidal e sob uma agitação vigorosa adicionou-se ácido clorídrico concentrado, mantendo-se a agitação até que ocorresse uma mudança de coloração na solução, passando de transparente para branco leitoso e depois novamente transparente. Em seguida a solução foi resfriada rapidamente em um banho de gelo, de forma a interromper o progresso das reações de hidrólise e condensação. O Ph da solução situou-se aproximadamente em 2. A Figura 3.3 mostra uma representação esquemática da síntese das soluções.

Seguindo a rota de síntese descrita acima, foram preparadas soluções com diferentes conteúdos de partículas. A Tabela 3.5 mostra a nomenclatura e a porcentagem em peso de partículas para cada solução.

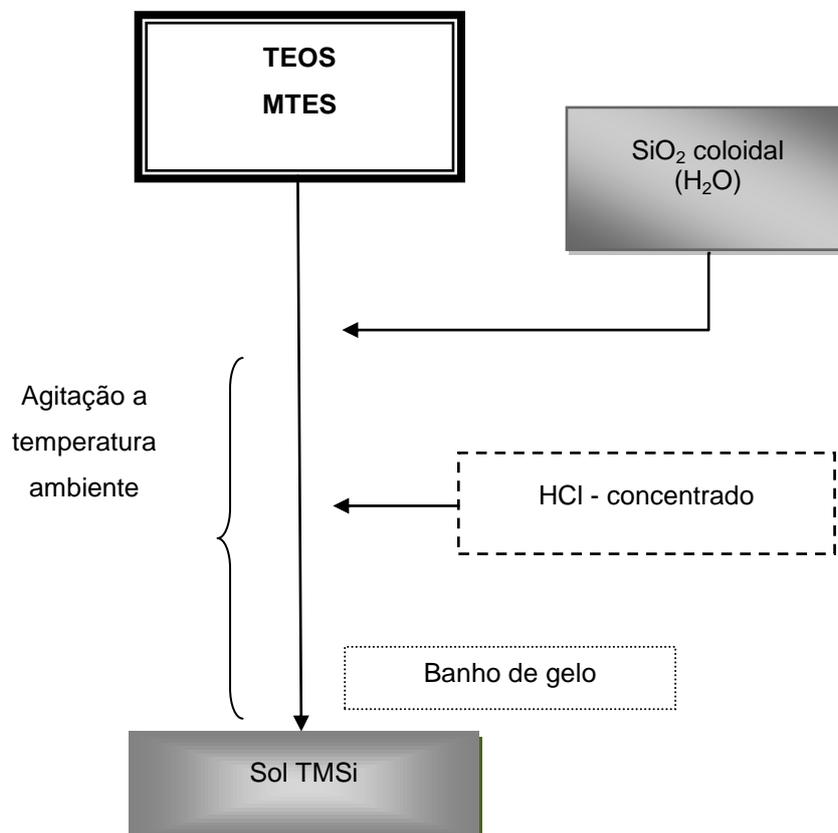


Figura 3.3 – Representação esquemática das reações de síntese das suspensões de sílica (TMSi).

Tabela 3.5 – Suspensões de SiO₂ preparadas via catálise ácida e relações molares H₂O/alcóxidos e HCl/ alcóxidos.

	TMSi-1	TMSi-2	TMSi-3	TMSi-4	TMSi-5	TMSi-6
TEOS/MTES	20/80	40/60	20/80	20/80	20/80	20/80
HCl/(TEOS+MTES)	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05
Conc. Total SiO ₂ (g/L)	335	315	291	302	313	367
Conc. Partícula (g/L)	109,7	91	121	133	144	181
%peso Partícula	32	29	41	44	46	49

A solução TMSi-1 foi diluída nas seguintes concentrações: 270 g/L; 262 g/L e 252 g/L.

A solução TMSi-2 foi diluída a 252 g/L.

As soluções TMSi-3, TMSi-4, TMSi-5 e TMSi-6 foram utilizadas com as respectivas concentrações: 261 g/L, 270 g/L, 280 g/L e 288 g/L.

3.10.4 Soís híbridos de SiO₂ preparados via catálise ácida com zircônia incorporada – sistema TEOS, MTES e TPZ (TMZ)

A zircônia foi incorporada na solução híbrida de sílica, contendo uma relação molar TEOS/MTES 20/80, com o intuito de aumentar a dureza do recobrimento formado. Utilizou-se tetrapropilato de zircônio (TPZ) como precursor de zircônia e variou-se a relação molar SiO₂/ZrO₂ em 10/90 e 80/20. A síntese da solução foi realizada em duas etapas: na primeira etapa, as soluções de sílica e zircônia foram preparadas separadamente; na segunda etapa, as soluções foram misturadas na relação molar SiO₂/ZrO₂ desejada e submetidas novamente a reações de hidrólise. A Figura 3.4 mostra uma representação esquemática para esta síntese.

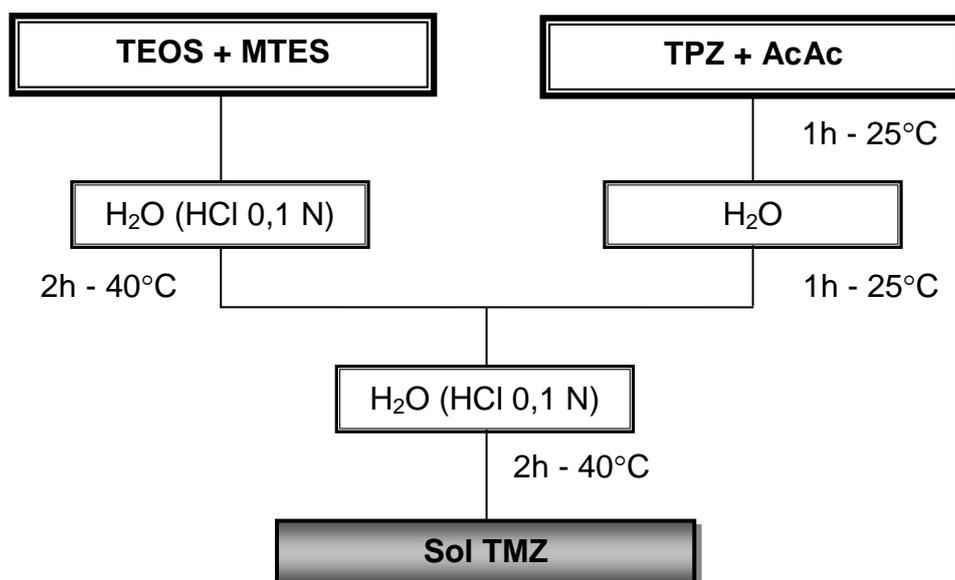


Figura 3.4 – Representação esquemática da síntese da solução híbrida de sílica com zircônia incorporada (TMZ).

A solução contendo zircônia foi preparada utilizando-se TPZ misturado a acetilacetona na proporção molar de 1:1. Esta mistura foi submetida a uma forte agitação durante uma hora e, em seguida, adicionou-se água na relação molar $H_2O/TPZ = 1,25$ para promover as reações de hidrólise. Novamente a solução foi agitada por 1 hora à temperatura ambiente.

A solução híbrida de sílica foi preparada por catálise ácida em uma única etapa utilizando-se os alcóxidos TEOS e MTES, etanol absoluto e água destilada. A relação molar TEOS/MTES foi mantida em 20/80, a relação etanol/MTES foi 3 e a relação $H_2O/(MTES+TEOS)$ utilizada foi 1,25. Sendo a água uma solução 0,1 normal de HCl. A solução foi mantida sob agitação por 1 hora a 40°C.

Após misturar as soluções na relação molar de SiO_2/ZrO_2 em 10/90 e 80/20, adicionou-se 1,1 mol de água (0,1N HCl) e a mistura foi mantida sob agitação por 2 horas a 40°C. As soluções obtidas foram dissolvidas nas concentrações: 130 g/L, 110 g/L e 100 g/L.

3.10.5 Suspensão de SiO_2 preparada via catálise ácida com zircônia incorporada – sistema TEOS, MTES, SiO_2 coloidal e TPZ (TMZSi_{col})

Preparou-se a suspensão de sílica TMSi-1 utilizando-se a rota descrita na seção 3.10.3 e em seguida adicionou-se a solução pré hidrolisada de zircônia. Esta síntese foi utilizada com o intuito de aumentar a dureza dos recobrimentos de sílica, contendo sílica coloidal, através da adição de zircônia.

A relação molar SiO_2/ZrO_2 foi fixada em 80/20.

Variou-se a concentração final da solução de 80 g/L a 150 g/L.

3.10.6 Soís híbridos de SiO_2 preparados via catálise ácida com zircônia coloidal incorporada – sistema TEOS, MTES e ZrO_2 coloidal (TMZcol)

Foi utilizada uma solução comercial de ZrO_2 coloidal dispersa em etanol numa proporção de 40% em peso (ZE4 – 40%W) contendo partículas entre 5-10 nm. A solução híbrida de sílica foi preparada por catálise ácida em uma

única etapa conforme descrito no item 3.10.2 e mantendo-se a relação molar TEOS/MTES 20/80. Em seguida adicionou-se a solução comercial de ZrO_2 coloidal, considerando uma relação molar SiO_2/ZrO_2 80/20. Variou-se a concentração final da solução de 110 g/L a 250 g/L.

3.11 Caracterização reológica das suspensões

A caracterização das suspensões foi realizada através do estudo da viscosidade em função do tempo, para avaliar a estabilidade das soluções. Utilizou-se um reômetro RS 50 (Haake, Alemanha) com um sensor tipo duplo cone – placa de 60 mm de diâmetro. O método de medição do equipamento é denominado Searle, onde a peça que contém a amostra permanece fixa, enquanto a peça interior se move pela aplicação de uma taxa de cisalhamento que é registrada através do sensor. Em cada ensaio utilizou-se um volume de amostra de aproximadamente 5 ml mantendo-se a temperatura de ensaio em 25°C. A taxa de cisalhamento variou de 0 a 1000 s^{-1} em 5 min., onde foi mantida a máxima taxa durante 1 min. e em seguida foi reduzida a 0 s^{-1} em 5 min.

3.12 Substratos

Para medir a espessura dos recobrimentos, foram utilizados como substratos lâminas de vidro de 2x7 cm^2 . Após determinadas as condições ideais, os recobrimentos foram depositados em substratos vitrocerâmicos (vitrocerâmica otimizada) de 1,8x5 cm^2 , previamente desbastados em lixa de SiC 400 mesh. Todos os substratos empregados foram cuidadosamente lavados com água e detergente, logo após estes foram imersos em etanol, levados a um limpador ultrasônico durante 10 minutos e conservados em etanol até o momento da aplicação do recobrimento.

3.13 Deposição de filmes via imersão extração

O método de imersão extração foi empregado para a obtenção dos recobrimentos utilizando cada uma das soluções descritas acima. Este método

é também conhecido como *dip-coating* e consiste na imersão do substrato em um sol e posterior extração do mesmo na posição vertical a uma velocidade constante.

A Figura 3.5 mostra o equipamento utilizado para deposição dos filmes constituído de um motor, um suporte que permite fixar a amostra na posição vertical e um controlador de velocidades que varia entre 5 e 60 cm/min.

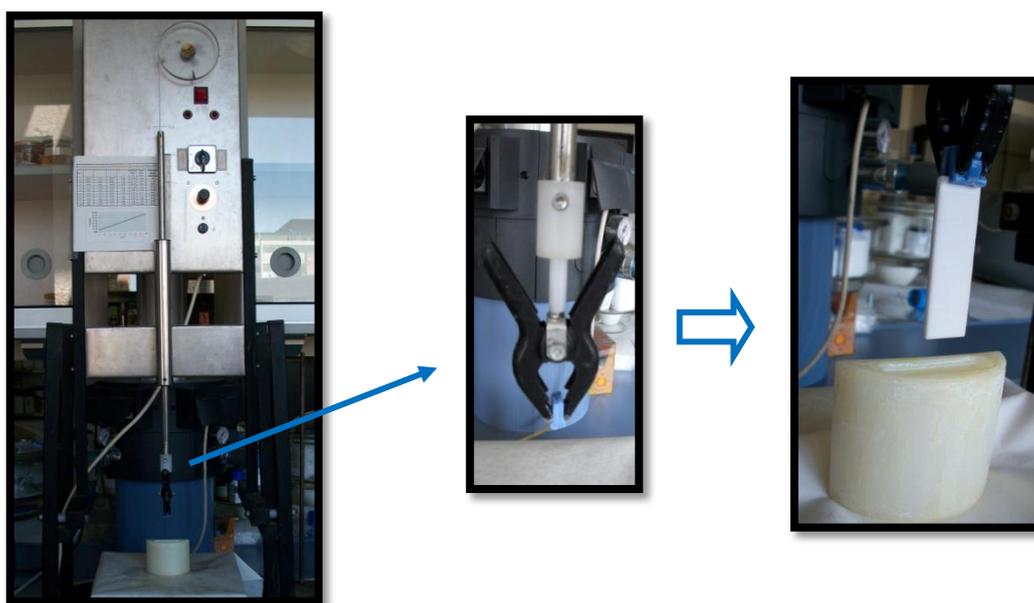


Figura 3.5 – Aparato utilizado para deposição dos recobrimentos.

Os recobrimentos foram obtidos introduzindo os substratos e extraíndo-os a distintas velocidades para determinar a espessura do recobrimento em função da velocidade de extração. Após a deposição os recobrimentos foram secos ao ar durante alguns minutos e em seguida levados ao tratamento térmico de sinterização.

Para medir a espessura por perfilometria, os substratos foram riscados com uma ponta de aço logo após a deposição do filme.

3.14 Tratamento térmico do filme

Todos os filmes depositados foram tratados a 500°C por 30 minutos, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.15 Caracterização dos recobrimentos depositados

A integridade e homogeneidade dos recobrimentos foram avaliadas por microscopia óptica de reflexão. A espessura dos recobrimentos depositados em lâminas de vidro foi determinada utilizando-se a técnica de perfilometria (Talystep, Taylor-Hobson (UK)), que permite medir as variações de altura em um sulco produzido sobre a amostra recoberta. O sistema é constituído de uma ponta de diamante acoplada a um transdutor, que se desloca sobre a superfície.

Determinou-se o índice de refração e a espessura dos recobrimentos por elipsometria espectral (J.A. Co., Woollam M-2000U™).

Avaliou-se o ângulo de contato de uma gota de água depositada sobre os recobrimentos, após estes serem tratados termicamente, utilizando um equipamento EasyDrop standard de KRÜSS. O ângulo de contato é uma informação indireta da tensão superficial do recobrimento, sendo interessante neste caso a obtenção de recobrimentos de baixa molhabilidade. Quando o líquido não molha a superfície sólida ele se divide em porções praticamente esféricas, isto pode contribuir para evitar o espalhamento de sujeira sobre a superfície e facilitar o processo de limpeza da placa vitrocerâmica.

A dureza e o módulo elástico foram determinados pela técnica de nanoindentação instrumentada, sendo a carga aplicada de 400mN. Foi utilizado o equipamento Nanoindenter XP da marca MTS do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas de Superfícies da UFPR

O coeficiente de atrito e a resistência ao desgaste foram determinados utilizando-se um tribômetro (CSM Instruments) com uma esfera de carbeto de tungstênio (WC) de 6,3 mm de diâmetro, instalado no laboratório de tribologia da UFPR. Foi aplicada uma carga de 5N sobre a esfera, deslizando sobre a amostra a uma velocidade de 1 cm/s em uma trilha de comprimento de 3 mm. A distância total avaliada foi de 300 m. O perfil do sulco deixado pela esfera foi determinado por um nanoindentador (Nanoindenter XP) no modo de perfilometria usando uma ponta tipo Berkovich. A resistência ao risco foi determinada, tendo uma ponta tipo Berkovich deslizando sobre a superfície

com a aplicação de carga gradativa até a carga máxima de 400 mN. A distância total do risco foi de 2 mm. Os ensaios foram realizados em parceria com o Prof. Paulo César Soares Jr. da PUCPR e os resultados são apresentados no Apêndice B.

4 RESULTADOS

4.1 Composições dos vidros base

Todas as composições desenvolvidas neste trabalho estão dentro da faixa de composições mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Faixa de composições para os vidros base.

Componentes	% em mol	Função principal
SiO₂	65 - 68	Formador de β -quartzos _{ss} ,
Al₂O₃	13 - 17	
Li₂O	6 - 9	
MgO	0 - 3	
ZnO	0 - 3	
P₂O₅	0,5 - 3	
B₂O₃	0,5 - 2,5	Fundente
K₂O	0 - 1	
SnO₂	0 - 1	
BaO	0,5 - 2,0	
As₂O₃	0,1 - 1,0	Agente de refino

A partir de estudos anteriores [46], definimos uma composição, denominada aqui de L1, que foi adotada como ponto de partida para elaboração das demais composições desenvolvidas. Esta composição é mostrada na Tabela 4.2.

A composição de partida L1 apresenta boa sinterabilidade para uma taxa de aquecimento de 30°C/min até a temperatura de 1000°C. Esta possui temperatura de transição vítrea (T_g) em 680°C e temperatura de máxima cristalização (T_c) em 885°C. A fração de poros para uma vitrocerâmica obtida a partir desta composição vale $1,4 \pm 0,2\%$ e o CET $0,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, valor similar ao da sílica vítrea e considerado baixo.

Tabela 4.2 – Composição do vidro base L1

Componentes	L1 % em mol	Função principal
SiO ₂	67,33	Formador de β-quartzo _{SS} ,
Al ₂ O ₃	15,61	
Li ₂ O	8,43	
MgO	1,64	
ZnO	0,81	
P ₂ O ₅	1,37	
B ₂ O ₃	2,00	Fundente
K ₂ O	0,91	
SnO ₂	0,53	
BaO	1,00	
As ₂ O ₃	0,34	Agente de refino

A microestrutura da amostra L1 apresenta uma quantidade de fase vítrea residual considerável, como pode ser visto pela Figura 4.1. A fase vítrea, observada como as regiões mais claras da Figura 4.1 – a, corresponde ao interior das partículas mais grosseiras do pó vítreo inicial, que permanece inalterado após a sinterização. Isto ocorre devido ao crescimento de cristais na superfície de cada partícula vítrea durante o aquecimento criando uma camada cristalizada. Após sua formação, estes cristais tendem a crescer em direção ao interior da partícula e como não há patamar à máxima temperatura de sinterização, o interior das partículas mais grosseiras permanece vítreo. Isso pode ser visualizado na microestrutura como uma pequena porção de fase vítrea envolta por cristais que será denominado neste trabalho como “ilha de vidro”.

A elaboração de novas composições, a partir da faixa de composição L1, foi realizada com o objetivo de buscar vitrocerâmicas com propriedades superiores, ou seja, fração de poros e CET ainda mais próximos de zero.

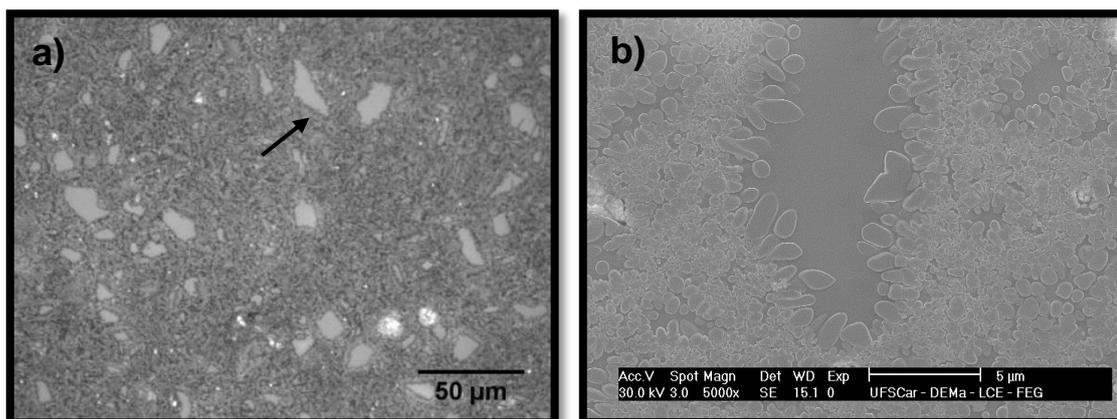


Figura 4.1 – Micrografia da amostra L1 sinterizada a 1000°C a 30°C/min, após ataque químico em solução de HF (2% vol.): a) microscopia óptica; b) MEV.

A composição L2 foi proposta com o intuito de se obter vitrocerâmicas com menor quantidade de fase vítrea residual. Isto porque frações elevadas de fase vítrea são responsáveis pelo aumento do CET nestes materiais, uma vez que o vidro possui um CET positivo. Desta forma uma alternativa para reduzir o CET, seria aumentar a cristalização do sistema. Assim, elaborou-se a composição L2 com maior teor de lítio, já que este elemento é conhecido por promover a maior cristalização em sistemas do tipo LAS [9]. Aumentou-se também o teor de P_2O_5 , uma vez que este contribui para a sinterização, em contrapartida o teor de alumina foi reduzido.

A composição L2 apresentou um valor de T_g de 660°C, ou seja, 20°C menor que para a composição L1. Isto pode ser atribuído ao aumento de lítio associado à redução de alumina na composição L2. No entanto, o valor da máxima temperatura de cristalização T_c permaneceu muito próximo da composição L1, sendo este valor 887°C. Observa-se pela Figura 4.2 que a composição L2 apresenta maior cristalização superficial caracterizada pelo pico exotérmico mais intenso obtido na curva de DSC.

A amostra L2 foi sinterizada numa taxa mais baixa que a anterior, a 20°C/min a fim de aumentar sua fração cristalizada. Sabe-se que altas taxas de aquecimento retardam a cristalização neste sistema [42]. A temperatura ótima de sinterização para ambas as composições foi de 1000°C.

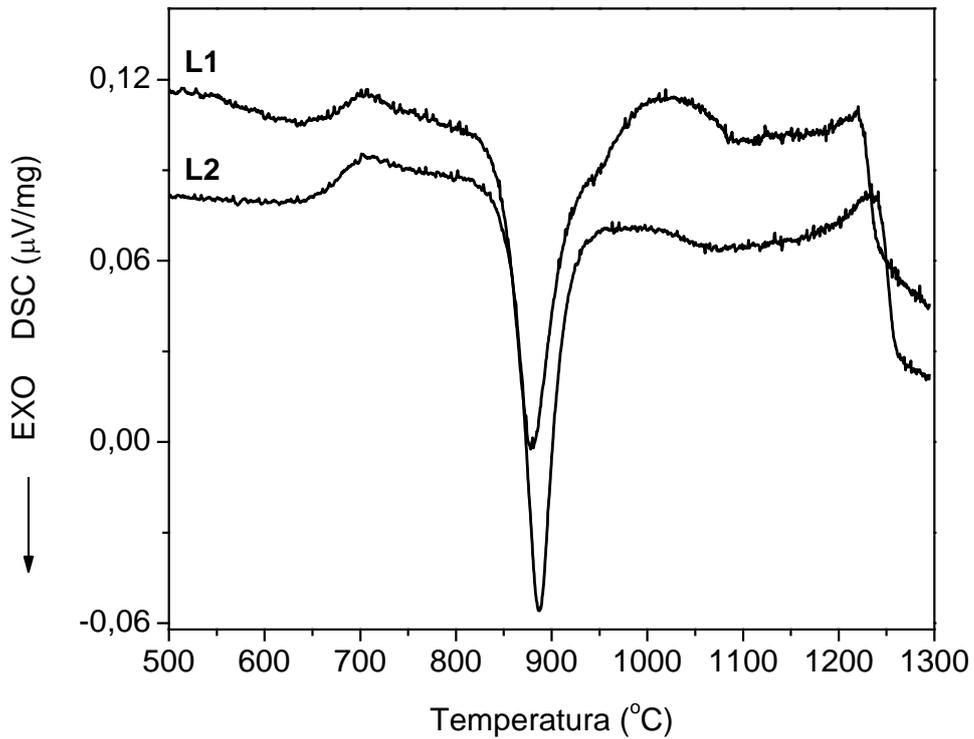


Figura 4.2 – DSC para composições L1 e L2.

Pela Figura 4.3 nota-se que a amostra L2 apresenta uma menor fração de fase vítrea residual e cristais de maior tamanho. O aumento do teor de lítio, associado à redução da taxa de aquecimento são responsáveis pela maior cristalização na amostra L2.

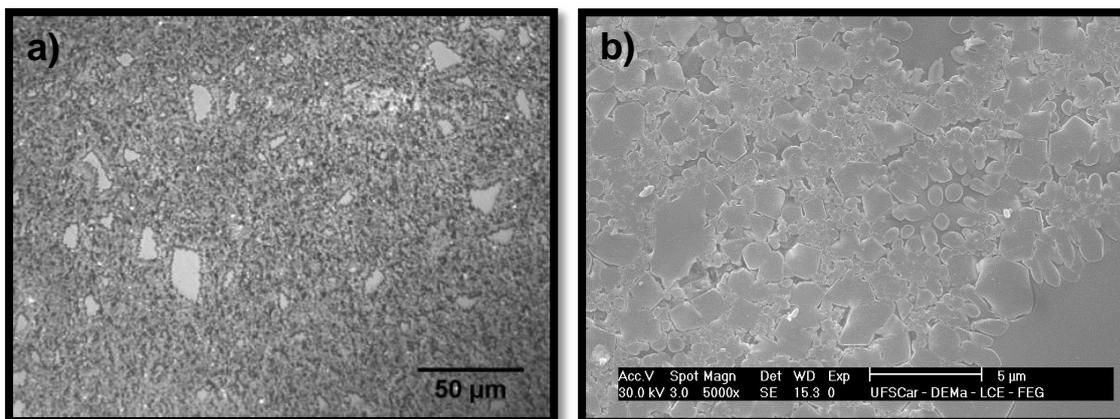


Figura 4.3 – Micrografia da vitrocerâmica L2, após ataque químico em solução de HF (2% vol.): a) microscopia óptica; b) MEV.

Com o aumento da cristalização houve também o aumento da fração de poros, que passou de $1,4 \pm 0,2\%$ na amostra L1 para $3,3 \pm 0,3\%$ na amostra L2. Isto indica que, na composição L2, já nos estágios iniciais de sinterização a superfície das partículas encontrava-se completamente cristalizada.

A vitrocerâmica L2 apresentou um CET de $0,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, sendo este o mesmo valor obtido para a vitrocerâmica L1. Isto se deve à formação de duas fases cristalinas na amostra L2 como pode ser visto pelo difratograma de raios-X mostrado na Figura 4.4, sendo uma delas de CET positivo – β -espodumênio ($0,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Desta forma, embora apresente uma maior fração cristalizada a amostra L2 possui uma fase cristalina com o CET positivo que não contribui para a redução do seu CET. Portanto, a composição L2 não apresentou resultados satisfatórios, visto que houve o aumento da fração de poros e a formação de fases cristalinas com CET positivo que são indesejáveis para o sistema.

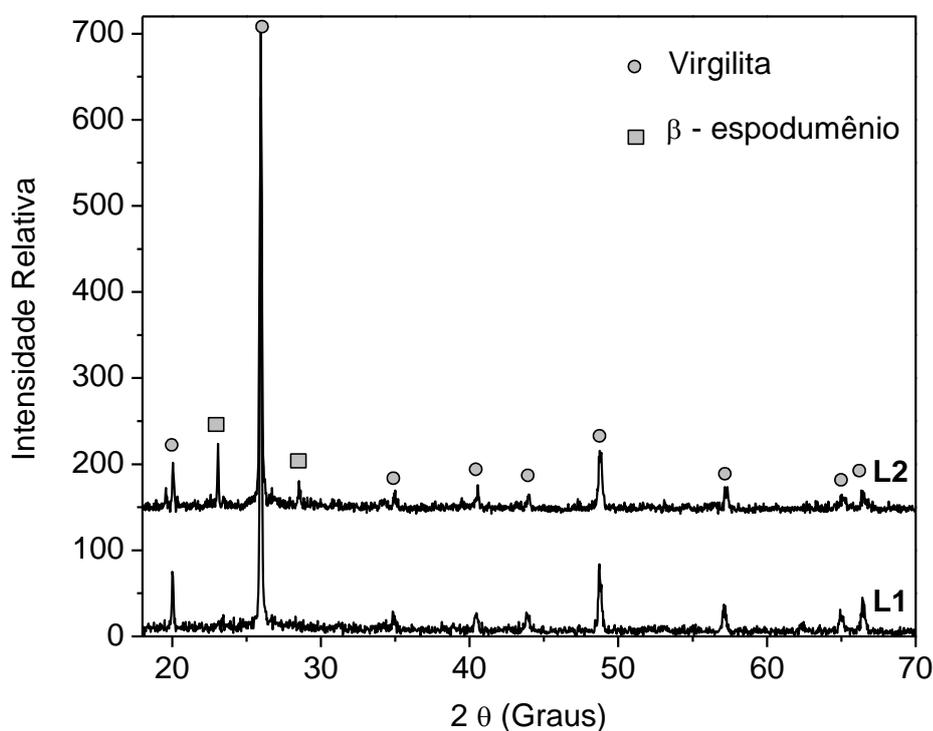


Figura 4.4 – Difratograma de raios-X das amostras L1 e L2.

A composição L3 foi elaborada com o intuito de verificar o efeito do componente SnO₂ no sistema LAS. Este era usado na composição L1 e foi totalmente retirado da composição L3, onde a quantidade de alumina foi aumentada. A temperatura ótima de sinterização determinada para a composição L3 foi 1000°C para a taxa de aquecimento de 30°C/min. A Figura 4.5 mostra a microestrutura desta vitrocerâmica, onde nota-se a presença de cristais esféricos ou elípticos de tamanho inferior a 2µm, esta é muito semelhante à microestrutura da vitrocerâmica L1 (Figura 4.1).

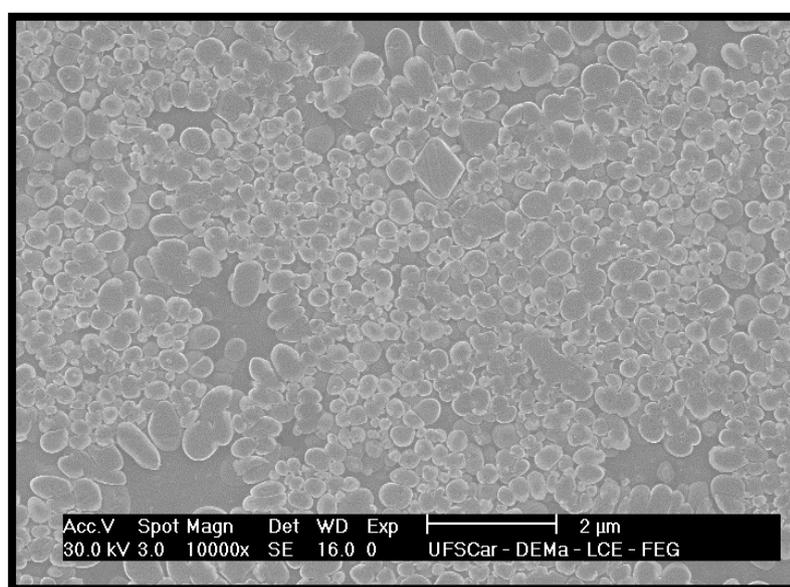


Figura 4.5 – Micrografia obtida por MEV da vitrocerâmica L3, após ataque químico em solução de HF (2% vol.).

A Figura 4.6 mostra a curva de DSC para as composições L1 e L3. Para estas composições, não foi observada nenhuma diferença significativa quanto às temperaturas características do vidro.

A composição L3 apresentou uma fração de poros de $2,0 \pm 0,3$ %, sendo esta ligeiramente maior que na composição L1. O CET destas duas composições são idênticos $0,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e nota-se pela Figura 4.7, onde é mostrada a expansão térmica em função da temperatura, que as duas composições apresentam um ponto de inflexão em torno de 650°C indicando o

amolecimento da fase vítrea residual. Isto torna proibitiva a utilização destes materiais acima desta temperatura.

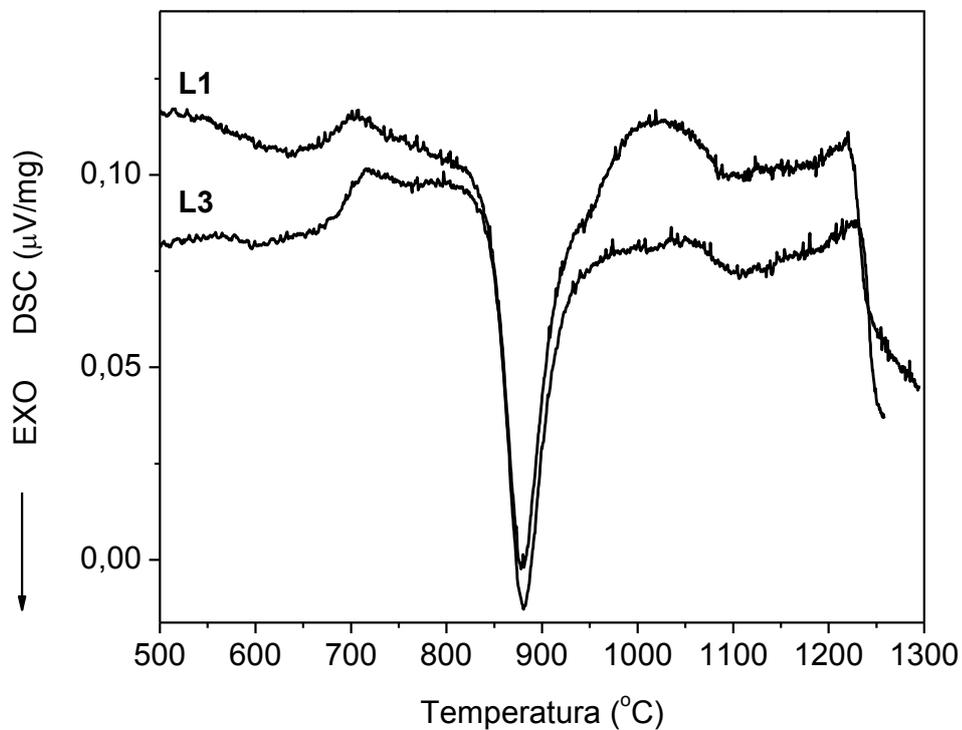


Figura 4.6 – DSC das composições L1 e L3

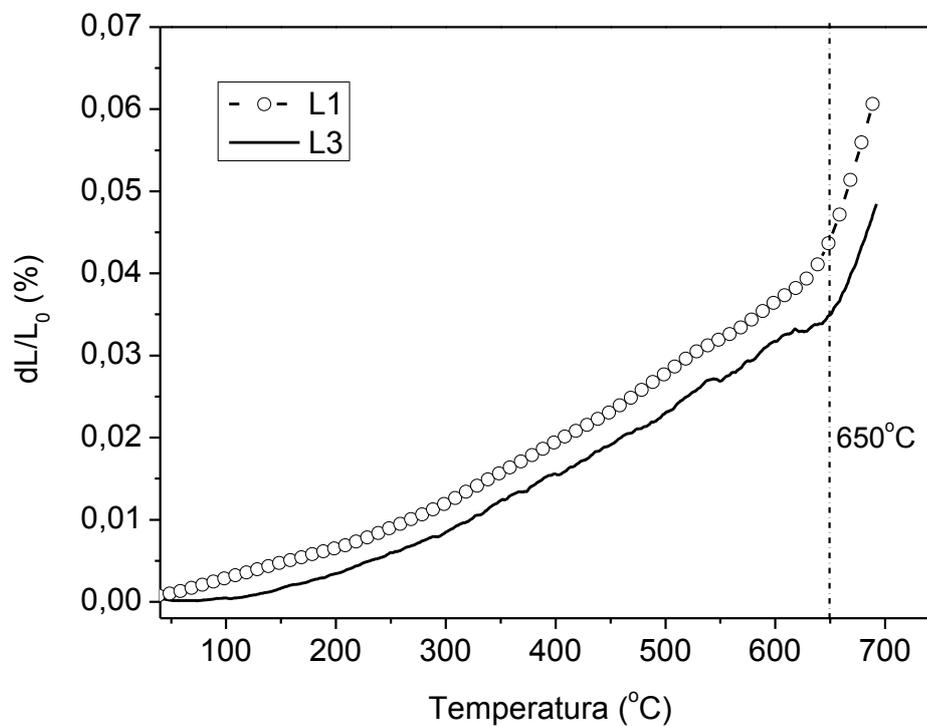


Figura 4.7 – Expansão térmica das vitrocerâmicas L1 e L3.

Ambas as composições também apresentam a mesma fase cristalina virgilita (JCPDS 31-0707), como pode ser visto na Figura 4.8. Assim, pode-se dizer que o componente SnO_2 , nas quantidades adicionadas, não exerce influência significativa para o sistema, já que as propriedades da vitrocerâmica permaneceram inalteradas mediante sua retirada. A partir destes resultados optou-se pela retirada definitiva do SnO_2 das composições de LAS que seriam elaboradas futuramente.

A fase cristalina virgilita é metaestável e tende a se transformar na fase β -espodumênio a temperaturas elevadas [45, 77]. Assim, testou-se a estabilidade da virgilita nas composições L1 e L3 para a temperatura de 630°C , um pouco abaixo do ponto de amolecimento da fase vítrea residual. O tempo de tratamento térmico adotado a fim de verificar a possível formação de β -espodumênio foi de 40h. Nota-se pelo difratograma de raios-X da Figura 4.8 que nestas composições a fase cristalina virgilita apresenta-se estável, sendo também mantida a estabilidade dimensional da vitrocerâmica nestas condições. Nota-se pela Figura 4.9 que a microestrutura das amostras L1 e L3 permanecem inalteradas após o tratamento térmico.

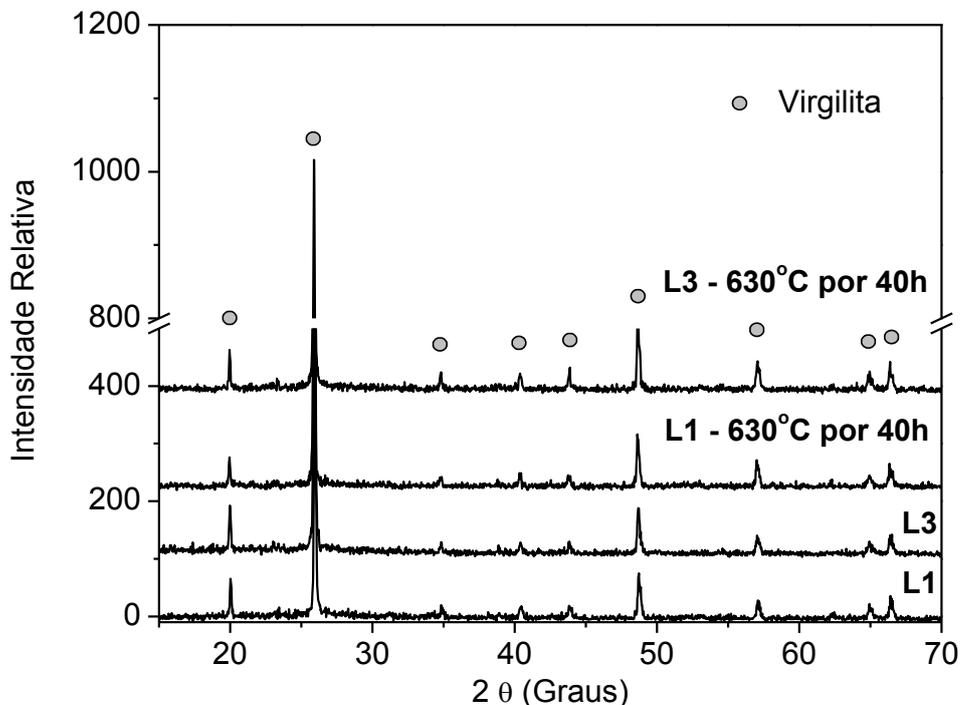


Figura 4.8 – Difratograma de raios-X das vitrocerâmicas L1 e L3 antes e após tratamento térmico a 630°C por 40h.

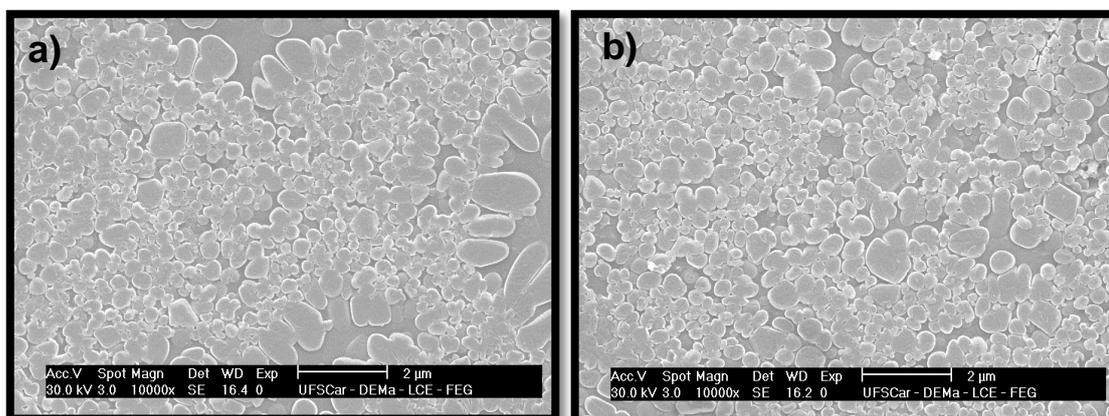


Figura 4.9 – Micrografias obtidas por MEV das amostras L1 e L3 submetidas a tratamento térmico a 630°C por 40h, após ataque químico em solução de HF (2% vol.): a) L1; b) L3.

Na composição L4 retirou-se completamente o componente ZnO e aumentou-se a quantidade de MgO e B₂O₃. Sabe-se que o zinco e o magnésio podem ocasionalmente substituir o lítio em estruturas cristalinas do sistema LAS [31]. Desta maneira com esta composição pretendia-se verificar o efeito do magnésio neste sistema e sua influência no CET. O magnésio tende a aumentar a tensão superficial de vidros silicatos [81], o que favorece a sinterização (ver equações 2.3 e 2.4). Assim, o aumento do magnésio pode ser justificado também quanto à sinterabilidade do sistema.

Nota-se pela Figura 4.10 que esta composição apresenta uma temperatura de cristalização mais baixa, 820°C comparado a 880°C para a composição L3. Neste sistema é importante que a cristalização ocorra em temperaturas mais elevadas para que a sinterização por fluxo viscoso seja favorecida e sejam obtidas peças densas.

Embora o magnésio aumente a tensão superficial do vidro, a redução da temperatura de cristalização é danosa à sinterização via fluxo viscoso. A fração de poros obtida para esta composição para a temperatura ótima de sinterização (1000°C) foi $5,6 \pm 0,2$ %, valor muito elevado como já era esperado pelos resultados de DSC. O aumento na porosidade pode ser justificado pela cristalização excessiva do sistema, como pode ser visto na Figura 4.11 onde não é observada fase vítrea residual e nota-se que a

cristalização ocorreu também no interior das partículas vítreas. Esta composição apresentou a formação das fases virgilita e β -espodumênio, sendo a última indesejável (Figura 4.12). A formação da fase cristalina β -espodumênio justifica o aumento do CET desta composição sendo o valor obtido $1,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

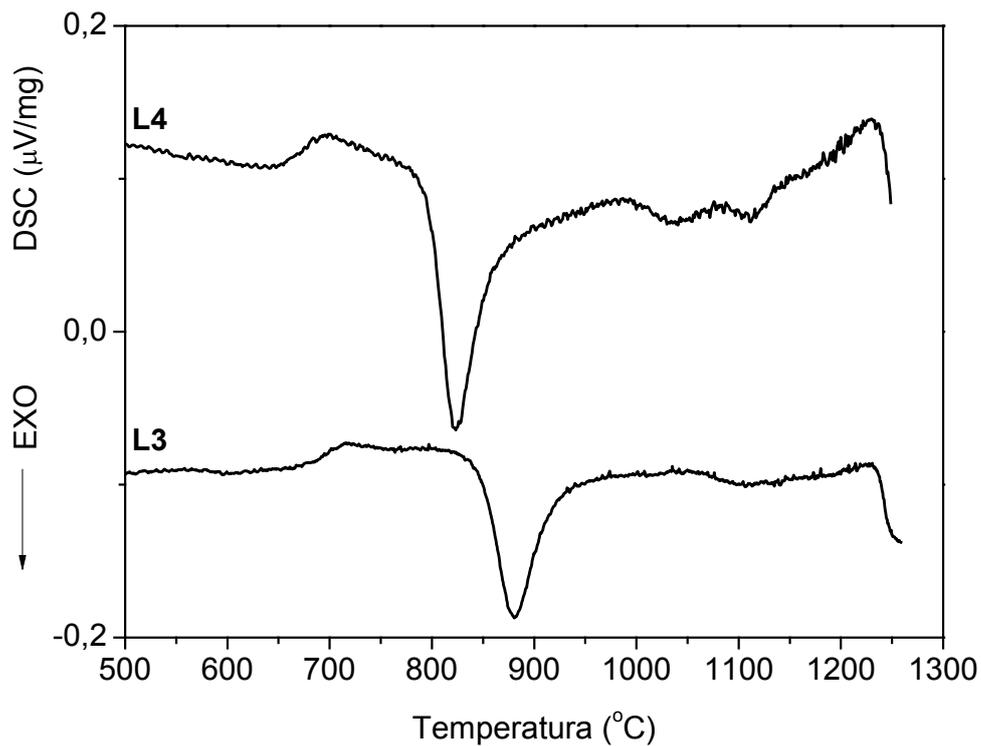


Figura 4.10 – DSC das composições L4 e L3.

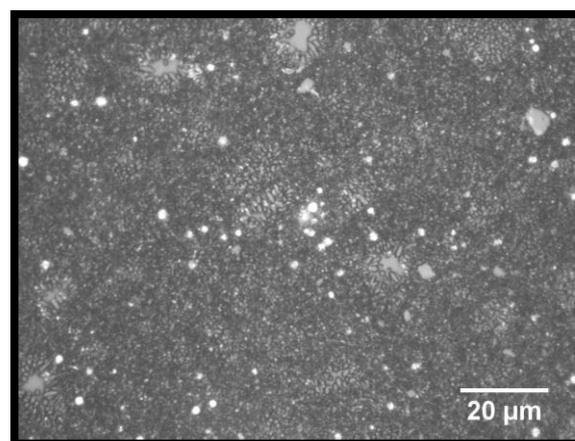


Figura 4.11 – Micrografia óptica da vitrocerâmica L4 após ataque químico em solução de HF 2%vol.

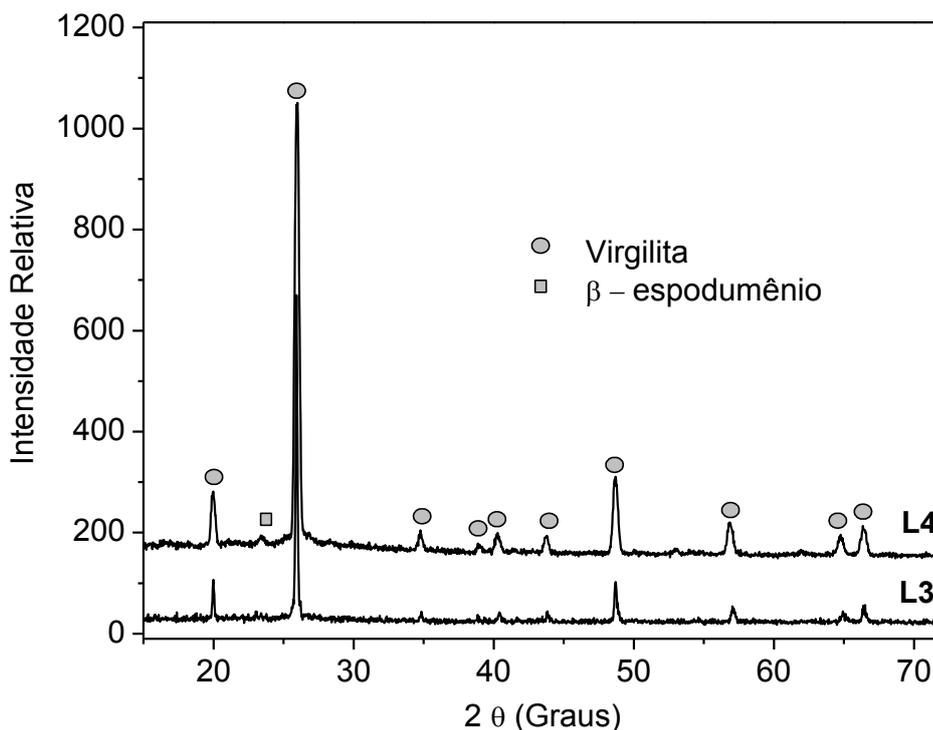


Figura 4.12 – Difratoograma de raios-X das composições L3 e L4.

Pela composição L4, observou-se que o aumento da concentração de magnésio acarretou no aumento da fração de poros e do CET da vitrocerâmica, além de favorecer a formação de fases cristalinas indesejáveis. Assim, esta composição não foi considerada adequada para aplicação como placa de aquecimento.

A composição L5 foi elaborada com uma quantidade reduzida de magnésio e dobrou-se a quantidade de ZnO no sistema. Isto levou ao aumento de Tc para 890°C e o valor de Tg permaneceu próximo às composições L1 ou L3 (Figura 4.13). Isto possibilita um intervalo maior de temperatura para que a sinterização por fluxo viscoso ocorra livre de cristalização.

A fração de poros obtida foi $1,4 \pm 0,1$ % valor idêntico ao obtido na composição L1. Ambas as composições apresentam uma microestrutura muito parecida (Figura 4.14 e Figura 4.1). Na composição L5 também houve a formação da fase virgilita e o CET obtido foi $0,02 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ – valor muito pequeno comparado às demais composições até então testadas. O comportamento de expansão térmica da amostra é mostrado na Figura 4.15.

Nota-se que o ponto de inflexão, que corresponde ao amolecimento da fase vítrea, encontra-se em torno de 650°C para as composições L5, L3 e L1.

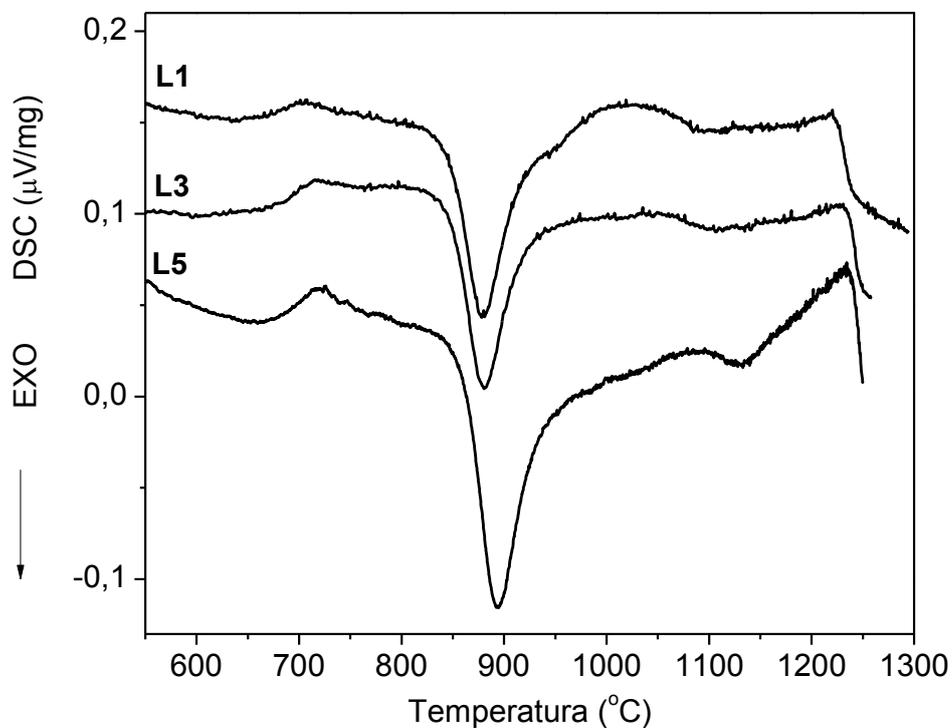


Figura 4.13 – Curvas de DSC para as composições L1, L3, L5.

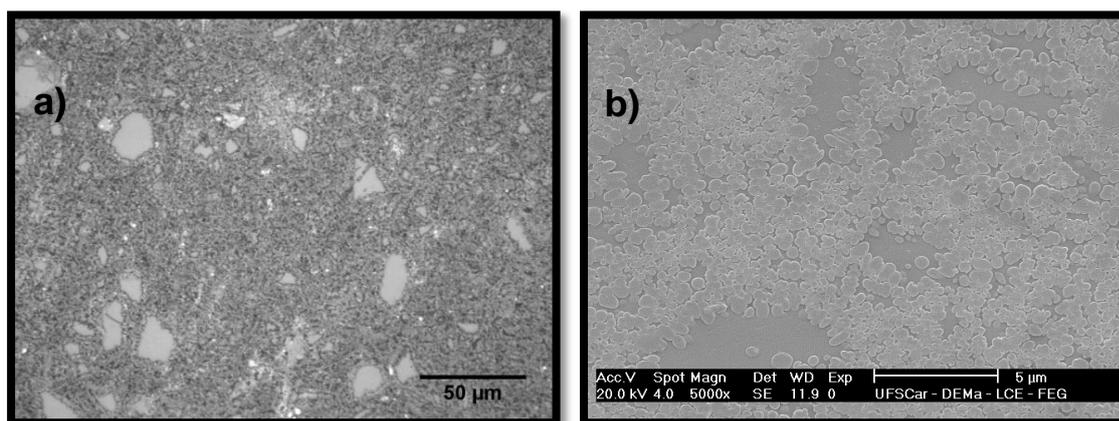


Figura 4.14 – Micrografia da vitrocerâmica L5 após ataque químico em solução de HF (2% vol.): a) microscopia óptica; b) MEV.

A estabilidade da fase virgilita a 630°C foi avaliada para as amostras L1, L3 e L5, adotando-se um tempo de tratamento térmico de 912 horas, o que

equivale a 38 dias. Pela Figura 4.16, nota-se que não houve transformação da fase virgilita em β -espodumênio em nenhuma das composições. Foram observados também, alguns picos de difração de baixa intensidade atribuídos a fase cristalina não indexada, o que caracteriza provavelmente uma solução sólida. A presença da virgilita como fase cristalina majoritária, garante a estabilidade da vitrocerâmica na temperatura de aplicação, desde que esta seja inferior a 630°C . Apesar das amostras apresentarem a mesma fase cristalina, a maior cristalização da composição L5, indicada pela maior intensidade do pico de DSC mostrado na Figura 4.13, justifica o menor CET obtido nesta composição.

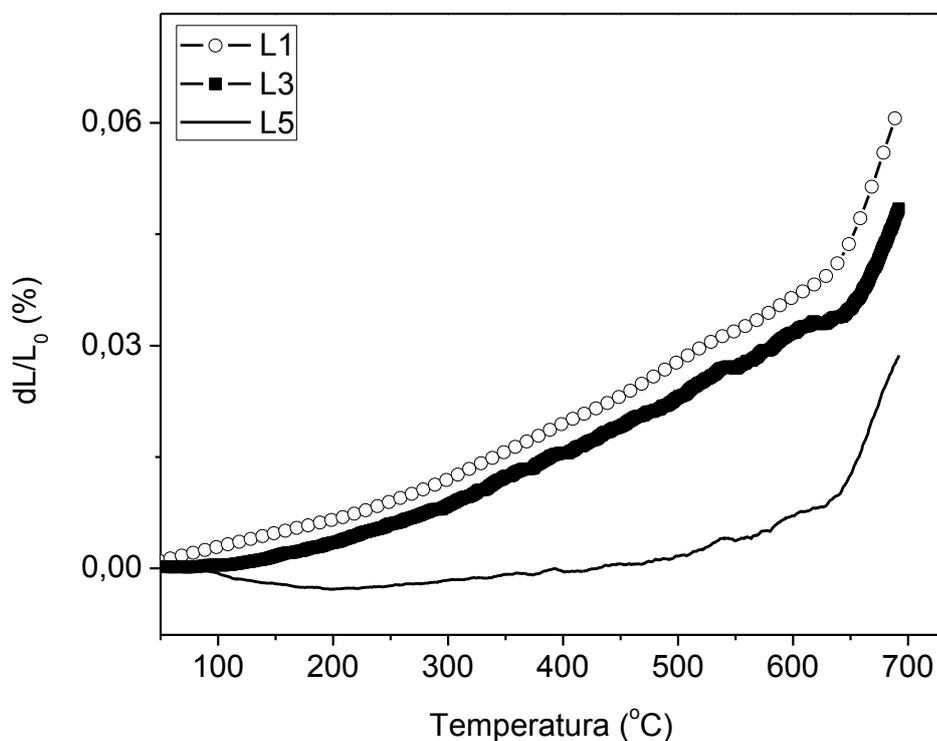


Figura 4.15 – Expansão térmica das vitrocerâmicas L1, L3 e L5.

Das composições até então estudadas a composição L5 é a que possui propriedades mais adequadas para a elaboração de placas de fogões, visto que apresenta um CET próximo de zero e baixa fração de poros.

As composições elaboradas a partir daqui foram baseadas na composição L5, com o intuito de manter o CET baixo e reduzir ainda mais a fração de poros.

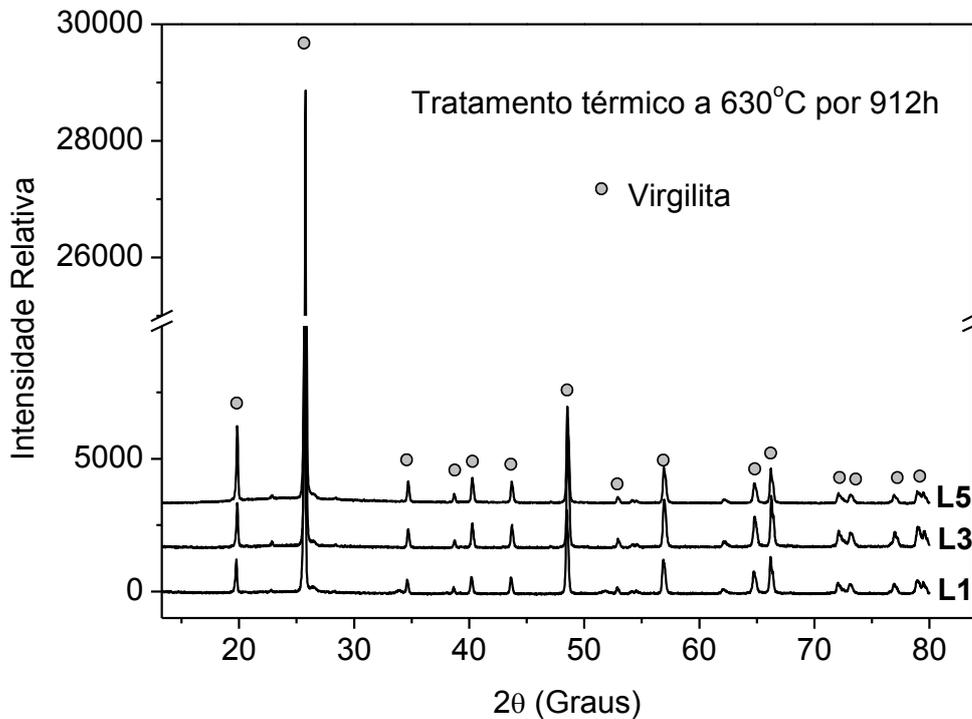


Figura 4.16 – Difratoograma de raios-X das vitrocerâmicas L1, L3 e L5 tratadas termicamente a 630°C por 912 h.

A composição L6 foi elaborada retirando-se todo o magnésio e aumentando-se a quantidade de SiO_2 , P_2O_5 e B_2O_3 . Optou-se pela retirada total de MgO do sistema uma vez que este elemento contribui para o aumento do CET, como observado na composição L4. Pretendia-se também verificar o efeito deste elemento na densificação da vitrocerâmica.

Pela Figura 4.17 observa uma redução na temperatura de máxima cristalização em 20°C comparando-se à composição L5. A fração de poros medida para esta composição foi $4,4 \pm 0,2$ % na temperatura ótima de sinterização (1000°C). Este valor é considerado elevado quando comparado às demais composições. A Figura 4.18 mostra a micrografia da vitrocerâmica obtida.

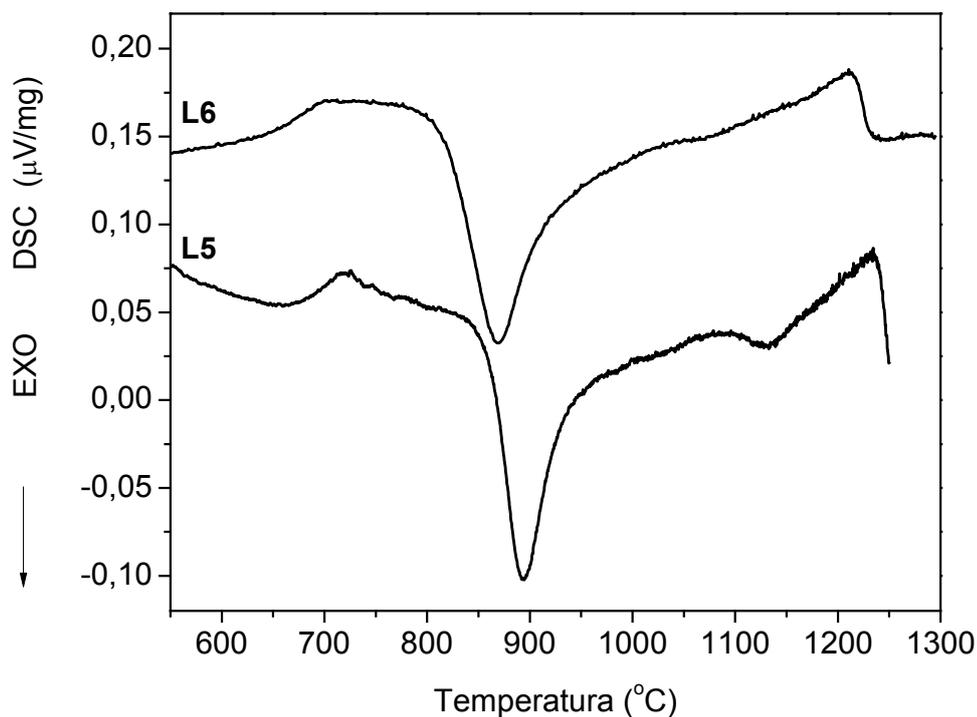


Figura 4.17 – DSC das vitrocerâmicas L5 e L6.

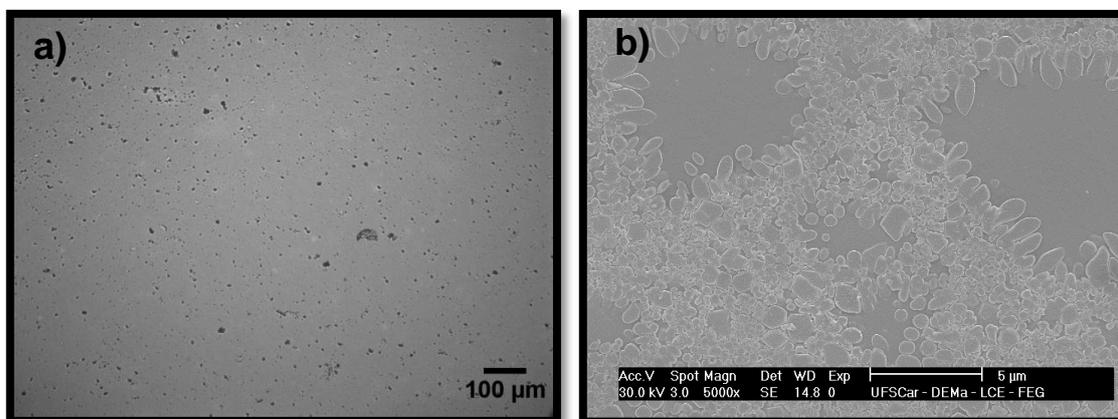


Figura 4.18 – Vitrocerâmica L6 sinterizada a 1000°C: a) micrografia óptica; b) micrografia eletrônica após ataque químico em solução de HF (2% vol.).

A composição L6 apresenta as fases cristalinas virgilita e β -espodumênio, como mostrado na Figura 4.19. Curioso notar que apesar da formação de pequena quantidade da fase cristalina β -espodumênio, cujo CET é positivo, a amostra vitrocerâmica possui um CET negativo no valor de $-0,02 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Isto pode ser justificado pela ausência de magnésio nesta

composição, visto que este elemento contribui para o aumento do CET. A expansão das vitrocerâmicas L6 e L5 é mostrada na Figura 4.20.

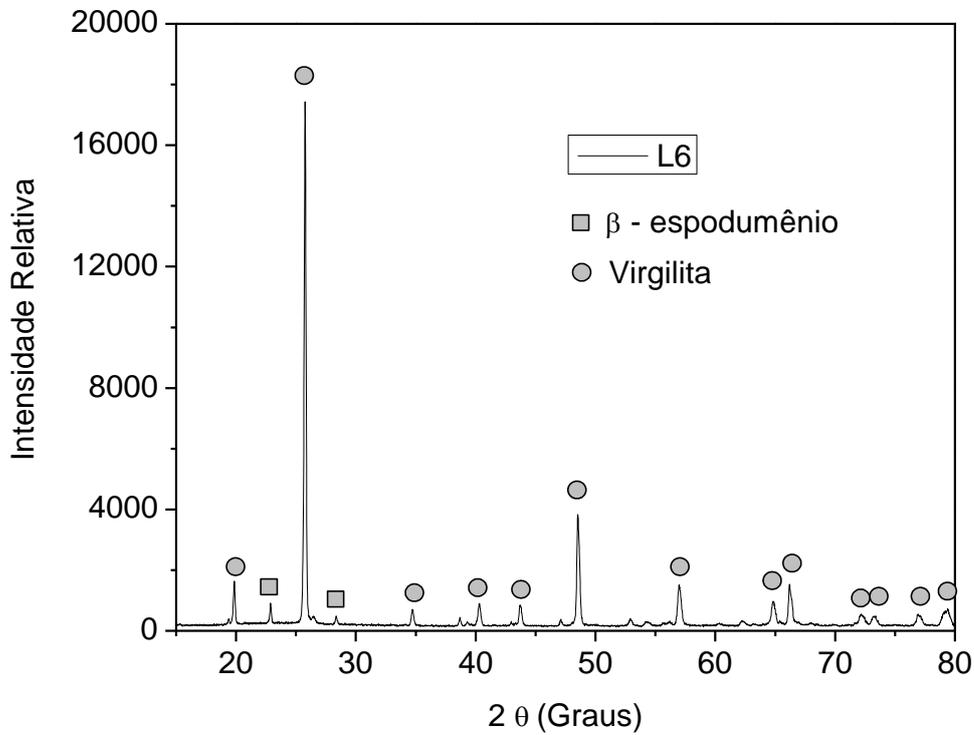


Figura 4.19 – Difratograma de raios-X da vitrocerâmica L6.

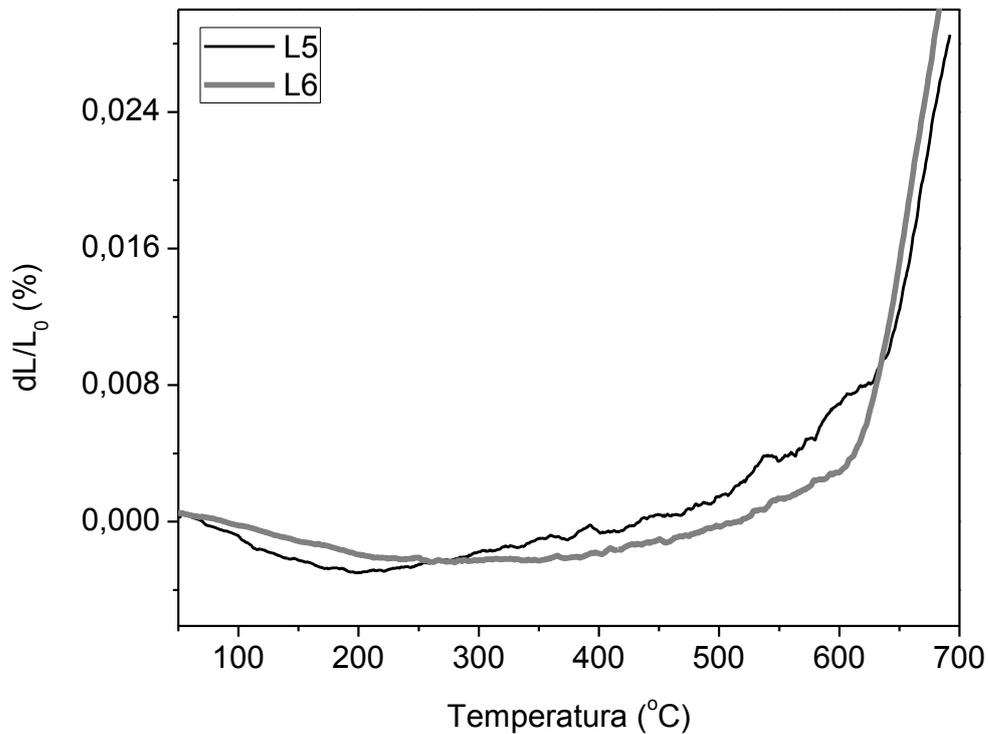


Figura 4.20 – Expansão térmica das vitrocerâmicas L5 e L6.

O valor obtido do CET para a vitrocerâmica L6 é próximo de zero, o que garante ao material excelente estabilidade dimensional, mas devido à porosidade elevada apresentada por esta composição ($4,4 \pm 0,2 \%$), ela não foi considerada viável para a aplicação desejada. A ausência de magnésio nesta composição comprometeu a sinterização, visto que o magnésio contribui para o aumento da tensão superficial do vidro (γ) [81]. Desta maneira pode-se dizer que a presença deste elemento é indispensável para a obtenção de peças densas. No entanto quando adicionado em quantidades superiores a 2% em mol acarreta o aumento excessivo da cristalização e aumento do CET, como observado na composição L4.

Como os resultados obtidos para a composição L6 mostraram que é indispensável a presença de magnésio no sistema, na composição L7 foi novamente adicionado MgO e reduzido a quantidade de ZnO. As temperaturas características do vidro não foram alteradas significativamente quando comparadas à composição L5, como mostra a Figura 4.21. No entanto, a vitrocerâmica apresentou maior densificação, sendo obtida uma fração de poros de $0,4 \pm 0,1 \%$ para a temperatura ótima de sinterização (1000°C). A Figura 4.22 mostra a micrografia da amostra obtida.

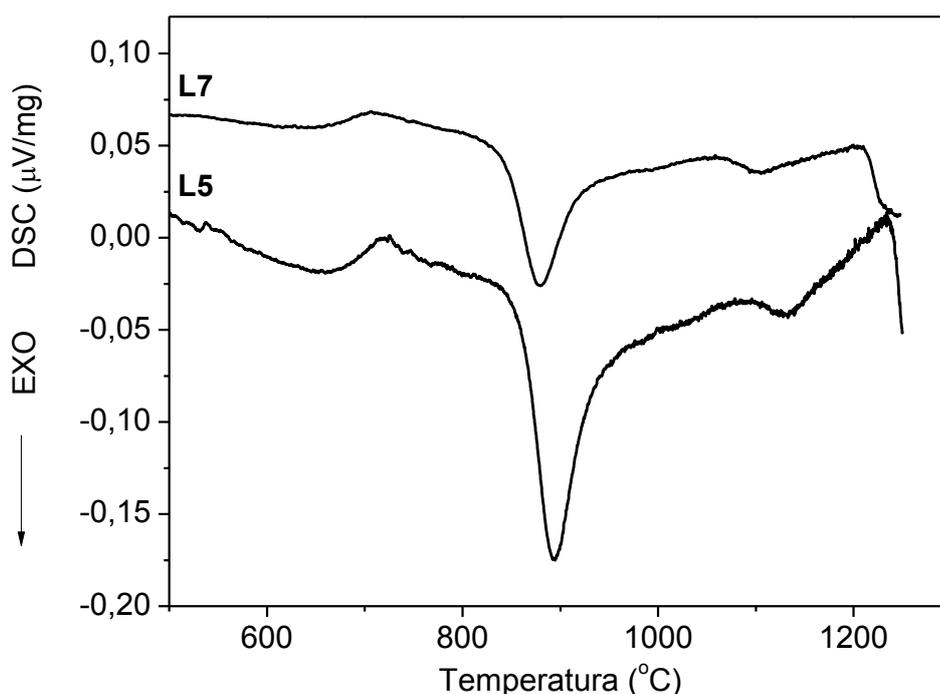


Figura 4.21 – DSC das composições L5 e L7.

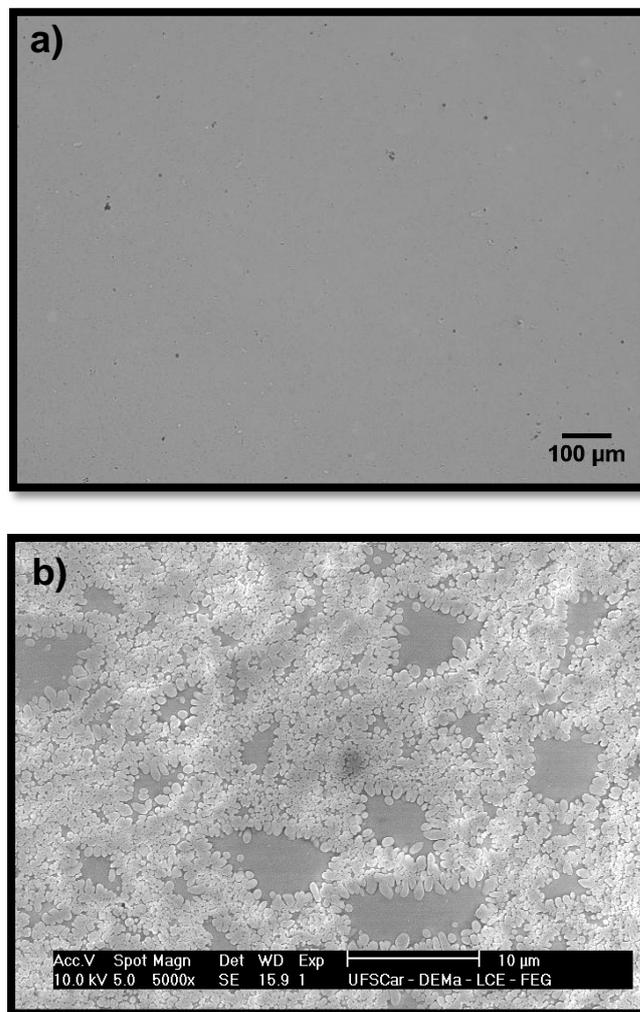


Figura 4.22 – Micrografia da amostra L7 sinterizada a 1000°C: a) microscopia óptica; b) MEV, superfície atacada em uma solução de HF (2% vol.).

Quanto à sinterização, tem-se que o melhor resultado obtido foi para a composição L7. O balanço entre magnésio e zinco aumentou drasticamente a sinterabilidade do sistema. A fase cristalina obtida foi a virgilita, como pode ser visto na Figura 4.23, e o CET foi de $0,35 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. O maior valor do CET obtido, quando comparado à vitrocerâmica L5, pode ser explicado pelo aumento da fase vítrea residual, indicada pela menor intensidade do pico de cristalização apresentado na Figura 4.21 e pela presença de grande número de ilhas de vidro como mostrado na Figura 4.22. Embora não apresente um CET tão baixo quanto as composições L5 e L6, a composição L7 apresenta uma notável densificação.

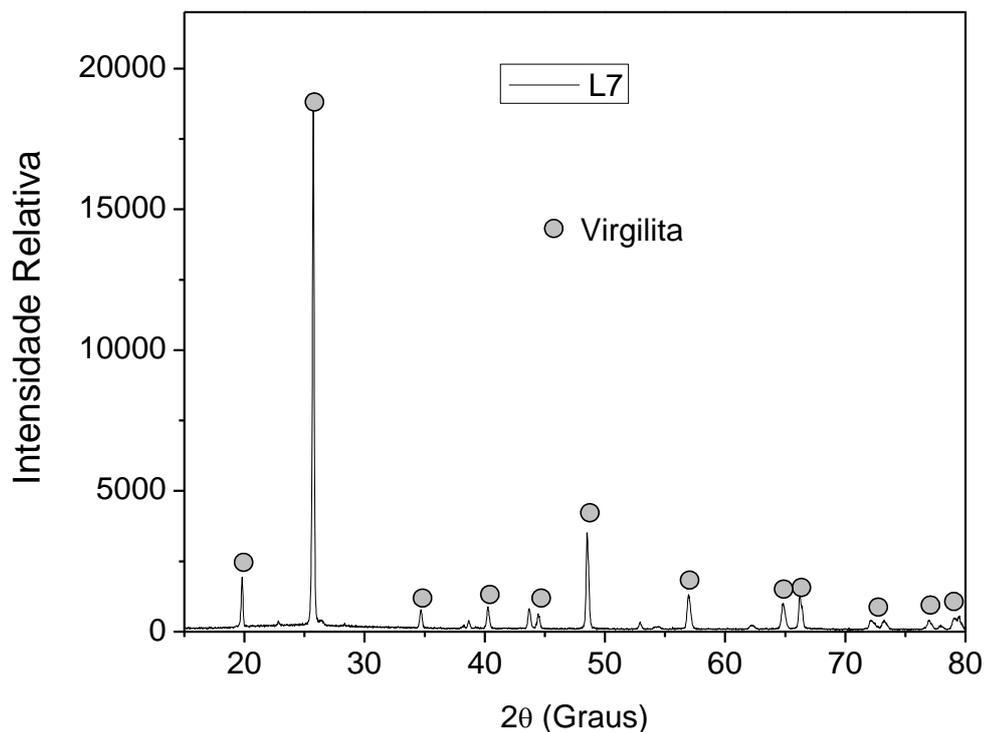


Figura 4.23 – Difratoograma de raios-X da amostra L7.

A composição L8 foi elaborada a fim de verificar o efeito do K_2O e ZnO no sistema LAS. Alguns autores relatam que o potássio aumenta o CET das vitrocerâmicas do sistema LAS [78]. Por outro lado o potássio contribui para o aumento da tensão superficial do vidro e favorece a sinterização [81]. O ZnO por sua vez, ao entrar em solução sólida na fase cristalina formada reduz seu CET [79].

Para a composição L8, foi reduzido o teor de potássio e aumentou-se o teor de zinco em quantidade superior a 2% em mol, isto para obter uma vitrocerâmica com menor CET, comparada à composição L7, que mantivesse o mesmo grau de densificação. As temperaturas características do vidro não foram alteradas significativamente, comparando-se à vitrocerâmica L7, como apresentado na Figura 4.24. A vitrocerâmica obtida a partir da composição L8 não apresentou boa densificação, sendo a fração de poros medida de $4,9 \pm 0,2$ %, valor mais elevado até então obtido. As fases cristalinas obtidas foram virgilita e β -espodumênio, como mostra a Figura 4.25. Obteve-se um CET negativo cujo valor foi de $-0,72 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. A amostra apresentou pouca fase

vítrea residual, como pode ser visto na Figura 4.26, o que justifica o valor negativo do CET.

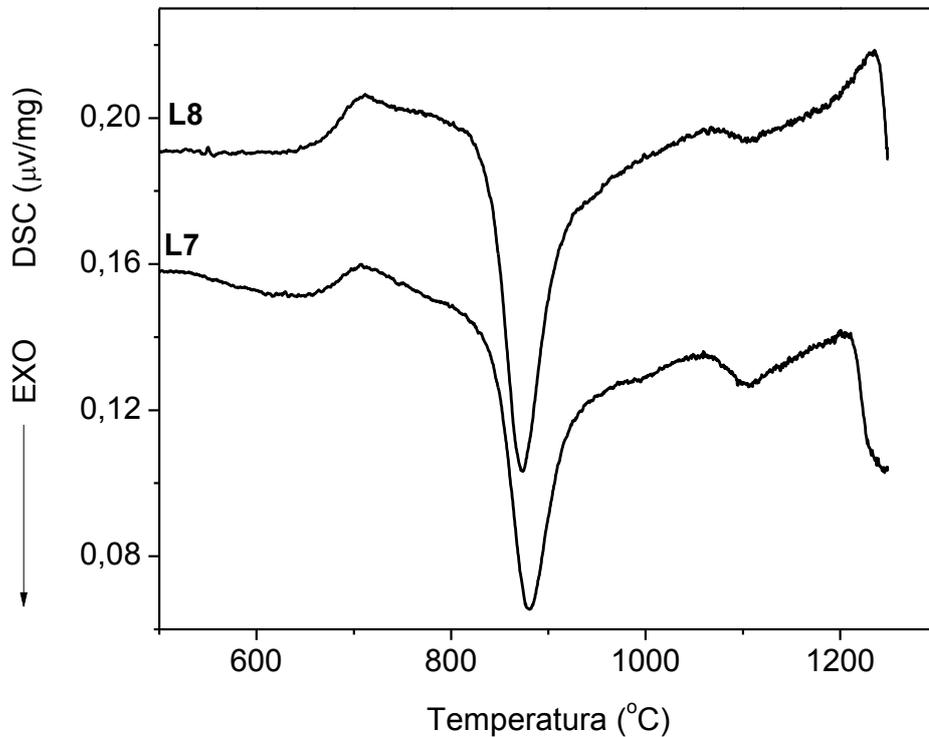


Figura 4.24 – Curvas de DSC das composições L7 e L8.

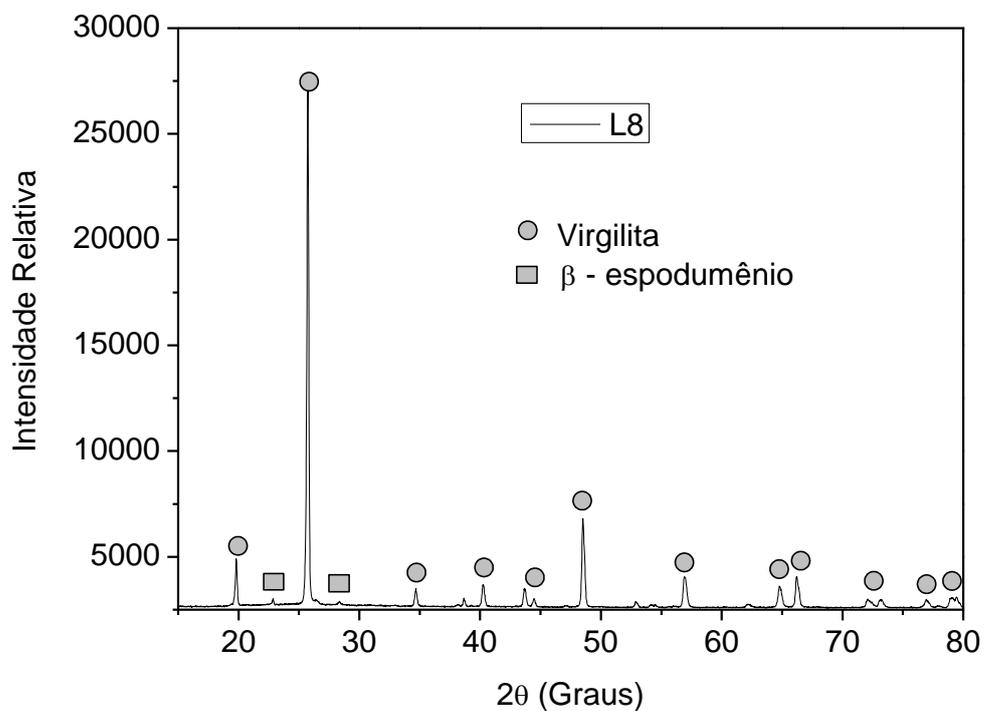


Figura 4.25 – Difratoograma de raios-X da vitrocerâmica L8.

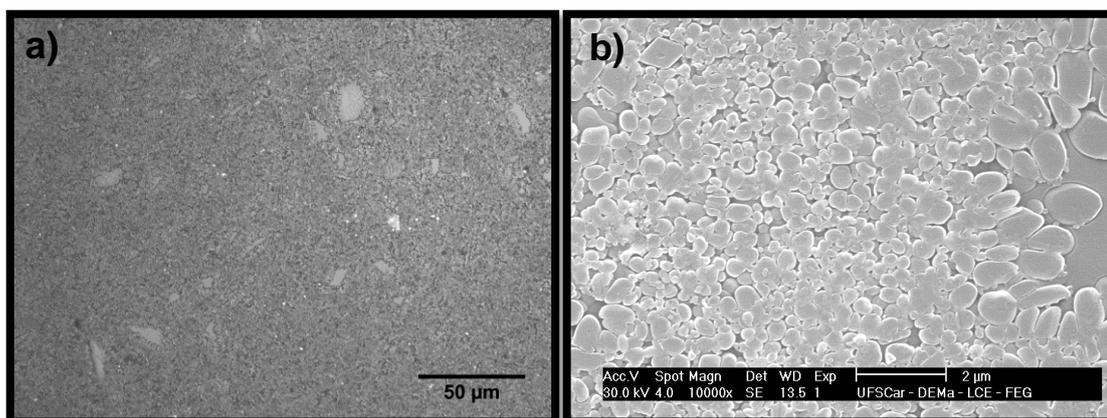


Figura 4.26 – Micrografia da vitrocerâmica L8 após ataque químico em solução de HF (2% vol.): a) microscopia óptica; b) MEV.

Nota-se que a redução de potássio e aumento de zinco compromete a densificação do sistema e levam a obtenção de um CET negativo. Nesta composição, as propriedades desejadas, alta densidade e alta estabilidade dimensional (CET próximo de zero), não foram alcançadas.

A composição L9 foi elaborada com o objetivo de obter um CET próximo de zero e aumentar a densificação alcançada na última composição. Desta maneira o teor de zinco foi reduzido e aumentou-se o teor de fósforo e boro no sistema. Esperava-se que o aumento do fósforo favorecesse a sinterização e que com a redução do zinco o CET não tenderia a valores negativos como na composição L8.

Como pode ser visto na Figura 4.27, a composição L9 apresenta temperaturas características muito próximas às do vidro de composição L8. A fração de poros medida foi $2,0 \pm 0,2$ %, valor inferior ao obtido na composição L8.

Pode-se dizer que as mudanças realizadas para a elaboração da composição L9, contribuíram para a densificação do sistema. Entretanto, o valor obtido para fração de poros, não é considerado satisfatório. A fase cristalina formada foi virgilita, como pode ser visto na Figura 4.28. O CET obtido foi $0,002 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Apesar de apresentar um valor extremamente baixo, nota-se pela Figura 4.29 que no intervalo de temperatura de 50°C a 250°C a curva de dilatométrica apresenta um comportamento anômalo que foi

reproduzido em outras amostras desta mesma composição. Para esta faixa de temperatura o material não apresenta boa estabilidade dimensional. Portanto, esta composição também não foi considerada adequada à aplicação desejada.

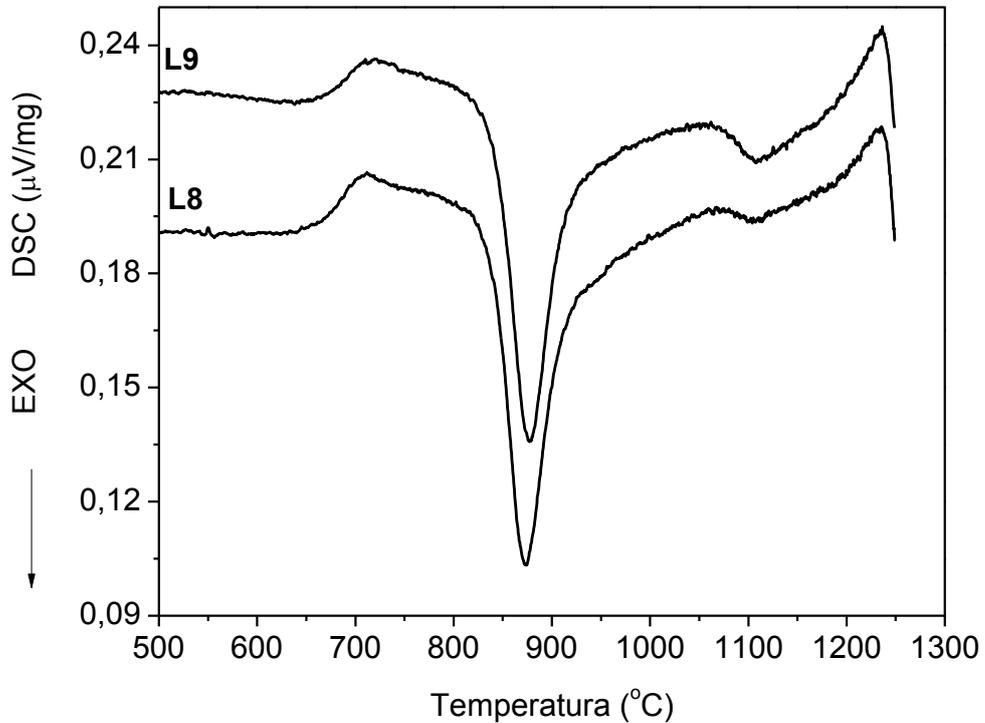


Figura 4.27 – Curvas de DSC das composições L8 e L9.

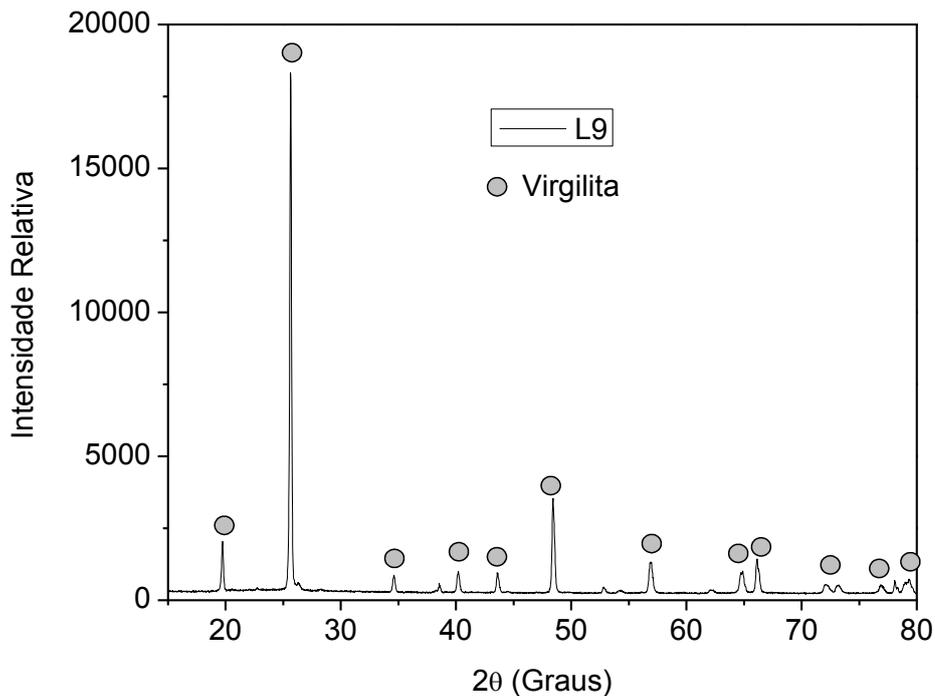


Figura 4.28 – Difratoograma de raios-X da vitrocerâmica LAS10X.

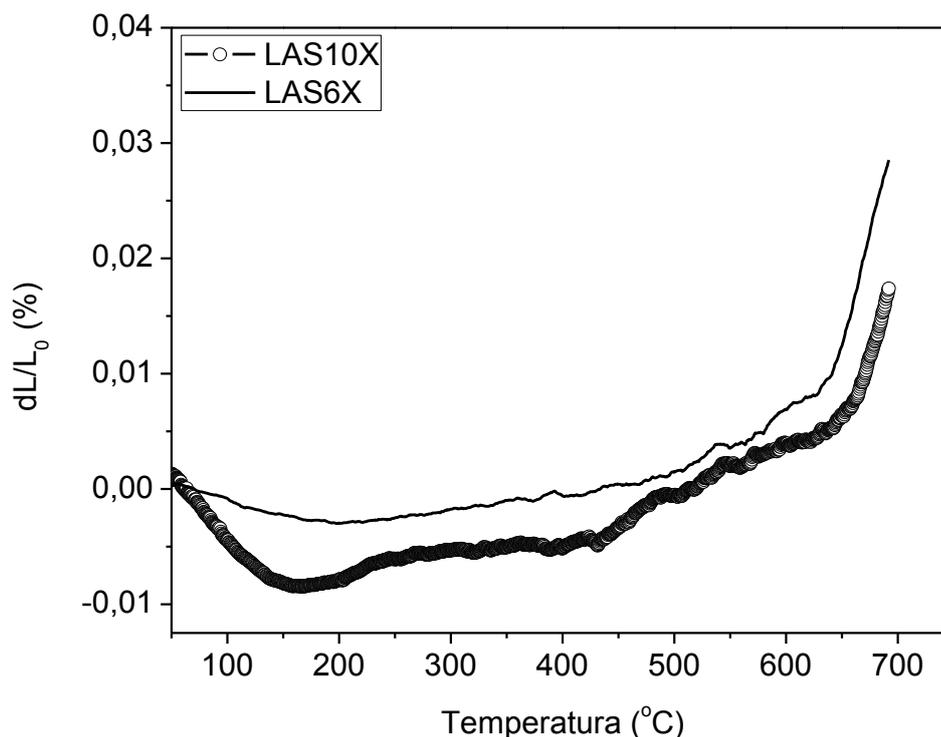


Figura 4.29 – Dilatação térmica das vitrocerâmicas L5 e L9.

As composições L10 e L11 foram elaboradas a fim de verificar o efeito do boro no sistema LAS. Tomando a composição L5 para fins comparativos, tem-se que na composição L10 o teor do boro foi reduzido e o teor de zinco foi aumentado. Na composição L11 aumentou-se o teor de boro em quantidade superior a 2% em mol e retirou-se completamente o potássio da composição.

A Figura 4.30 mostra as curvas de DSC para as duas composições, observa-se uma maior temperatura de cristalização para a composição L10 (895°C) comparada à composição L11 (875°C).

A fração de poros medida para a temperatura de sinterização de 1000°C pode ser considerada a mesma para estas composições, considerando-se o erro experimental, sendo $2,4 \pm 0,2$ % para L10 e $2,6 \pm 0,2$ % para L11. A fase formada para as duas composições foi virgilita, como mostra a Figura 4.31, o valor do CET medido foi $0,32 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para L10 e $-0,44 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para L11. O valor negativo obtido para a composição L11 pode ser justificado pela maior cristalização da vitrocerâmica, como pode ser visto na Figura 4.32. Tem-se que o aumento do teor de boro favorece a cristalização do sistema sem induzir a

formação de β -espodumênio. Para as composições L10 e L11 os resultados obtidos de fração de poros e CET não foram satisfatórios.

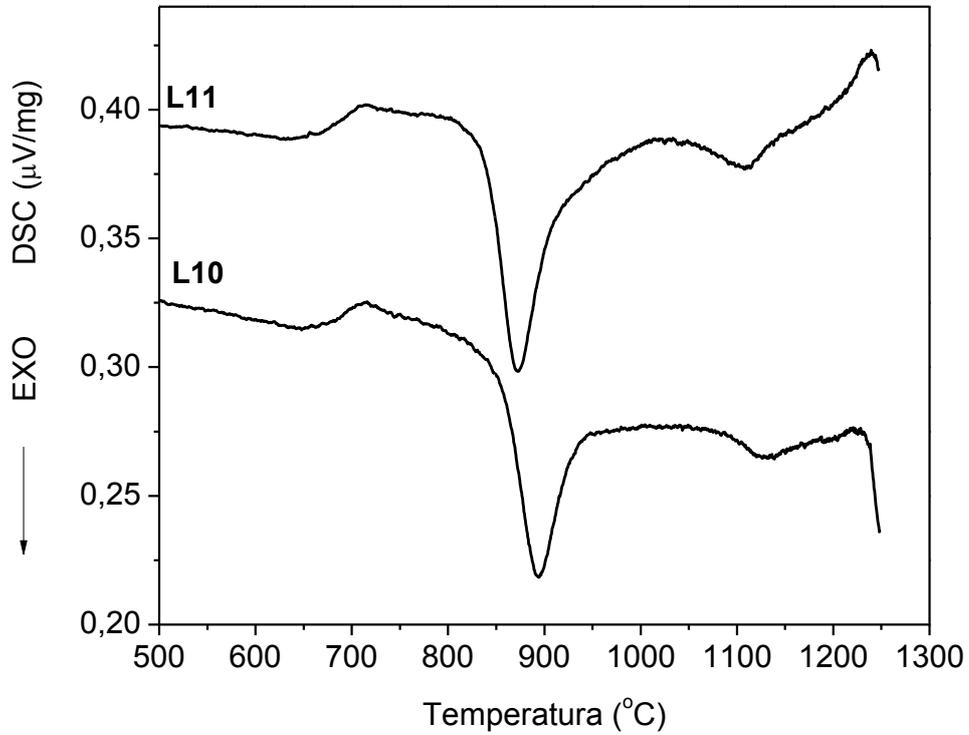


Figura 4.30 – Curva de DSC das composições L10 e L11.

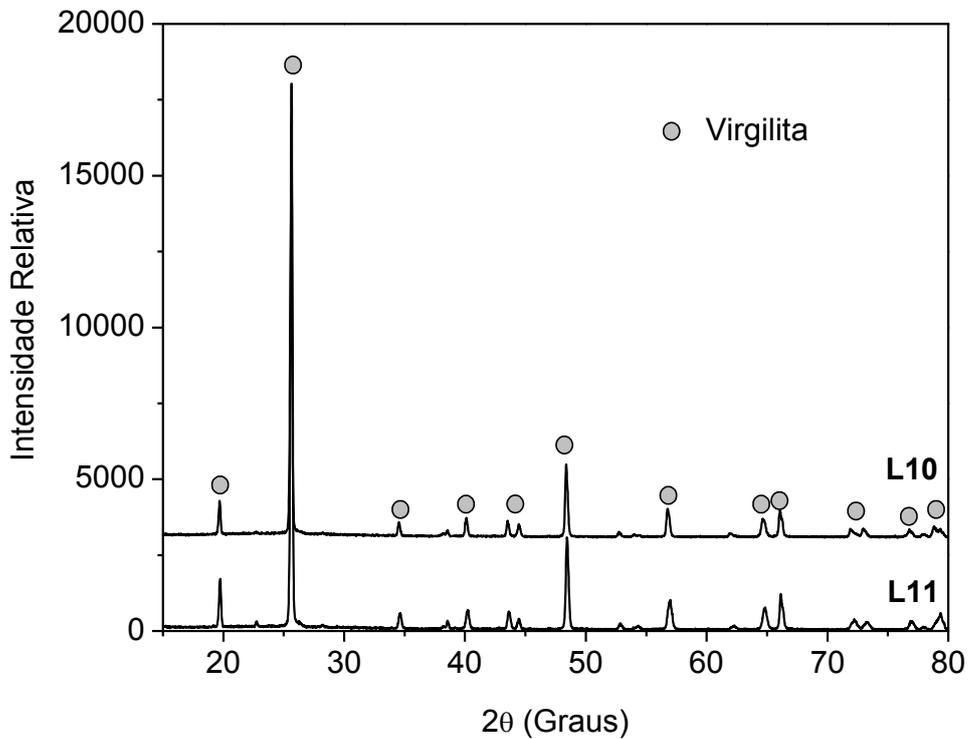


Figura 4.31 – Difratoograma de raios-X das vitrocerâmicas L10 e L11.

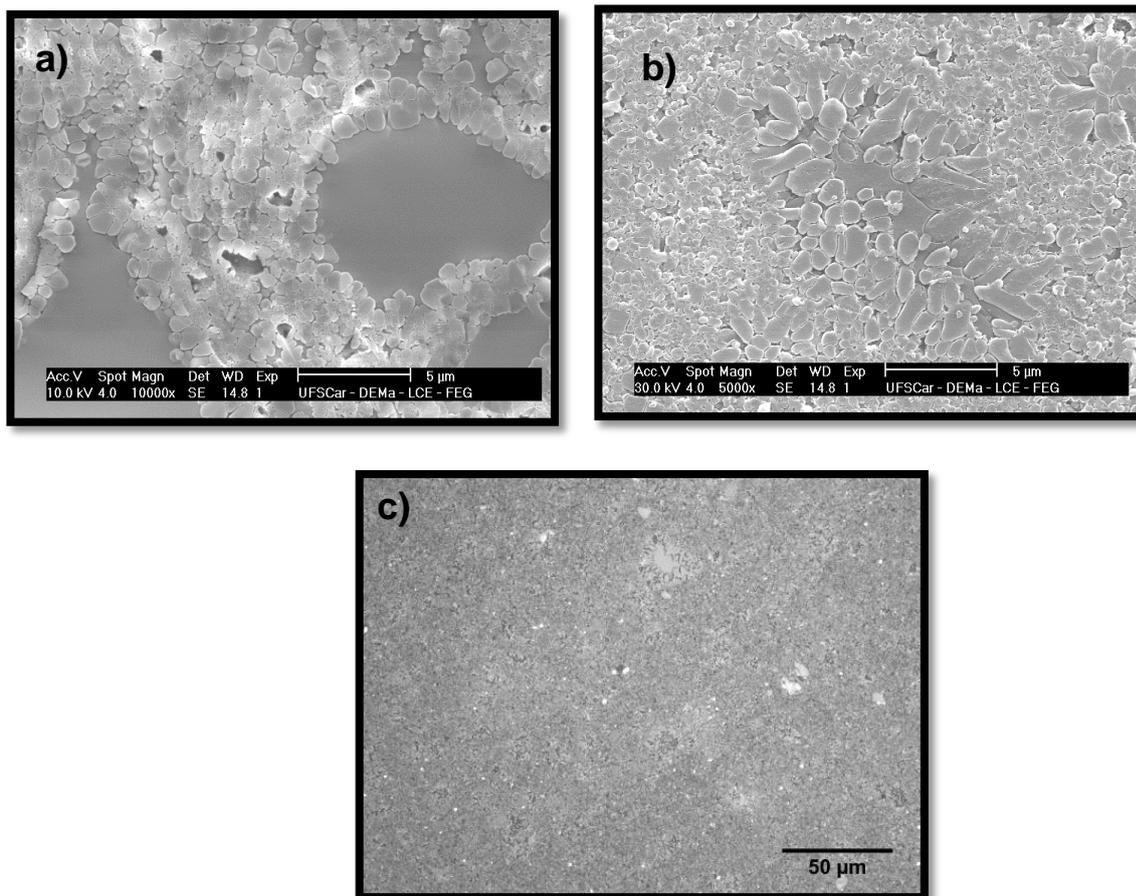


Figura 4.32 – Micrografia das vitrocerâmicas L10 e L11 após ataque químico em solução de HF(2% vol.) por 15 s: a) L10, MEV; b) L11, MEV c) L11, microscopia óptica.

A Tabela 4.3 mostra as temperaturas características dos vidros elaborados e a fração de poros, CET e fase cristalina das vitrocerâmicas obtidas via sinterização.

A Figura 4.33 mostra o comportamento de expansão térmica das vitrocerâmicas desenvolvidas. Nota-se que o CET pode ser controlado via ajustes de composição, levando a valores que se aproximam de zero. Entretanto a propriedade de mais difícil controle é a fração de poros, já que esta é alterada não só pelas variações de composição como também pelas dificuldades de processamento da peça a verde. Isto implica na dificuldade de obtenção de peças com valores de fração de poros inferiores a 1%. A composição L5 apresentou os melhores resultados de densificação aliados a

um CET quase nulo e é considerada como a melhor composição obtida neste trabalho.

Tabela 4.3 – Propriedades das vitrocerâmicas obtidas.

Composição LAS	Tg (°C)	Tc (°C)	Tf (°C)	Fração de poros (%)	CET ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Fase Cristalina
L1	680	885	1250	1,4±0,2	0,5	Virgilita
L2	660	887	1243	3,3±0,3	0,5	virgilita + β -espodumênio
L3	670	880	1235	2,0±0,3	0,5	virgilita
L4	650	823	1230	5,6±0,2	1,2	virgilita + β -espodumênio
L5	665	890	1240	1,4±0,1	0,02	virgilita
L6	650	870	1216	4,4±0,2	-0,02	virgilita + β -espodumênio
L7	670	880	1215	0,4±0,1	0,35	virgilita
L8	655	875	1240	4,9±0,2	-0,72	virgilita + β -espodumênio
L9	660	878	1240	2,0±0,2	0,002	virgilita
L10	670	895	1235	2,4±0,2	0,32	virgilita
L11	660	875	1245	2,6±0,2	-0,44	virgilita

Comparando-se o comportamento de expansão térmica da vitrocerâmica L5 com a vitrocerâmica comercial Ceran[®], observa-se pela Figura 4.34, que a vitrocerâmica sinterizada apresenta maior estabilidade dimensional até a temperatura de 600°C. O CET da vitrocerâmica Ceran[®], determinado no intervalo de temperatura de 40°C a 500°C, vale $-0,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, o que em módulo corresponde a um valor 15 vezes superior ao CET da vitrocerâmica L5. Entretanto a vitrocerâmica comercial possui uma maior temperatura de uso, uma vez que o amolecimento da fase vítrea residual ocorre em torno de 700°C, enquanto na vitrocerâmica sinterizada este ocorre a 650°C.

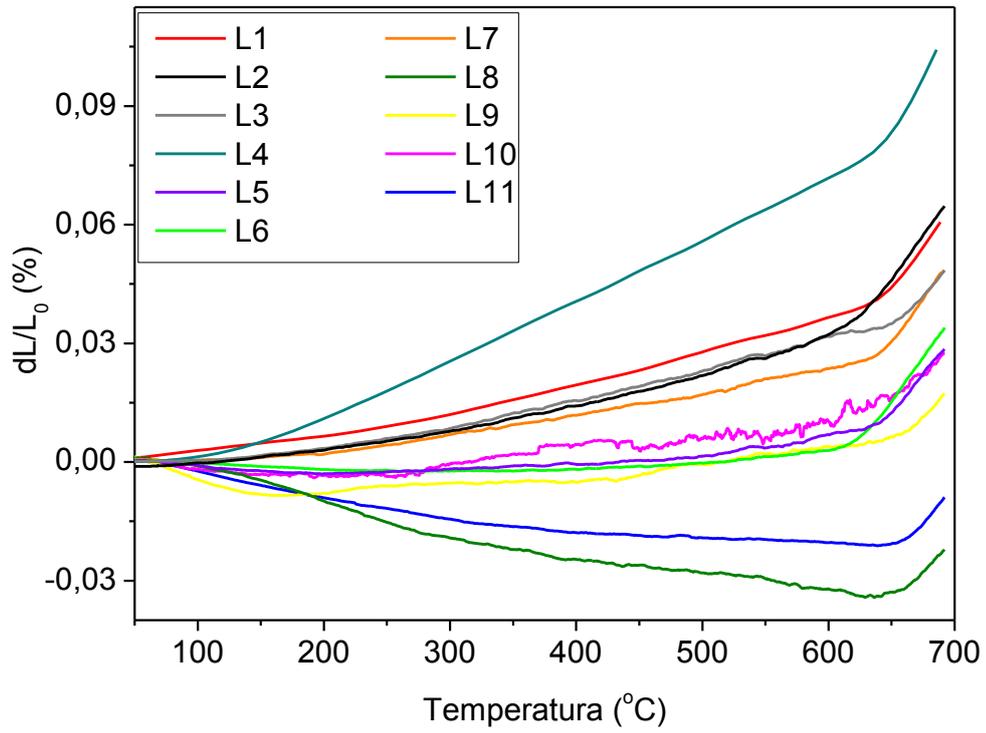


Figura 4.33 – Curva de dilatométrica das composições elaboradas

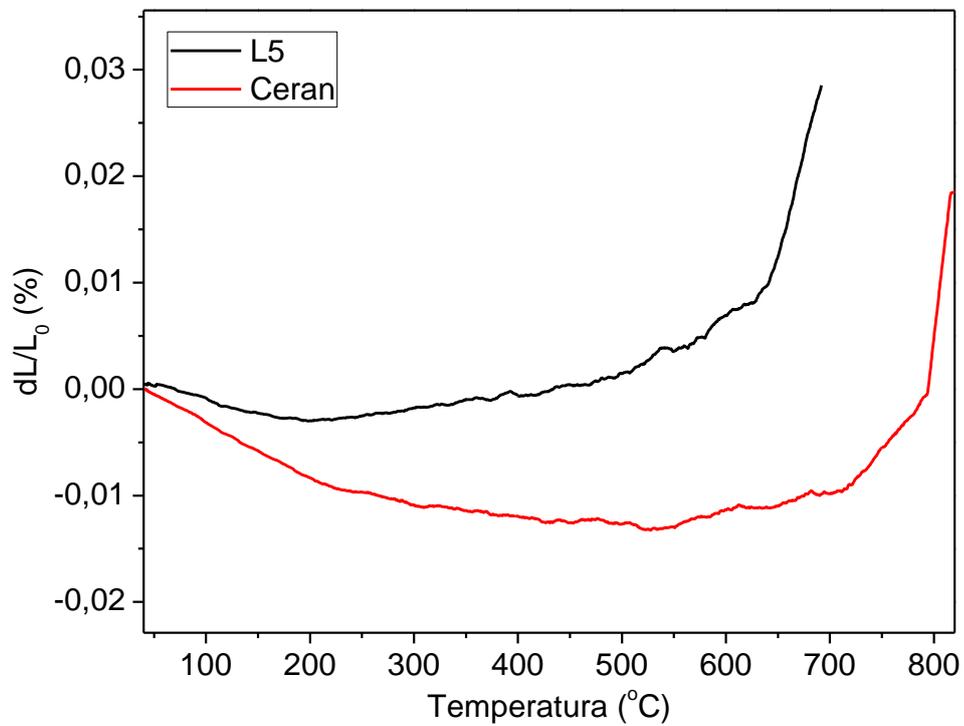


Figura 4.34 – Curvas de dilatométrica das vitrocerâmicas L5 e Ceran[®]

Desta forma pode-se dizer que a principal vantagem da vitrocerâmica desenvolvida frente à comercial é sua excelente estabilidade dimensional. Em contrapartida a vitrocerâmica sinterizada apresenta 1,4% de fração de poros e temperatura de uso abaixo do que é alcançado pela vitrocerâmica comercial.

4.2 Estudos de sinterização e cinética de densificação por microscopia de aquecimento

A técnica de microscopia de aquecimento permite acompanhar *in situ* o comportamento de sinterização de uma amostra vítrea sendo útil para analisar comparativamente um conjunto de amostras. Esta técnica não foi usada neste trabalho como ferramenta para determinar a máxima densificação das diversas composições estudadas devido à baixa densidade relativa à verde (50%) obtida nos corpos de prova a serem ensaiados resultando em análises de caráter qualitativo.

A Figura 4.35 mostra a curva de densidade relativa para algumas das composições de vidros do sistema LAS até então desenvolvidas neste trabalho. Foram analisadas as composições que apresentam fração de poros inferior a 2% associada a um CET menor ou igual a $0,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Nota-se que, para uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, existem dois estágios de retração da amostra ou densificação. No primeiro estágio, que ocorre a temperaturas abaixo de 870°C , todas as amostras apresentam uma cinética de densificação elevada, caracterizada pela acentuada retração da amostra num pequeno intervalo de tempo e que é resultado da sinterização por fluxo viscoso. No segundo estágio, tem-se a redução brusca da cinética de densificação devido ao aparecimento de cristais no sistema, a partir deste momento o sistema segue densificando muito lentamente.

Para temperaturas acima de 1000°C é observado um aumento significativo na densidade relativa de todas as amostras. Isto pode ser atribuído à redução da viscosidade do sistema que leva ao amolecimento da amostra, e consequentes mudanças em sua geometria o que dá a falsa idéia de retração por sinterização.

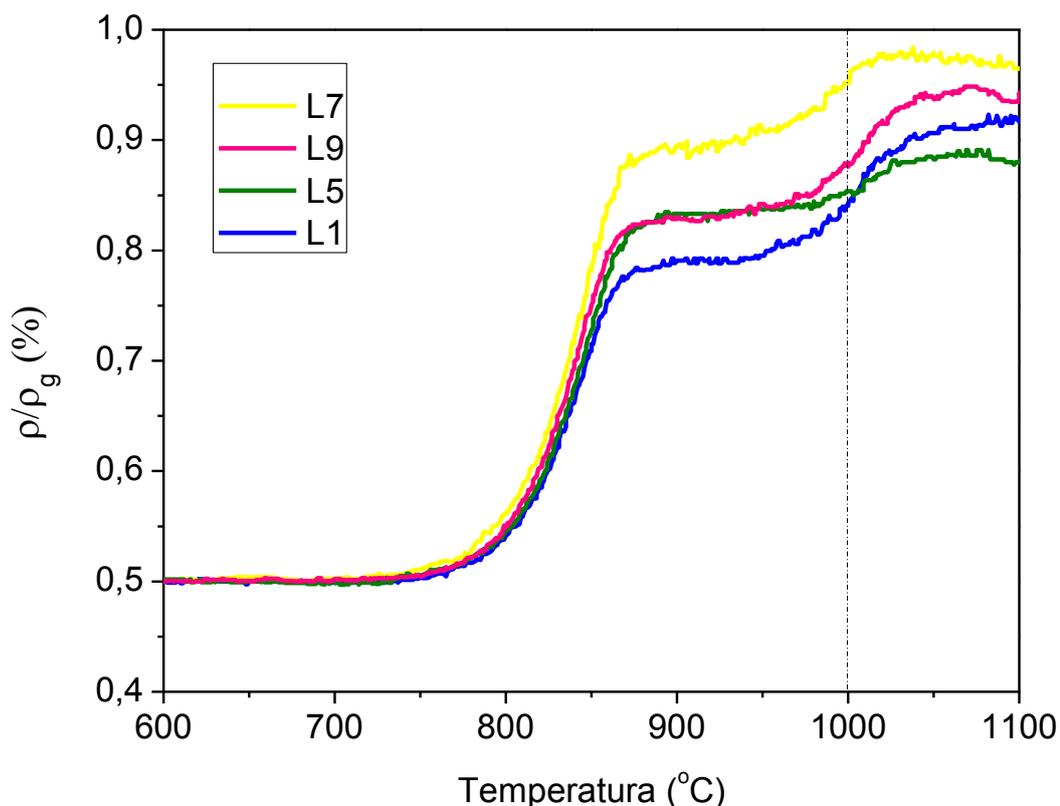


Figura 4.35 – Densidade relativa em função da temperatura para algumas das composições desenvolvidas, quando aquecidas a 10°C/min.

A Tabela 4.4 mostra a temperatura de início de sinterização ($T_{\rho_{\text{inicial}}}$), a temperatura de máxima densificação ($T_{\rho_{\text{Máx.}}}$), a diferença entre a temperatura de máxima cristalização (T_c) e a temperatura de máxima densificação (ΔT ($T_c - T_{\rho_{\text{Máx.}}}$)), e a cinética de densificação ($d\rho/dT$), para todas as composições analisadas. A cinética de densificação foi determinada pelo ajuste linear da curva no intervalo de temperatura de 816°C a 850°C, considerando somente o primeiro estágio de densificação indicado nas curvas da Figura 4.35.

Nota-se que T_{ρ} inicial não varia significativamente para as composições analisadas, situando-se entre 770°C a 780°C. Isto pode ser justificado pelo fato das amostras possuírem a mesma granulometria, visto que os fatores que influenciam neste estágio da sinterização são: tensão superficial (γ), viscosidade (η) e raio de partícula. As composições diferem quanto à proporção entre os óxidos minoritários o que não implica em grandes mudanças na viscosidade e tensão superficial do vidro inicial.

Tabela 4.4 - Temperatura de início de sinterização ($T_{\rho_{inicial}}$), temperatura de máxima densificação ($T_{\rho_{Máx.}}$), diferença entre T_c e $T_{\rho_{Máx.}}$ ($\Delta T(T_c - T_{\rho_{Máx.}})$) e cinética de densificação (dp/dT) para cada composição.

Composição	$T_{\rho_{inicial}}$	$T_{\rho_{Máx.}}$	$\Delta T(T_c - T_{\rho_{Máx.}})$	dp/dT (%/°C)
L1	783	874	11	0,38
L5	780	868	27	0,47
L7	770	880	0	0,56
L9	781	868	10	0,46

É observado também que, para esta taxa de aquecimento ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), o processo de sinterização é interrompido antes ou logo que é alcançada a temperatura de máxima cristalização (T_c), como indica o parâmetro $\Delta T(T_c - T_{\rho_{Máx.}})$. Para $\Delta T=0$ tem-se que a amostra segue densificando até atingir T_c , isto é observado para a composição L7. Para $\Delta T>0$ tem-se que o fluxo viscoso é interrompido antes da máxima cristalização do sistema, como ocorre para as demais composições.

A composição L7 apresenta maior cinética de densificação (dp/dT), o que justifica a obtenção de uma densidade relativa mais elevada para esta composição. Embora esta seja a composição de maior sinterabilidade desenvolvida neste trabalho, ela não apresenta um CET apropriado para a aplicação desejada.

4.3 Evolução da microestrutura em função da temperatura para a composição L5

Dentre todas as composições elaboradas neste trabalho, a composição denominada L5 reúne as propriedades essenciais para a aplicação deste tipo de material, como: baixo CET ($0,02 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e pequena fração de poros (1,4%).

Como estamos interessados na vitrocerâmica L5 descreveremos detalhadamente seu comportamento de sinterização, bem como a evolução de sua microestrutura em função da temperatura considerando a taxa de

aquecimento de 10°C/min. Devido a limitações experimentais não foi possível avaliar a taxa de aquecimento de 30°C/min, utilizada na sinterização da vitrocerâmica L5.

É útil utilizar as técnicas de microscopia de aquecimento e DSC com a mesma taxa de aquecimento a fim de verificar o efeito da cristalização no processo de sinterização e principalmente identificar o intervalo de temperatura em que ambos ocorrem simultaneamente. A Figura 4.36 mostra a curva de redução de área em função da temperatura obtida por microscopia de aquecimento e a curva de DSC para a composição L5, onde as temperaturas características do vidro estão indicadas. A Figura 4.37 mostra o perfil da amostra durante o aquecimento e os pontos fixos determinados pelo software do equipamento. Nota-se que a 1225°C, onde ocorre o início da fusão da fase cristalina, a amostra apresenta uma ligeira deformação, sendo o ponto de deformação determinado pelo software de 1269°C. A partir de 1335°C a amostra flui completamente.

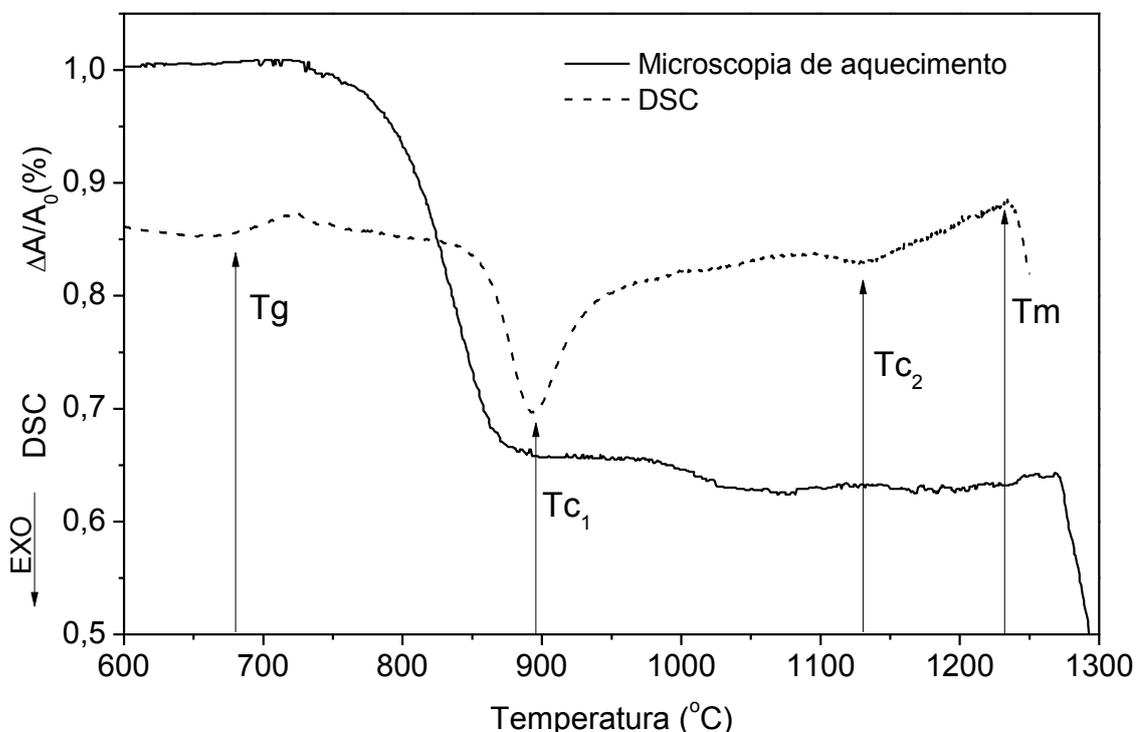


Figura 4.36 – Redução de área em função da temperatura para a composição L5, comparada à curva de DSC utilizando a mesma taxa de aquecimento - 10°C/min.

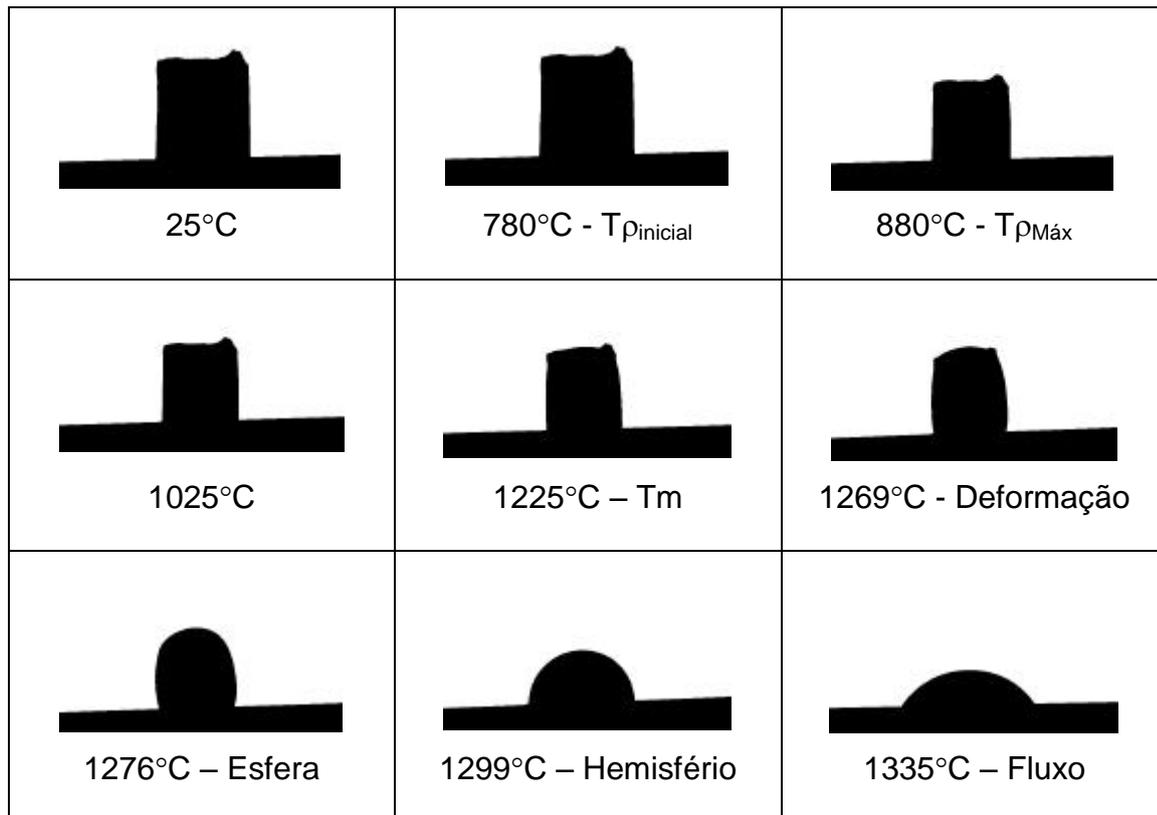


Figura 4.37 – Perfil da amostra L5 durante o aquecimento e pontos fixos determinados pelo software acoplado ao microscópio de aquecimento.

A Figura 4.36, mostrada acima, representa o processo de sinterização com cristalização concorrente da amostra L5 aquecida a uma taxa de 10°C/min. O início do processo de sinterização ocorre a 780°C. A partir deste ponto a densificação da amostra ocorre de forma muito rápida até a temperatura de 860°C. Pela curva de DSC nota-se que no intervalo de temperatura de 860°C a 900°C, a cristalização e a sinterização são processos concorrentes. Para temperaturas superiores a 860°C a sinterização é notoriamente reduzida até que a 900°C o processo é completamente estagnado. A redução da cinética de densificação pode ser justificada pelo início da formação de cristais no sistema, representado pelo primeiro pico exotérmico da curva de DSC que se inicia a 860°C e atinge seu máximo a 900°C (T_{c1}).

Para temperaturas superiores a 1000°C observa-se uma redução de área de aproximadamente 3% que pode estar relacionada com o aumento da

fração cristalina da fase virgilita cujo CET é negativo e seria responsável pela redução de volume da amostra em altas temperaturas, uma vez que os cristais dispersos em um líquido viscoso estariam livres para contraírem. Por outro lado esta variação de área é muito pequena e pode estar associada a erros de medida visto que esta não é uma técnica de alta precisão.

A Figura 4.38 mostra a evolução da microestrutura da amostra durante o processo de sinterização a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A 800°C nota-se a formação de pescoço nas partículas abaixo de 2µm, enquanto que as partículas mais grosseiras ainda não iniciaram o processo de sinterização. Isto está de acordo com o modelo de *Clusters* que prevê que partículas mais finas sinterizam mais rapidamente.

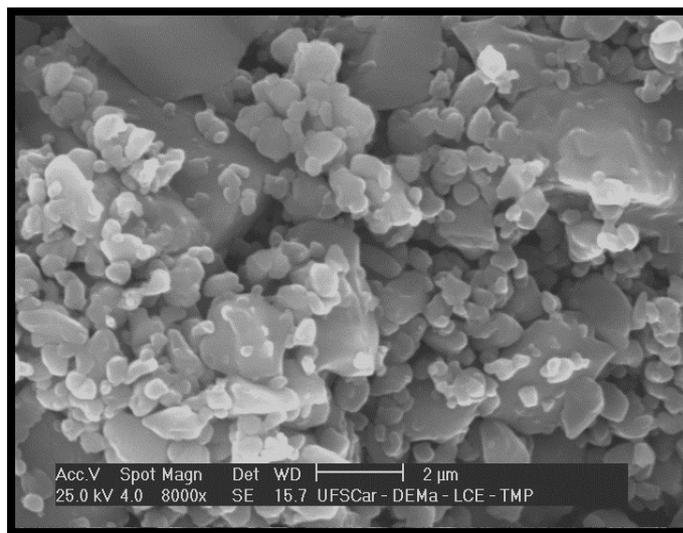
A 850°C as partículas mais finas encontram-se num estágio avançado de sinterização. Nota-se a formação de pescoço nas partículas acima de 5µm, e conseqüentemente a formação de poros interconectados ao redor destas partículas. Nesta temperatura, também é observada a presença de pequenos cristais na superfície dos poros abertos e também onde houve a formação de pescoço, marcando a interface onde antes existiam duas partículas. A formação de cristais a partir desta temperatura justifica a redução da densificação por fluxo viscoso, até sua completa estagnação a 900°C onde existe uma elevada fração cristalizada na superfície das partículas.

A 950°C observa-se uma alta fração cristalizada, os cristais apresentam-se maiores tendendo a crescer na direção do interior das partículas vítreas. Os poros residuais apresentam formato irregular e situam-se em regiões altamente cristalizadas da amostra. Estes poros possuem a superfície totalmente cristalizada e não deverão ser eliminados com o processo de sinterização.

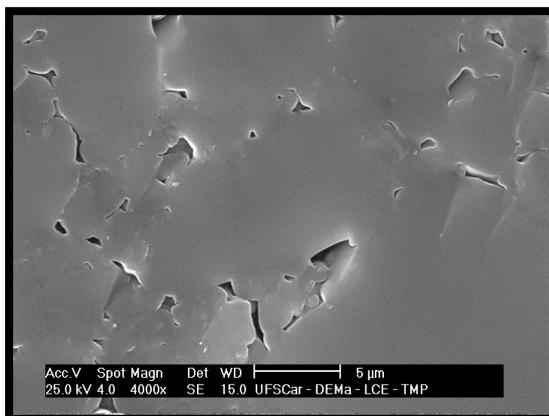
A 1000°C nota-se que o interior das partículas acima de 5 µm continua vítreo, havendo assim, a presença de uma considerável fração de fase vítrea residual nesta temperatura.

A 1050°C nota-se que a amostra encontra-se quase totalmente cristalizada, podendo ser observadas poucas regiões ainda vítreas e a presença de poros esféricos. Nota-se que ocorre um aumento da fração de poros bem como da distribuição de tamanho de poros, variando entre 15 µm e

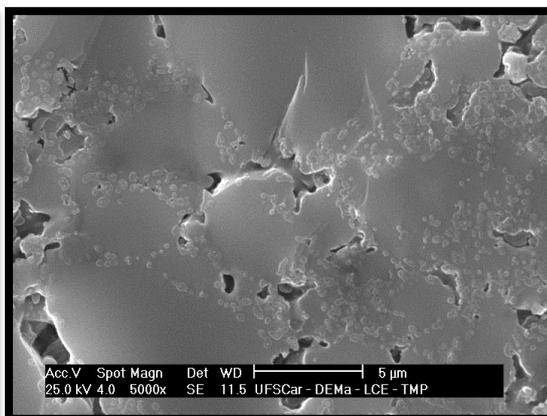
0,5 μm . A esferoidização dos poros pode ser justificada pela redução da viscosidade da fase vítrea residual e pela saída de gases dissolvidos no vidro com a evolução da cristalização. Nesta temperatura também nota-se a mudança na morfologia dos cristais, passando de cristais esféricos para facetados e a presença da fase β -espodumênio, como mostrado na Figura 4.39. Os cristais facetados apresentam-se muito maiores do que os esféricos. Esta mudança de morfologia pode estar associada à transformação da fase virgilita em β -espodumênio. A saída de gases dissolvidos no vidro e o aparecimento da fase β -espodumênio tornam proibitiva a sinterização em temperaturas superiores a 1000°C.



a) 800°C



b) 850°C



c) 850°C

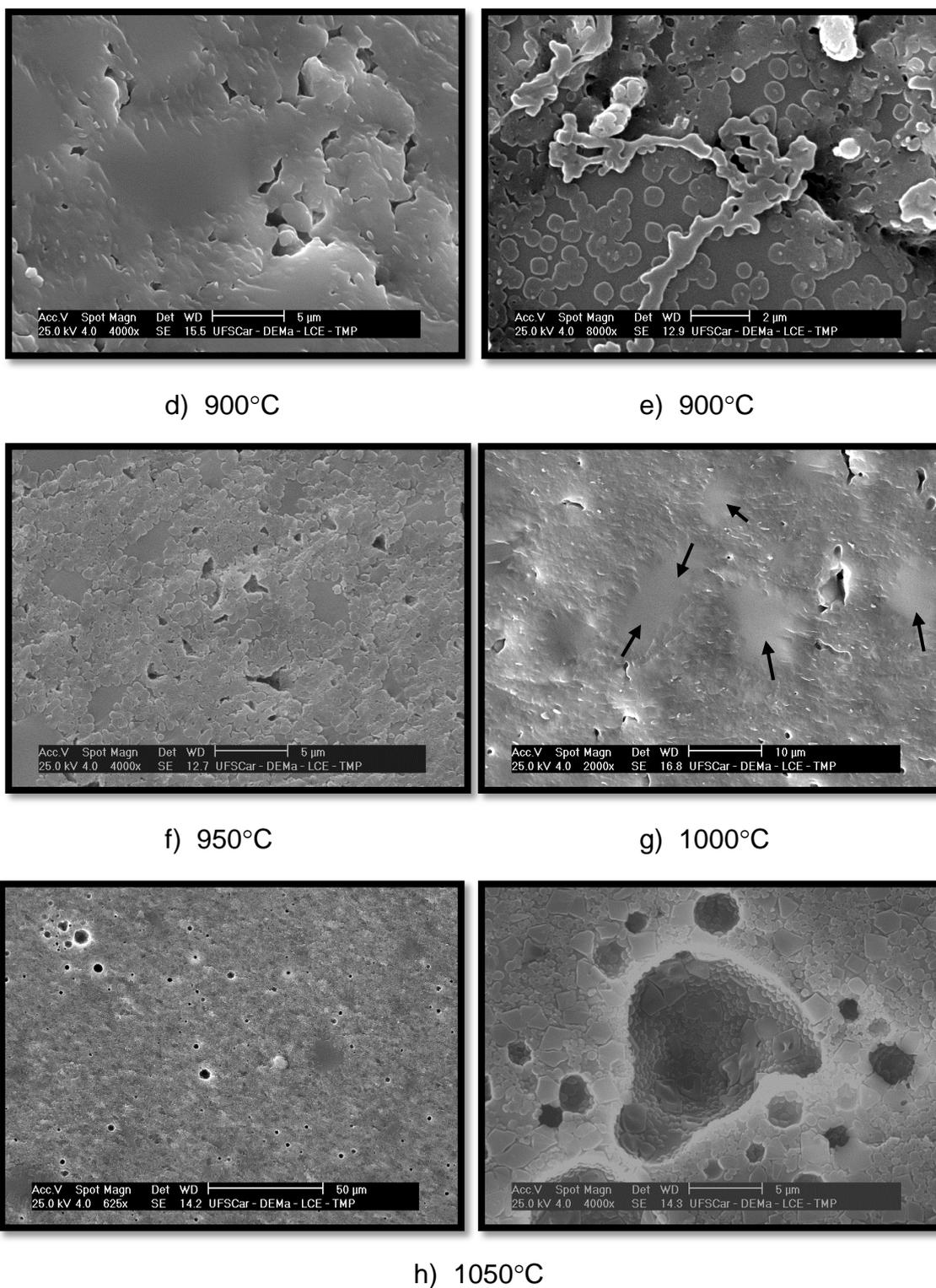


Figura 4.38 – Evolução da microestrutura em função da temperatura para a composição L5. a) 800°C; b) 850°C; c) 850°C – após ataque químico; d) 900°C; e) 900°C – após ataque químico; f) 950°C – após ataque químico; g) 1000°C; h) 1050°C – após ataque químico.

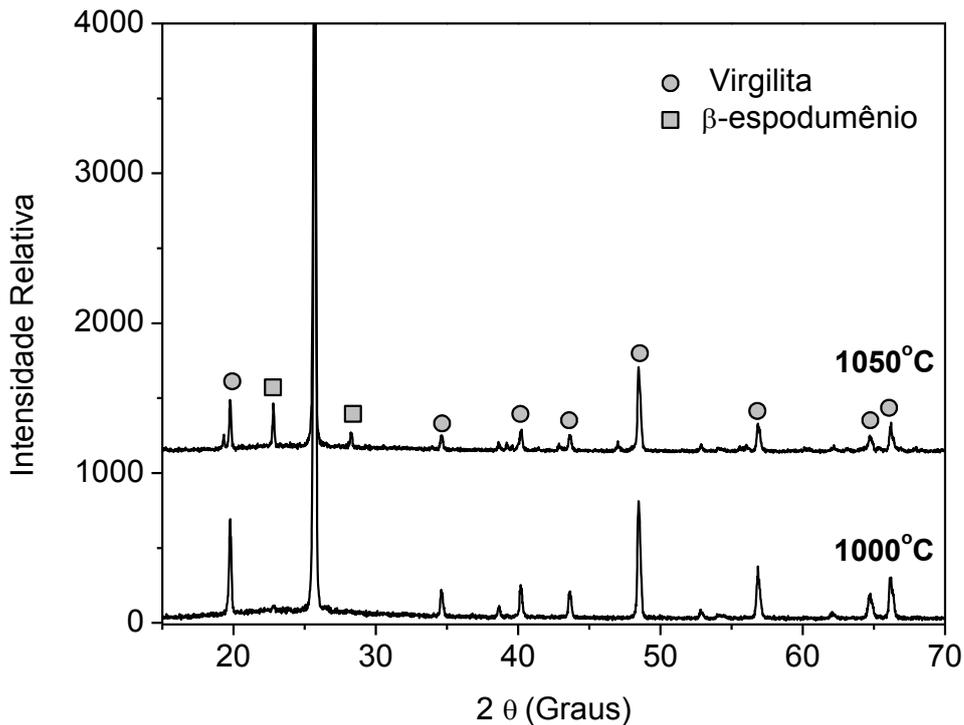


Figura 4.39 – Difratoograma de raio-X da vitrocerâmica L5 sinterizada a 10°C/min até as temperaturas de 1000°C e 1050°C.

4.4 Determinação dos parâmetros necessários para simulação do processo de sinterização pelo modelo de *Clusters* para a composição L5

4.4.1 Viscosidade

A Figura 4.40 mostra os dados de viscosidade à alta temperatura, obtidos pelo método de rotação e os dados de viscosidade à baixa temperatura determinados pelo método de penetração. Foi realizado o ajuste segundo a equação Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) e tem-se que para o vidro L5 a viscosidade em função da temperatura pode ser dada por:

$$\log(\eta) = -5,5056 + \frac{10574,8926}{T - 346,5742} \quad (4.1)$$

A viscosidade em T_g calculada pela equação acima também está representada na Figura 4.40. A temperatura de transição vítrea determinada por DSC é considerada um ponto fixo de viscosidade, ou seja nesta temperatura o valor da viscosidade varia entre 10^{12} e $10^{12,5}$ Pa.s, sendo

atribuído com frequência o valor de $10^{12,3}$ Pa.s [80]. Pela equação acima tem-se que a viscosidade em Tg - DSC vale $10^{12,31}$ Pa.s, o que mostra um bom ajuste para os dados experimentais em baixa temperatura. No entanto, não foram realizadas medidas de viscosidade no intervalo de temperatura onde ocorre a sinterização (780°C a 1000°C) o que pode induzir a erros na determinação da equação de ajuste.

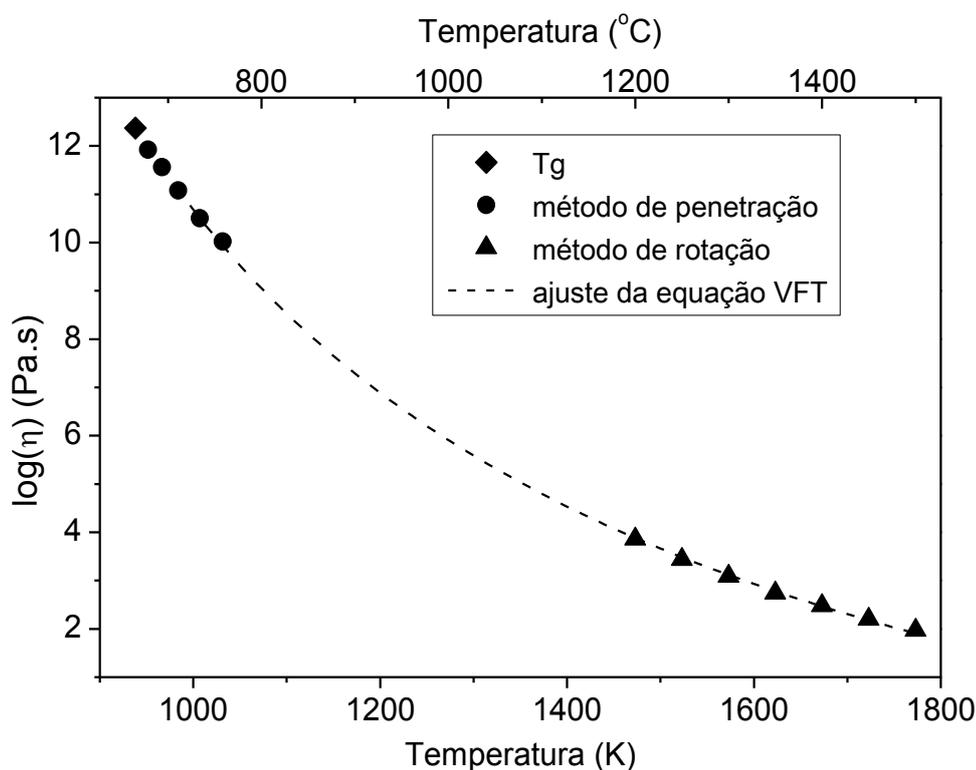


Figura 4.40 – Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para o vidro L5. Dados obtidos pelo método de rotação e penetração.

4.4.2 Determinação da taxa de crescimento de cristais

As amostras do vidro L5 foram submetidas a tratamentos térmicos no intervalo de temperatura de 850°C a 980°C. A Figura 4.41 mostra o aspecto geral dos cristais obtidos para as amostras tratadas neste intervalo de temperatura. Nota-se que a morfologia dos cristais é variável, apresentando formato circular para temperatura 850°C e tendendo a uma morfologia com arestas facetadas com o aumento da temperatura.

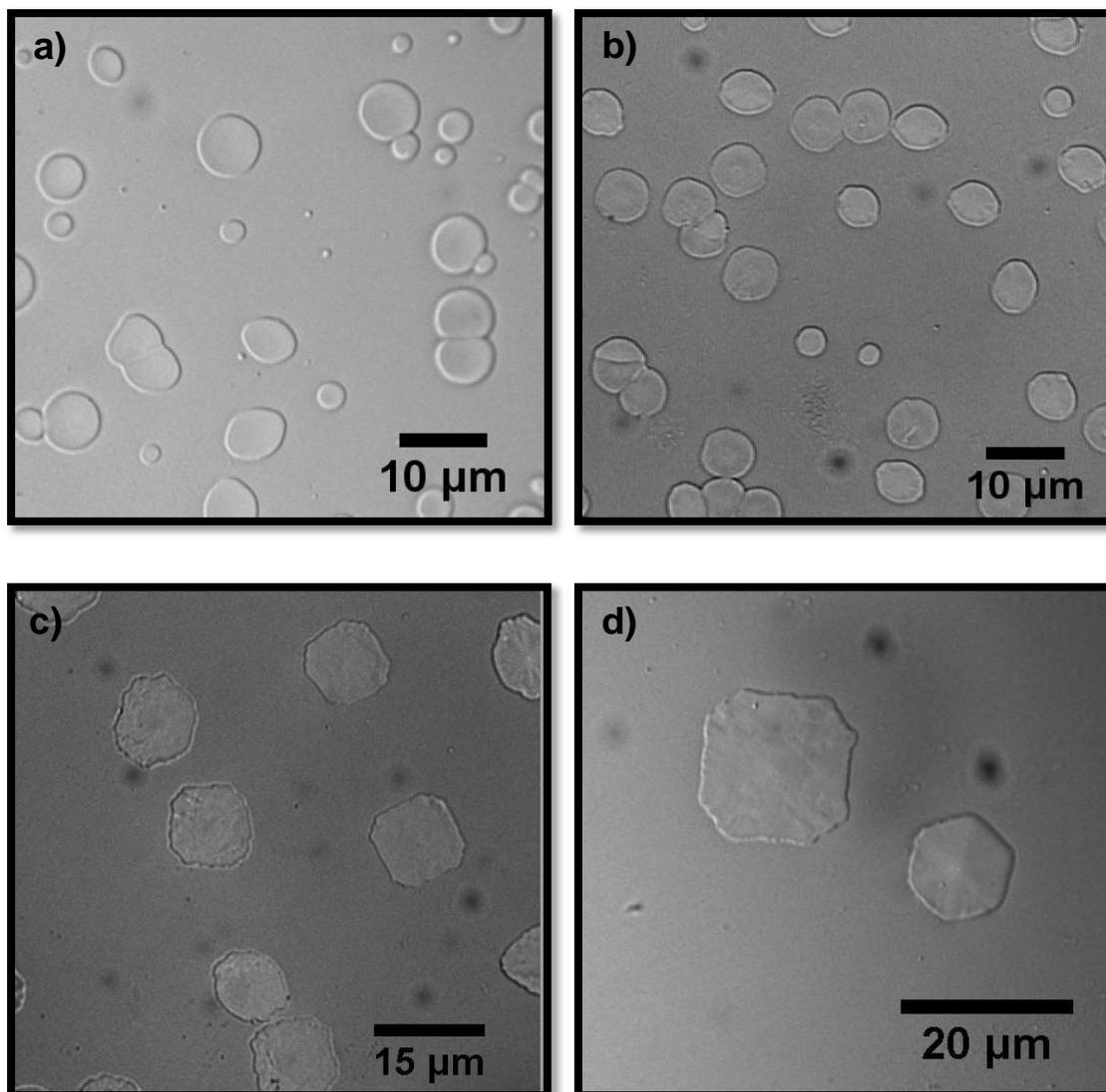


Figura 4.41 – Micrografias ópticas do vidro L5 tratado a diferentes temperaturas: a) 850°C - 161min.; b) 900°C - 60 min.; c) 950°C - 45 min.; d) 980°C - 29min.

Pela Figura 4.42, pode ser observado também mudanças na morfologia do cristal com o tempo de tratamento térmico considerando amostras tratadas a 980°C. Os cristais inicialmente possuem uma geometria hexagonal, tendendo a assumir a forma de um octógono com o tempo de tratamento térmico. Esta mudança de morfologia poderia estar associada à transformação da fase metaestável virgilita em β -espodumeno, fase cristalina estável para este sistema.

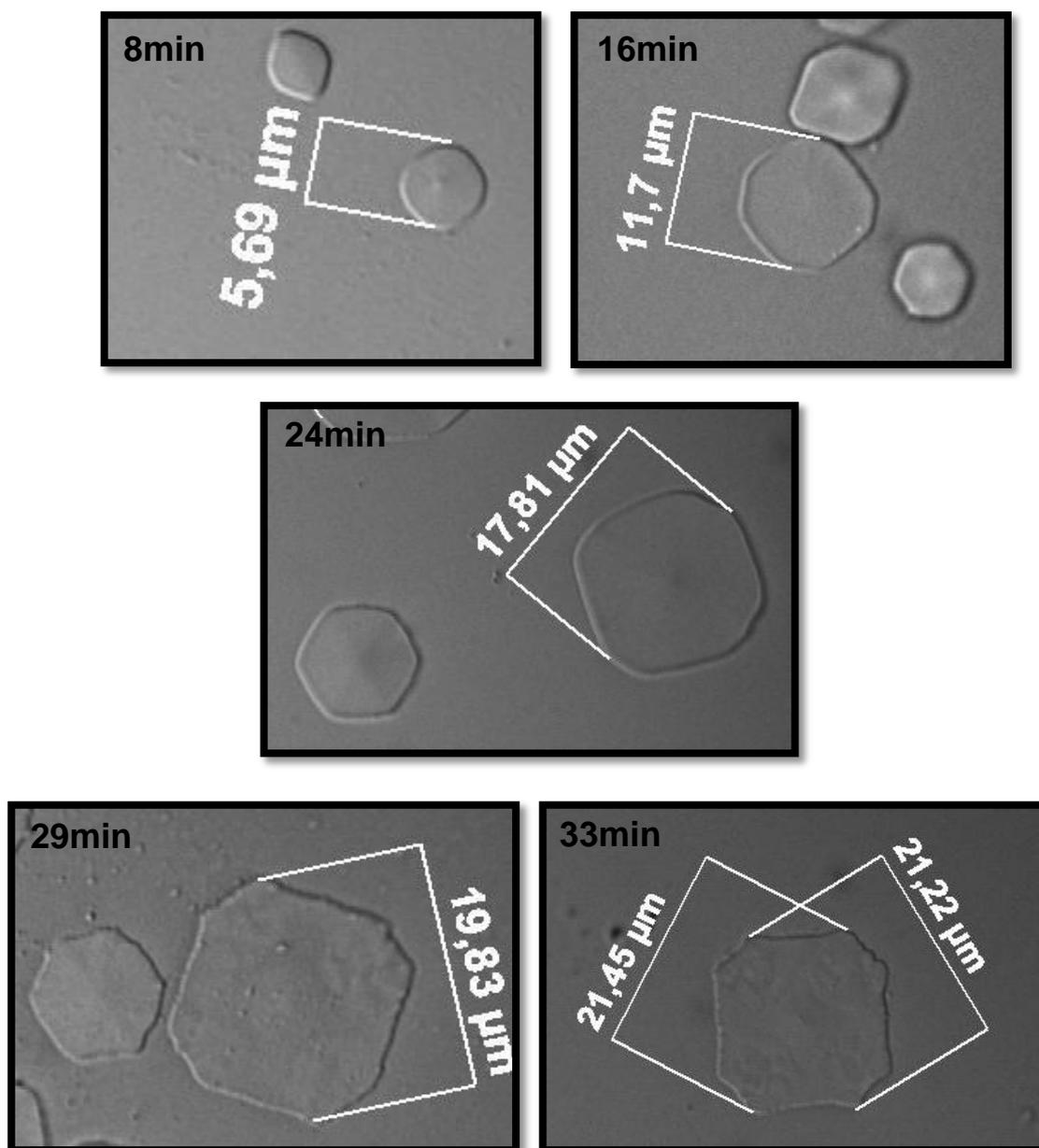


Figura 4.42 – Amostras tratadas a 980°C em diferentes tempos, evidenciando a mudança de morfologia do cristal com o tempo de tratamento térmico.

A determinação da taxa de crescimento de cristais em um sistema como LAS, onde uma fase metaestável (virgilita) se transforma em uma fase estável (β -espodumênio) torna-se um desafio uma vez que esta transformação tende a ocorrer com o tempo de tratamento térmico a uma temperatura constante. A Figura 4.43 mostra o difratograma de raios-X para diversas amostras tratadas isotermicamente em diferentes temperaturas, nota-se que em todas as

amostras analisadas observa-se a presença das fases virgilita e β -espodumênio. Nota-se também que os picos de difração encontram-se ligeiramente deslocados, o que pode ser explicado pela orientação preferencial de cristais crescendo na superfície. Não foi possível identificar neste trabalho se a mudança de morfologia do cristal está associada a esta transformação de fase, visto que em uma mesma amostra são encontrados cristais de diferentes morfologias.

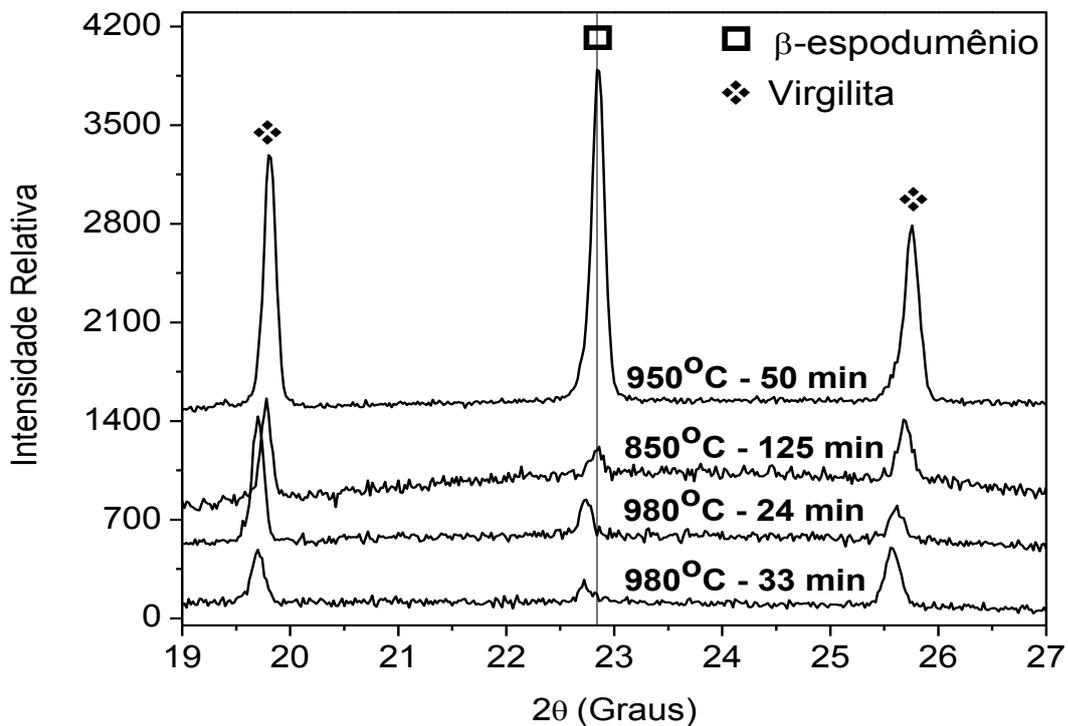


Figura 4.43 – Difratoograma de raios-X para amostras do vidro L5 tratadas em diferentes temperaturas.

A Figura 4.44 mostra o raio do maior cristal ($R_{Máx}$) em função do tempo de tratamento térmico para todas as temperaturas avaliadas. Nota-se que a mudança de morfologia com o tempo de tratamento, observada principalmente a 980°C, não implica na mudança da taxa de crescimento de cristais que consiste no ajuste linear dos pontos obtidos para uma mesma temperatura. A Figura 4.45 mostra o gráfico do logaritmo da taxa de crescimento de cristais ($\log(U)$) em função do inverso da temperatura, de onde foi ajustado a equação de crescimento de cristais para o vidro L5 apresentada nesta mesma figura.

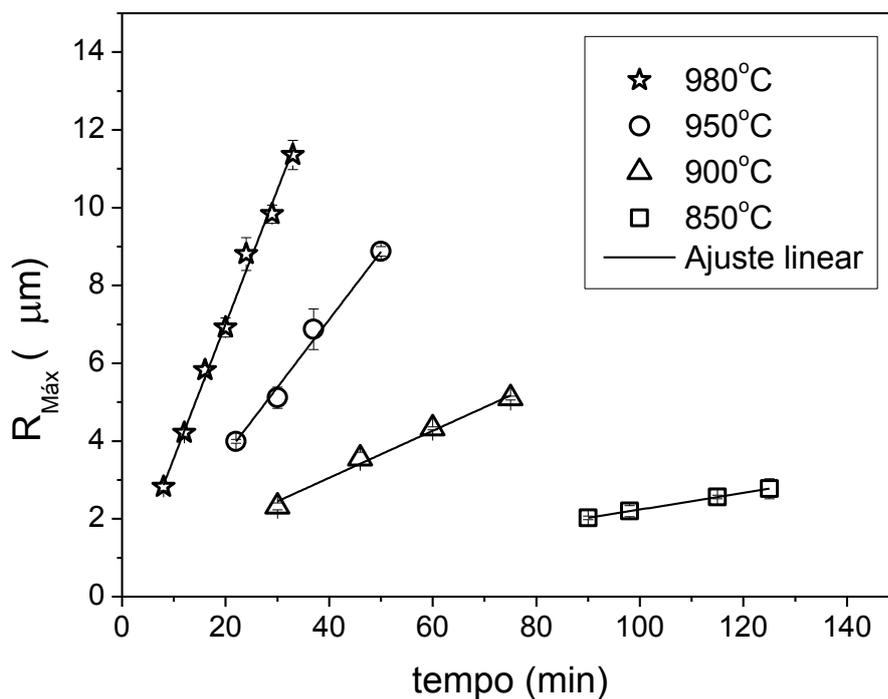


Figura 4.44 – Raio do maior cristal em função do tempo para diferentes temperaturas de tratamento térmico do vidro de composição L5.

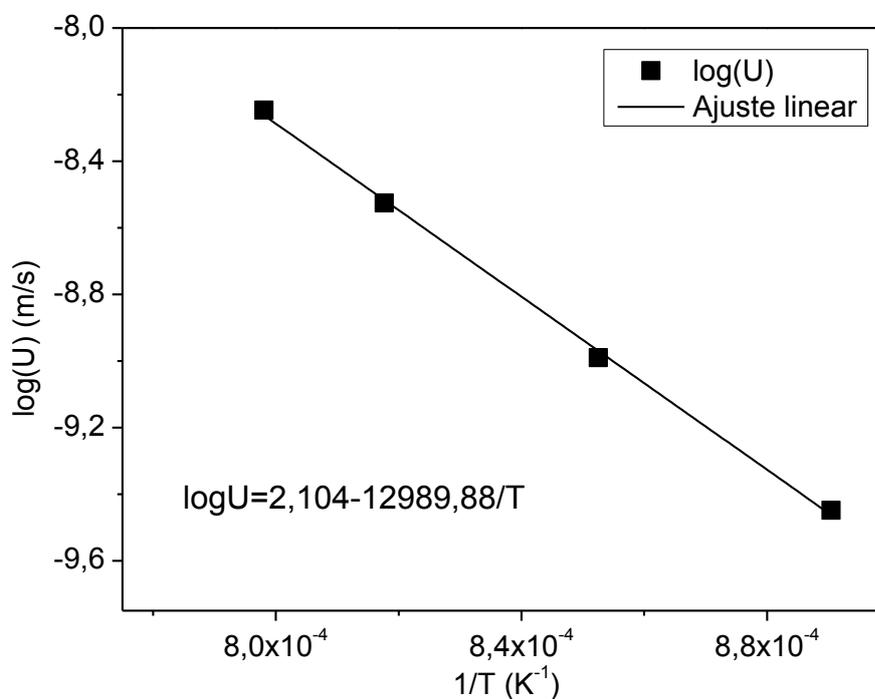


Figura 4.45 – Logaritmo da taxa de crescimento de cristais em função do inverso da temperatura e a equação de crescimento de cristais determinada para o vidro de composição L5.

4.4.3 Distribuição de tamanho de partículas

A distribuição de tamanho de partículas é mostrada na Figura 4.46 para o pó 6090, sendo o diâmetro médio de partículas obtido de 4,4 μm . O pó 6090 é constituído pela mistura de duas granulometrias obtidas por diferentes tempos de moagem, isto é evidenciado pelo aspecto da curva obtida. A utilização de uma mistura de granulometrias foi feita para aumentar a compactação do pó a verde.

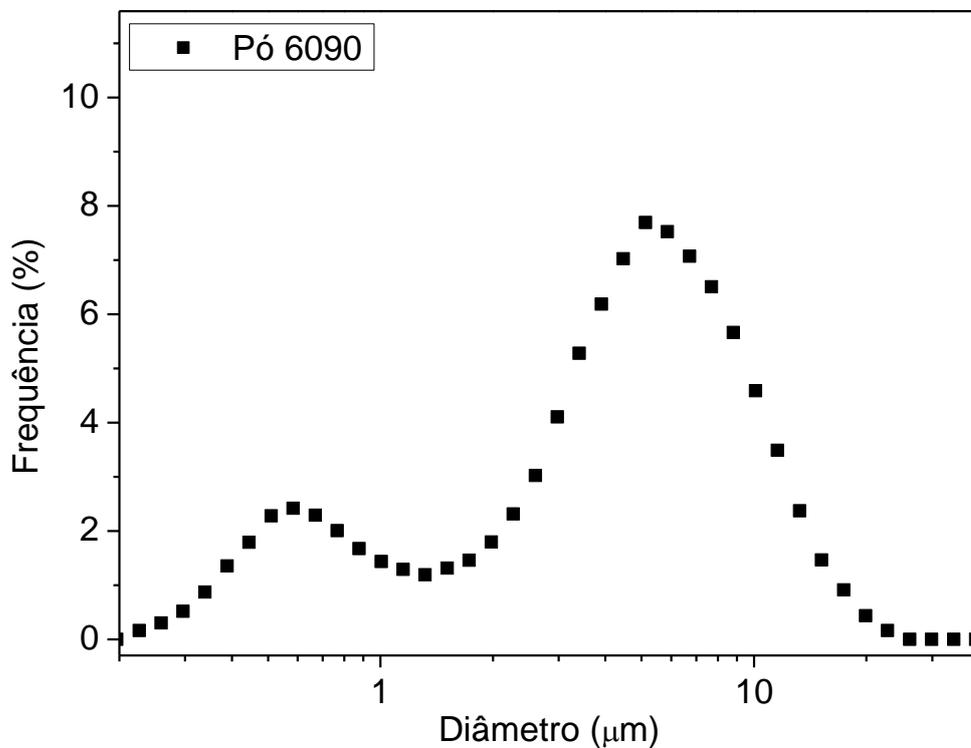


Figura 4.46 – Distribuição do tamanho de partícula para o pó 6090.

4.4.4 Determinação da tensão superficial

Os vidros silicatos em geral apresentam em seu estado fundido uma tensão superficial que varia de 0,2 a 0,4 N/m. O valor da tensão superficial de líquidos varia com a temperatura devido a mudanças na energia de ligação de seus componentes, tendendo a diminuir com o aumento da temperatura. No entanto, a variação da tensão superficial é muito pequena em sistemas vítreos, sendo da ordem de 1 a 2% a cada intervalo de 100°C. Por isso este parâmetro foi considerado constante nesta tese.

A tensão superficial (γ) é uma magnitude aditiva cujo valor pode ser estimado para uma determinada composição em função da tensão superficial correspondente a cada óxido (γ_i) e de sua porcentagem molar (a_i) a partir da expressão [81]:

$$\gamma = \frac{\sum a_i \gamma_i}{100} \quad (4.2)$$

O valor da tensão superficial foi estimado pelo software sciglass para a temperatura de 1000°C onde o valor obtido foi de 0,334 N/m.

4.4.5 Estimativa do valor da densidade de sítios de nucleação (N_s)

Considerando que várias imperfeições presentes na superfície de cada partícula vítrea são sítios preferenciais para nucleação, então o valor de N_s é função da qualidade da superfície da amostra. Assim, o valor de N_s pode variar de amostra para amostra, ou de partícula para partícula considerando um pó com larga distribuição granulométrica. O que se pretende determinar é um valor médio de N_s que seja representativo do pó e do tipo de moagem. Os valores típicos de N_s encontrados na literatura para partículas de vidro moído variam entre 10^{10} e 10^{12} sítios/m² [82].

Em uma primeira etapa o valor de N_s foi medido em superfícies polidas com Ce₂O e tratadas em diferentes temperaturas. Na Figura 4.47 são representados os valores de N_s medidos para 850°C e 980°C. Nota-se que existe uma grande (e típica) dispersão de valores, considerando-se uma temperatura constante. Isto pode ser justificado pela utilização de uma amostra distinta para cada tempo de tratamento e pela não reprodutibilidade da superfície destas amostras durante o polimento. Entretanto a ordem de grandeza de N_s é estabelecida como 10^9 para 980°C e 10^{10} para 850°C. Isto indica que o valor de N_s também é função da temperatura e que, em processos isotérmicos, para cada temperatura haverá um valor de N_s correspondente. Observa-se também que para uma temperatura constante o valor de N_s não varia significativamente com o tempo, o que indica que a cinética de nucleação

é muito rápida e que o valor de N_s atinge o ponto de saturação em curtos tempos de tratamento térmico [83].

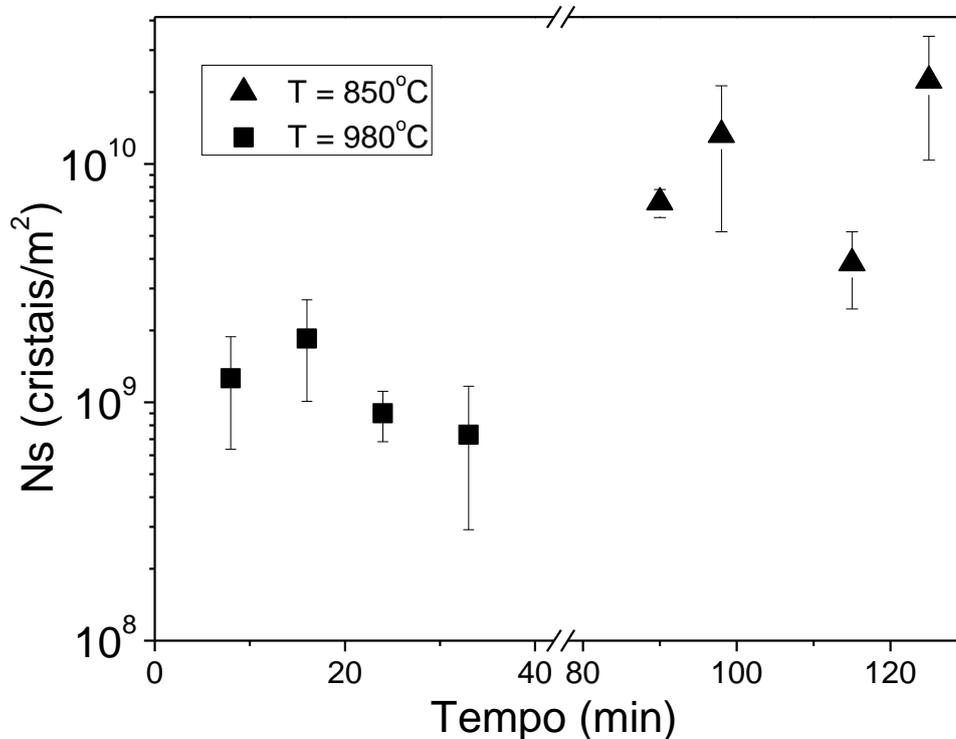


Figura 4.47 – N_s em função do tempo de tratamento térmico para as temperaturas de 850°C e 980°C.

A fim de verificar o efeito da superfície no valor de N_s , realizou-se o tratamento de duas amostras a 970°C, sendo uma amostra polida com Ce_2O_3 e outra, a superfície do vidro fraturado. A superfície de fratura de um vidro geralmente apresenta um N_s inferior ao de superfícies polidas [82]. Para cada superfície avaliada, foi utilizada uma única amostra tratada em diferentes tempos. As amostras foram cuidadosamente manuseadas e as medidas foram realizadas sempre na mesma região da amostra. Os valores de N_s obtidos em função do tempo e a taxa de nucleação superficial (I), para a temperatura de 970°C, estão indicados para a superfície de fratura e para a superfície polida com CeO_2 na Figura 4.48.

Observa-se que os valores de N_s para a superfície polida com CeO_2 , tratada a 970°C são da mesma ordem de grandeza daqueles determinados para a temperatura de 980°C, onde foram utilizadas várias amostras. Isto já era

esperado uma vez que as temperaturas de tratamento térmico são muito próximas. Já para a superfície de fratura o valor de N_s é da ordem de 10^8 , o que é justificado por um menor número de defeitos presentes nesse tipo de superfície. Nota-se que, neste caso, onde uma mesma amostra é tratada em diferentes tempos, em determinadas situações é possível observar o aumento da densidade de sítios de nucleação (N_s) com o tempo de tratamento térmico e determinar a taxa de nucleação superficial.

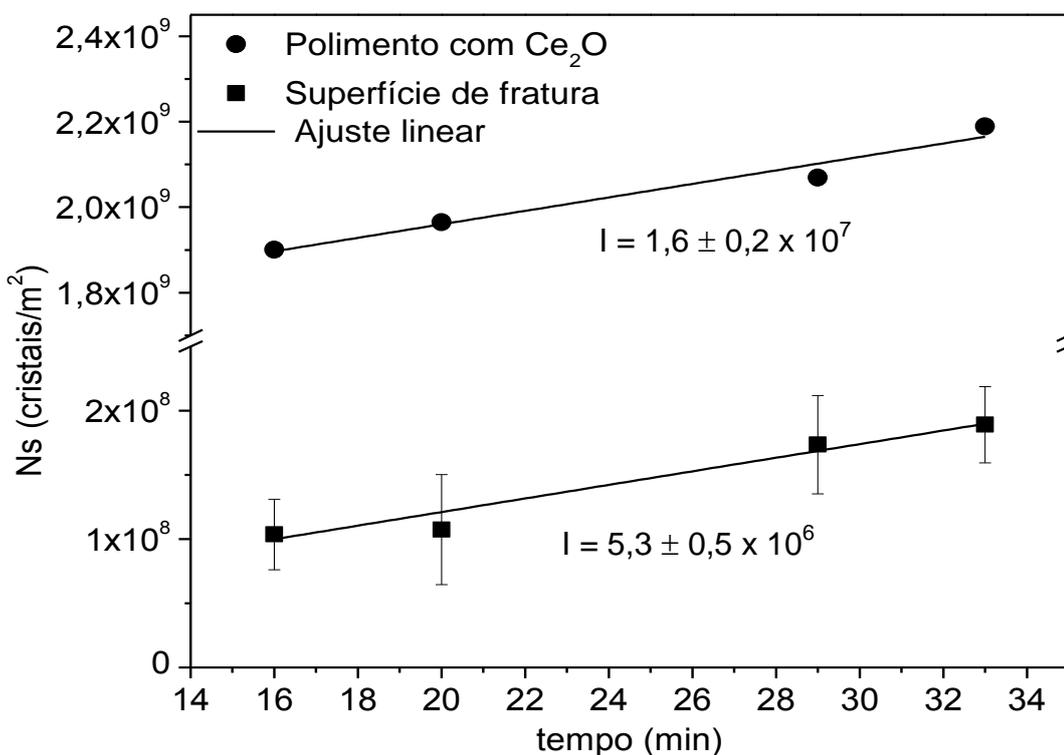


Figura 4.48 – N_s em função do tempo de tratamento térmico para as superfícies de fratura e polida com Ce_2O , tratadas a $970^\circ C$. A barra de erros representa o desvio padrão de N_s dentre as imagens analisadas e I é a taxa de nucleação superficial medida.

A discussão acima apenas ilustra como N_s pode ser afetado pela qualidade da superfície. Isto caracteriza a extrema dificuldade da determinação deste parâmetro para uma distribuição de partículas onde cada partícula pode apresentar um valor distinto de N_s . Sabe-se que o valor de N_s para o pó moído será superior ao determinado para a superfície polida ($10^9 - 10^{10}$), uma vez que o processo de moagem induz um grande número de defeitos na superfície.

O N_s para o pó foi estimado por microscopia eletrônica de varredura, avaliando-se a micrografia de um compacto parcialmente sinterizado mostrada na Figura 4.49. Determinou-se a fração superficial cristalizada considerando-se a soma dos diâmetros dos cristais presentes no contorno da partícula dividido pelo seu perímetro, foram avaliadas duas partículas sendo os valores obtidos 54% e 56%.

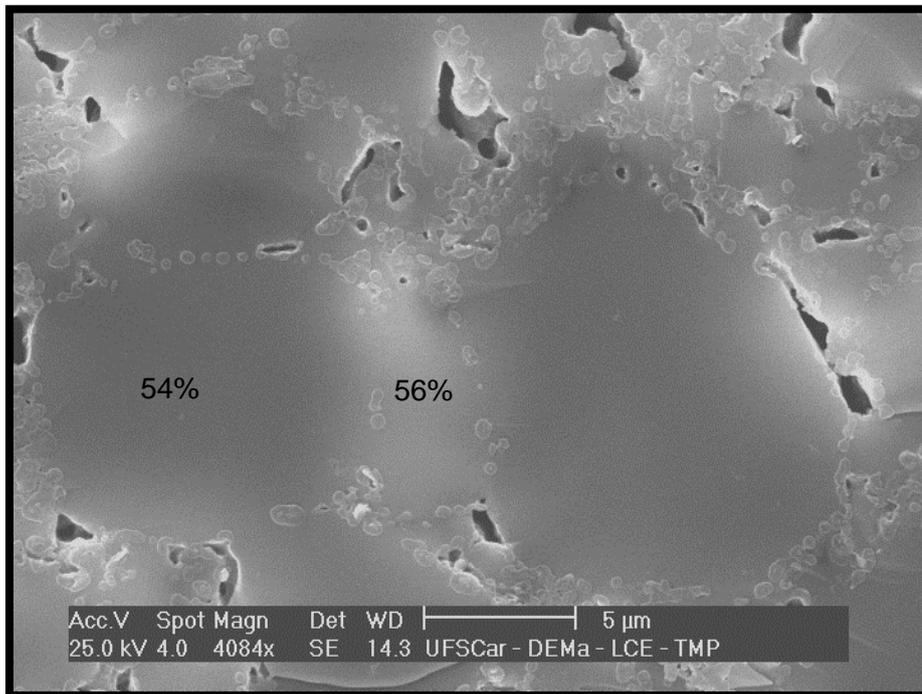


Figura 4.49 – Micrografia eletrônica da superfície de fratura de uma amostra de composição L5 sinterizada a 30°C/min até 850°C após ataque químico (HF 2%).

O valor de N_s foi calculado pela expressão abaixo obtida a partir da Equação 2.8 para fração cristalizada em função da temperatura.

$$N_s = \ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) \frac{q^2}{\pi \left(\int_{T_g}^T U_c(T) dT\right)^2} \quad (4.3)$$

onde α é fração superficial cristalizada, q é taxa de aquecimento, U_c é a taxa de crescimento de cristais e T a temperatura final de sinterização.

Considerando o valor médio da fração superficial cristalizada (55%), a taxa de aquecimento de 30°C/min, a temperatura final de sinterização de

850°C e a equação de crescimento de cristais determinada anteriormente, o valor de N_s é $3,5 \times 10^{14}$ (cristais/m²). No entanto como os cristais contabilizados estão na interface resultante da união da superfície de duas partículas o valor de N_s deve ser dividido por dois. Assim, será considerado $1,75 \times 10^{14}$ (cristais/m²) como o valor de N_s representativo do pó.

4.5 Simulação do processo de sinterização para a composição L5

Foram sinterizadas amostras em diferentes temperaturas finais a uma taxa de aquecimento constante de 28°C/min, em seguida determinou-se a densidade relativa destas amostras pelo método geométrico. As simulações do processo de sinterização não isotérmico foram então realizadas e comparadas a estes pontos experimentais.

Os parâmetros utilizados para simulação utilizando o modelo de *Clusters* modificado (Equações 2.9 e 2.10) são listados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Parâmetros utilizados para simulação computacional

Parâmetros	Valores
Log(U(T))	$2,104 - 12989,88/T$ (m/s) válida entre 850°C-980°C
Log($\eta(T)$)	$-5,506 + 10574,893/(T-346,57)$ (Pa.s)
N_s	$1,75 \cdot 10^{14}$ (sítios/m ²)
γ	0,334 (N/m)
ρ_o/ρ_g	68 (%)
Taxa de aquecimento	28°C/min
K_s	Parâmetro de ajuste

As simulações foram realizadas adotando o fator de forma das partículas (k_s) como parâmetro de ajuste. Foram atribuídos valores a k_s entre 1 e 5, sendo 1 correspondente a partículas esféricas e valores superiores a 1 correspondentes a partículas irregulares. Observa-se pela Figura 4.50 que mesmo variando-se k_s não é obtido um ajuste razoável com os dados experimentais. A densidade de saturação prevista pelo modelo é inferior à

determinada experimentalmente para todos os valores atribuídos a k_s . Isto indica que o valor de N_s utilizado está superestimado. Como N_s pode variar muito de uma partícula para outra, especialmente em uma distribuição larga, isso dificulta a determinação de um valor que seja representativo do pó. Deve-se considerar também que o valor de N_s foi calculado levando em conta apenas duas partículas, o que pode ter induzido a erros na sua determinação. Desta forma, N_s também foi adotado como parâmetro de ajuste para a realização das simulações.

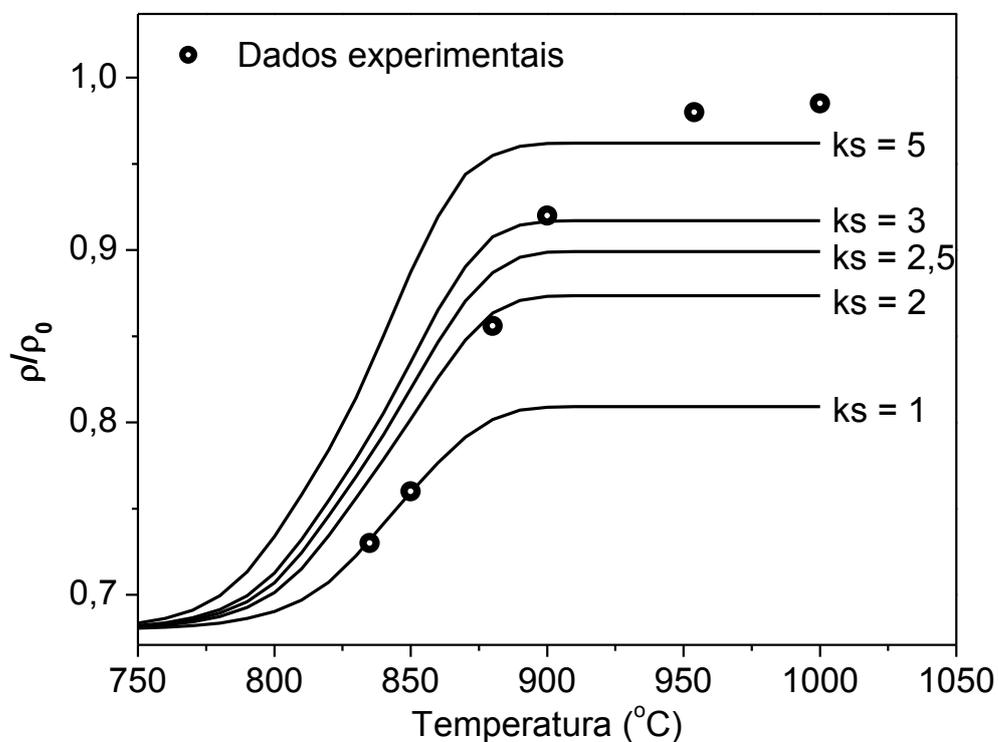


Figura 4.50 – Curvas de densificação para o vidro L5 obtidas por simulação computacional variando-se apenas o valor de k_s , comparadas a dados de densidade relativa obtidos experimentalmente ($N_s = 1,75 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$).

Como pode ser visto pela Figura 4.51, mantendo-se k_s constante e igual a 2, o valor de N_s para o qual a simulação prevê uma densidade de saturação similar à experimental equivale a $\frac{1}{4}$ do valor de N_s determinado experimentalmente. Este valor é muito razoável ($4,37 \times 10^{13}$) e será

considerado como N_s representativo do pó ajustado pelo modelo de *Clusters* modificado.

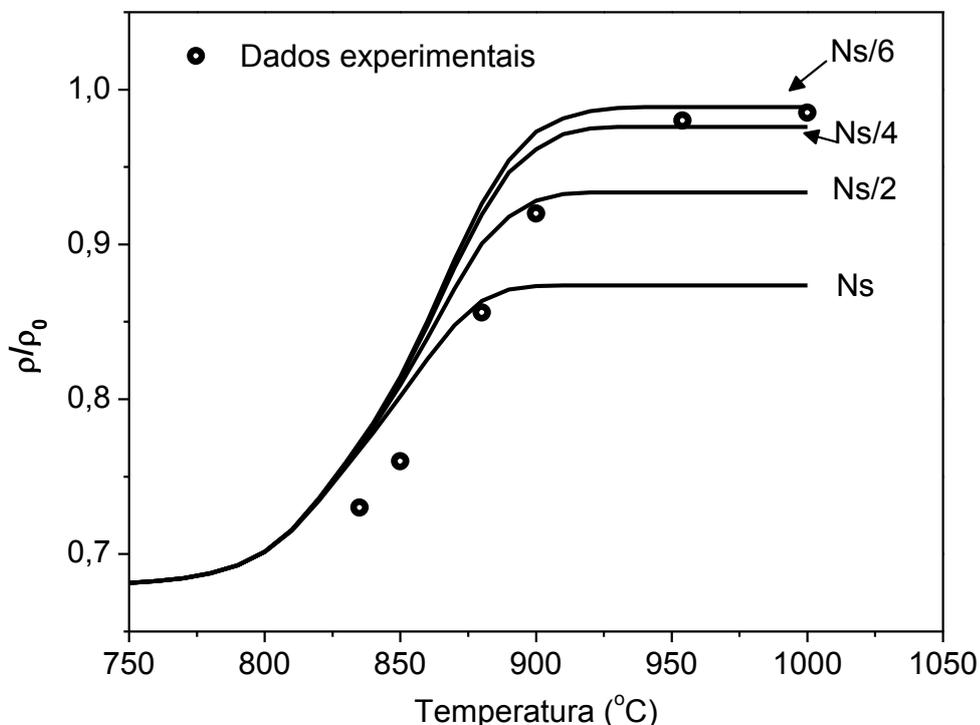


Figura 4.51 – Dados experimentais de densidade relativa em função da temperatura e curvas de densificação para o vidro L5 obtidas por simulação computacional mantendo-se $k_s = 2$ e variando-se N_s .

Agora mantendo-se N_s constante, o valor de k_s foi novamente ajustado, como pode ser visto na Figura 4.52. No final consideramos o valor de $k_s=2,5$ uma vez que a densidade de saturação é bem ajustada por este valor.

Embora os ajustes de N_s e k_s permitam simular a densidade de saturação alcançada pela amostra, observa-se que os dados experimentais estão localizados em temperaturas maiores do que as previstas pelo modelo. As temperaturas experimentais foram determinadas por um termopar posicionado próximo da amostra e correspondem, portanto, à temperatura do forno. No entanto, deve-se considerar que durante o aquecimento da amostra existe um gradiente térmico entre o ar quente que circunda a amostra e sua superfície, devido ao baixo coeficiente de transferência de calor do ar. Também

deve-se considerar o gradiente de temperatura entre a superfície e o interior do compacto devido à baixa difusividade térmica de um vidro poroso. Prado et al. [84] calcularam o gradiente de temperatura no interior de uma amostra cilíndrica de 1 cm de diâmetro com relação à sua superfície e foi obtida uma diferença de 4°C. Também avaliaram o gradiente de temperatura entre o ar quente e a superfície de uma amostra vítrea sendo obtido um valor de 31°C (para uma taxa de aquecimento de 5°C/min). Há razoável incerteza no cálculo deste último valor, no entanto a diferença de temperatura entre o ar quente do forno e a amostra existe e não deve ser negligenciada. Baseando-se nestas considerações, o gradiente térmico entre a amostra e a temperatura do forno foi ajustado pelo modelo de forma que o primeiro ponto experimental coincidissem com a curva obtida via simulação. Isto é mostrado na Figura 4.53 onde considera-se um gradiente de temperatura de 21°C (da mesma ordem que o estimado na referência [84]).

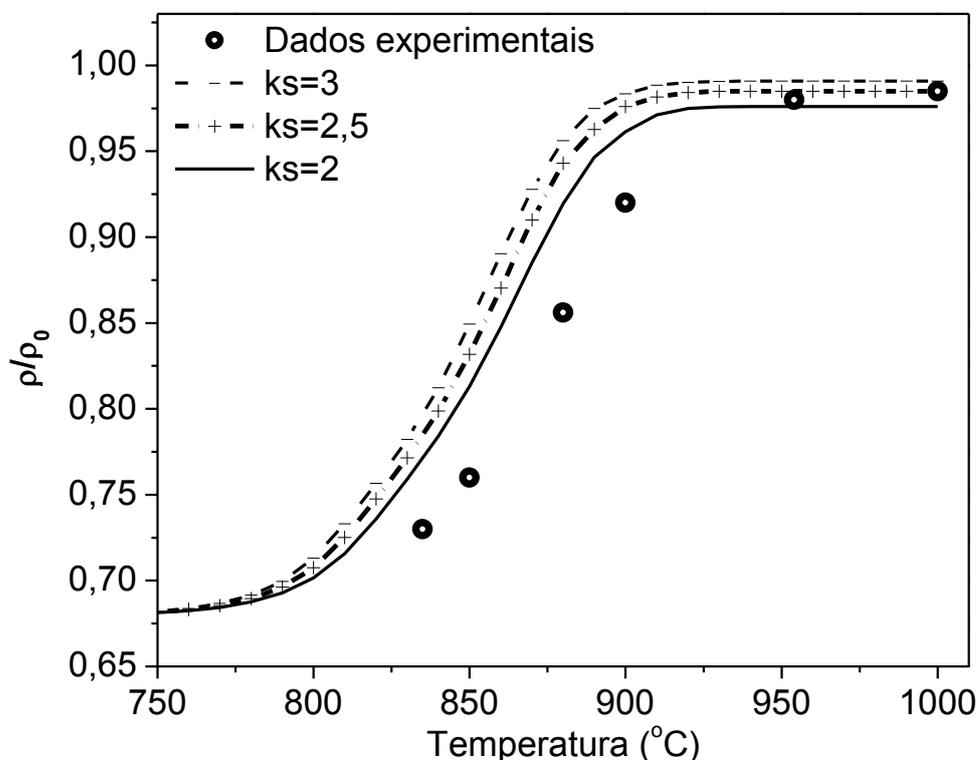


Figura 4.52 – Curvas de densificação para o vidro L5 obtidas por simulação computacional adotando-se $N_s = 4,37 \times 10^{13}$ e variando-se o valor de k_s , comparadas aos dados de densidade relativa obtidos experimentalmente.

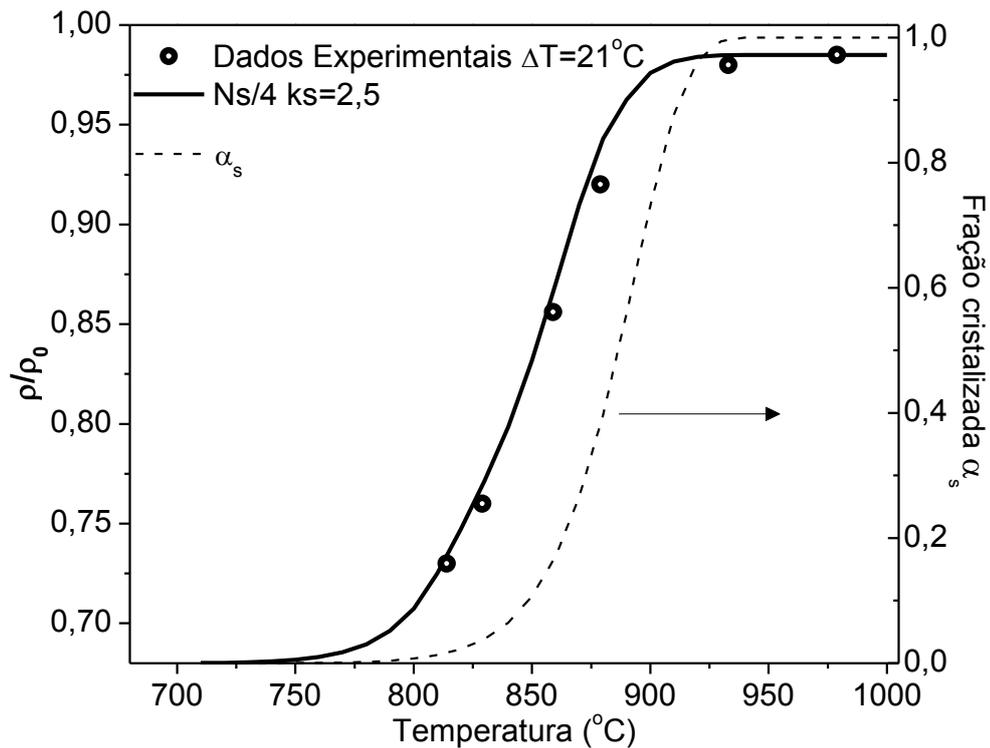


Figura 4.53 – Densidade relativa e fração cristalizada superficial para o vidro de composição L5, valores experimentais e simulados.

Observa-se pela Figura 4.53 que considerando um gradiente térmico entre o forno e a amostra de 21°C, $k_s=2,5$ e o valor de N_s ajustado em função da densidade de saturação, é obtida uma boa concordância entre os dados experimentais e a curva de densificação prevista pelo modelo de *Clusters*. Nesta mesma figura é mostrada a fração cristalizada superficial (α_s) em função da temperatura. Observa-se que para o terceiro ponto experimental, α_s corresponde a 17% e começa a influenciar significativamente a taxa de densificação das partículas. O quarto ponto experimental não ajusta tão bem ao modelo como os outros pontos o que pode ser justificado por um maior valor de α_s , 39%. A simulação prevê que a partir de 879°C a fração cristalizada superficial aumenta rapidamente até que em 933°C a superfície das partículas encontra-se totalmente cristalizada e como consequência a sinterização é interrompida. Isto justifica a redução da cinética de densificação a partir desta temperatura (879°C) e é corroborado pelos dados experimentais, considerando

a temperatura corrigida, onde a densidade de saturação é atingida também a 933°C.

Durante a sinterização, a composição química e a viscosidade do vidro residual variam na medida em que este cristaliza. Isto acontece porque a composição do vidro inicial não é estequiométrica. Este efeito não é levado em conta nas simulações e pode justificar um pior ajuste para o quarto e quinto ponto experimental da Figura 4.53 que correspondem às temperaturas de 879°C e 933°C, respectivamente. Com o aumento da cristalização ocorrem dois fenômenos que podem alterar a viscosidade do sistema: um de natureza química e outro de natureza física. O primeiro deles trata da mudança da composição do vidro com a cristalização, isto ocorre porque o sistema não é estequiométrico, ou seja, a composição do cristal é diferente da composição do vidro inicial e com a cristalização os elementos que não são incorporados ao cristal permanecem no vidro residual. Como o vidro inicial é pobre em álcalis e possui alumina em excesso, espera-se que com o advento da cristalização os álcalis sejam consumidos pelo cristal e o vidro residual se torne mais rico em alumina, aumentando sua viscosidade em função da fração cristalizada. Este efeito pode ser avaliado identificando-se a Tg do vidro residual.

A Figura 4.54 mostra a análise de DSC da vitrocerâmica sinterizada e desta mesma amostra após ser aquecida a 1200°C para aumentar sua fração cristalizada. Nota-se que o vidro residual presente na vitrocerâmica sinterizada apresenta uma Tg superior ao do vidro inicial, sendo esta diferença de 8°C. Ao tratarmos esta mesma amostra favorecendo o aumento da fração cristalizada, o valor de Tg do vidro residual é ainda mais elevado (16°C). O aumento de Tg da fase vítrea residual indica que sua viscosidade aumenta com a cristalização.

Outro fenômeno que pode alterar a viscosidade do sistema é o efeito físico dos cristais, ou seja, a viscosidade é alterada pela presença de inclusões sólidas em uma matriz vítrea. Foi verificado por Müller et al. [85] que a viscosidade efetiva de um vidro contendo inclusões sólidas (partículas de alumina) aumenta com o aumento da fração destas inclusões. Desta forma pode-se dizer que a viscosidade efetiva do compacto aumenta com a fração cristalizada durante o processo de sinterização.

O modelo de *Clusters* original ou modificado não leva em conta a variação da viscosidade do vidro durante o processo de sinterização com cristalização concorrente. Por isso não é esperado que os pontos experimentais se ajustem perfeitamente ao modelo no intervalo de temperatura onde a cristalização é significativa.

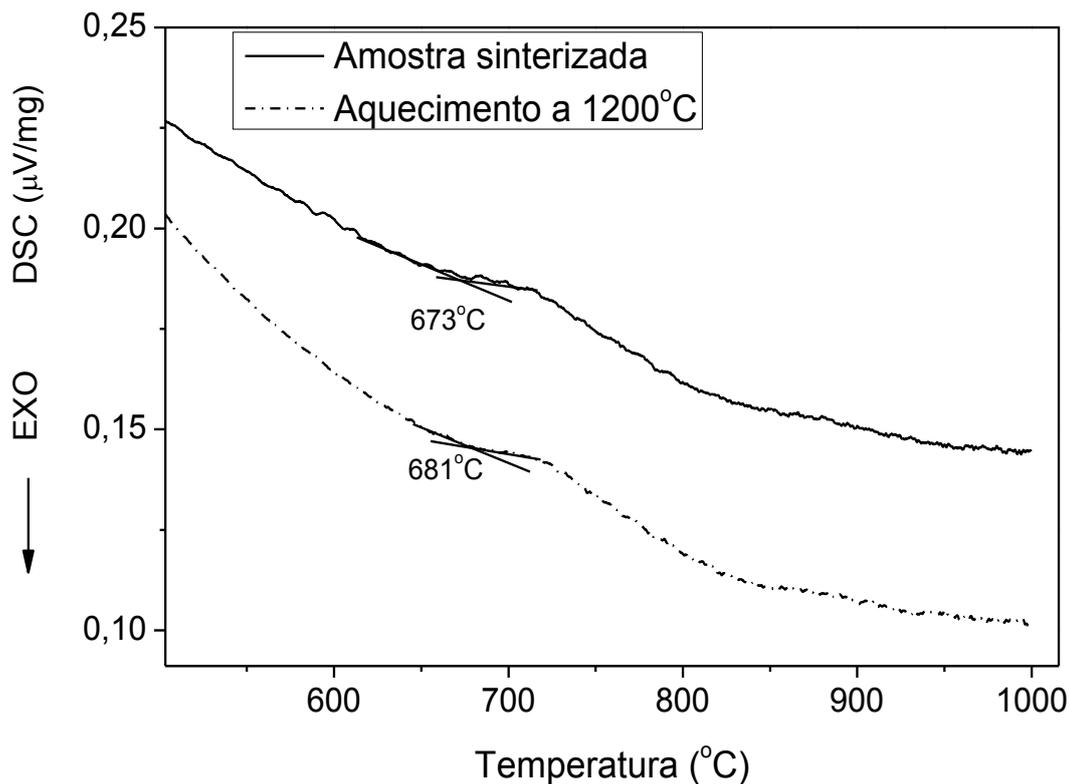


Figura 4.54 – Curva de DSC da vitrocerâmica L5 sinterizada e após aquecimento a 1200°C .

O modelo de *Clusters* também permite obter o raio do cristal em função da temperatura durante o processo de sinterização não isotérmico. Isto é mostrado na Figura 4.55 para o intervalo de temperatura de 800°C a 1000°C . O modelo prevê que ao final do processo os cristais apresentarão um raio de 850 nm , ou um diâmetro de $1,7\ \mu\text{m}$. No entanto nem todos os cristais apresentarão o mesmo tamanho final, somente os cristais nucleados na superfície das partículas grosseiras seguirão crescendo em direção ao seu interior durante todo o tratamento térmico de sinterização. Para as partículas mais finas todo o vidro é consumido rapidamente com a cristalização e os

cristais permanecem pequenos. Isto pode ser visto na Figura 4.56 onde é mostrada a micrografia de uma amostra após ser sinterizada a 1000°C com uma taxa de 30°C/min.

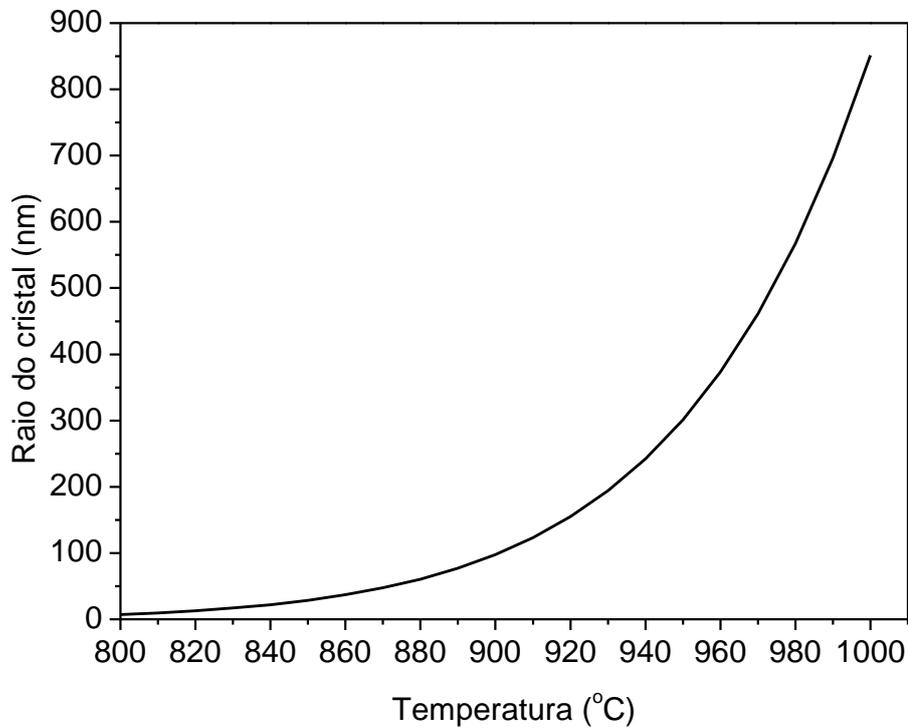


Figura 4.55 – Raio final do maior cristal em função da temperatura para a composição L5

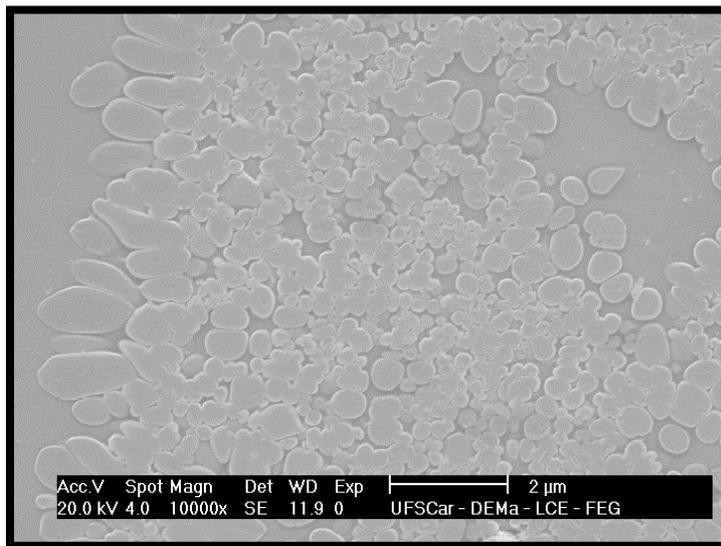


Figura 4.56 – Micrografia eletrônica da vitrocerâmica de composição L5 sinterizada até 1000°C a 30°C/min.

À medida que os cristais crescem a fração cristalizada aumenta e tende a formar uma camada cristalina envolvendo as partículas de vidro. A Figura 4.57 mostra a distribuição acumulada de partículas e a razão entre o raio do maior cristal e o raio das partículas vítreas para as temperaturas de 880°C, 950°C e 1000°C. Nota-se que as partículas abaixo de $1\mu\text{m}$ tendem a cristalizar completamente e as partículas de maior raio tendem a formar uma fina camada cristalizada, onde seu interior permanece vítreo. Isto explica a formação das ilhas de vidro observadas na microestrutura da amostra.

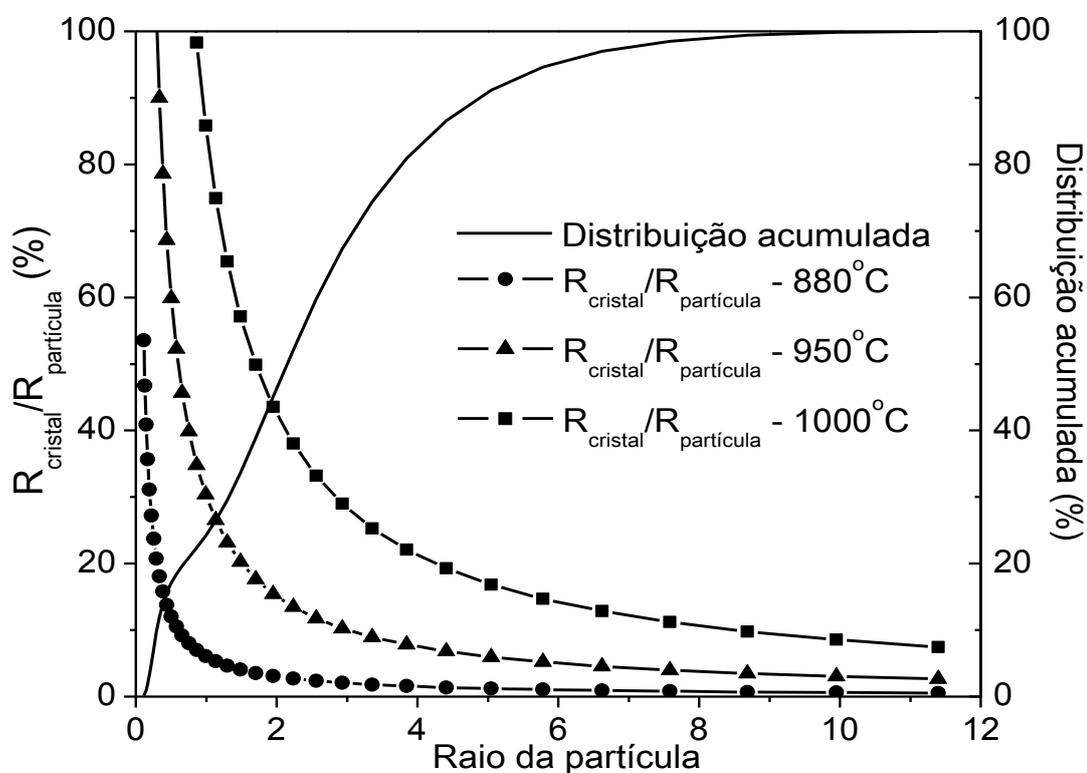


Figura 4.57 – Distribuição de tamanho de partículas e razão entre o raio do maior cristal e raio das partículas para as temperaturas de 880°C, 950°C e 1000°C.

4.6 Avaliação das condições de prensagem

Foram confeccionadas amostras, a partir do vidro de composição L5, via prensagem uniaxial e prensagem isostática a fim de comparar as duas técnicas.

Na prensagem uniaxial foi utilizado um molde de aço e foi aplicada uma pressão 65 Mpa por 20 s, visto que pressões superiores levavam à laminação da peça. Utilizou-se 2% em peso de ácido oleico, adicionado ao pó como lubrificante. A prensagem isostática foi realizada em amostras previamente conformadas via prensagem uniaxial e a pressão utilizada foi 200 MPa aplicada por 1 minuto. A Figura 4.58 mostra a micrografia óptica das amostras obtidas via prensagem uniaxial e isostática.

As vantagens principais da utilização da prensagem isostática consistem na obtenção de elevada densidade a verde na homogeneidade e reprodutibilidade da peça. Com a utilização da prensagem isostática foi obtida uma densidade relativa à verde de $68 \pm 2\%$ para os compactos, enquanto que para a prensagem uniaxial este valor é de apenas $62 \pm 2\%$. Embora uma densidade a verde elevada favoreça o processo de sinterização, a fração de poros residual determinada em amostras conformadas pelas técnicas foi de $1,4 \pm 0,2\%$, considerando amostras cilíndricas de 10 mm de diâmetro e 4 mm de altura. No entanto, para confecção de peças de maiores dimensões ($60 \times 20 \times 4 \text{ mm}^3$) a prensagem isostática contribui para evitar gradientes de densidade na peça a verde e a conseqüente retração diferencial durante a sinterização. Desta forma, defeitos microestruturais como os mostrados na Figura 4.58 são evitados.

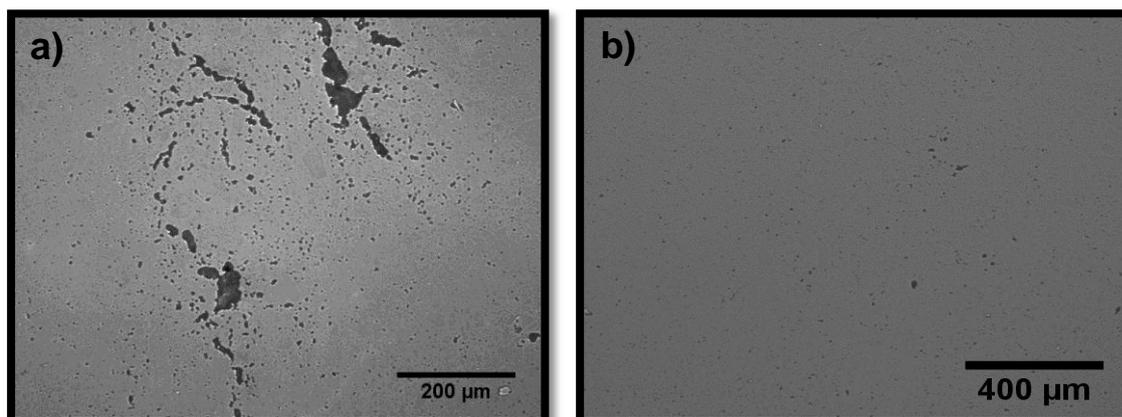


Figura 4.58 – Micrografia óptica de superfície polida de vitrocerâmicas L5 de dimensões $60 \times 20 \times 4 \text{ mm}^3$ após sinterização: a) conformação via prensagem uniaxial; b) conformação via prensagem isostática.

4.7 Avaliação das condições de moagem

Avaliou-se também a moagem em moinho de alta energia e a moagem em moinho de bolas convencional, buscando-se obter uma distribuição de tamanho de partículas similar pelas duas técnicas.

A utilização do moinho de bolas implica em longos tempos de moagem para obtenção de partículas finas, enquanto a moagem de alta energia possibilita tempos curtos de moagem. Sabe-se que tempos longos de moagem favorecem o aumento de Ns e impedem a sinterização por fluxo viscoso.

Para a moagem em moinho de bolas foi empregado um tempo de 34 horas, sendo obtido um tamanho médio de partículas de 5,4 μm . O tempo máximo empregado para a moagem de alta energia foi 90 minutos e o tamanho médio de partícula obtido foi de 4,4 μm . As distribuições de tamanhos de partículas para os pós obtidos pelas duas técnicas de moagem são mostradas na Figura 4.59. Observa-se que a distribuição de partículas obtida pelas duas técnicas de moagem é muito similar.

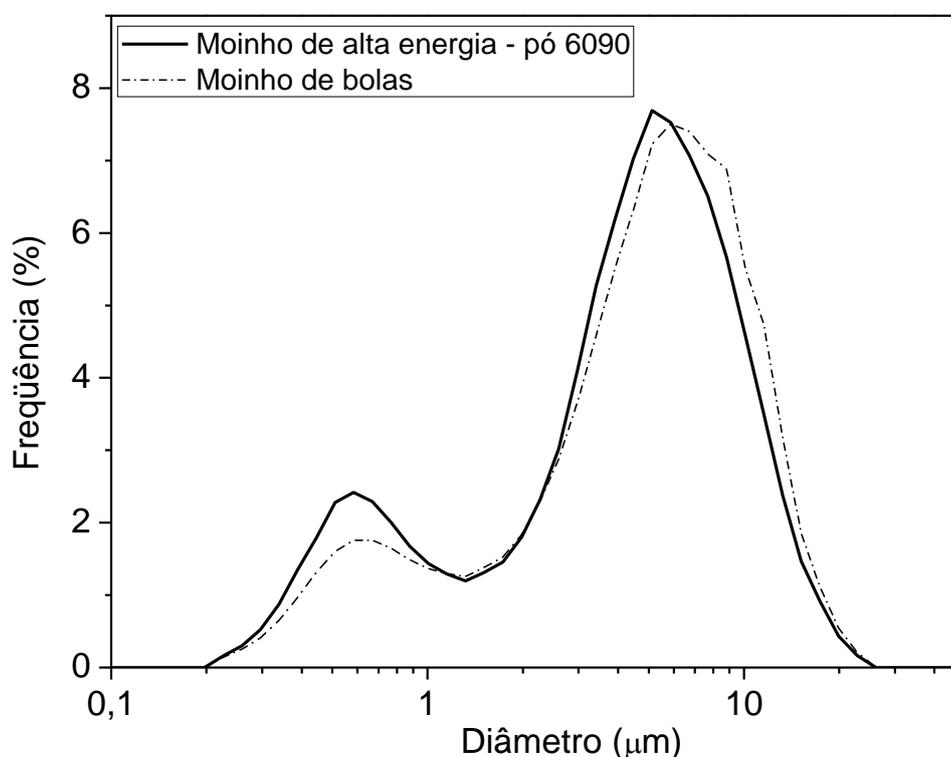


Figura 4.59 – Distribuição de tamanho de partículas para os pós obtidos via moagem de alta energia e moagem em moinho de bolas.

A Figura 4.60 mostra a micrografia óptica da vitrocerâmica L5 confeccionada a partir do pó obtido por moagem em moinho de bolas. Embora a distribuição de tamanho de partículas seja muito parecida, a fração de poros obtida para esta vitrocerâmica é de 11 ± 2 %. Este valor é muito elevado quando comparado à fração de poros da vitrocerâmica L5 confeccionada a partir do pó obtido por moagem de alta energia ($1,4 \pm 0,2$ %) e sinterizada nas mesmas condições. O elevado valor de N_s , resultado dos longos tempos de moagem utilizando o moinho de bolas, justifica a baixa densidade final alcançada neste caso. Isto impede a utilização da moagem em moinho de bolas para a elaboração de vitrocerâmicas do sistema LAS.

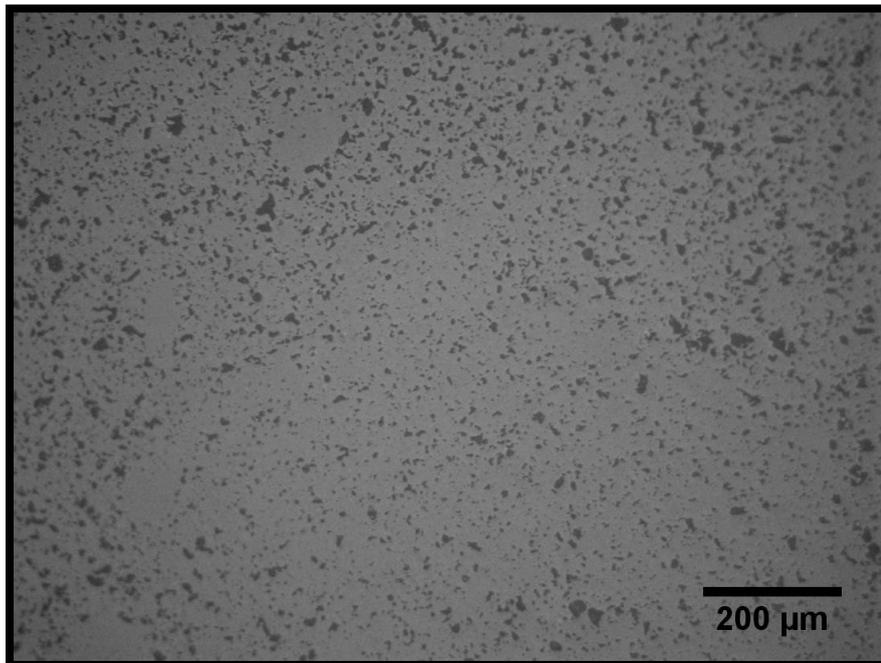


Figura 4.60 – Micrografia óptica da vitrocerâmica L5 confeccionada a partir do pó obtido em moinho de bolas e sinterizada até 1000°C a 30°C/min.

4.8 Efeito da taxa de aquecimento

O modelo de *Clusters* para a sinterização prevê que taxas de aquecimento elevadas favorecem a sinterização de partículas vítreas, uma vez que a cristalização ocorre em temperaturas mais elevadas [84]. No entanto, como nos tratamentos térmicos de sinterização usados neste trabalho não são

adotadas isotermas na máxima temperatura de sinterização o uso de taxas excessivamente altas podem levar a corpos porosos, visto que o tempo de tratamento torna-se insuficiente para a sinterização.

O efeito da taxa de aquecimento já foi avaliado em um trabalho anterior para outras composições do sistema LAS [46], onde a taxa de aquecimento ótima obtida foi 30°C/min. Para a composição L5, foram avaliadas taxas de aquecimento de 10°C/min até 80°C/min. Observa-se pela Figura 4.61 que existe uma taxa ótima de aquecimento e que o aumento da taxa de aquecimento a partir deste ponto implica em maior fração residual de poros. O curto tempo de tratamento, resultado das altas taxas de aquecimento, e a baixa condutividade térmica da amostra são responsáveis por este efeito. Assim a taxa de 30°C/min foi mantida como a taxa de sinterização ótima também para esta composição. Em taxas inferiores a 30°C/min a elevada cristalização da superfície das partículas é responsável pela maior fração de poros obtida.

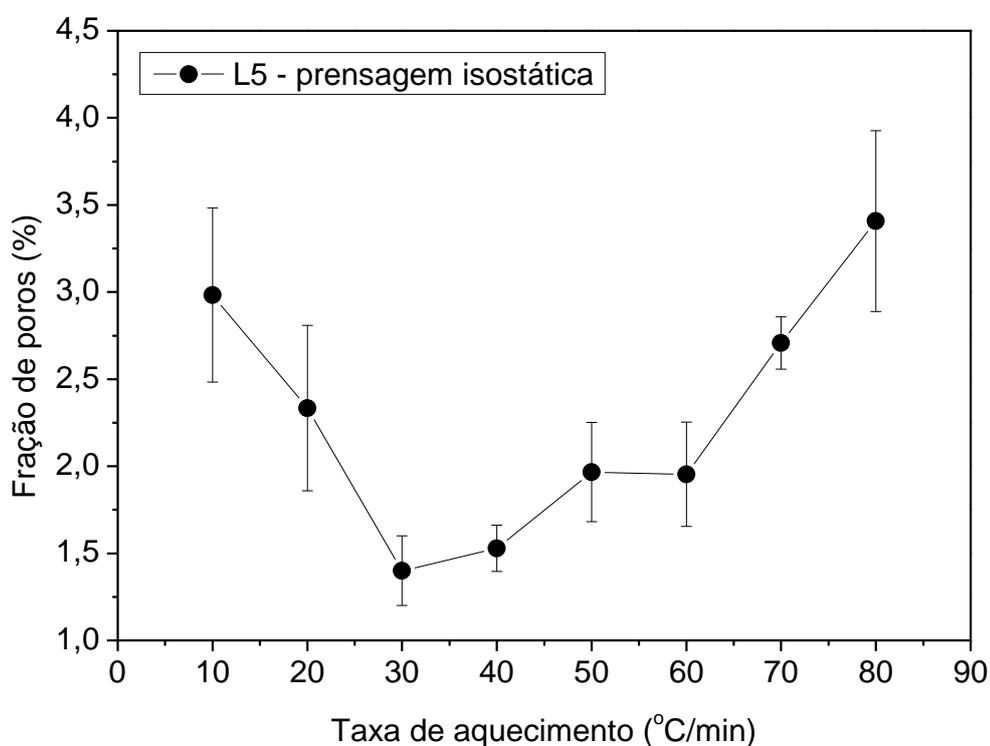


Figura 4.61 – Fração de poros em função da taxa de aquecimento para a vitrocerâmica L5 sinterizada até 1000°C.

4.9 Temperatura máxima de trabalho da vitrocerâmica

Foi determinada a máxima temperatura de uso de um fogão elétrico comercial confeccionado com a placa vitrocerâmica Ceran[®]. Isto foi feito com a finalidade de verificar a faixa de temperatura aproximada em que a vitrocerâmica desenvolvida seria solicitada. Mediu-se a temperatura da parte inferior da placa, em contato com a resistência de aquecimento, e a temperatura da parte superior que corresponde à área de utilização do fogão elétrico. Utilizou-se um termopar de platina posicionado nas superfícies superior e inferior da placa como mostrado na Figura 4.62.

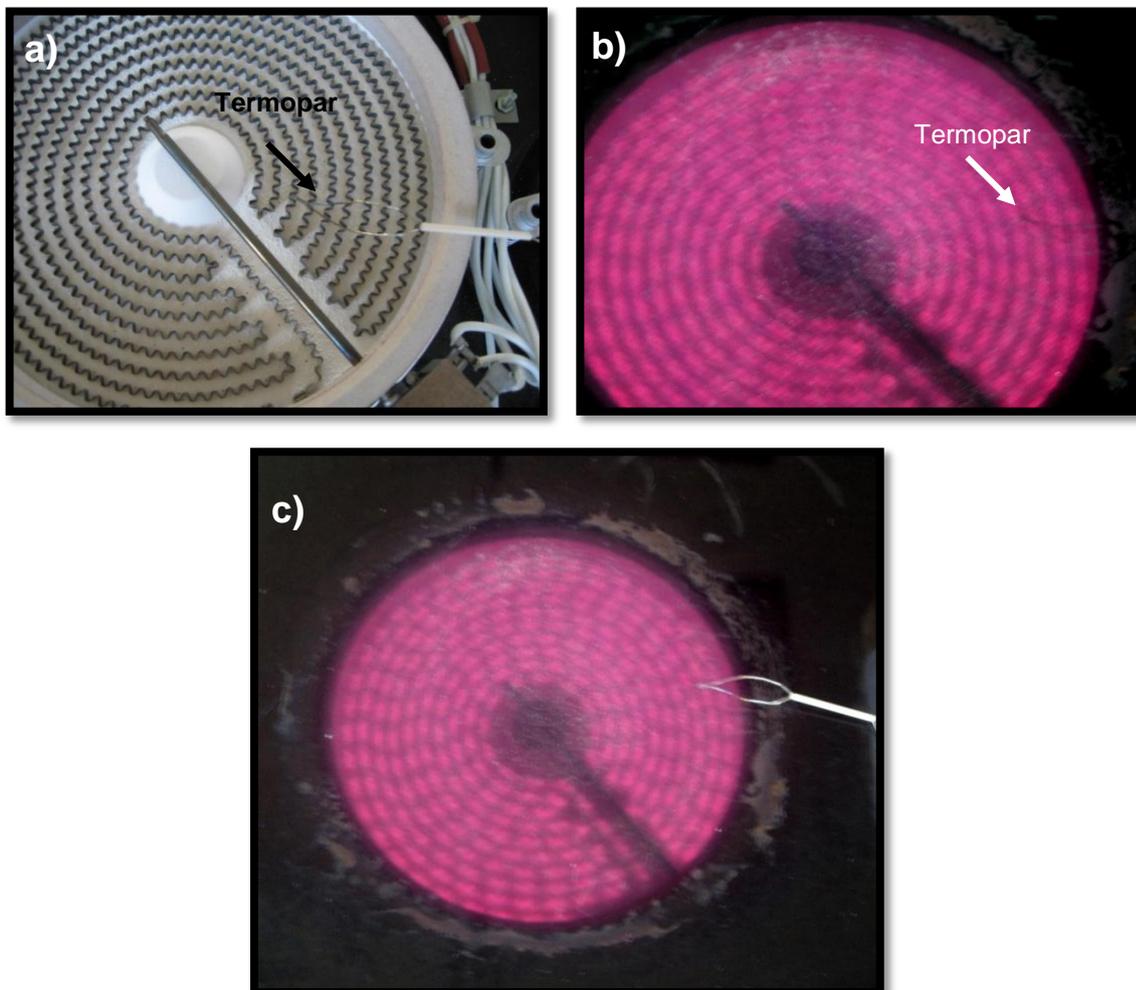


Figura 4.62 – Posicionamento do termopar de controle para determinação da máxima temperatura de uso do fogão elétrico: b) parte inferior da placa; c) parte superior da placa.

As temperaturas medidas em função do tempo são mostradas na Figura 4.63. Nota-se uma diferença de aproximadamente 200°C entre a parte superior e inferior da placa, para tanto a máxima temperatura de uso do fogão - aquela em que a vitrocerâmica deve resistir - é de aproximadamente 650°C.

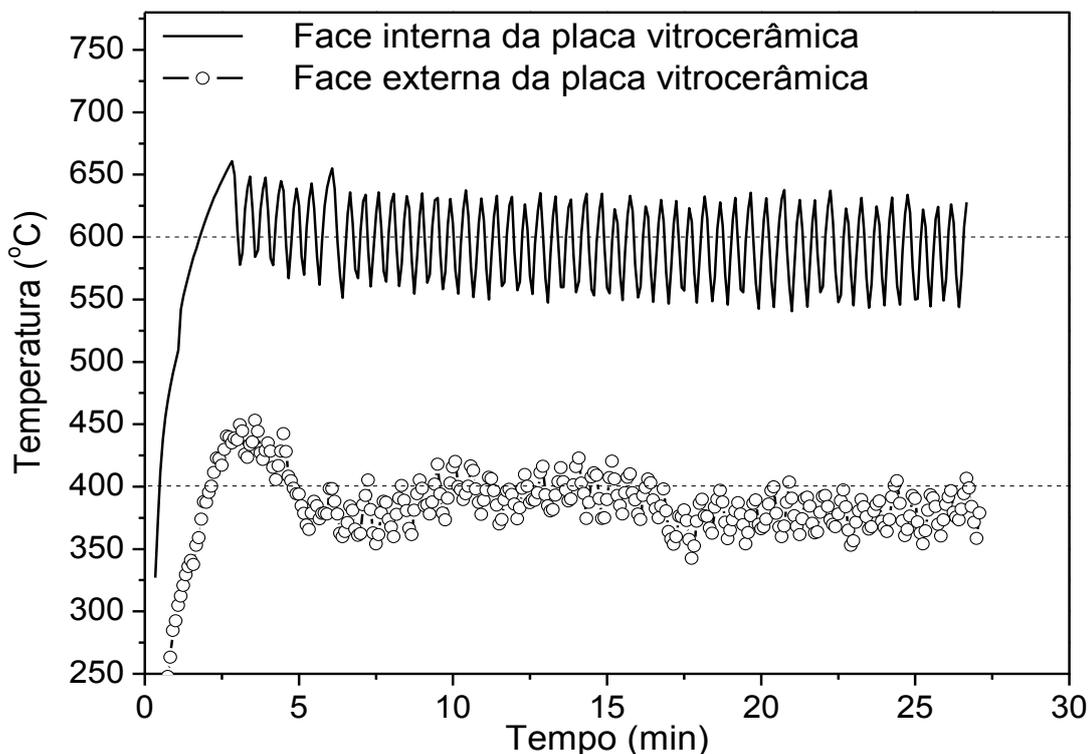


Figura 4.63 – Temperatura medida na face interna e face externa da placa vitrocerâmica comercial Ceran[®].

Como foi mostrado na Figura 4.15 que corresponde à medida de dilatometria da vitrocerâmica desenvolvida L5, nota-se um ponto de inflexão próximo a 650°C. Este ponto de inflexão corresponde ao amolecimento da fase vítrea residual presente na vitrocerâmica, sendo que para temperaturas de utilização da vitrocerâmica inferiores a 650 °C sua forma original será mantida.

É importante também que durante o uso o aquecimento da placa não implique em nenhuma alteração das fases cristalinas inicialmente presentes, já que isto poderia alterar o coeficiente de expansão térmico do material e assim comprometer sua resistência ao choque térmico. Como foi mostrado na Figura 4.16, após o tratamento térmico a 630°C por 912 horas nenhuma alteração na fase cristalina foi observada, o que mostra a estabilidade desta

vitrocerâmica sob aquecimento. Desta maneira pode-se dizer que a composição L5 pode ser aplicada como placa de aquecimento desde que a temperatura não exceda 630°C, já que ela apresenta estabilidade química e dimensional abaixo desta temperatura.

Entretanto, para ser aplicada como placa de aquecimento em fogões elétricos convencionais, onde o aquecimento é feito por uma resistência, é necessário que o material apresente alta transparência na região do infravermelho próximo (700-1000 nm). A vitrocerâmica comercial, com uma espessura de 4 mm, apresenta cerca de 80% de transmitância nesta região do espectro. No entanto, como pode ser visto na Figura 4.64, a vitrocerâmica sinterizada apresenta uma transmitância aproximada de 12% quando avaliada uma espessura de apenas 1 mm. Isto impossibilita a aplicação da vitrocerâmica L5 como placa de aquecimento em fogões elétricos convencionais.

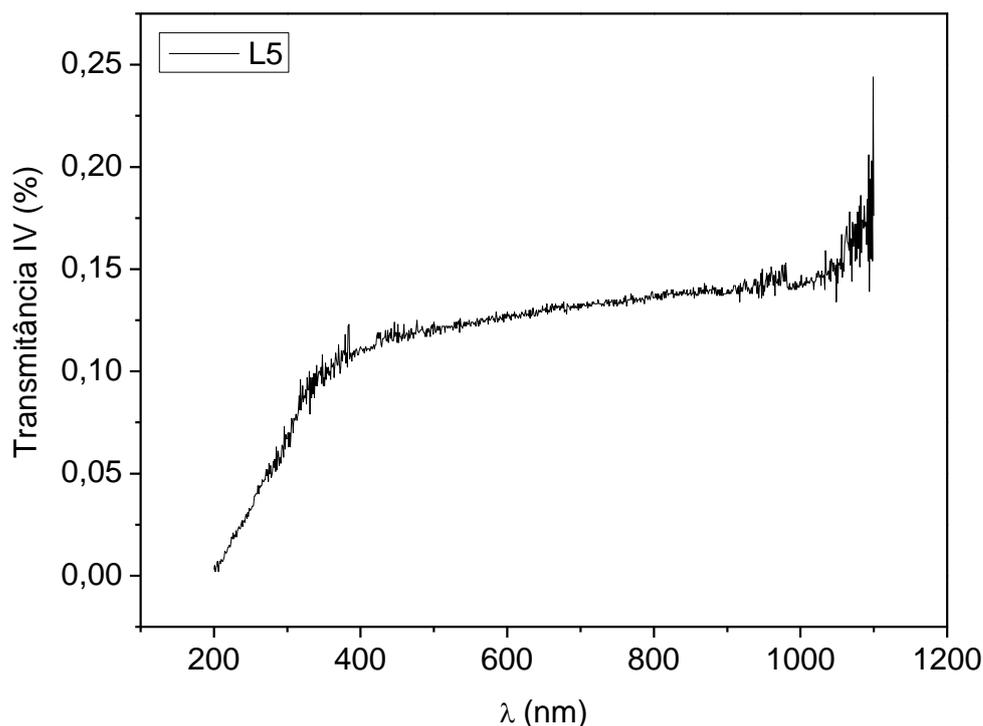


Figura 4.64 - Transmitância em função do comprimento de onda para a vitrocerâmica L5 com espessura de aproximadamente 1 mm.

Atualmente um novo modelo de fogão desenvolvido que conta com aquecimento por indução – fogão de indução – promove o aquecimento direto

da panela, com isto não é necessário que a placa vitrocerâmica apresente transparência na região do infravermelho e não são atingidas temperaturas tão elevadas quanto no fogão elétrico. Devido a estas características, os fogões de indução representam uma aplicação mais viável para a vitrocerâmica desenvolvida.

4.10 Histerese térmica

A diferença entre o CET da fase vítrea e da cristalina somada à expansão térmica altamente anisotrópica do cristal pode levar ao aparecimento de tensões internas na vitrocerâmica durante seu resfriamento após a sinterização. Estas tensões quando suficientemente altas podem causar o microtrincamento interno de materiais frágeis como as vitrocerâmicas. Esse microtrincamento resulta em efeitos anômalos na expansão térmica do material como uma pronunciada histerese na curva de expansão térmica [86].

Para verificar a presença de histerese na expansão térmica das vitrocerâmicas de LAS, foram realizadas medidas de dilatométrica para temperaturas de até 400°C usando uma taxa de aquecimento de 1°C/min. Pretendia-se também avaliar o dano na vitrocerâmica, após esta ser submetida a ciclos de choque térmico para um $\Delta T=600^\circ\text{C}$, monitorando o comportamento da histerese do material, onde o aumento na histerese indicaria a propagação de trincas dentro do material devido ao choque térmico.

A Figura 4.65 mostra a dilatação térmica de uma amostra de sílica vítrea utilizada como padrão na calibração do dilatômetro e do vidro L5. Para uma temperatura de 100°C a histerese apresentada pela sílica vítrea é $8 \times 10^{-4} \%$ e para o vidro L5 este valor é de $10 \times 10^{-4} \%$. O valor da histerese obtido para a sílica vítrea será considerado como o limite de precisão do equipamento ou o erro associado à medida. A proximidade entre os valores acima permite considerar a histerese no vidro L5, nula. Isto já era esperado visto que o vidro é um material isotrópico e livre de trincas.

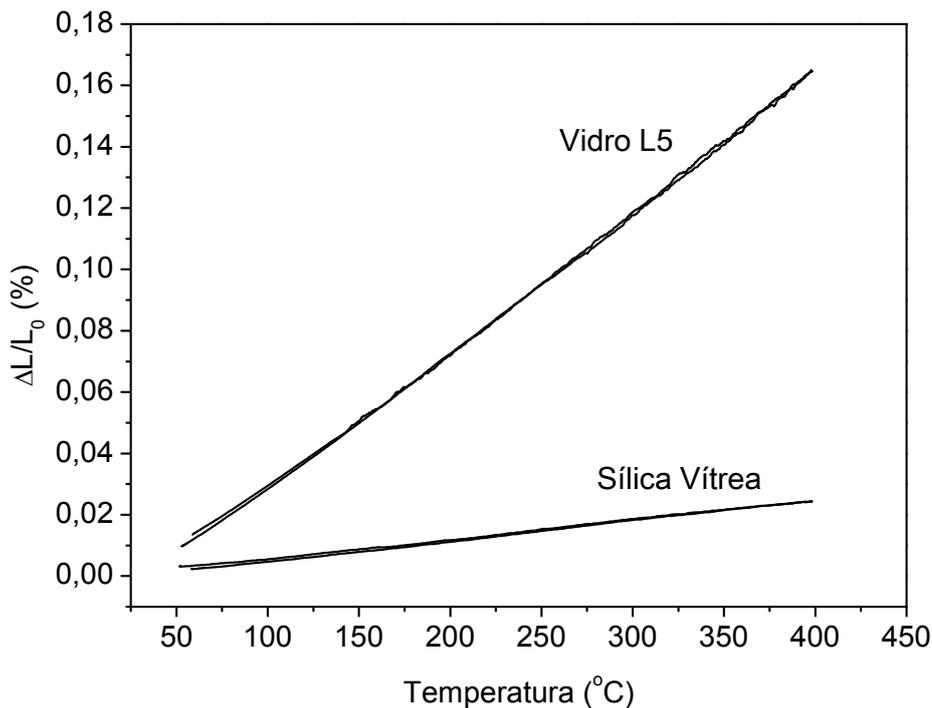


Figura 4.65 – Dilatação térmica para sílica vítrea, utilizada para calibração do equipamento, e para o vidro L5.

As Figuras 4.66, 4.67 e 4.68 mostram a dilatação térmica das vitrocerâmicas L5, L7 e Ceran[®], respectivamente. Observa-se que antes de serem submetidas ao choque térmico, as amostras apresentam uma histerese pouco pronunciada. No entanto, esta é superior ao limite de precisão do equipamento, o que indica a possível existência de microtrincas nas amostras, criadas durante o resfriamento a partir da temperatura de processamento. Observa-se também o aumento da histerese com os ciclos de choque térmico, isto sugere o surgimento ou a propagação de microtrincas nas amostras, indicando o dano causado no material. A Figura 4.69 mostra a amplitude da histerese na temperatura de 100°C para as vitrocerâmicas L5, L7 e Ceran[®], embora os dados apresentem certa dispersão, nota-se uma tendência no aumento da histerese com o número de ciclos de choque térmico para ambas as amostras.

Portanto a histerese na curva de expansão térmica sugere a existência de microtrincas nas vitrocerâmicas e a propagação destas com o número de ciclos de choque térmico.

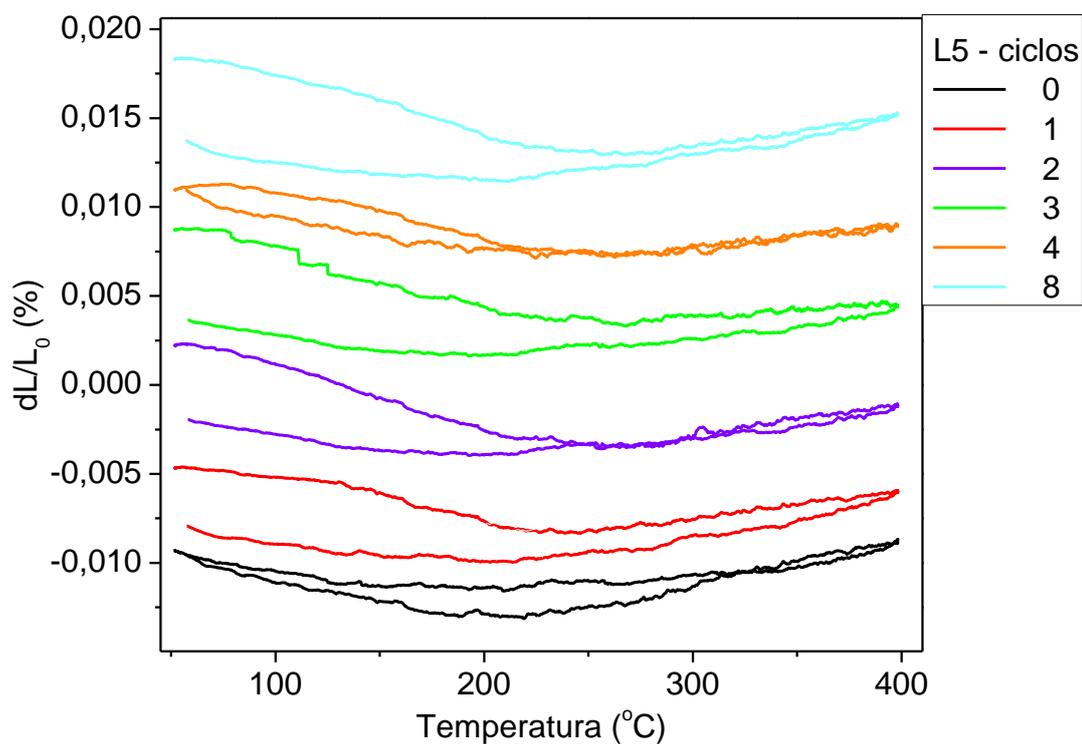


Figura 4.66 – Expansão térmica da vitrocerâmica L5 antes e após ser submetidas a ciclos de choque térmico a 600°C.

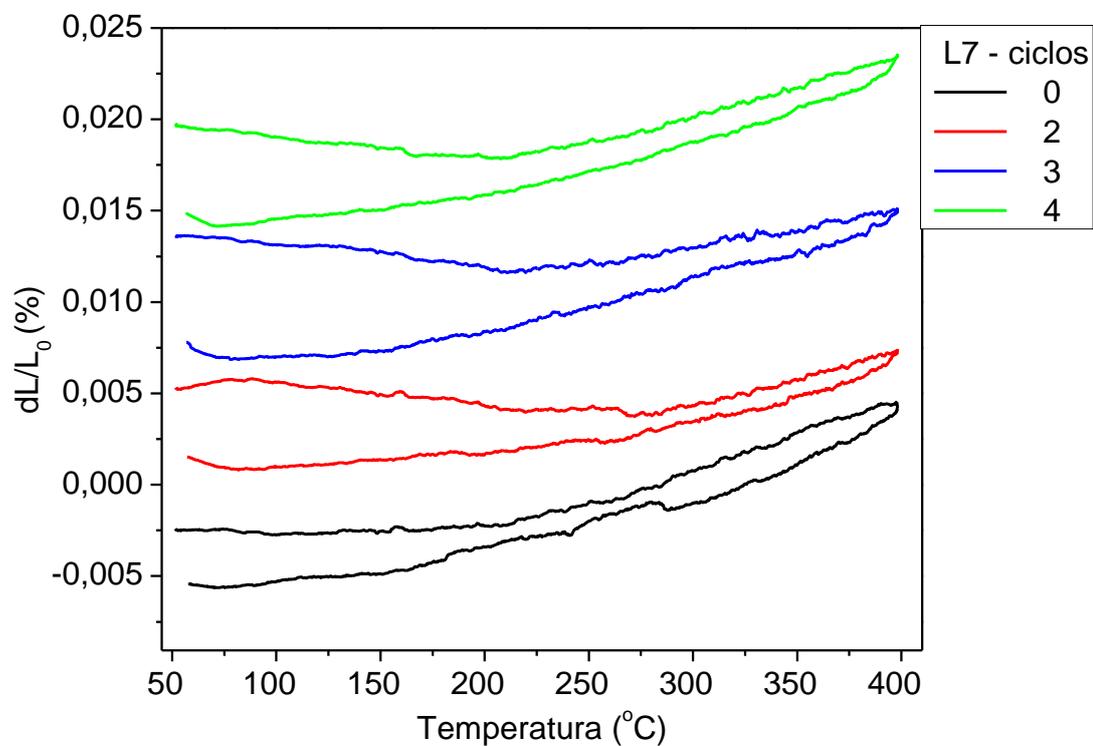


Figura 4.67 – Expansão térmica da vitrocerâmica L7 antes e após ser submetida a ciclos de choque térmico a 600°C.

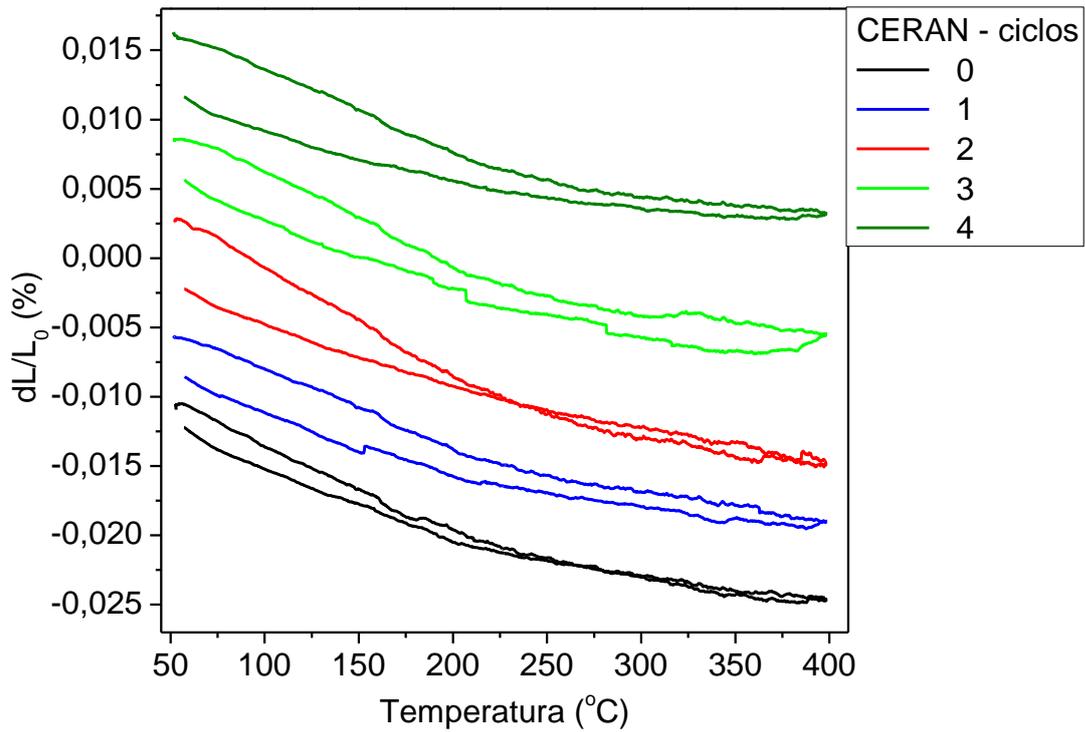


Figura 4.68 – Expansão térmica da vitrocerâmica Ceran® antes e após ser submetida a ciclos de choque térmico a 600°C.

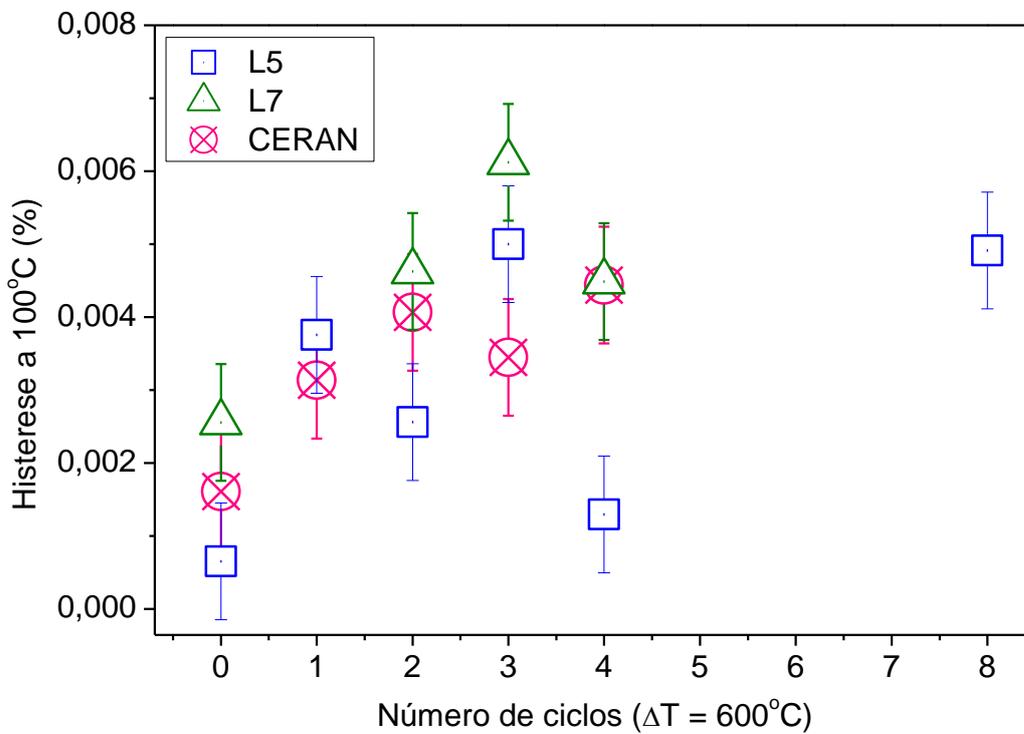


Figura 4.69 – Amplitude da histerese a 100°C das vitrocerâmicas L5, L7 e Ceran® em função do número de ciclos de choque térmico.

A presença de microtrincas é observada na vitrocerâmica L5, não submetida a choque térmico, como mostra a Figura 4.70. A microestrutura desta amostra consiste em ilhas de fase vítrea residual, circundadas por cristais imersos em uma matriz vítrea, pela Figura 4.70 – a) observa-se a presença de trincas no interior destas ilhas de vidro. Uma rede de microtrincas é observada quando uma lâmina delgada de 20 μ m é analisada por luz transmitida em microscópio óptico, como mostra a Figura 4.70 – b). Pela superfície de fratura da amostra, mostrada na Figura 4.70 – c) nota-se a presença de um grande número de fissuras da ordem de alguns nanômetros, que podem corresponder a trincas existentes entre os cristais ou poros criados no material devido à diferença de densidade entre o cristal e a fase vítrea. A presença destas trincas pode justificar a histerese térmica nesta amostra.

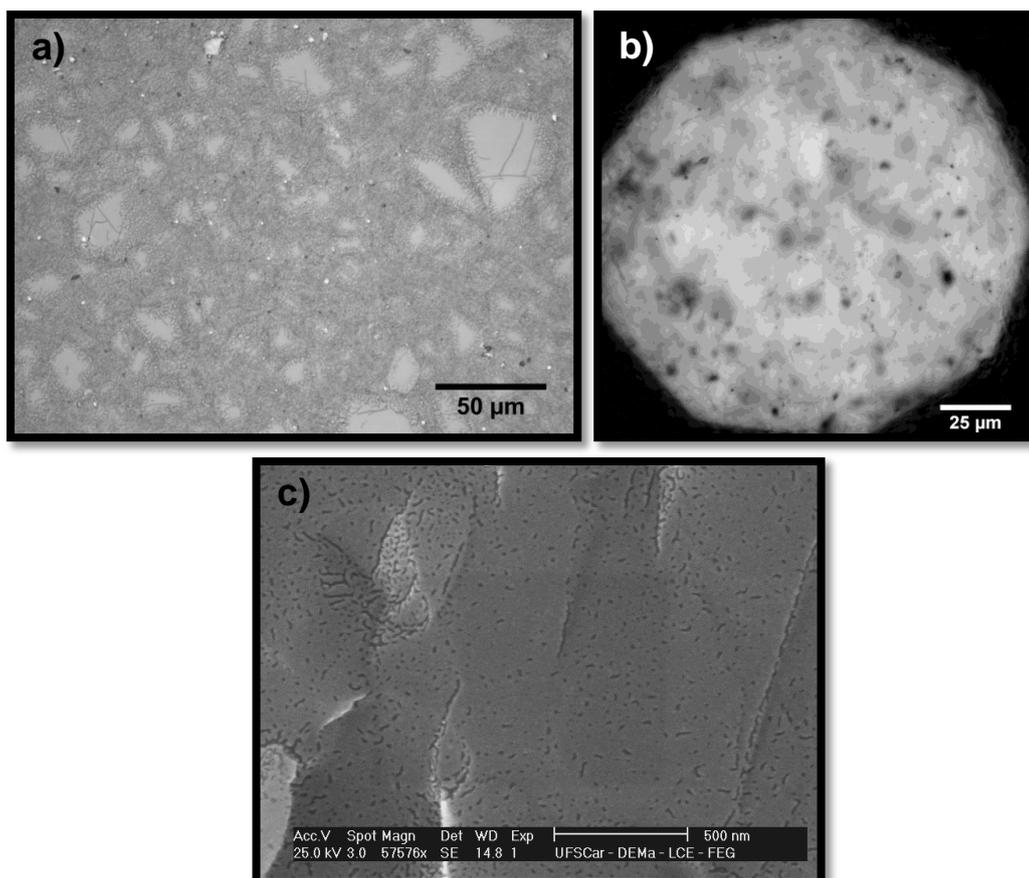


Figura 4.70 – Microtrincas visíveis na microestrutura da vitrocerâmica L5: a) micrografia óptica da superfície atacada em solução de HF 2%; b) micrografia óptica por luz transmitida de uma lâmina delgada com 20 μ m de espessura; c) MEV da superfície de fratura da amostra.

Para a vitrocerâmica Ceran[®] não foi possível observar a presença de microtrincas, como mostra a Figura 4.71. Isto se justifica principalmente pela dificuldade encontrada em analisar esta amostra por MEV, uma vez que sua microestrutura é muito fina, apresentando cristais em torno de 60 nm distribuídos em uma matriz vítrea.

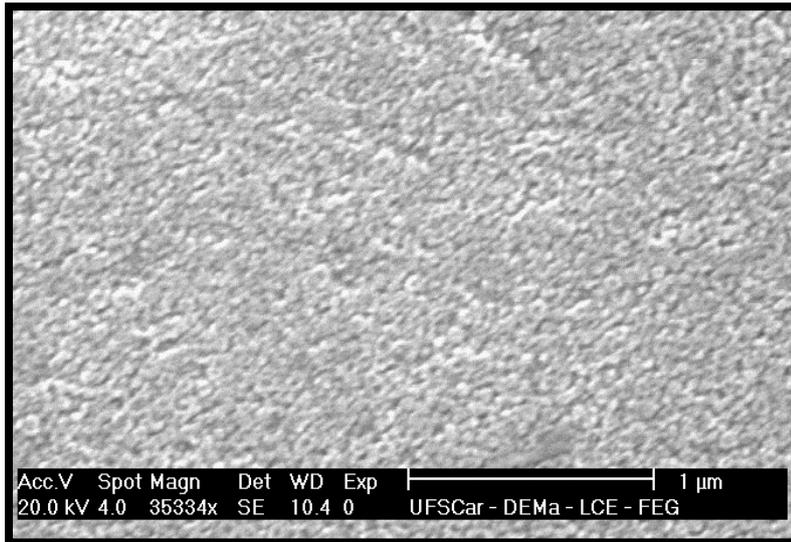


Figura 4.71 – Micrografia eletrônica da vitrocerâmica Ceran[®] após ataque químico em solução de HF 2%.

A formação de trincas em uma amostra cerâmica, durante seu resfriamento após a sinterização, cria um volume extra dentro do material que implica em sua expansão. Assim, a técnica de dilatometria pode ser usada para identificar a temperatura em que ocorre a formação de trincas pela detecção da expansão da amostra durante seu resfriamento após a sinterização [87].

A fim de detectar este fenômeno na vitrocerâmica L5, diversas amostras foram sinterizadas dentro do dilatômetro e seu resfriamento foi monitorado como mostrado na Figura 4.72. Nota-se a expansão brusca em algumas das curvas para temperaturas próximas de 600°C. Entretanto para três dessas amostras a curva de resfriamento é suave e não apresenta expansão pronunciada. Diante da não reprodutibilidade das medidas, não se pode afirmar que a expansão observada na Figura 4.72 é resultado do microtrincamento da vitrocerâmica L5.

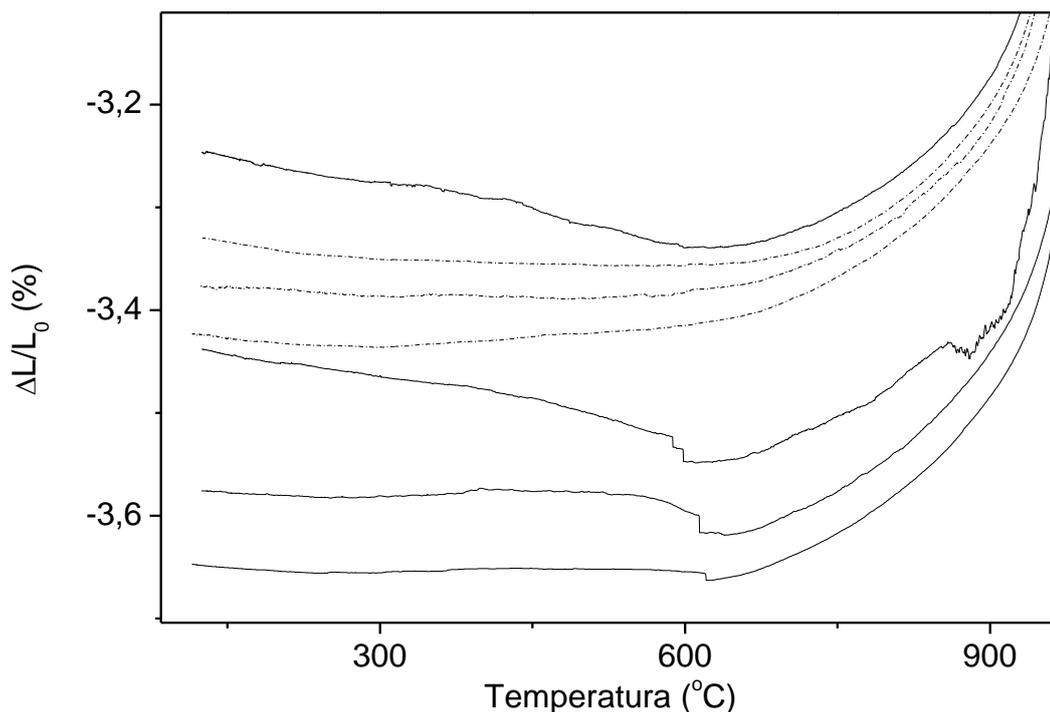


Figura 4.72 – Dilatação térmica em função da temperatura de diversas amostras da vitrocerâmica L5 durante o resfriamento após a sinterização.

Embora a dilatometria não tenha se mostrado uma técnica conclusiva para determinação da temperatura de formação das microtrincas, é inegável a presença das mesmas na microestrutura da vitrocerâmica L5. Isto é demonstrado pela presença de histerese na curva de expansão térmica e por micrografias obtidas por microscopia óptica e eletrônica. O aumento da histerese com o número de ciclos térmicos, observado para todas as amostras analisadas, sugere a propagação de microtrincas como o dano causado pelo choque térmico. No entanto, para a amostra Ceran[®] não foi possível observar a presença de microtrincas via microscopia eletrônica.

4.11 Determinação do coeficiente de expansão térmica da fase cristalina via dilatometria

A partir das curvas de expansão térmica do vidro e da vitrocerâmica, determinadas por dilatometria, e levando em conta a fração cristalizada presente na vitrocerâmica, calculou-se a curva de expansão térmica da fase

cristalina aplicando a regra da mistura, pela equação 3.7. A fração cristalizada da vitrocerâmica L5 foi determinada por difração de raio-X e refinamento de Rietveld, conforme mostrado no Apêndice C.

Considerando-se a fração cristalizada em volume da vitrocerâmica L5 como 89% (somando-se as frações em volume das fases virgilita e β -espodumênio) e subtraindo ponto a ponto a curva de expansão da vitrocerâmica descontando a contribuição da fase vítrea, a curva de expansão da fase cristalizada foi calculada. A Figura 4.73 mostra a expansão térmica do vidro, da vitrocerâmica L5 e a curva calculada para a fase cristalina. O CET do vidro vale $4,55 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 50-500°C. O valor médio do CET estimado para a fase cristalina virgilita foi $-0,55 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para este mesmo intervalo. O CET da fase virgilita também foi determinado por difração de raio-X em alta temperatura, conforme mostrado no Apêndice C, e o valor medido foi $-1,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

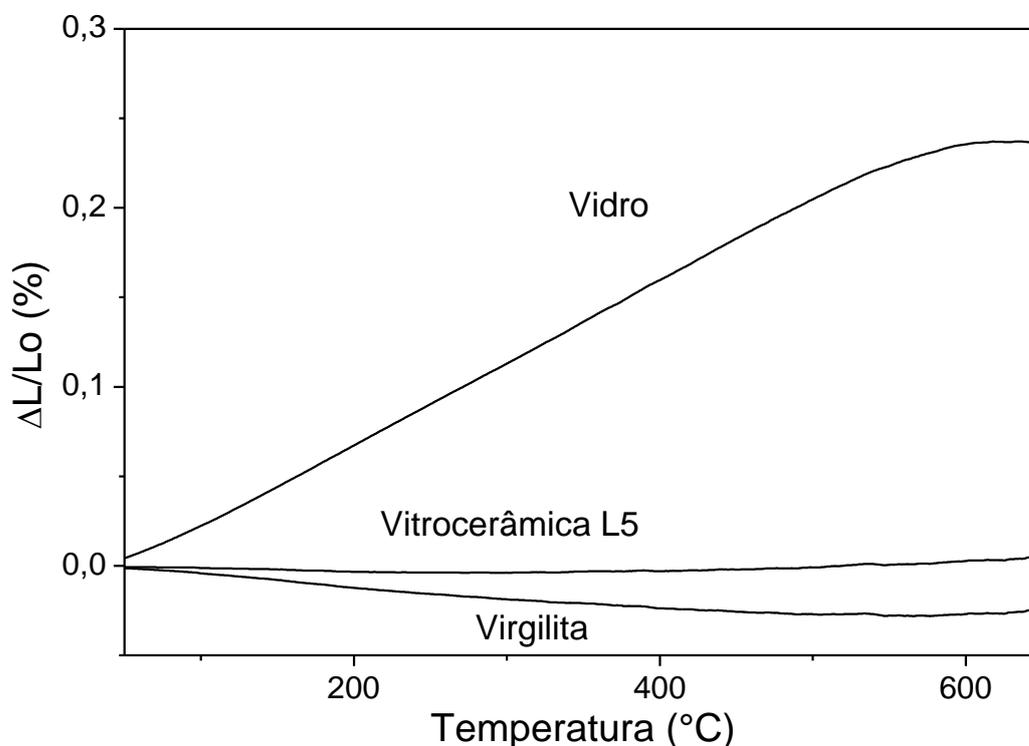


Figura 4.73 – Expansão térmica do vidro inicial e da vitrocerâmica L5 medida por dilatométrica e curva calculada da expansão térmica da fase cristalina virgilita.

A diferença observada entre os valores do CET da fase virgilita determinado pelas duas técnicas pode ser associada a mudanças no CET do vidro após a cristalização, uma vez que a com a formação dos cristais a composição do vidro inicial muda afetando o CET do vidro residual. Uma estimativa mais correta poderia ser feita levando em conta o CET do vidro residual, no entanto não foi obtido sucesso na sua determinação. A composição do vidro residual foi estimada com base na fração cristalizada e composição do cristal, no entanto a fusão deste vidro não foi possível, pois apresenta altíssimo teor de alumina. Desta forma não foi possível determinar experimentalmente o CET do vidro residual.

Outra possível justificativa para a discrepância entre os valores do CET da fase cristalina determinados por técnicas diferentes é o provável microtrincamento da amostra devido à alta anisotropia do cristal e significativas diferenças entre seu CET e o do vidro residual. Isto porque, o microtrincamento impossibilita a determinação do CET real da amostra via dilatométrica.

4.12 Resistência mecânica

A resistência à fratura e módulo de Weibull da vitrocerâmica L5 foram determinados pelo ensaio de compressão diametral. A Figura 4.74 mostra uma das amostras após o ensaio.

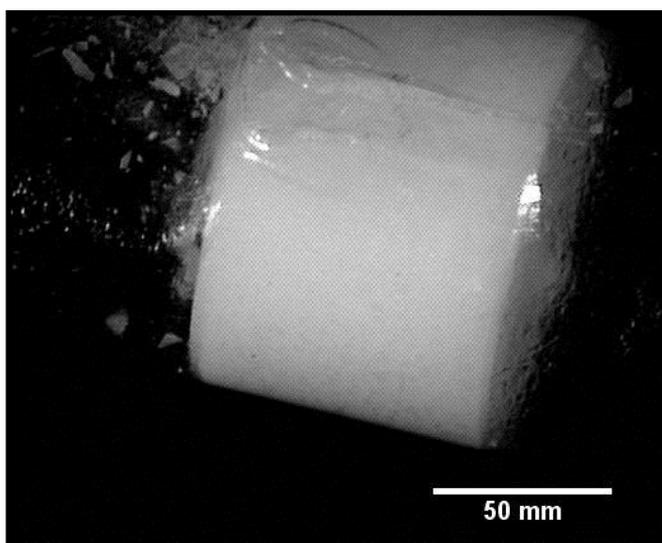


Figura 4.74 – Amostra L5 após ensaio de compressão diametral.

O comportamento típico de tensão deformação para as amostras ensaiadas pode ser visto na Figura 4.75, onde o início da curva apresenta uma região não linear que corresponde à deformação do plástico envolto na amostra. A linearidade do restante da curva e o rompimento brusco da amostra evidenciam o comportamento de fratura frágil para este material, como já era esperado, visto que os materiais vítreos e cerâmicos apresentam este tipo de comportamento.

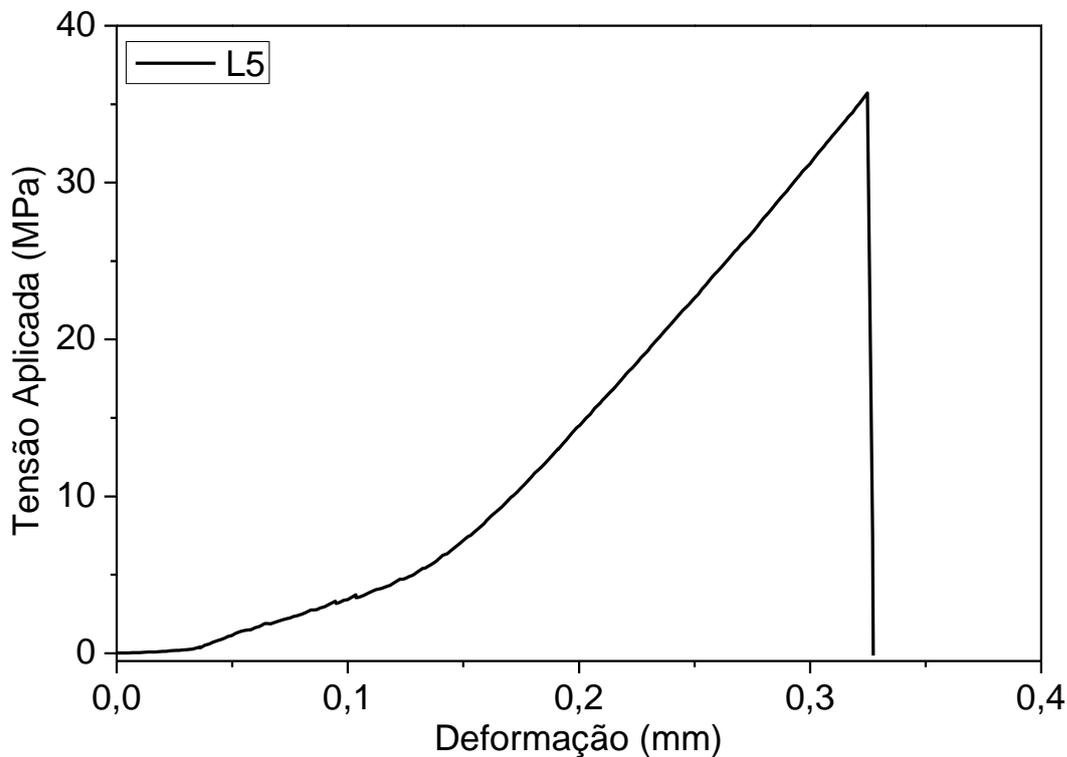


Figura 4.75 – Diagrama tensão deformação para a vitrocerâmica L5 obtido em um ensaio de compressão diametral.

A resistência à fratura média obtida a partir do ensaio de 42 amostras foi 31 ± 7 MPa. A partir destes ensaios também foi calculado o módulo de Weibull.

A probabilidade de fratura proposta por Weibull pode ser descrita pela seguinte equação:

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma_a - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (4.4)$$

Onde:

σ_a = tensão de ruptura

σ_u = tensão abaixo da qual não ocorrem falhas

σ_0 = parâmetro de normalização

P_f = probabilidade de falha

A título de simplificação pode-se seguramente assumir $\sigma_u=0$. A distribuição resultante é chamada “Distribuição de Weibull com 2 Parâmetros” e foi adotada para análise dos dados.

As funções listadas abaixo, conhecidas como estimadores, são comumente utilizadas para o cálculo de P_f [88]:

$$P_f = \frac{i-0,5}{n} ; P_f = \frac{i}{n+1} ; P_f = \frac{i-0,3}{n+0,4} ; P_f = \frac{i-3/8}{n+1/4}$$

Onde n é o número de medidas e i corresponde a i -ésima posição da medida, considerando os dados ordenados de maneira crescente.

A Figura 4.76 mostra que a distribuição de Weibull para os valores de tensão de ruptura obtidos via compressão diametral não é alterada significativamente pelo estimador P_f . Observa-se que os dados não apresentam um bom ajuste linear, onde os primeiros e os últimos pontos experimentais possuem maior dispersão. Considerando-se o estimador $\frac{i}{n+1}$ o valor obtido para o módulo de Weibull é de $5,0 \pm 0,2$.

Nota-se pela que os dados não apresentam boa linearidade. Com o intuito de melhorar o ajuste dos dados foi adotada a distribuição de Weibull com 3 parâmetros, para isso valor de σ_u foi estimado atribuindo-se valores a esta variável e calculando-se a soma dos mínimos quadrados como mostra a Figura 4.77.

A Figura 4.78 mostra que mesmo adotando a distribuição de Weibull de 3 parâmetros o ajuste dos dados não melhora significativamente e o valor do módulo de Weibull apresenta um pequeno decréscimo. Assim será considerado o ajuste usando a distribuição de Weibull de 2 parâmetros, a fim de minimizar estimativas e aproximações matemáticas que podem induzir ao erro. Além

disso, é plausível assumir que a tensão, abaixo da qual não ocorrem falhas no material, é igual a zero.

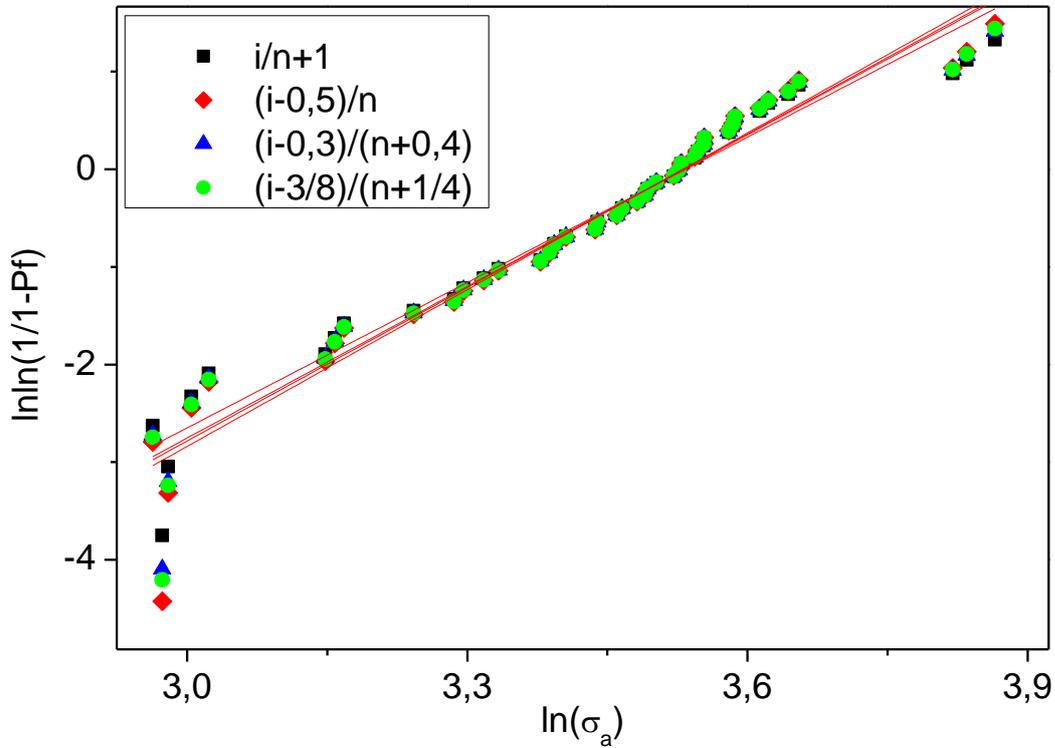


Figura 4.76 – Distribuição de Weibull obtida para diferentes estimadores.

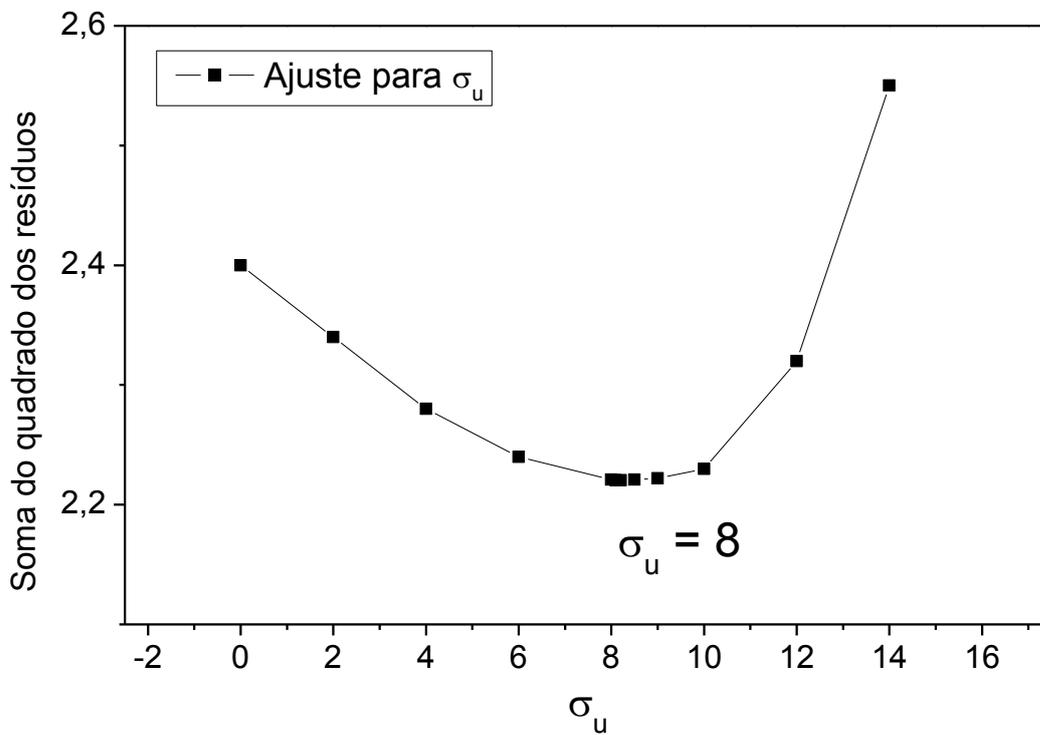


Figura 4.77 – Estimativa do valor de σ_u .

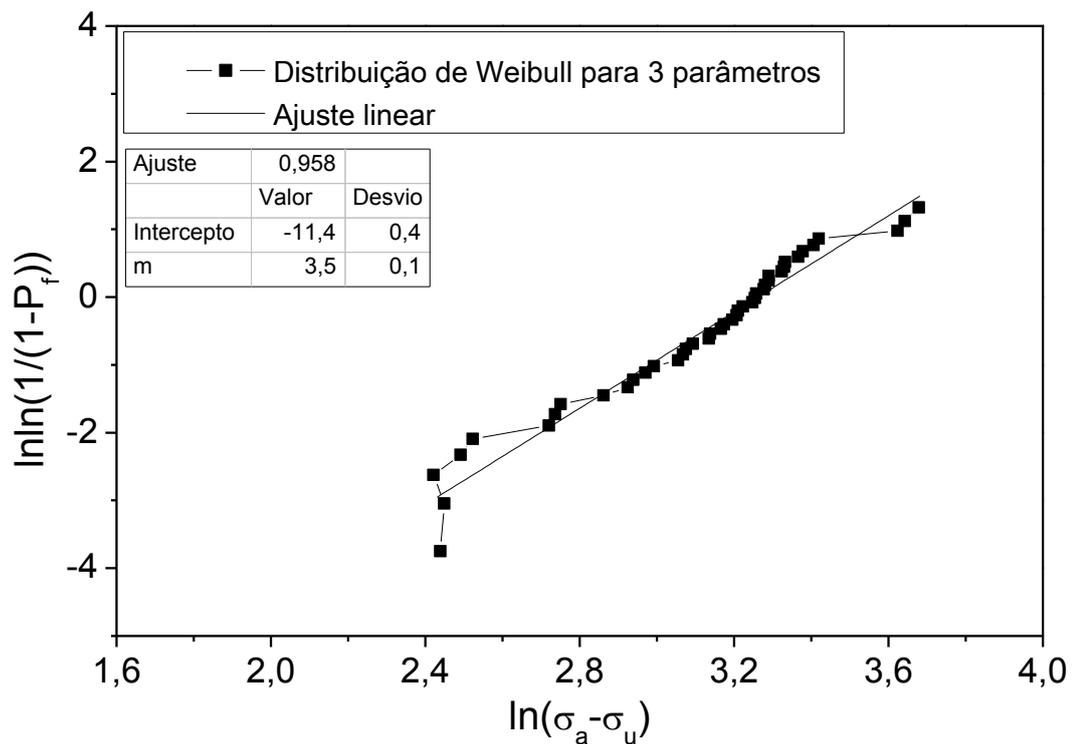


Figura 4.78 – Distribuição de Weibull com 3 parâmetros.

O método de compressão diametral oferece grande variabilidade de resultados não sendo, portanto o teste mais adequado para determinação do módulo de Weibull. Logo, o baixo valor encontrado para este parâmetro pode estar relacionado com a variabilidade do método de compressão diametral e não somente com a baixa reprodutibilidade da amostra.

A fim de determinar o módulo de Weibull por ensaios mecânicos de flexão em 4 pontos, foram ensaiadas 45 amostras. As dificuldades de implementar o suporte desenvolvido, principalmente o seu alinhamento, levaram a erros nas medidas que foram então desconsideradas.

Após o correto alinhamento do suporte de flexão em 4 pontos, avaliou-se a tensão de ruptura da vitrocerâmica comercial Ceran[®], uma vitrocerâmica chinesa de marca desconhecida e da vitrocerâmica L5. Avaliou-se também a tensão de ruptura da vitrocerâmica L5 após ser submetida uma única vez ao choque térmico para as temperaturas de 500°C e 600°C, como mostrado na Figura 4.79. A tensão de ruptura obtida para a vitrocerâmica Ceran[®] foi 98 ± 6 MPa, o que está de acordo com a literatura onde é relatada uma tensão

de ruptura de 100 MPa para este material [89]. Observa-se que a vitrocerâmica L5 apresenta uma tensão de ruptura de 92 ± 15 MPa, valor muito próximo ao do Ceran[®], no entanto o valor do desvio padrão é mais elevado o que pode ser resultado da não homogeneidade da microestrutura ou da baixa reprodutibilidade desta amostra. Nota-se que a vitrocerâmica comercial chinesa apresenta a menor tensão de ruptura dentre as avaliadas, 60 ± 5 MPa.

Observa-se que a resistência mecânica da vitrocerâmica L5 não é alterada após esta ser submetida a uma diferença de temperatura de até 600°C, indicando excelente resistência ao choque térmico para este material nas condições avaliadas.

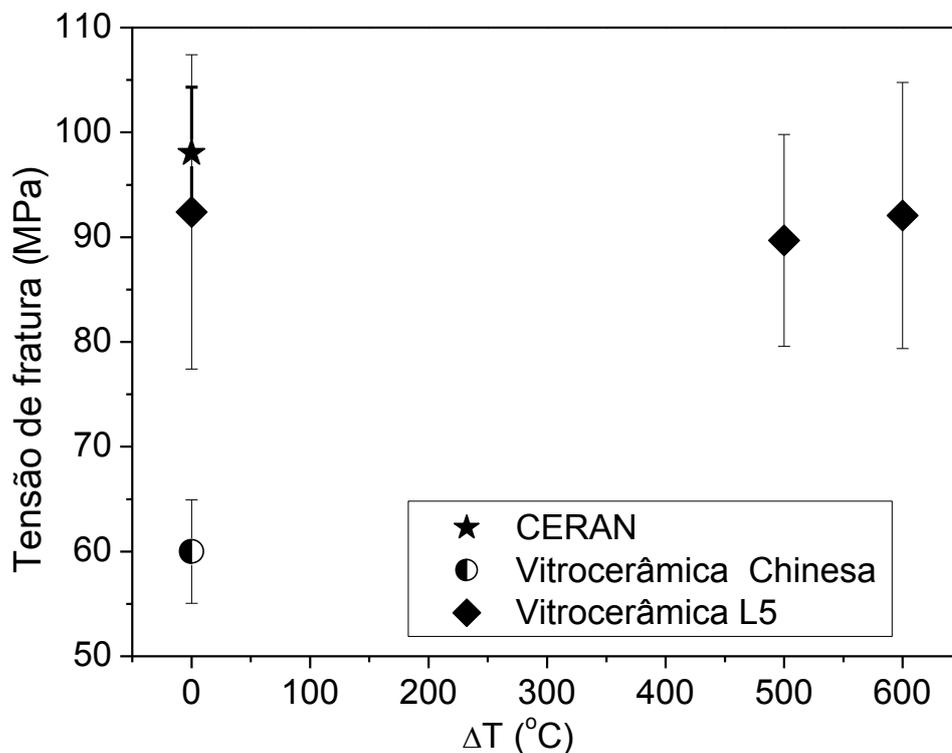


Figura 4.79 – Tensão de ruptura em função da temperatura de choque térmico para a vitrocerâmica L5 e tensão de ruptura da vitrocerâmica Ceran[®] e uma vitrocerâmica chinesa de marca desconhecida. A barra de erro corresponde ao desvio padrão para 6 corpos de prova ensaiados.

Durante a preparação das amostras estas foram desbastadas em lixa de SiC 400 mesh apresentando portanto defeitos superficiais, se considerarmos a

presença de um defeito semicircular na superfície das amostras seu tamanho crítico pode ser estimado a partir da expressão [90]:

$$K_{IC} = 1,29\sigma_f\sqrt{c} \quad (4.5)$$

onde K_{IC} é a tenacidade à fratura, σ_f é tensão de ruptura e c é o raio do defeito crítico. Considerando o valor de K_{IC} para a vitrocerâmica de $0,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [91], os valores de c calculados para as vitrocerâmicas L5 e Ceran[®] são $40 \mu\text{m}$ e $45 \mu\text{m}$ respectivamente. Estes valores são da ordem de grandeza das partículas de SiC utilizadas para o desbaste da amostra ($37 \mu\text{m}$), o que justifica os valores muito próximos para a tensão de ruptura nas duas vitrocerâmicas, uma vez que o defeito crítico do material não é dependente da microestrutura.

4.13 Deposição de recobrimentos em substrato vitrocerâmico

Com o intuito de cobrir a porosidade superficial, aumentar a dureza e resistência ao risco da vitrocerâmica L5 foram depositados recobrimentos de sílica e sílica-zircônia pelo método imersão/extração. Os resultados obtidos para cada sistema estudado serão descritos a seguir.

4.13.1 Sistema TEOS MTES (TM)

Os sóis foram preparados mantendo a concentração constante em 180 g/L e variando-se a relação molar TEOS/MTES. Foram obtidas soluções transparentes e com ausência de precipitados. Os recobrimentos obtidos foram caracterizados por microscopia óptica e apresentaram-se homogêneos e transparentes.

A análise de estabilidade ou envelhecimento das soluções foi realizada medindo-se a viscosidade da solução, armazenada a 5°C , em função do tempo. A viscosidade inicial da solução foi de $4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ e para um tempo de armazenamento de 192 h foi de $4,4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, o que não é considerado uma variação significativa. Isto mostra que a solução se mantém estável durante este período.

A Figura 4.80 mostra o logaritmo da espessura do recobrimento após o tratamento térmico a 500°C por 30 min, em função da velocidade de extração da amostra.

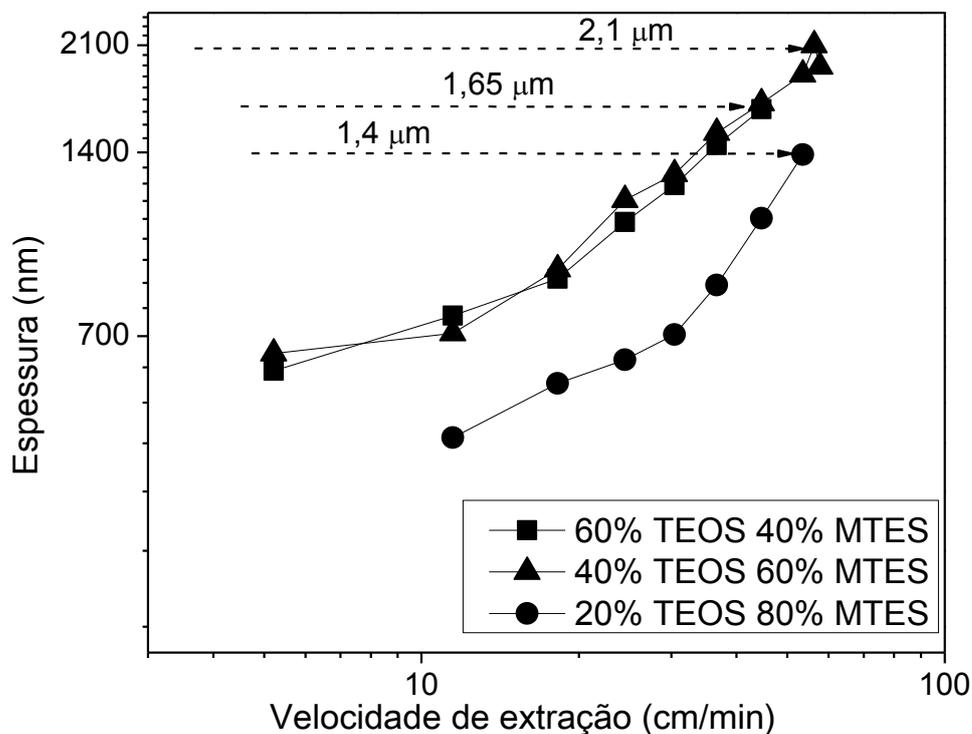


Figura 4.80 – Espessura em função da velocidade de extração para sóis híbridos de sílica – sistema TM.

Nota-se neste caso que a relação molar TEOS/MTES que permite a obtenção de recobrimentos mais espessos ou maiores velocidades críticas é 40/60, em bom acordo com os trabalhos realizados por Aparício [92]. Para esse sistema foi adotada a solução de razão molar TEOS/MTES 40/60 para deposição dos filmes em amostras vitrocerâmicas. Utilizou-se a velocidade de extração de 25 cm/min, o que levou a obtenção de recobrimentos de 1,4 μm.

4.13.2 Sistema TEOS MTES SiO₂ coloidal (TMSi)

Nesta rota de síntese, a água para a hidrólise está contida na suspensão de sílica coloidal e a reação é catalisada agregando ácido clorídrico concentrado. A hidrólise ocorre de forma violenta, caracterizada pelo

aquecimento brusco e a perda da transparência da solução, que se torna branca. Durante as reações de hidrólise as partículas de sílica são incorporadas à rede como representado pela Figura 4.81. A incorporação de partículas de sílica à rede permite a obtenção de recobrimentos mais espessos [93].

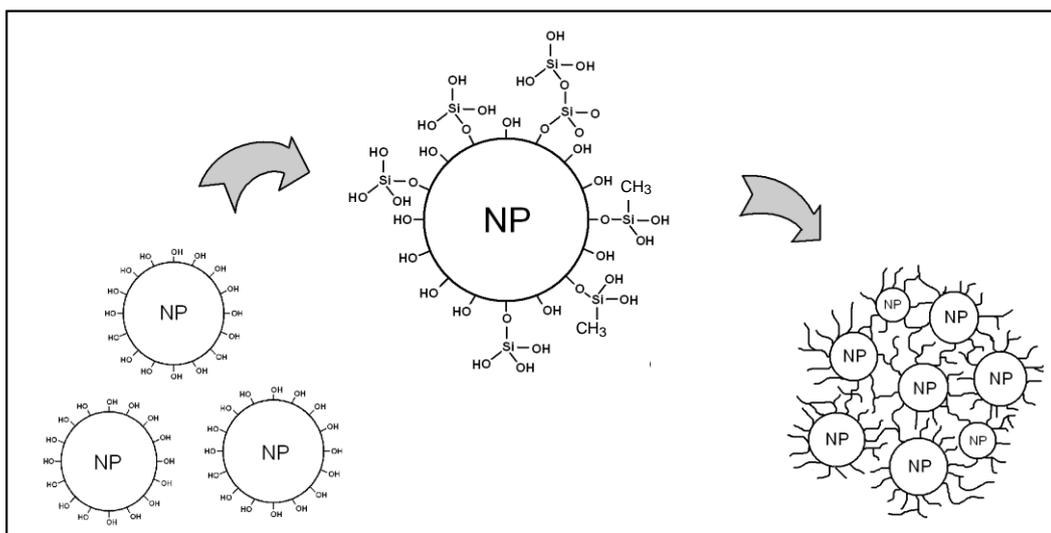


Figura 4.81 – Incorporação das nanopartículas (NP) de sílica na rede, formada pela hidrólise das espécies TEOS e MTES.

Para este sistema foram obtidas soluções translúcidas, levemente esbranquiçadas devido à incorporação de sílica coloidal.

Os recobrimentos obtidos foram caracterizados por microscopia óptica e apresentaram-se homogêneos e transparentes.

A análise de estabilidade ou envelhecimento das soluções foi realizada para as soluções TMSi-1 e TMSi-2 com concentração de 252g/L e não mostraram alterações significativas para um período de tempo de até 192 h. Os valores de viscosidade variaram entre 4 mPa.s e 4,7 mPa.s no período de tempo considerado.

A Figura 4.82 mostra a espessura em função da velocidade de extração, para os filmes obtidos a partir das soluções TMSi-1, TMSi-2 e TMSi-6. As soluções TMSi-1, TMSi-2 possuem uma concentração em sílica de 252g/L e a quantidade em peso de nanopartículas de sílica nestas soluções vale 32% e

29% respectivamente. A solução TMSi-6 possui uma concentração de 288g/L e 49% em peso de nanopartículas de sílica.

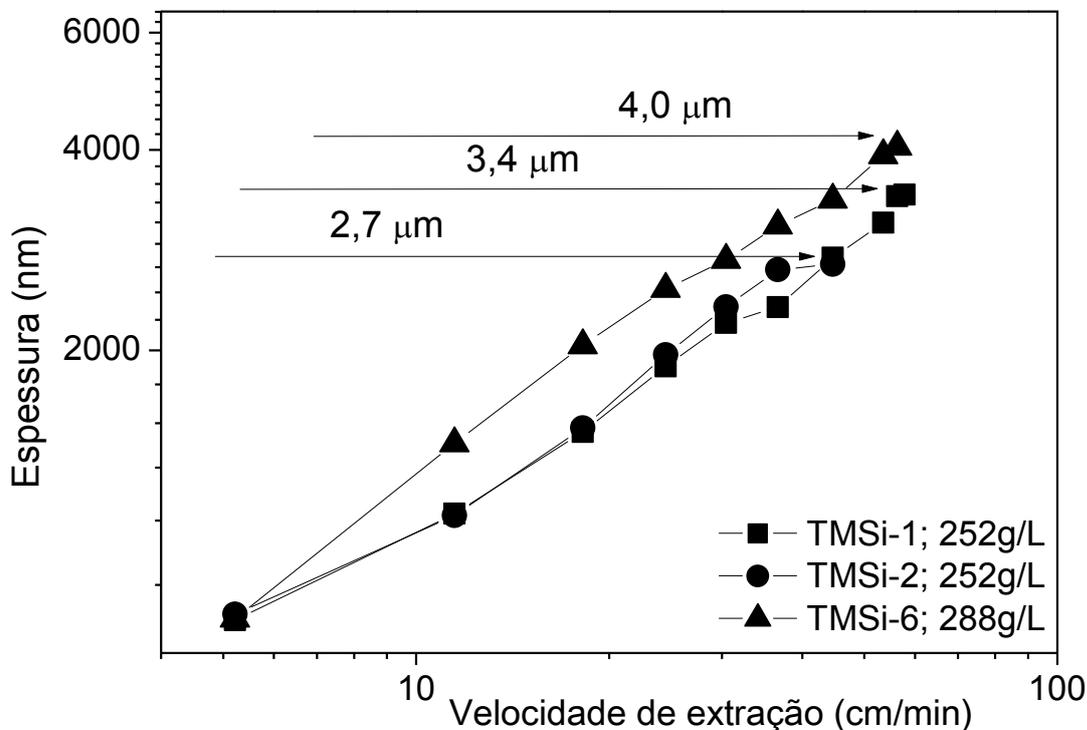


Figura 4.82 – Espessura em função da velocidade de extração para suspensões de sílica, sistema TMSi.

Nota-se pela Figura 4.82 que, são obtidos filmes mais espessos a partir da suspensão TMSi-6. Isto se deve à maior concentração de sílica na suspensão e também ao elevado conteúdo de partículas que neste caso está em 49% em peso. Entretanto, deve-se salientar que, a incorporação de partículas através de suspensões comerciais implica também na incorporação de água à suspensão elaborada, isto porque em suspensões comerciais as partículas estão dispersas em meio aquoso. O excesso de água leva a desestabilização da suspensão, uma vez que as reações de hidrólise e condensação seguem ocorrendo com o tempo de armazenamento. No caso da suspensão TMSi-6 a desestabilização ocorre em aproximadamente 3 h. Além disso, o ganho de espessura para a velocidade de 25 cm/min é de apenas 500 nm o que não justifica a utilização desta suspensão de baixa estabilidade.

As suspensões TMSi-3, TMSi-4 e TMSi-5 foram elaboradas com porcentagens em peso de partículas de sílica inferior à suspensão TMSi-6, buscando-se reduzir a quantidade de água presente nestas suspensões e conseqüentemente aumentar a estabilidade das mesmas. No entanto foram obtidas suspensões leitosas e que se desestabilizavam em poucas horas. A Tabela 4.6 mostra a relação molar $H_2O/(TEOS+MTES)$ em função da porcentagem em peso de partículas de sílica para todas as suspensões. Como somente as suspensões TMSi-1 e TMSi-2 apresentam estabilidade para um período de até 192 h, pode-se dizer que uma relação molar $H_2O/(TEOS+MTES)$ superior a 2,5 leva a desestabilização das suspensões do sistema TMSi.

Tabela 4.6 – Relação molar $H_2O/(TEOS+MTES)$ e porcentagem em peso de partículas presentes nas suspensões TMSi.

Suspensão	$H_2O/(TEOS+MTES)$	% peso de partículas
TMSi-1	2,43	32
TMSi-2	2,01	29
TMSi-3	2,78	41
TMSi-4	3,12	44
TMSi-5	3,47	46
TMSi-6	4,86	49

Com o intuito de obter recobrimentos de maior espessura, optou-se por utilizar a suspensão TMSi-1 em concentrações mais elevadas, como 262g/L e 270g/L. A Figura 4.83 mostra a espessura dos filmes obtidos para uma velocidade de 25 cm/min. Nota-se que para esta velocidade de extração são obtidos filmes de até 2,8 microns. Entretanto o aumento da concentração da solução TMSi-1 também acarreta sua desestabilização em apenas poucas horas.

Para o sistema TMSi foi adotada a suspensão TMSi-2 para deposição de recobrimento em substrato vitrocerâmico, sendo obtido um filme de espessura 2,4 μm para uma velocidade de extração de 30 cm/min.

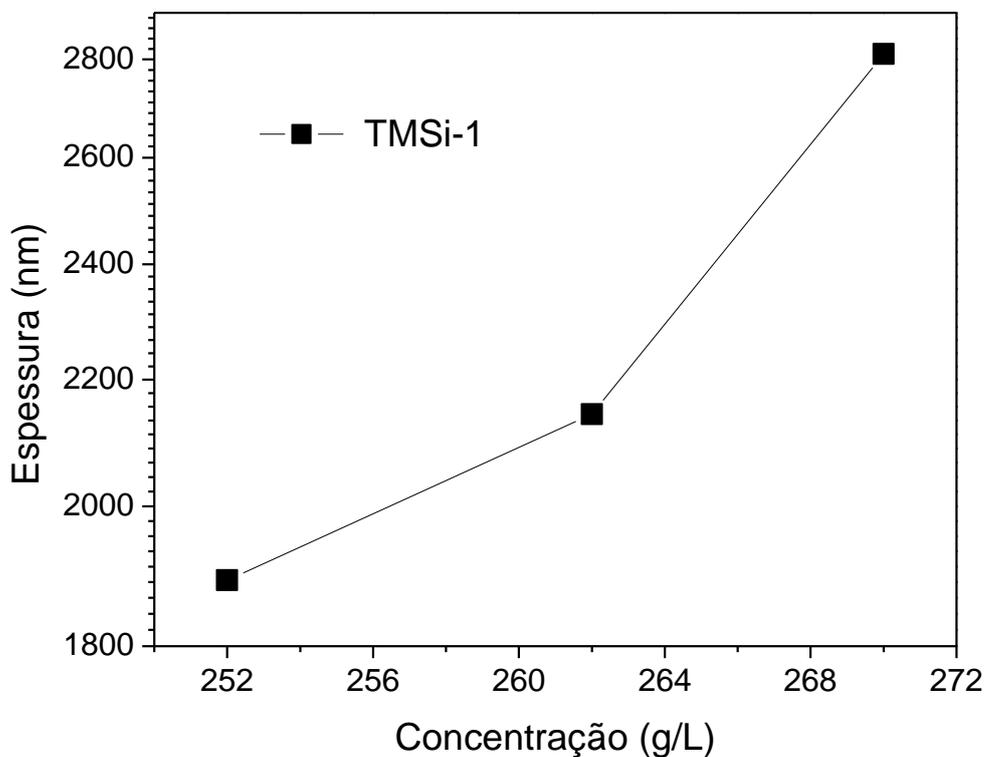


Figura 4.83 – Espessura do recobrimento em função da concentração da solução TMSi-1 para uma velocidade de extração de 25 cm/min.

4.13.3 Sistema TEOS MTES e TPZ (TMZ)

A zircônia é um material que apresenta boa durabilidade química e boa resistência mecânica, o que justifica os estudos de incorporação de zircônia aos sóis de sílica. Com a incorporação de zircônia, espera-se a obtenção de filmes mais duros e resistentes ao risco.

As soluções preparadas apresentaram-se transparentes com leve tom amarelado. Os filmes depositados em substrato de vidro foram caracterizados por microscopia óptica mostrando-se homogêneos e transparentes.

Foi avaliada a estabilidade de uma solução de concentração 130 g/L contendo uma relação molar $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 80/20. Esta solução apresenta uma viscosidade inicial de 3,5 mPa.s que aumenta para 5,5 mPa.s após 192 horas

armazenada a 5°C. A estabilidade da solução se mantém por 24 horas, onde não ocorrem mudanças significativas em sua viscosidade.

Foram avaliadas soluções de concentração 110 g/L variando a relação molar $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ em 90/10 e 80/20. Nota-se pela Figura 4.84 que a adição de zircônia aos sóis de sílica reduz significativamente a espessura do filme quando comparado ao sistema TM. Além disso, variando a relação molar $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ não se observa diferenças significativas na espessura do filme para uma mesma velocidade de extração, considerando uma concentração de 110 g/L.

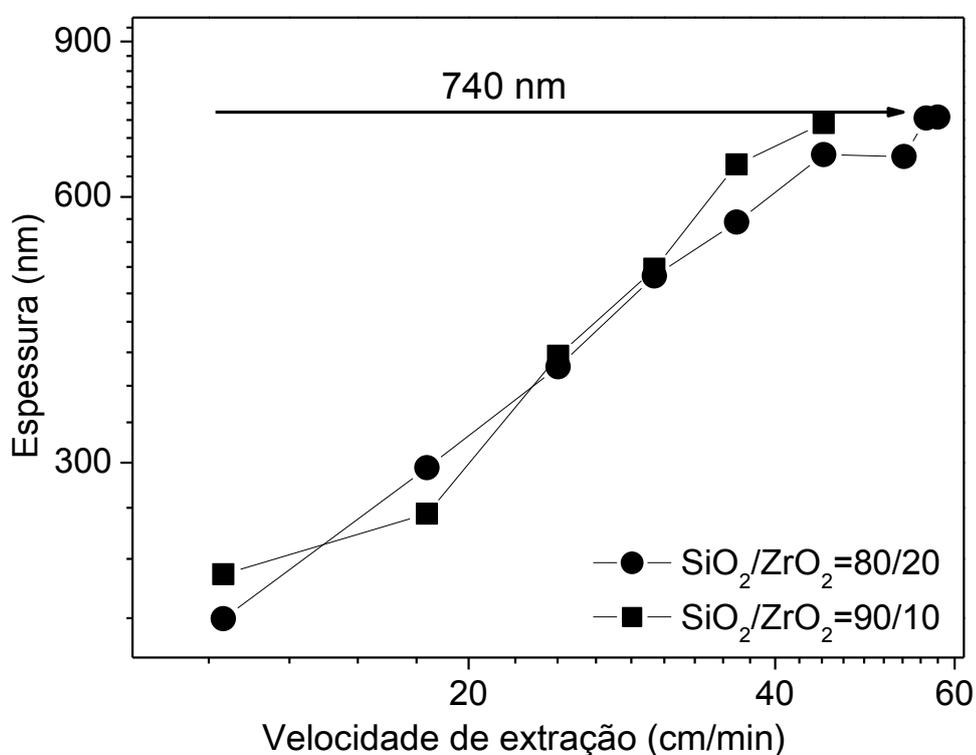


Figura 4.84 – Variação da espessura do recobrimento em função da relação molar $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ para sóis híbridos de sílica com zircônia incorporada com concentração de 110g/L.

Foram testadas também soluções mais concentradas, a fim de aumentar a espessura dos filmes obtidos com uma velocidade de extração de 25 cm/min. Não foi possível obter recobrimentos livres de trincas para concentrações a partir de 150 g/L.

Para este sistema foi adotada uma solução de concentração 130 g/L e relação molar $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 80/20 para deposição na amostra vitrocerâmica L5, sendo obtido um filme de 430 nm. Devido à baixa espessura alcançada, este filme não preencheu os riscos deixados na superfície da vitrocerâmica pelo desbaste em lixa de SiC 400 mesh, como mostrado na Figura 4.85. Também foram observadas pequenas trincas em algumas regiões da amostra.

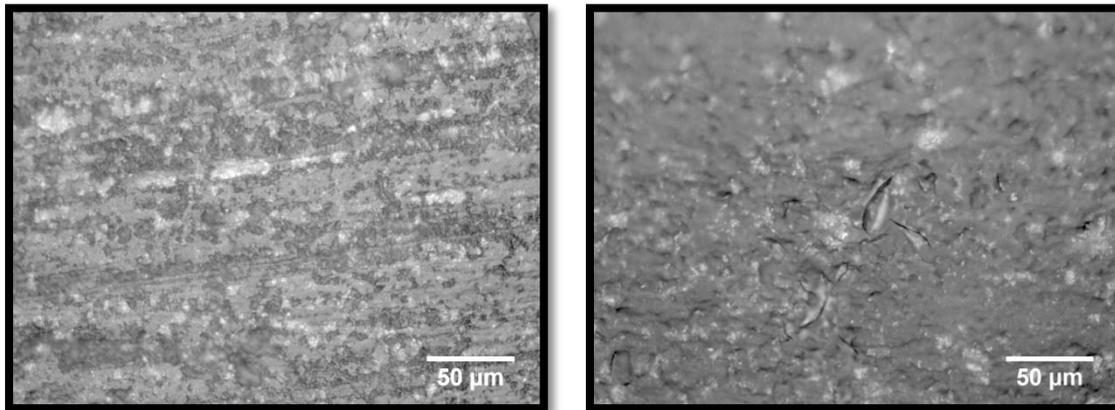


Figura 4.85 - Superfície do substrato vitrocerâmico antes e após a deposição do recobrimento TMZ.

4.13.4 Sistema TEOS, MTES, SiO_2 coloidal e TPZ (TMZSicol)

Neste sistema fixou-se a relação molar $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ em 80/20. As soluções preparadas apresentaram-se translúcidas, com um tom levemente esbranquiçado. Os filmes depositados em substrato de vidro foram caracterizados por microscopia óptica mostrando-se homogêneos e transparentes.

Avaliou-se a estabilidade da solução de concentração 150 g/L. Esta solução apresentou uma viscosidade inicial de 3 mPa.s que aumentou para 5 mPa.s após 192 horas armazenada a 5°C. A estabilidade da solução foi mantida por 24 horas, a partir de 48 horas observou-se a presença de precipitados na solução.

A incorporação de SiO_2 coloidal é responsável pelo aumento da espessura do recobrimento para valores de até aproximadamente 900 nm, como pode ser visto na Figura 4.86.

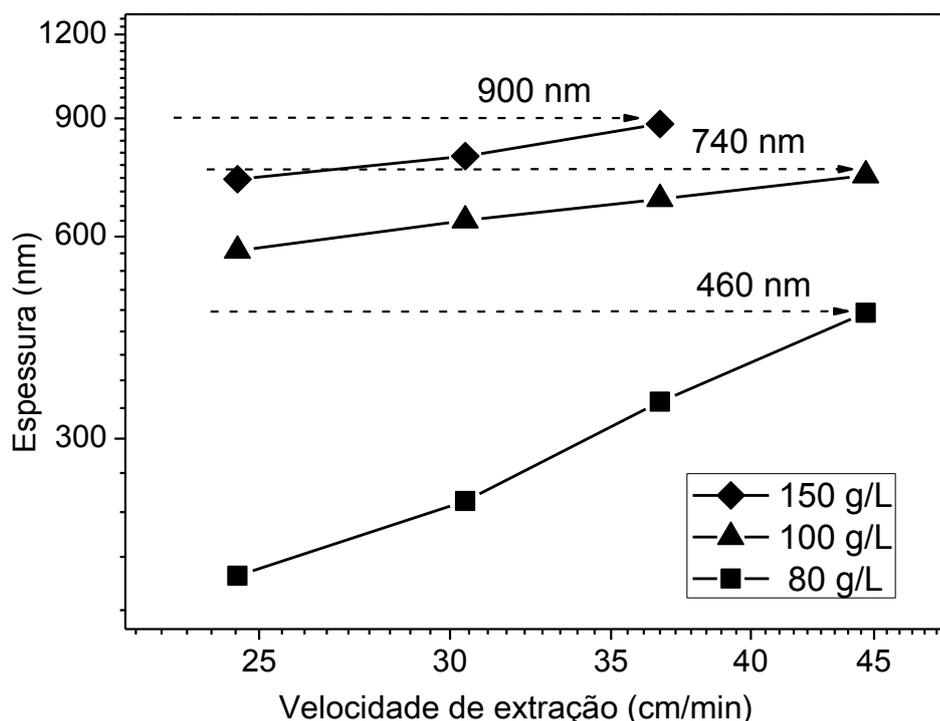


Figura 4.86 – Espessura em função da velocidade de extração para diferentes concentrações da suspensão de sílica com zircônia incorporada.

Neste sistema adotou-se a solução de concentração 150 g/L para deposição de filmes na vitrocerâmica L5. Obteve-se um filme de 762 nm para uma velocidade de extração de 25 cm/min.

4.13.5 Sistema TEOS, MTES e ZrO_2 coloidal (TMZcol)

A incorporação de zircônia via precursor alcóxido reduz drasticamente a espessura do filme formado, desta forma, a zircônia foi incorporada na forma de partículas dispersas. Além disso, optou-se por uma solução comercial etílica, o que reduz a quantidade de água nas soluções aumentando sua estabilidade.

As soluções apresentaram-se translúcidas, de coloração levemente esbranquiçada. Os recobrimentos apresentaram-se homogêneos e transparentes, após tratamento térmico.

Foi avaliada a estabilidade de uma solução de concentração 225 g/L. A viscosidade inicial da solução foi de 4,5 mPa.s e não apresentou variação após 192 horas a 5°C, o que indica uma solução estável.

A Figura 4.87 mostra a espessura dos recobrimentos obtidos em função da velocidade de extração e da concentração da solução. Nota-se que para uma solução de concentração 250 g/L são obtidos recobrimentos de até 2,4 μm , entretanto a velocidade de extração é limitada em 35 cm/min.

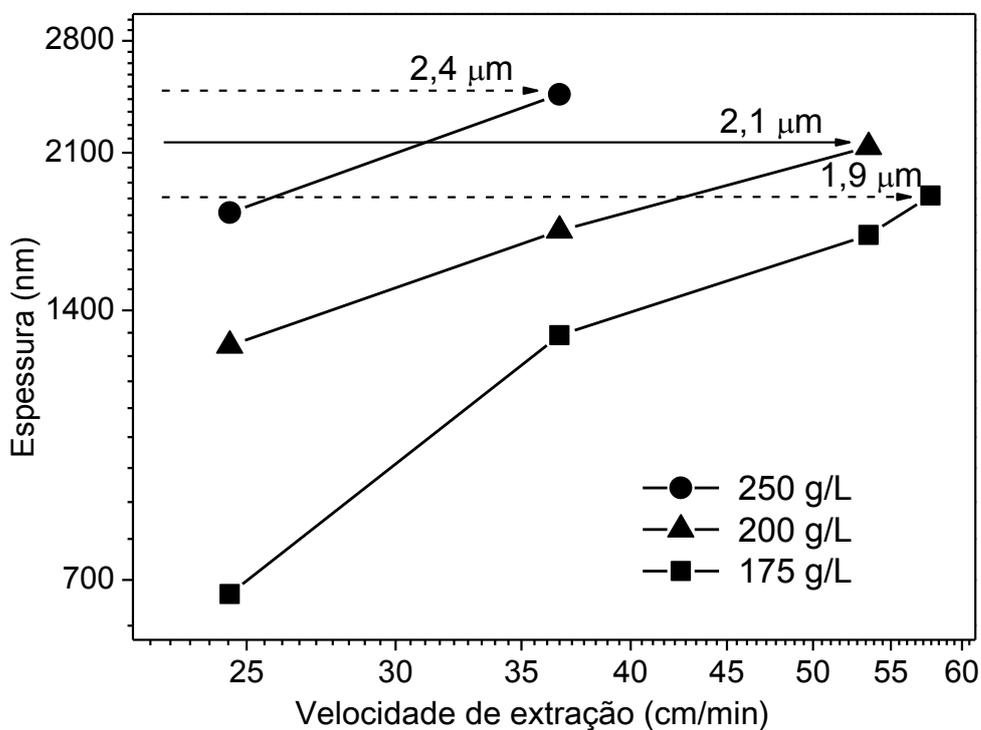


Figura 4.87 – Espessura em função da velocidade de extração, considerando soluções TMZ_{col} de diversas concentrações.

Para o recobrimento da vitrocerâmica foi utilizada uma solução de 225 g/L, sendo obtido um recobrimento de 1,7 μm de espessura para uma velocidade de extração de 25 cm/min. A Figura 4.88 mostra a superfície da vitrocerâmica antes e após o recobrimento.

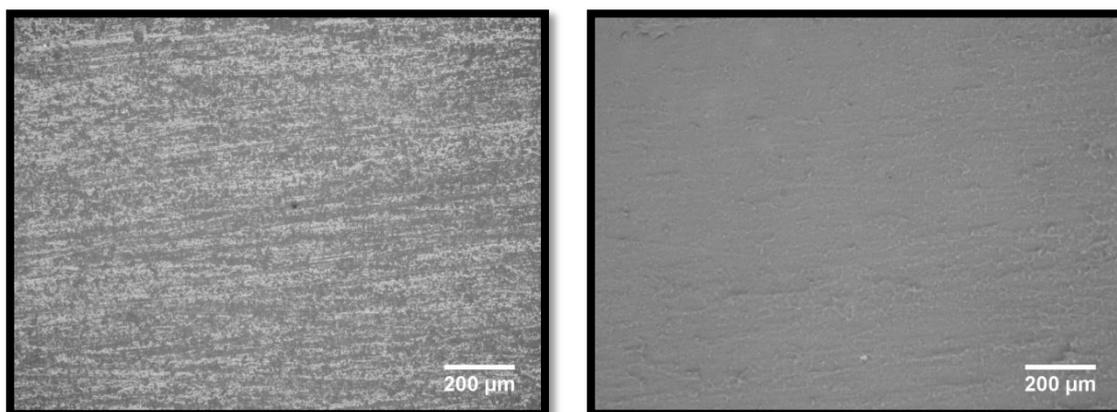


Figura 4.88 – Superfície do substrato vitrocerâmica antes e após a deposição do recobrimento TMZ_{col} .

4.13.6 Ângulo de contato

O ângulo de contato representa uma medida quantitativa do processo de molhabilidade, visto que a molhabilidade de uma superfície depende do equilíbrio termodinâmico entre um sistema com três interfaces: sólido, líquido e vapor. Para a aplicação requerida, é desejável um alto ângulo de contato, ou seja, uma baixa molhabilidade evitando a adesão de sujeira sobre a placa.

A Tabela 4.7 mostra o ângulo de contato e a espessura obtidos para todos os recobrimentos depositados sobre a vitrocerâmica L5. Nota-se que somente o recobrimento TMZ_{col} resulta em um ângulo de contato superior ao do substrato.

A caracterização dos recobrimentos obtidos foi realizada em parceria com o Prof. Paulo César Soares Jr. da Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUCPR) e está descrita no Apêndice B. Determinou-se a dureza, módulo elástico, resistência ao risco e resistência ao desgaste dos recobrimentos.

Tabela 4.7 – ângulo de contato e espessura dos recobrimentos depositados sobre a vitrocerâmica.

Composição	Espessura (μm)	Ângulo de contato ($^{\circ}$)
TM – 40/60	1,4	62
TMSi -2	2,4	56
TMZ	0,43	42
TMZSi _{col}	0,76	49
TMZ _{col}	1,7	82
Substrato	-	67

5 CONCLUSÕES

A técnica de sinterização com cristalização concorrente mostrou-se promissora para a obtenção de vitrocerâmicas de baixo CET do sistema LAS com fração de poros inferior a 1,5%.

A variação de alguns componentes do vidro base em proporções inferiores a 2% em mol implicaram em mudanças drásticas nas propriedades finais das vitrocerâmicas, tais como fase cristalina formada, CET e fração de poros. O aumento do teor de lítio mostrou-se prejudicial à densificação da vitrocerâmica e levou a formação de β -espodumênio, fase indesejável por possuir o CET positivo. Verificou-se que o componente MgO leva ao aumento do CET da vitrocerâmica, enquanto o ZnO leva à sua redução, podendo ser obtidos valores negativos.

Através das modificações realizadas na composição do vidro base foi possível obter duas vitrocerâmicas, com fração de poros inferior a 1,5% e CET abaixo de $0,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$: a vitrocerâmica de composição L5 com $1,4 \pm 0,1\%$ de fração de poros e CET de $0,02 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e a de composição L7 com $0,4 \pm 0,1\%$ de fração de poros e CET de $0,35 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. A vitrocerâmica considerada como otimizada foi a L5 por possuir menor CET.

A sinterização da vitrocerâmica L5 na temperatura de 1050°C leva à formação da fase β -espodumênio e à saída de gases dissolvidos no vidro. Isto limita a temperatura de tratamento térmico para a sinterização e torna proibitiva a utilização de patamares na máxima temperatura de sinterização.

Pela simulação computacional utilizando o modelo de *Clusters* modificado e adotando-se N_s e k_s como parâmetros ajustáveis, foi possível obter uma boa concordância entre os dados experimentais e a curva de densificação prevista pelo modelo. Para isto foi considerado um (razoável) gradiente de temperatura de 21°C entre a temperatura real da amostra e a temperatura do forno.

Quanto ao processamento da peça vitrocerâmica, a utilização de prensagem isostática mostrou-se essencial para a confecção de peças de maiores dimensões, evitando a formação de gradientes de densidade após a

sinterização. Foi obtida uma densidade a verde de 68% por esta técnica. A moagem em moinho de bolas mostrou-se inviável, uma vez que a vitrocerâmica confeccionada a partir deste pó apresentou uma fração de poros de 11%. Isto pode ser justificado pelo longo tempo de moagem utilizado (34 h) que implica em um maior valor de N_s para este pó. A taxa de aquecimento de 30°C/min levou à maior densificação da vitrocerâmica L5, sendo que taxas inferiores favorecem a cristalização superficial impedindo a sinterização e para taxas superiores a 30°C/min, o curto tempo de tratamento térmico inviabiliza a sinterização.

Verificou-se a presença de notável histerese na curva de expansão térmica das vitrocerâmicas L5, L7 e Ceran[®]. Verificou-se também o aumento da histerese térmica para amostras submetidas a ciclos de choque térmico a 600°C. Para as amostras obtidas por sinterização, L5 e L7 isto pode ser justificado pela presença de microtrincas em seu interior, entretanto não foram observadas microtrincas na vitrocerâmica comercial Ceran[®].

O CET da fase cristalina virgilita presente na vitrocerâmica L5 foi determinado por difração de raio-X em altas temperaturas e o valor obtido foi $-1,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Este valor difere do calculado por dilatométrica, $-0,55 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, o que pode ser justificado principalmente por mudanças no CET do vidro residual, em relação ao vidro base, devido à cristalização e pelo microtrincamento da vitrocerâmica, impedindo a determinação de seu CET real via dilatométrica.

Não foram observadas diferenças significativas para a tensão de ruptura, determinada por flexão em 4 pontos, para a vitrocerâmica L5 ($92 \pm 15 \text{ MPa}$) e a vitrocerâmica Ceran[®] ($98 \pm 6 \text{ MPa}$). Entretanto, a não homogeneidade da microestrutura da vitrocerâmica L5, como presença de “ilhas de vidro” e microtrincas, pode ser responsável pelo maior desvio padrão obtido nas medidas. Considerando a perda da resistência mecânica em função da temperatura de choque térmico como parâmetro indicador de dano, pode-se dizer que a vitrocerâmica L5 apresentou excelente resistência ao choque térmico até a temperatura de 600°C.

A vitrocerâmica Ceran[®] apresentou maior dureza, módulo elástico e resistência ao risco, quando comparada à vitrocerâmica sinterizada L5. No entanto, os dois materiais apresentam uma resistência ao desgaste muito próxima, tanto a seco quanto a úmido. Com a deposição de um recobrimento híbrido de sílica com zircônia incorporada via alcóxido TPZ (TMZ), a dureza e a resistência ao desgaste da vitrocerâmica L5 foram melhoradas. Este recobrimento possui uma espessura de apenas 0,4 μm e não contribui para minimizar a porosidade superficial da vitrocerâmica.

As tensões residuais medidas para os cristais de virgilita na vitrocerâmica L5 e Ceran[®] foram de apenas -34 MPa e -87 MPa, respectivamente. Estes valores experimentais concordam com o previsto teoricamente quando a alta fração cristalizada destes materiais é levada em conta. Por outro lado, a tensão residual determinada para uma vitrocerâmica contendo cristais isolados de 5 μm e outra com uma camada cristalizada de 15 μm foi de -280 MPa e -380 MPa, respectivamente. Estes valores elevados concordam com aqueles previstos pelo modelo de Selsing e para o caso de um filme fino sobre um substrato com diferentes CET.

Em resumo a vitrocerâmica sinterizada desenvolvida neste trabalho apresenta uma fração de poros de 1,4%, CET de $0,02 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e tensão de ruptura comparável à vitrocerâmica comercial Ceran[®]. A peça apresenta coloração branca e não possui transparência na região do infravermelho. A temperatura máxima de trabalho do material é de 630 $^\circ\text{C}$, e este possui excelente resistência ao choque térmico até 600 $^\circ\text{C}$. Estas características enfatizam a potencial aplicação da vitrocerâmica sinterizada em fogões de aquecimento por indução.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Obtenção de peças de dimensões elevadas (~300x400x5mm) a partir da composição L5, que possam ser utilizadas como placas de aquecimento.

- Otimizar ainda mais a composição do vidro inicial, a granulometria e o processo de sinterização com cristalização concorrente para obter porosidade residual inferior a 0,2% mantendo o baixo CET.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HÖLAND W. AND BEALL G. **Glass-ceramic technology**, The American Ceramic Society, 735 Ceramic Place, Westerville, Ohio, 2002.
- [2] STOOKEY, S. D. Catalyzed crystallization of glass in theory and practice. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 805-808, July 1959.
- [3] STOOKEY, S. D. **Explorations in glass**: an autobiography. Westerville, Ohio: The American Ceramic Society, 2000. p. 73.
- [4] PARTRIDGE, G. Overview of glass-ceramic. PT.1. Development and principal bulk applications. **Glass Technology**, v. 35, n. 3, p. 116-127, 1994.
- [5] PANNHORST, W. Recent developments for commercial applications of low expansion glass ceramics. **Glass Technology – European Journal of Glass Science and Technology Part A**, v. 45, n. 2, p. 51-53, 2004.
- [6] FRANK, M.; DRESCHER, H; HOLAND, W.; RHEINBERGER, V. Translucent apatite glass ceramic. U S Patent 6,280,863. Ivoclar AG, 1998.
- [7] MINAMIKAWA, H.; OHARA, K.; GOTO, N. Low expansion transparent glass ceramics, glass ceramics substrate and optical waveguide element; European Patent 1.170.262 A1. Kabushiki Kaisha ohara, 2002.
- [8] CLARK, T. J.; REED, S. J. Kinetic Process Involved in the Sintering and Crystallization of Glass Powder. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 11, p. 837-846, 1986.
- [9] KNICKERBOCKER, S.; TUZZOLO, M. R.; LAWHORNE, S. Sinterable β -Spodumene Glass-Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 10, p. 1873-1879, 1989.
- [10] PINCKNEY L. R. Glass Ceramics, in: Buschow, K. H. J. et al. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. Elsevier Science, p. 3535-3541, 2001.

- [11] RABINOVICH, E. M. Cordierite Glass-Ceramics Produced by Sintering. In: SIMMONS, J. H; UHLMANN, D. R.; BEALL, G. H. (Ed.). **Nucleation and Crystallization in Glass**. Columbus, OH: American Ceramic Society, 1982, p. 327-333.
- [12] BOCCACCINI A. R.; STUMPFE W.; TAPLIN D. M. R.; PONTON C. B. Densification and crystallization of glass powder compacts during constant heating rate sintering. **Materials Science and Engineering A**, v. 219, p. 26-31, 1996.
- [13] STOOKEY, S. D. Method of making ceramics and product thereof, US Patent 2.920.971, Corning (12 Janeiro de 1960).
- [14] HUMMEL, F. A. Thermal expansion properties of some synthetic lithia minerals. **Journal of American Ceramic Society**, v. 34, p. 235-239, 1951.
- [15] CORNING INCORPORATED. Aitken, B. G.; Pftzenmaier, R. W.; Smith Jr., C. C. Colored glass-ceramic. US Patent 5179045, 1991.
- [16] HU, A.; LI, M.; MAO, D. Controlled crystallization of glass-ceramics with two nucleating agents. **Materials Characterization**, v. 60, n. 12, p. 1529-1533, 2009.
- [17] WURTH, R.; MUÑOZ, F.; MÜLLER, M.; RÜSSEL, C. Crystal growth in a multicomponent lithia aluminosilicate glass. **Materials Chemistry and Physics**, v.116, p. 433-437, 2009.
- [18] PANNHORST, W. Glass ceramics: state-of-the-art. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 219, p. 198-204, 1997.
- [19] PRADO, M.O.; ZANOTTO, E.D. Glass sintering with concurrent crystallization. **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, n. 11, p. 773-786, 2002.
- [20] PANNHORST, W. Glass ceramics based on lithium-alumino-silicate solid solution crystals. In:____ BACH, H. (Ed.), **Low Thermal Expansion Glass Ceramics**, Springer, Berlin/Heidelberg/NewYork, p. 39-49, 1995.

- [21] ROY R., OSBORN E. F. The system lithium metasilicate-spodumene-silica. **Journal of the American Chemical Society**. v.71, n. 6, p. 2086-2095, junho 1949.
- [22] ROY R.; ROY D. M.; OSBORN E. F. Compositional and stability relations among the lithium aluminosilicates: eucryptite, spodumene, and petalite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 33. n. 5, p. 152-159, 1950.
- [23] BUERGER, M. J. The stuffed derivatives of the silica structure. **American Mineralogist**, v. 39, p. 600-614, 1954.
- [24] WANG, C.; XU, W. Study of crystallization of the $\text{Li}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 80, n. 1-3, p. 237-242, 1986.
- [25] NIPPON ELETRIC GLASS COMPANY. Shibuya, T.; Matsui, K.; Matsumoto, M. Infrared transparent glass ceramic articles with beta-quartz solid solution crystals without any other crystals. US patent 4835121, 1989.
- [26] CORNING INCORPORATED. Beall, G. H., Pinckney, L. R. Variably translucent glass-ceramic article and method for making. US patent 5173453, 1992.
- [27] CORNING INCORPORATED. Pinckney, L. R. Low expansion glass-ceramics. US patent 6248678, 2001.
- [28] NIPPON SHEET GLASS. Koyama, A., Kitamura, K., Yamamoto, N. Colored low-expansion transparent glass ceramic. US patent 5010041, 1991.
- [29] GUEDES, M.; FERRO, A. C.; FERREIRA, J. M. F. Nucleation and crystal growth in commercial LAS compositions. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 9, p. 1187-1194, 2001.
- [30] MÜLLER, G. The Scientific Basis. In: BACH, H.; KRAUSE, D. Low thermal expansion glass ceramics. 2. ed. Mainz: Springer. 2005. p. 13-25.

- [31] PETZOLDT, J.; PANNHORST, W. Chemistry and structure of glass-ceramic materials for high precision optical applications. **Journal of non-Crystalline solids**, v. 129, p. 191-198, 1991.
- [32] HU, A. M.; LI M.; MAO D. L. Developed a whisker spodumene glass ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, p. 358-360, 2006.
- [33] CORNING GLASS WORKS. Confer, J. O.; McTaggart, G. D. Ceramic article and method of making it. Us patent 3715220, 1973.
- [34]SCHOTT GLASWERKE (ZEIS); ZEISS STIFTUNG CARL (ZEIS). Semar, W. et al. Sintered glass-ceramic article production - from stable casting slip containing two different particle size fractions. US patent 5922271-A, 1998.
- [35] NATIONAL SCIENCE COUNCIL. Nan-Chung, W.; Sheng Y. Process for the preparation of LAS ceramics sintered bodies. US patent 5320792, 1994.
- [36] KNICKERBOCKER, S.; TUZZOLO, M. R.; LAWHORNE, S. Sinterable β -spodumene glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 10, p. 1873-1879, 1989.
- [37] SUNG, Y. M. Mechanical properties of α -cordierite and β -spodumene glass-ceramics prepared by sintering and crystallization heat treatments. **Ceramics International**, v. 23, p. 401-407, 1997.
- [38] WANG, M. C.; YANG, S.; WEN, S. B.; WU, N. C. Sintering $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$ precursor powders with ultrafine TiO_2 additives Materials. **Chemistry and Physics**, v. 76, p. 162-170, 2002.
- [39] ADYLOV, G. T.; KULAGINA, N. A.; MANSUROVA, É. P.; RUMI M. KH. Glass ceramics based on spodumene glass produced in a solar furnace. **Glass and Ceramics**, v. 63, n. 3-4, p. 103-104, 2006.
- [40] SUZDAL'TSEV, E. I.; KHARITONOV, D. V. Intensified sintering of lithium aluminosilicate ceramics. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 45, n. 2, p. 88-90, 2004.

- [41] SUZDAL'TSEV, E. I. Effect of temperature on the structuring and properties of glass and glass ceramic of lithium aluminosilicate composition. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 43, n. 3-4, p. 127-135, 2002.
- [42] RIELLO, P. et al. Erbium-doped LAS glass ceramics prepared by spark plasma sintering (SPS). **Journal of the European Ceramic Society**, v.26, p. 3301-3306, 2006.
- [43] BOCCACCINI, A. R.; STUMPF, W.; TAPLIN, D. M. R.; PONTON, C. B. Densification and crystallization of glass powder compacts during constant heating rate sintering. **Materials Science and Engineering A**, v. 219, p. 26-31, 1996.
- [44] ZIMMER, J.; RAETHER, F.; MÜLLER, G. In-situ investigations of sintering and crystallization of lithium aluminosilicate glass-ceramics. **Glastechnische Berichte – Glass Science and Technology**, v. 70, n. 6, p. 186- 188, 1997.
- [45] TULYAGANOV, D.U. et al. Synthesis of lithium aluminosilicate glass and glass-ceramics from spodumene material. **Ceramics International**, v. 30, p. 1023–1030, 2004.
- [46] SOARES, V. O. **Vitrocerâmicas do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) via sinterização com cristalização concorrente**. 2007. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- [47] FRENKEL, J. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. **Journal of Physics**, v. 9, n. 5, p. 385-391, 1945.
- [48] PRADO M.O, FREDERICCI C., ZANOTTO E.D. Glass sintering with concurrent crystallisation. Part 2. Nonisothermal sintering of jagged polydispersed particles. **Physics and Chemistry of Glasses**, v.43, n. 5, p. 215-223, 2002.

- [49] MACKENZIE, J. K.; SCHUTTLEWORTH, R. A Phenomenological theory of sintering. **Proceeding of the Physical Society of London, sec. B**, v. 62, n. 12, p. 833-852, 1949.
- [50] GIESS, E. A.; FLETCHER, J. P.; WYNN HERRON, L. Isothermal sintering of cordierite-type glass powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 8, p. 549-552, 1984.
- [51] PRADO, M. O.; ZANOTTO, E. D.; MÜLLER, R. Model for sintering polydispersed glass particles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 279, p. 169-178, 2001.
- [52] MÜLLER, R.; ZANOTTO, E. D.; FOKIN, V. M. Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 274, n. 1-3, p. 208-231, 2000.
- [53] GUTZOW, I. et al. The kinetics of surface induced sinter crystallization and the formation of glass-ceramic materials. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 5265 – 5273, 1998.
- [54] WEINBERG, M. C. Surface nucleated transformation kinetics in 2- and 3-dimensional finite systems, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 134, p. 116-122, 1991.
- [55] Zanotto, E. D.; Prado, M. O. Isothermal sintering with concurrent crystallization of monodispersed and polydispersed glass particles. Part1. **Physics and Chemistry of glasses**, v. 42, n. 3, p. 191-198, 2001.
- [56] PRADO, M. O.; ZANOTTO, E. D. Glass sintering with concurrent crystallization. **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, p. 773-786, 2002.
- [57] REIS, R. M. C. V. Modelamento e testes experimentais da sinterização de vidros com cristalização concorrente. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

[58] MAZURIN, O. V. et al. – SciGlass TM 7.4, Glass Property information System. <http://www.sciglassweb.com>

[59] STRAWBRIDGE, I.; JAMES, P. F. Glass formation from gels. In: CABLE, M.; PARKER, J. M. **High Performance Glasses**. London: Blackie, 1992. p.20-49.

[60] BRINKER, C.J. et al. Sol-gel derived ceramic films: fundamentals and applications. In: STERN, K. H. (Ed.) **Metallurgical and Ceramic Protective Coatings**. London: Chapman& Hall, 1996. p. 112-151.

[61] MARTÍN, Y. C. Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel. Tese. (Doutorado em Ciências Químicas). Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Madrid, 2003.

[62] KIRKBRIDE, B. J.; WILLIAMS, G. Coating on glass: improvement of strength and abrasion resistance. In: CABEL, M.; PARKER, J. M. **High-Performance Glasses**. London: Blackie, 1992. p. 63-85.

[63] GALLARDO, J.; GALLIANO, G.; DURÁN, A. Thermal evolution of hybrid sol-gel silica coatings: a structural analysis. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 19, p. 393-397, 2000.

[64] INNOCENZI, P.; ABDIRASHID, M. O.; GUGLIELMI, M. Structure and properties of sol-gel coatings from methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 3, n. 1, p. 47-55, jan. 1994.

[65] GALLARDO J. et al. Effect of sintering temperature on the corrosion and wear behavior of protective SiO₂-based sol-gel coatings. **Journal of sol-gel science and technology**, v.27, p. 175-183, 2003.

[66] BRINKER, C. J. et al. Review of sol- gel thin film formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 147-148, p. 424-436, 1992.

[67] LANDAU, L. D.; LEVICH, B. Dragging of a liquid by a moving plate, **Acta Physicochemical U.R.S.S.**, v. 17, p. 42-54, 1942.

- [68] MÜLLER, R.; REINSCH, S.; GABER, M. Sinterability of glass powders. **Glastechnische Berichte – Glass Science and Technology**, v.73 C1, p. 205-2012, 2000.
- [69] KHALIL T. K.; BOCCACCINI A. R. Heating microscopy study of the sintering behavior of glass powder compacts in the binary system SiO₂-TiO₂. **Materials letters**, v. 56, p. 317-321, October 2002.
- [70] PASCUAL M. J.; DURÁN A.; PRADO M. O. A new method for determining fixed viscosity points of glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 46, n. 5, p. 512-520, 2005.
- [71] LARA C.; PASCUAL M. J.; PRADO M. O.; DURÁN A. Sintering of glasses in the system RO-Al₂O₃-BaO-SiO₂ (R=Ca, Mg, Zn) studied by hot-stage microscopy. **Solid States Ionics**, v. 170, p. 201-208, 2004.
- [72] ZANOTTO, E. D. Viscosidade de vidros pelo método de penetração. Parte I. *Cerâmica*, n. 29, v. 162, p. 135-139, 1983.
- [73] OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, p. 1564-1583, 1992.
- [74] HAY, J. L.; PHARR, G. M. Instrumented indentation testing. In: _____ **ASM Handbook Volume 08: Mechanical Testing and Evaluation**, Materials Park, Ohio, 2000, p. 231-242.
- [75] OHYA, Y.; NAKAGAWA, Z. Grain-boundary microcracking due to thermal expansion anisotropy in aluminum titanate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 8, p. C 184- C 186, 1987.
- [76] ABNT – Associação Brasileira de Normas técnicas, NBR 7222 – 1994. Argamassa e concreto – determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos, março de 1994.

- [77] ROCHERULLÉ, J.; BÉRNARD-ROCHERULLÉ, P. The devitrification of a LAS glass matrix studied by X-ray powder diffraction. **Solid State Sciences**, n. 4, p. 999-1004, 2002.
- [78] NAß, P.; et al. Development and Production of Transparent Colourless and Tinted Glass Ceramics. In: ____ BACH, H. (Ed.), **Low Thermal Expansion Glass Ceramics**, Springer, Berlin/Heidelberg/NewYork, p. 60-106, 1995.
- [79] PANNHORST, W. Overview: Basic research. In ____ BACH, H. (Ed.), **Low Thermal Expansion Glass Ceramics**, Springer, Berlin/Heidelberg/NewYork, p. 2-3, 1995.
- [80] NAVARRO, J. M. F. Viscosidad. In:____. **El vidrio**. 3. ed. Madrid: Artegraf, 2003. p. 314-334.
- [81] NAVARRO, J. M. F. Tensión superficial. In:____. **El vidrio**. 3. ed. Madrid: Artegraf, 2003. p. 335-353.
- [82] MÜLLER R.; ZANOTTO E. D.; FOKIN V. M. Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 274, p. 208-231, 2000.
- [83] WITTMAN E.; ZANOTTO E. D. Surface nucleation and growth in Anorthite glass. **Journal of Non-Crystalline Solids** , v. 271, p. 94-99, 2000.
- [84] PRADO, M. O.; FREDERICCI C.; ZANOTTO, E. D. Non-isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda-lime-silica glass beads. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 331, p. 157-167, 2003.
- [85] MÜLLER, R. et al. Effect of rigid inclusions on sintering of low temperature co-fired ceramics. **Physics and Chemistry of Glasses – European Journal of Glass Science and Technology Part B**, p. 259-266, v. 48, n.4, Agosto 2007.
- [86] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; Uhlmann, D. P. Thermal Properties: Thermal Expansion of Composite Bodies. In:____. **Introduction to Ceramics**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1976. p. 603-611.

- [87] OHYA, Y.; NAKAGAWA, Z. Measurement of crack volume due to thermal expansion anisotropy in aluminium titanate ceramics. **Journal of materials science**, v. 31, n.6, p. 1555-1559, 1996.
- [88] MIKOWSKI, A.; SERBENA, F. C.; FOERSTER, C. E.; LEPIENSKI, C. M. Statistical analysis of threshold load for radial crack nucleation by Vickers indentation in commercial soda-lime silica glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 3544-3549, 2006.
- [89] HÖLAND W. AND BEALL G. Consumer Applications: β -spodumene solid solution glass-ceramic. In:_____ **Glass-ceramic technology**, The American Ceramic Society, 735 Ceramic Place, Westerville, Ohio, 2002. p. 247-253.
- [90] Peitl, O. et al. Internal residual stress measurements in a bioactive glass-ceramics using Vickers indentation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 8, p. 2359-2368, 2010.
- [91] NAMBA, Y. et al. Fracture strength of zero-thermal-expansion glass-ceramics for ultra-precision components. **CIRP Annals – Manufacturing Technology**, v. 50, n. 1, p. 239-242, 2001.
- [92] Aparicio, M.; Villegas, M. A.; Durán, A. Protección antioxidante de materiales compuestos C/SiC mediante recubrimientos de sílice por sol-gel. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 36, p. 119-122, 1997.
- [93] CASTRO, Y. et al. Coatings produced by electrophoretic deposition from nano-particulate silica sol-gel suspensions. **Surface and Coatings Technology**, v. 182, n. 2-3, p. 199-203, 2004.

APÊNDICE A

Propriedades Mecânicas e Tribológicas

As medidas de dureza e módulo elástico foram realizadas na amostra comercial Ceran[®] e na amostra L5 pela técnica de indentação instrumentada. A vitrocerâmica L5 foi avaliada sob dois aspectos: tomando medidas em regiões aleatórias da amostra e considerando sua microestrutura não homogênea. Como a vitrocerâmica L5 possui uma microestrutura com regiões contendo ilhas isoladas de fase vítrea e regiões contendo fase vítrea e cristais, a amostra foi atacada quimicamente e estas regiões foram analisadas separadamente como pode ser visto na Figura A.1.

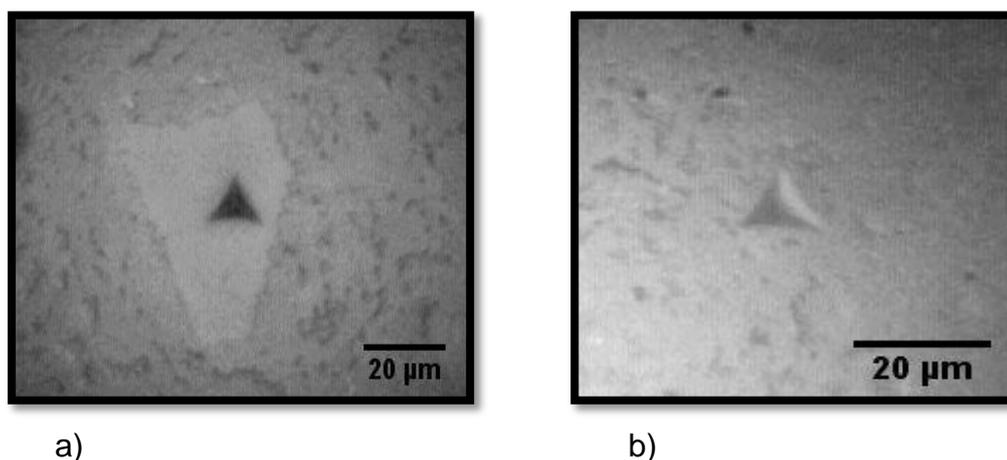


Figura A.1 – Nanoindentação da vitrocerâmica L5: a) fase vítrea residual; b) região contendo cristais e fase vítrea.

A Figura A.2 mostra as curvas de carregamento-descarregamento para as amostras Ceran[®] e L5 onde as medidas foram realizadas em regiões aleatórias da amostra. Observa-se que para a máxima carga aplicada (400mN) a profundidade de contato para a vitrocerâmica L5 é ligeiramente maior.

A dureza e o módulo elástico em função da profundidade de contato são apresentados na Figura A.3 e Figura A.4. Os valores médios de dureza, obtidos na máxima carga aplicada (400mN), para as vitrocerâmicas L5 e Ceran[®] foram 8,3 GPa e 9,2 GPa respectivamente. Quanto ao módulo elástico os valores medidos foram 79 GPa para L5 e 85 GPa para Ceran[®]. Observa-se que a

amostra comercial Ceran[®] apresenta maior dureza e um módulo elástico ligeiramente maior que a amostra obtida via sinterização.

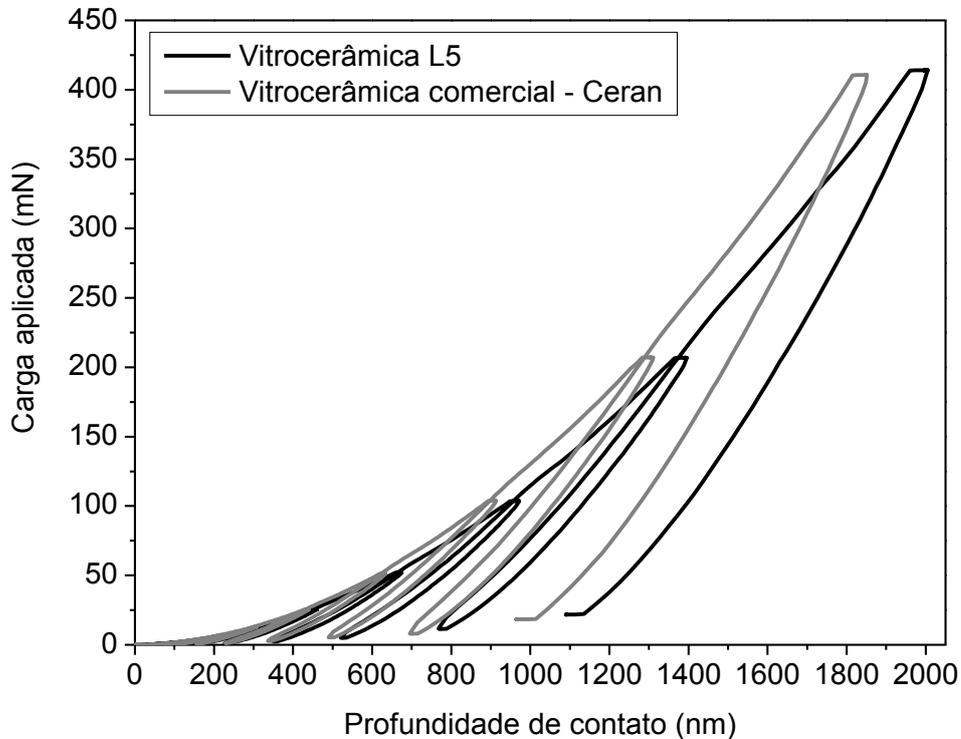


Figura A.2 – Curvas de carregamento-descarregamento para as vitrocerâmicas Ceran[®] e L5.

Considerando a vitrocerâmica L5 atacada quimicamente, observa-se que a região vítrea e a região contendo cristais e fase vítrea, apresentaram valores de módulo elástico e dureza semelhantes. Esperava-se que a região cristalizada apresentasse maiores valores de dureza e módulo elástico. Observa-se pelas Figuras Figura A.3 e Figura A.4 que as curvas relativas às medidas realizadas na região cristalizada da amostra L5 não apresentam a mesma tendência das demais medidas, neste caso a dureza e o módulo elástico aumentam com a profundidade de contato do indentador. Isto pode ser resultado da rugosidade criada nestas regiões pelo ataque químico. Esta rugosidade faz com que a ponta do indentador deslize ao atingir a superfície do cristal com isso a carga aplicada é apenas uma componente da carga total aplicada e assim a dureza e o módulo elástico aumentam com a profundidade de contato. Isto pode ter induzido a erros na determinação destas medidas.

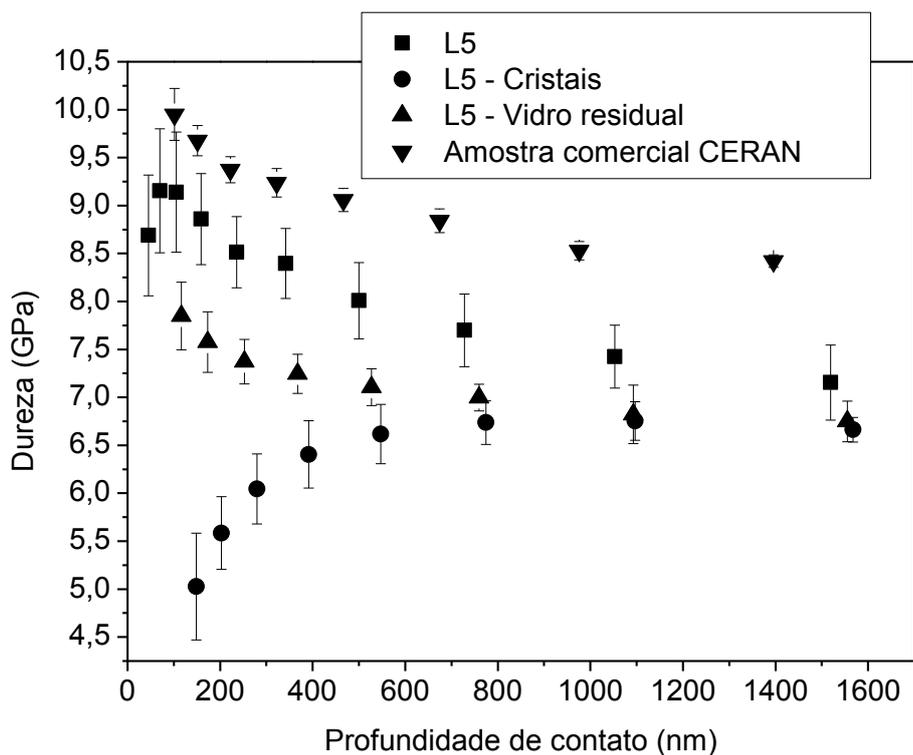


Figura A.3 – Dureza em função da profundidade de contato para as vitrocerâmicas L5 e Ceran®.

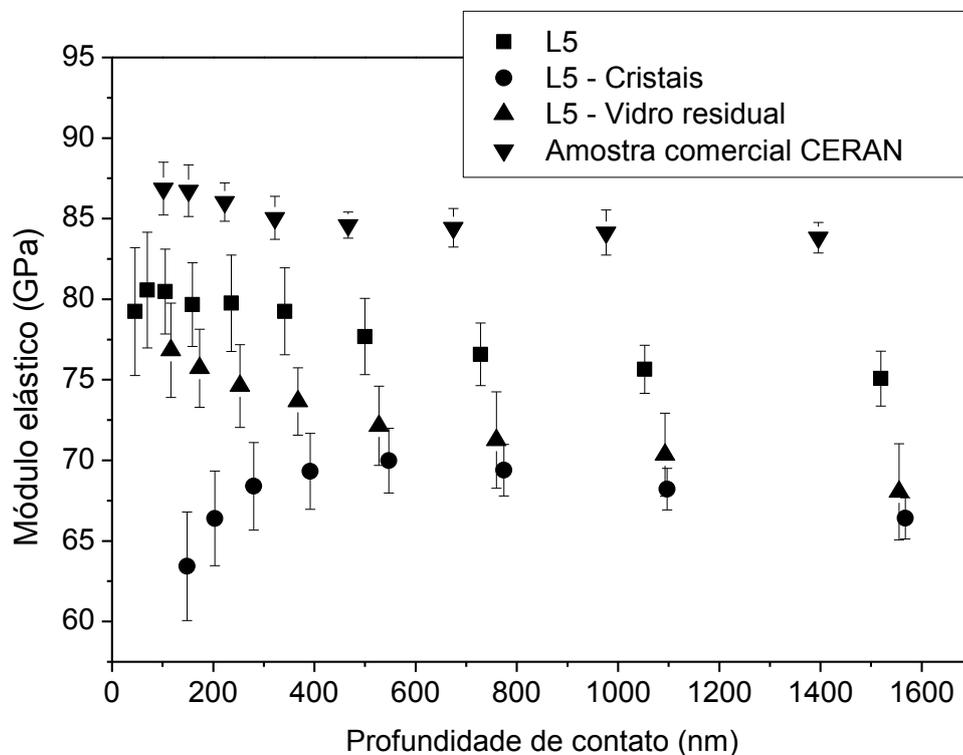


Figura A.4 – Módulo elástico em função da profundidade de contato das amostras L5 e Ceran®.

O coeficiente de atrito para as vitrocerâmicas L5 e Ceran[®] foi determinado utilizando-se um tribômetro e uma esfera de carbeto de tungstênio de 6,3mm de diâmetro. A Figura A.5 mostra o coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento da esfera. As medidas foram realizadas a 23°C com 53% de umidade relativa e em água corrente.

O valor médio do coeficiente de atrito, nas medidas realizadas a seco, determinado no regime estacionário (distância de deslizamento > 6m) é $0,6 \pm 0,2$ para a amostra Ceran[®] e $0,6 \pm 0,1$ para a amostra L5. Já para os ensaios realizados em água o valor médio para a amostra L5 é $0,5 \pm 0,2$ e para a amostra Ceran[®], o coeficiente de atrito aumenta continuamente até que em uma distancia de deslizamento de aproximadamente 15 m este sofre um súbito decréscimo.

Nota-se que o coeficiente de atrito não apresenta diferenças significativas para os dois materiais quando estes são ensaiados a seco. No entanto, em meio aquoso já era esperado uma redução no coeficiente de atrito para os dois materiais, visto que a água favorece a quebra das ligações silício-oxigênio presentes na estrutura dos vidros e vitrocerâmicas a base de sílica promovendo um maior desgaste das amostras que apresentam um perfil de risco profundo e largo, como pode ser visto na Figura A.5– b.

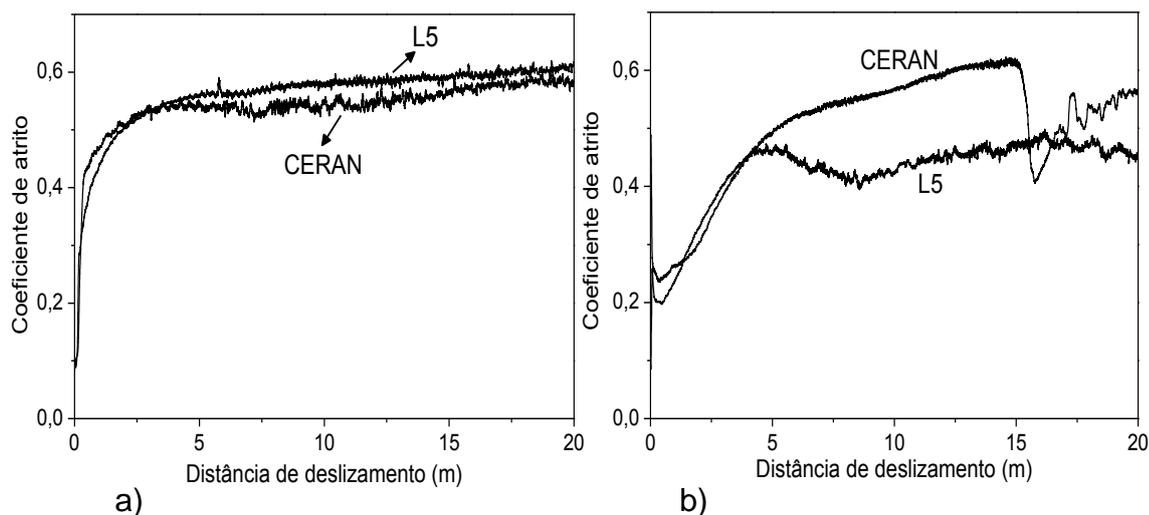


Figura A.5 – Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento para as vitrocerâmicas L5 e Ceran[®]: a) a seco; b) em meio aquoso.

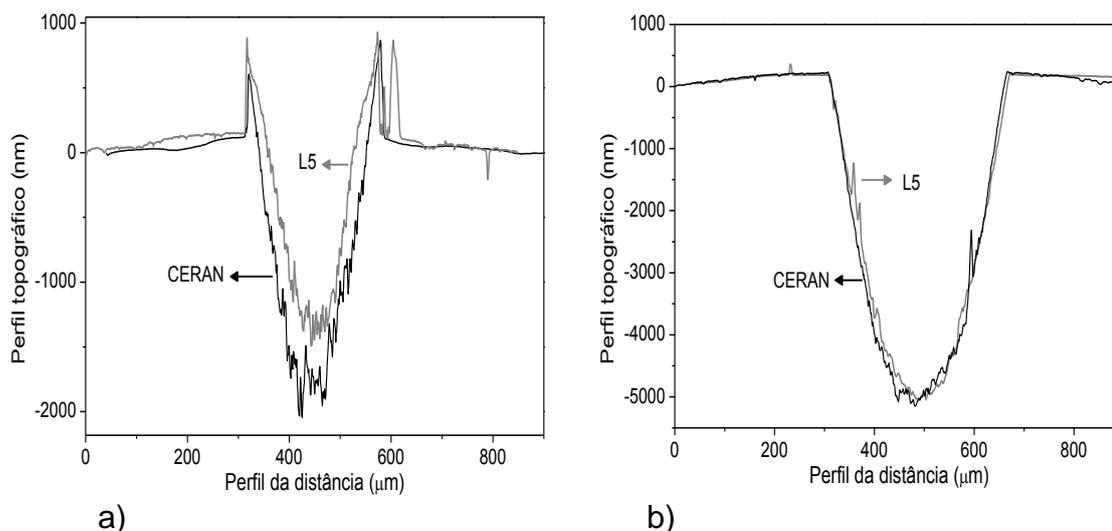


Figura A.6 – Perfil topográfico do sulco gerado pelo teste tribológico: a) a seco; b) em meio aquoso.

A taxa de desgaste específica (W) é definida como o volume de amostra perdido (V) dividido pela carga normal aplicada (P) vezes a distância de deslizamento (L) e é calculada por [94].

$$W = \frac{V}{PL} \quad (\text{A.1})$$

A unidade utilizada para W é $\text{mm}^3/\text{N.m}$. O volume de amostra perdido (V) é calculado assumindo um perfil elíptico deixado pelo tribômetro e pode ser dado por:

$$V = \frac{\pi}{2} whl \quad (\text{A.2})$$

Onde w é a largura do sulco dividido por 2, h é a profundidade do sulco e l é o comprimento da trilha.

W pode ser calculada considerando que P vale 5N, L vale 20m, l vale 20mm e os valores de w e h obtidos da Figura A.6. Os valores obtidos para os ensaios realizados a seco foram $0,04 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ para a vitrocerâmica L5 e $0,06 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ para a vitrocerâmica comercial Ceran®. Nos ensaios realizados em água as duas amostras apresentam a mesma taxa de desgaste

específica de $0,27 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. Como os dois materiais apresentam um perfil de risco muito similar para os ensaios a seco e exatamente idênticos para os ensaios realizados em água não eram esperadas diferenças entre os valores de W para as vitrocerâmicas L5 e Ceran[®].

A resistência ao risco também foi determinada comparativamente para as vitrocerâmicas L5 e Ceran[®]. Neste ensaio tem-se uma ponta tipo Berkovich deslizando sobre a amostra com a aplicação gradativa de carga até o valor máximo de 400mN. Desta forma é possível determinar o quanto a ponta penetra na amostra e a carga mínima a partir da qual ocorre a formação de trincas.

A Figura A.7 mostra a curva de penetração em função da distância de risco para a vitrocerâmica L5. Nota-se que a partir de 700 μm onde a carga aplicada é de 60mN, ocorre uma pequena perturbação na curva de penetração, que corresponde ao primeiro rompimento na amostra, seu rompimento completo ocorre para uma carga de 120mN.

Pela Figura A.8 observa-se que o rompimento da vitrocerâmica Ceran[®] inicia-se a 1350 μm , o que corresponde a uma carga de 187mN, indicando uma maior resistência ao risco para este material. Também é observada uma menor profundidade de penetração para a vitrocerâmica Ceran[®] - 1,81 μm , enquanto que para a amostra L5 a profundidade de penetração vale 2,2 μm .

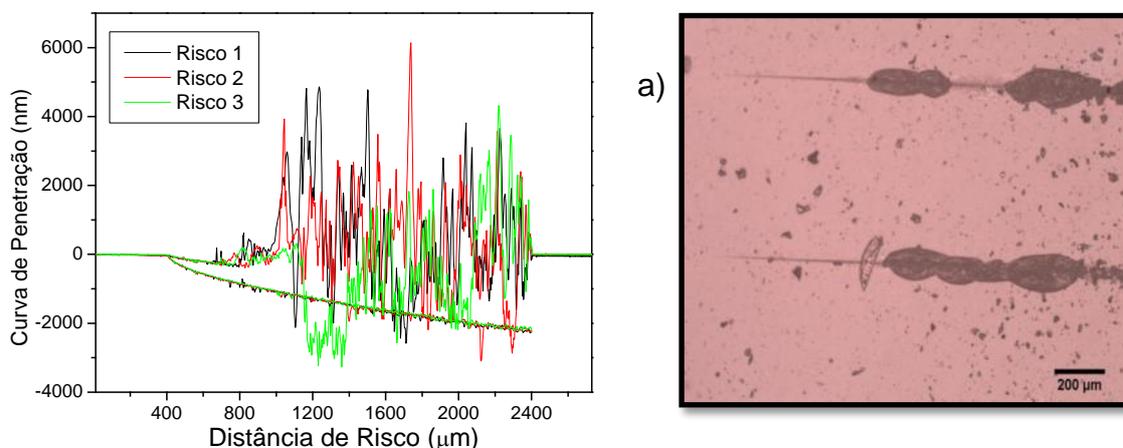


Figura A.7 – Curva de penetração em função da distância de risco para a vitrocerâmica L5. a) superfície da amostra.

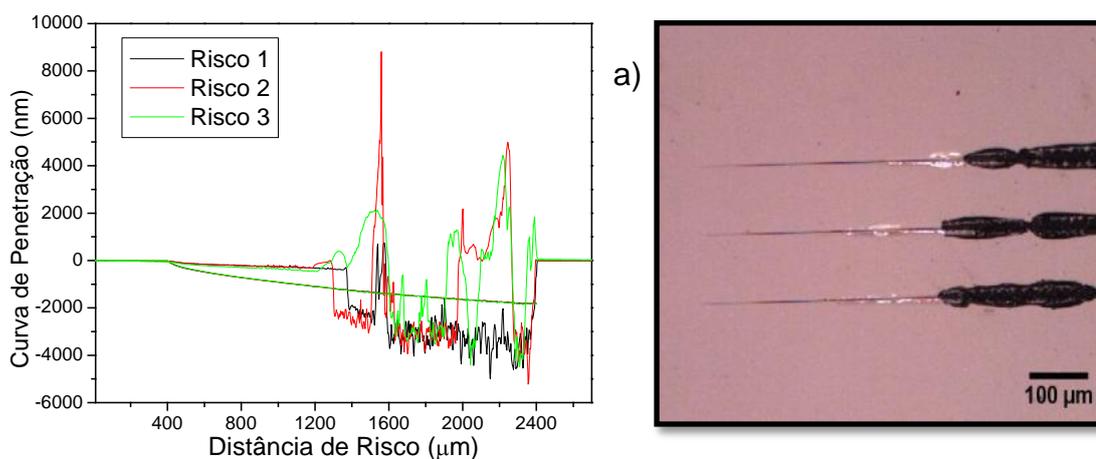


Figura A.8 – Curva de penetração em função da distância de risco e perfil do risco para a vitrocerâmica Ceran[®]. a) superfície da amostra.

Os resultados acima mostram que a vitrocerâmica Ceran[®] apresenta maior dureza e um módulo elástico ligeiramente maior em relação à vitrocerâmica sinterizada L5. Entretanto, quanto ao coeficiente de atrito e a taxa de desgaste específica os dois materiais apresentam resultados muito similares, tanto em meio úmido quanto a seco. A vitrocerâmica Ceran[®] apresenta maior resistência ao risco, o que está de acordo com sua maior dureza. Isto garante a este material maior integridade da superfície e durabilidade.

APÊNDICE B

Caracterização dos recobrimentos depositados na vitrocerâmica L5

A Tabela B.1 mostra uma breve descrição dos recobrimentos depositados na vitrocerâmica L5 que foram caracterizados quanto à dureza, módulo elástico, resistência ao risco e ao desgaste.

Tabela B.1 – Descrição dos recobrimentos depositados na vitrocerâmica L5.

Recobrimento	Composição	Espessura (μm)
TMZ	Sílica e zircônia	0,43
TMSi-2	Sílica e nanopartículas de sílica	2,4
TMZ _{col}	Sílica e nanopartículas de zircônia	1,7

A dureza e o módulo elástico dos recobrimentos foram determinados pela técnica de indentação instrumentada e são mostrados na Figura B.1 e Figura B.2. Observa-se que para a máxima profundidade de contato, os valores de dureza e módulo elástico dos recobrimentos são similares aos valores obtidos para o substrato vitrocerâmico. A máxima profundidade de contato do penetrador é superior à espessura dos recobrimentos, o que pode justificar a semelhança entre os resultados.

No entanto podemos considerar medidas correspondentes a uma profundidade de penetração dez vezes inferior a espessura do recobrimento, onde neste caso a propriedade medida é atribuída ao recobrimento, sem a influência do substrato. Considerando o primeiro ponto de medida (profundidade de penetração 50 nm) para os recobrimentos TMZ e TMZ_{col} e o segundo ponto de medida (profundidade de penetração 100 nm) para os demais recobrimentos, pode-se dizer que os recobrimentos TMZ e TMSi-2 apresentam maior dureza sendo estes valores 8,5 GPa e 8,2 GPa respectivamente. O recobrimento TMZ_{col} apresenta um valor de dureza muito similar ao do substrato, não representando ganhos nas propriedades mecânicas da superfície do substrato. Não são observadas diferenças

significativas no módulo elástico dos recobrimentos e do substrato, mesmo considerando pequenas profundidades de penetração do indentador.

As medidas de resistência ao risco foram realizadas com uma ponta tipo Berkovich deslizando sobre a amostra com uma carga crescente de 0 a 400 mN. Após os ensaios, não foi observada a delaminação dos recobrimentos. As amostras foram comparadas avaliando-se o perfil do sulco deixado pelo indentador, na região central do risco ou para uma carga aplicada de 200 mN, como mostrado na Figura B.3. Observa-se que a profundidade do risco é aproximadamente a mesma para todos os recobrimentos avaliados, no entanto a abertura do risco ou a área correspondente ao perfil do risco é ligeiramente maior o recobrimento TMZ_{col} o que indica um maior dano para este recobrimento. Isto está de acordo com a baixa dureza deste recobrimento, cujo valor é muito próximo ao do substrato.

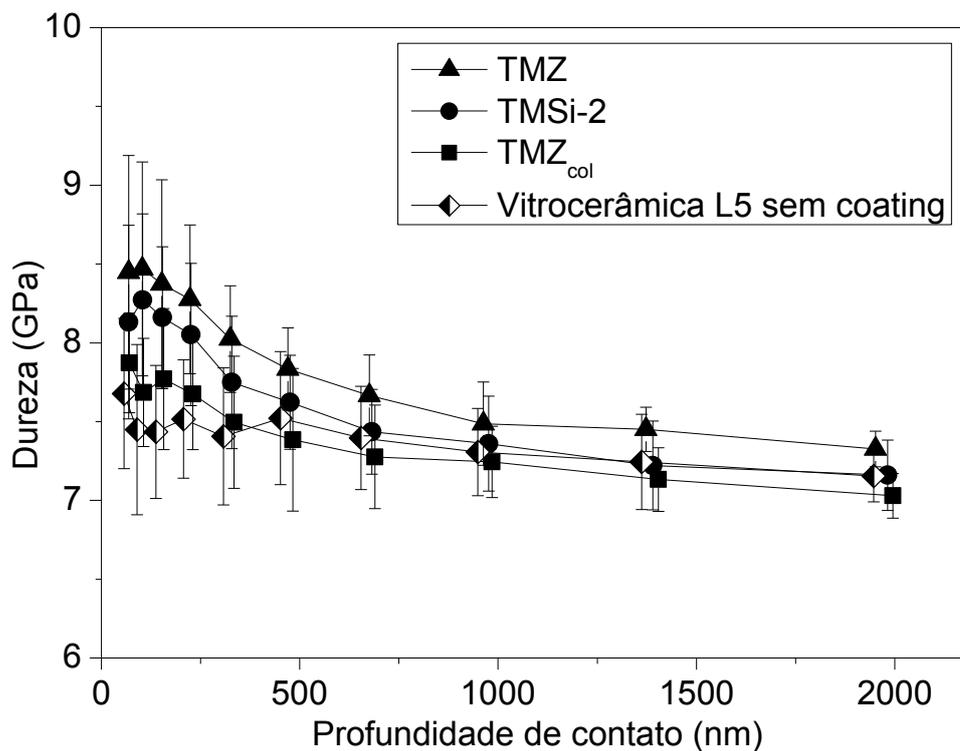


Figura B.1 – Dureza em função da profundidade de contato para os recobrimentos depositados na vitrocerâmica L5 e para a vitrocerâmica sem recobrimento.

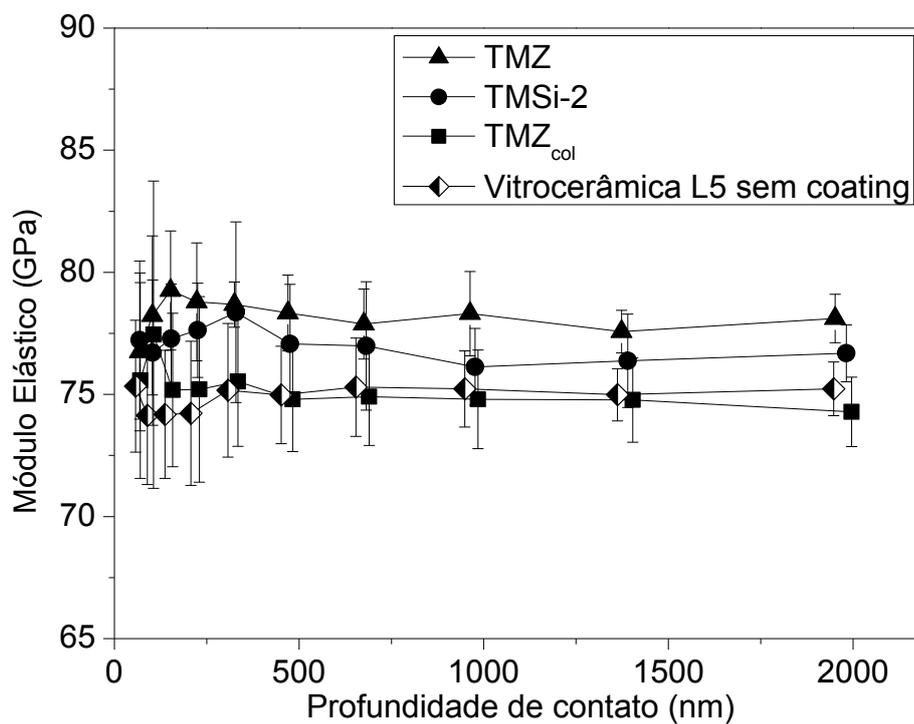


Figura B.2 – Módulo elástico em função da profundidade de contato para os recobrimentos depositados na vitrocerâmica L5 e para a vitrocerâmica sem recobrimento.

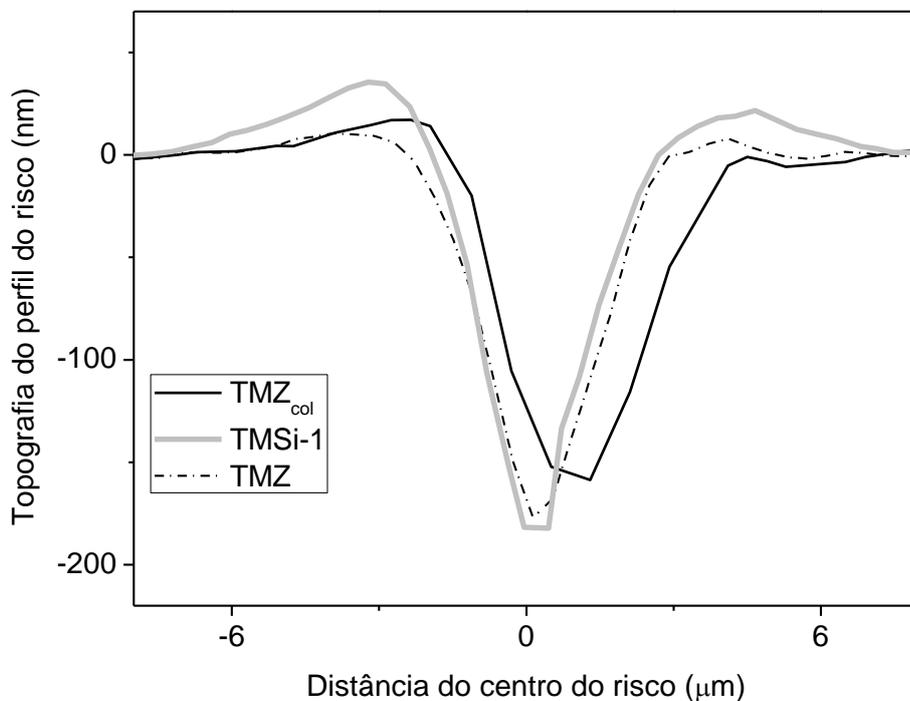


Figura B.3 – Topografia do perfil do risco realizado em alguns recobrimentos, para uma carga aplicada de 200mN.

O coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento, para uma esfera de carbeto de tungstênio (WC) deslizando sobre a superfície da vitrocerâmica L5 com e sem recobrimento é mostrado na Figura B.4. Durante o ensaio foi aplicada uma carga de 5N sobre a esfera. Observa-se que para os recobrimentos TMZ_{col} e TMSi-2 o coeficiente de atrito assume um valor estável, e em seguida aumenta gradativamente com a distância de deslizamento, isto indica que o recobrimento vai sendo arrancado da superfície em grande quantidade, os fragmentos dificultam o deslizamento da esfera aumentando o coeficiente de atrito. O aumento gradativo do coeficiente de atrito também é observado para o recobrimento TMZ, onde para uma distância de deslizamento de 120 m é observado um ruído na curva que corresponde ao rompimento do recobrimento.

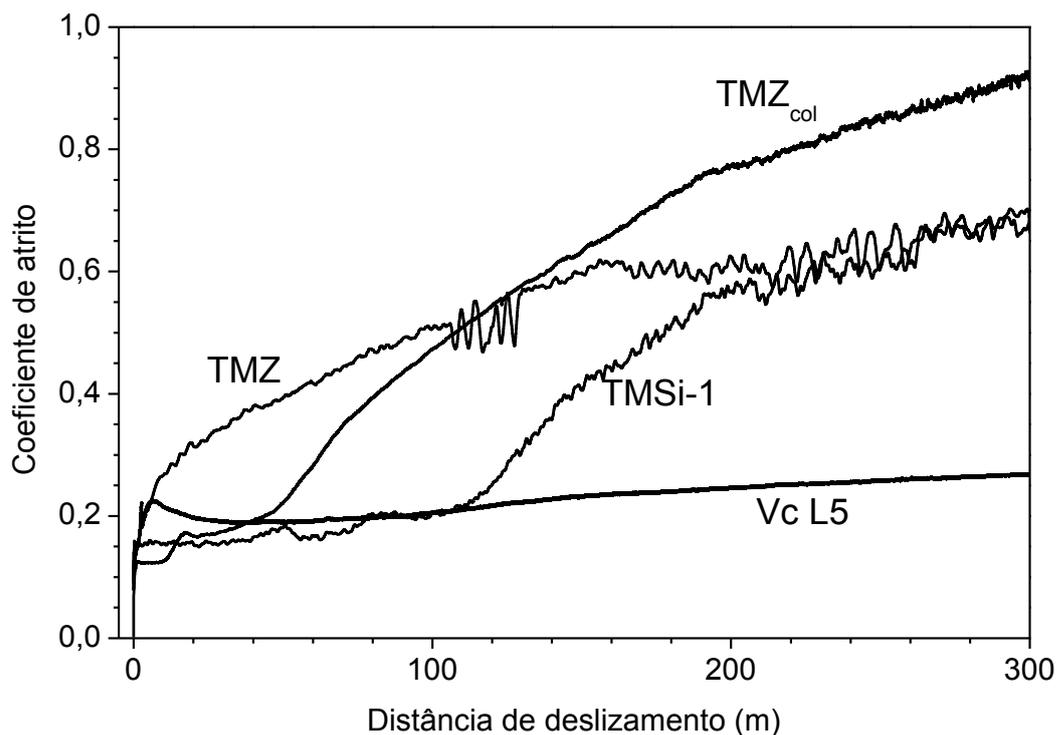


Figura B.4 – Coeficiente de atrito em função da distância de deslizamento para os recobrimentos e o substrato vitrocerâmico.

A Figura B.5 mostra a perfil do sulco deixado pela esfera de WC considerando a região central da trilha. Os valores obtidos para a taxa de desgaste específica (na unidade $10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) são: 3,97 para a vitrocerâmica

L5 sem coating; 2,25 para o recobrimento TMZ; 6,22 para o recobrimento TMZ_{col} e 10,7 para o recobrimento TMSi-2. Observa-se que o recobrimento TMZ apresenta menor desgaste, inclusive quando comparado à vitrocerâmica L5 sem recobrimento. Os recobrimentos TMSi-2 e TMZ_{col} são removidos em maior quantidade não representando nenhum tipo de reforço à superfície da vitrocerâmica.

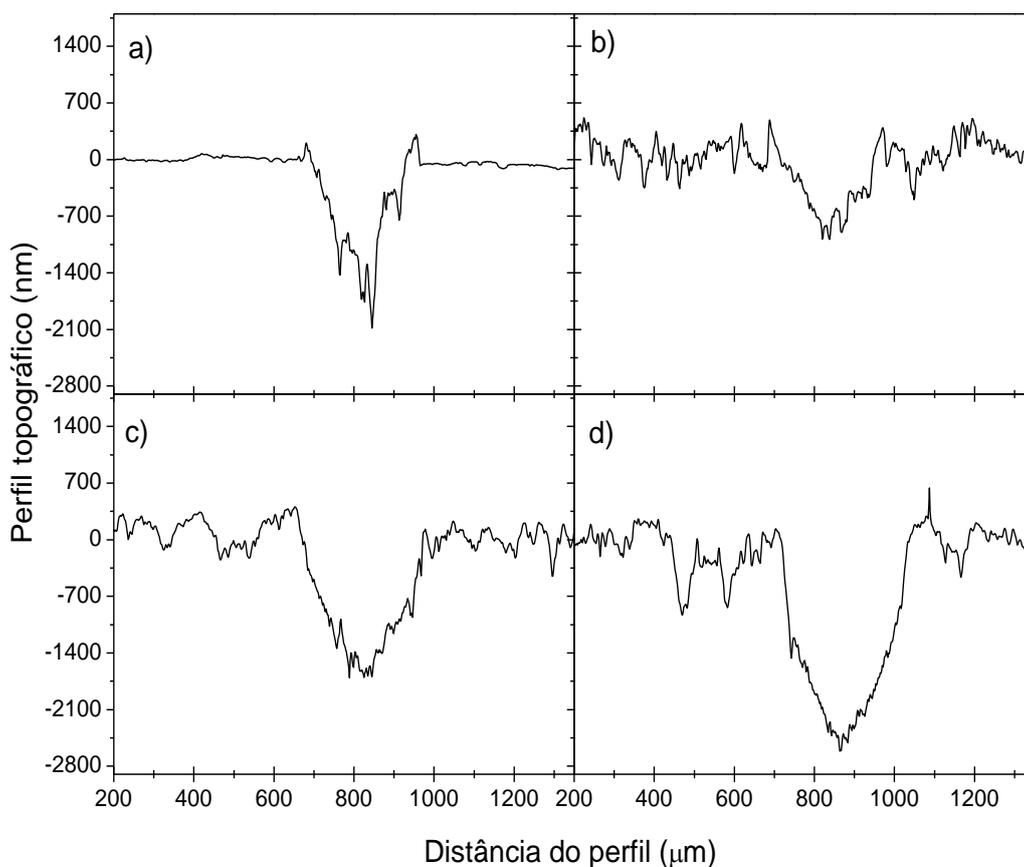


Figura B.5 – Perfil do sulco na região central da trilha para as seguintes amostras: a) vitrocerâmica L5 sem recobrimento; b) recobrimento TMZ; c) recobrimento TMZ_{col}; d) recobrimento TMSi-2.

O recobrimento TMZ apresentou maior dureza e maior resistência ao desgaste representando maior reforço à superfície da vitrocerâmica. Entretanto este recobrimento apresenta espessura de apenas 0,4 μm não podendo ser utilizado como artifício para minimizar a porosidade superficial preenchendo os poros da vitrocerâmica.

APÊNDICE C

Determinação da fração cristalizada para a vitrocerâmica L5 e do CET da fase cristalina via difração de raio-X

A fração em volume da fase cristalina virgilita estimada por refinamento de Rietveld, utilizando alumina como padrão interno, foi $84,1 \pm 0,3$ % para a vitrocerâmica L5 e $67,4 \pm 0,2$ % para a vitrocerâmica Ceran[®]. Também foi determinado para a vitrocerâmica L5 $4,6 \pm 0,2$ % em volume de uma fase cristalina secundária que foi atribuída à fase β -espodumênio. Os picos de difração correspondentes a esta fase secundária podem ser vistos na Figura C.1 onde são apresentados os difratogramas de raios-X das vitrocerâmicas L5 e Ceran[®] misturadas com alumina na mesma proporção em peso. Os picos de difração não identificados nesta figura correspondem à fase cristalina virgilita.

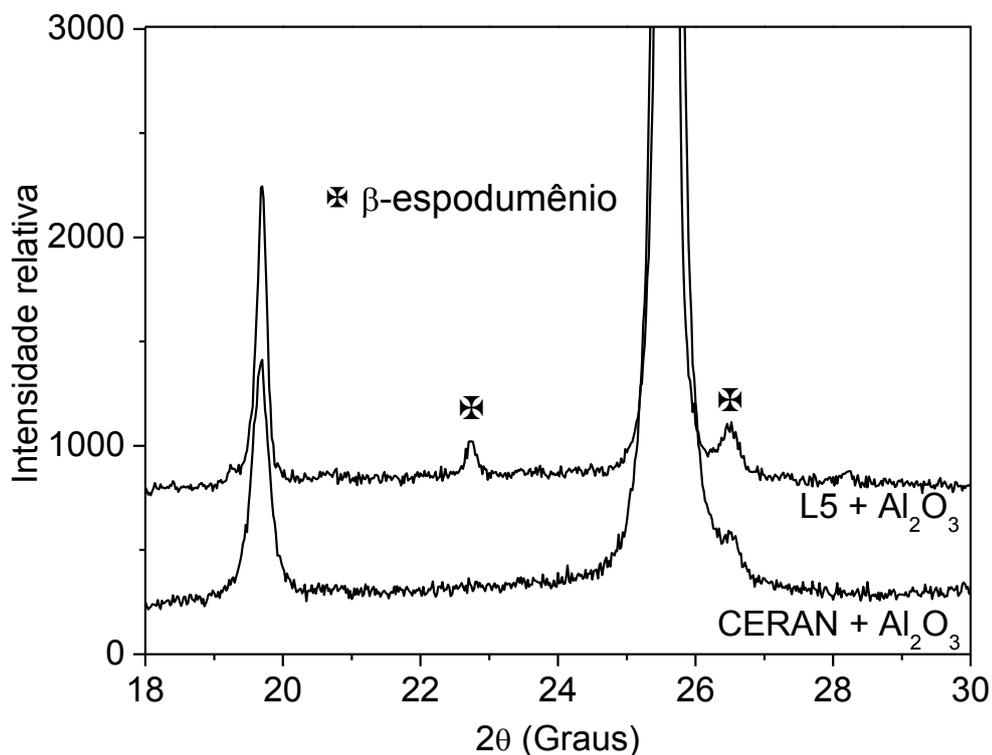


Figura C.1 – Difratograma de raios-X das vitrocerâmicas Ceran[®] e L5 na forma de pó misturadas com alumina na mesma proporção em peso.

O CET da fase virgilita foi determinado por difração de raios-X em altas temperaturas e dilatometria.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas no intervalo de temperatura de 25°C a 600°C, os parâmetros de rede da fase virgilita foram calculados por refinamento de Rietveld e são mostrados na Figura C.2. A Figura C.3 mostra a variação relativa dos parâmetros de rede a e c em função da temperatura. O CET calculado a partir do ajuste linear dos dados foi $-0,2 \pm 0,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para a direção a e $-3,4 \pm 0,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para a direção c. O CET médio para a fase virgilita, cuja célula unitária é hexagonal, pode ser estimado pela equação abaixo e vale $-1,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

$$\bar{\alpha}_{virgilita} = \frac{2}{3} \alpha_a + \frac{1}{3} \alpha_c \quad (\text{C.1})$$

onde $\bar{\alpha}_{virgilita}$ é o CET médio da fase cristalina, α_a e α_c correspondem ao CET nas direções cristalinas a e c.

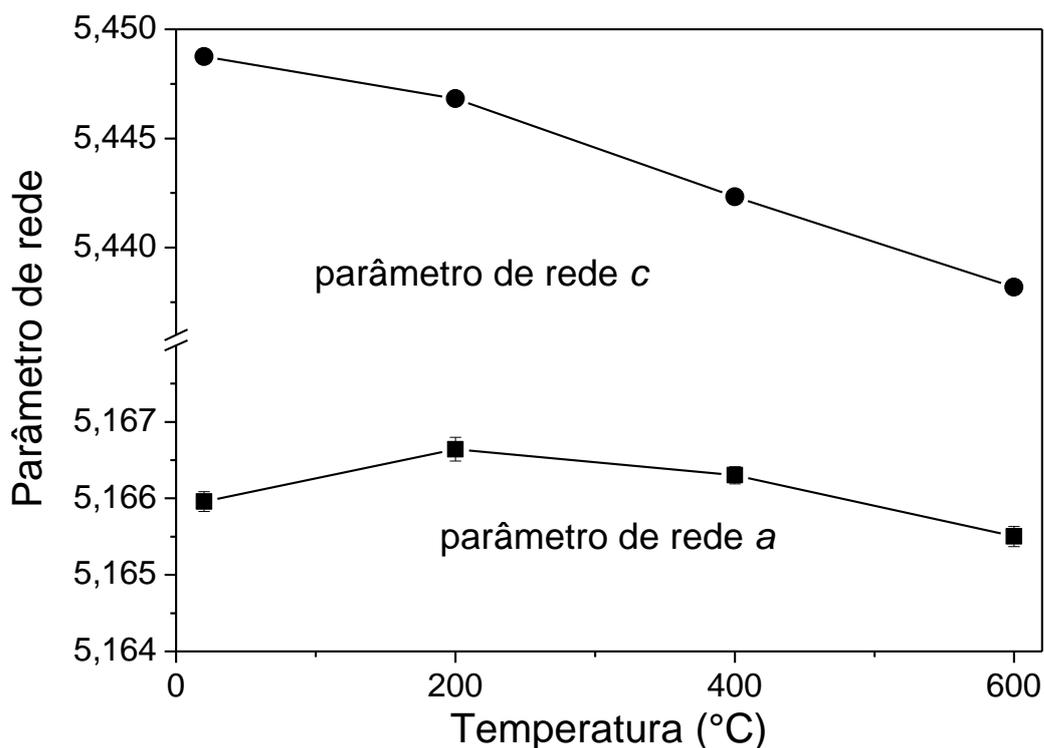


Figura C.2 – Variação dos parâmetros de rede a e c em função da temperatura.

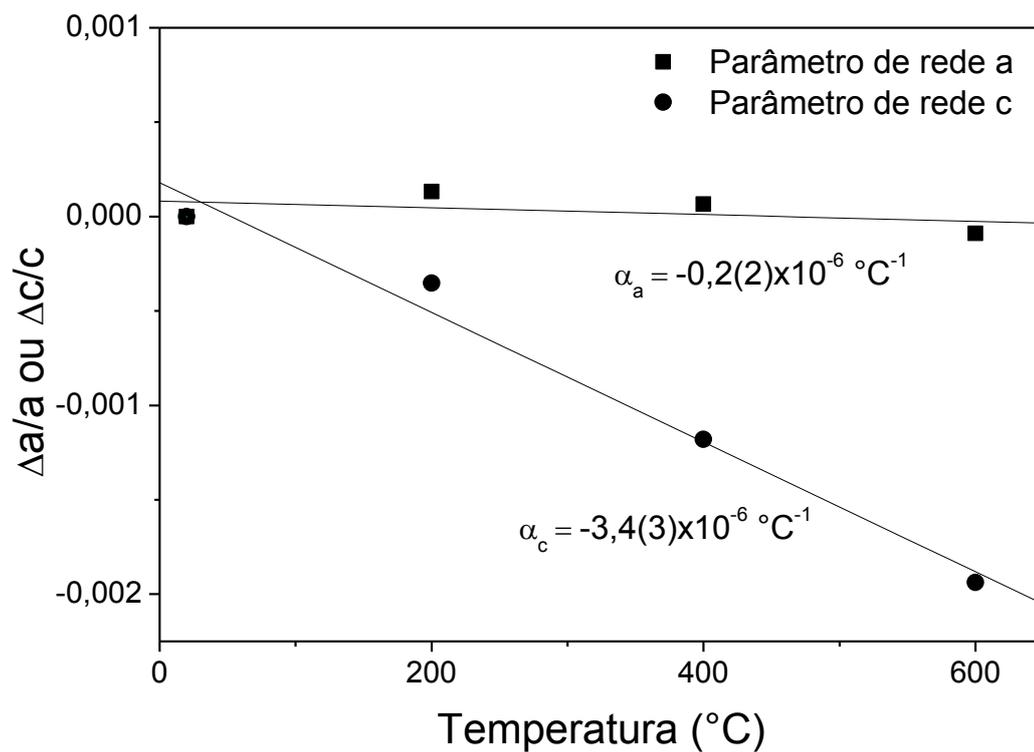


Figura C.3 – Variação relativa dos parâmetros de rede a e c da fase virgilita em função da temperatura e seus respectivos coeficientes de expansão térmica.

APÊNDICE D

Determinação da tensão residual interna das vitrocerâmicas L5 e Ceran®

A Tabela D.1 mostra a descrição das amostras analisadas.

Tabela D.1 – Descrição das amostras para as quais a tensão residual interna foi determinada

Amostras	Tratamento térmico
Pó cristalizado	Pó vítreo tratado a 30°C/min até 1000°C, submetido à moagem e passante por uma malha de abertura de 22µm. Recozido a 650°C por 15 min e resfriado a 1°C/min até a temperatura ambiente.
Vitrocerâmica L5	Aquecida a 30°C/min até 1000°C e resfriada a uma taxa média de 15°C/min
Vitrocerâmica L5 recozida	Aquecida a 30°C/min até 1000°. Recozida a 650°C por 15 min e resfriada a 1°C/min até a temperatura ambiente
Vidro L5 com cristais isolados na superfície	Tratado a 900°C por 30min
Vidro L5 com camada cristalizada	Tratado a 900°C por 90min
Vitrocerâmica comercial Ceran®, recozida	Recozida a 800°C por 15 min e resfriada a 1°C/min até a temperatura ambiente

A tensão na rede cristalina foi calculada comparando-se os parâmetros de rede a e c obtidos para o pó, considerado livre de tensões, com aqueles obtidos para as demais amostras. Como a célula unitária da fase cristalina virgilita é hexagonal, sua deformação média pode ser calculada por:

$$\bar{\epsilon}_p = \frac{2}{3} \frac{\Delta a}{a} + \frac{1}{3} \frac{\Delta c}{c} = \frac{2}{3} \epsilon_a + \frac{1}{3} \epsilon_c \quad (D.1)$$

onde Δa e Δc correspondem à diferença entre o parâmetro de rede da amostra analisada e do pó livre de tensões, ε_a e ε_c correspondem à deformação ao longo das direções cristalográficas a e c respectivamente.

A tensão média da fase virgilita ($\bar{\sigma}_p$), foi calculada para as vitrocerâmicas L5 e Ceran[®], usando a lei de Hooke e assumindo um estado de tensão triaxial para os cristais. A expressão usada é dada por:

$$\bar{\sigma}_p = \frac{E_p}{(1-2\nu_p)} \bar{\varepsilon}_p \quad (\text{D.2})$$

onde E_p é o módulo elástico e ν_p é o coeficiente de Poisson da fase cristalina virgilita.

Para as amostras com cristais isolados na superfície e com camada cristalizada, a tensão média para virgilita foi calculada usando a seguinte expressão:

$$\sigma_p = -\frac{E_p}{2\nu_p} \bar{\varepsilon}_p \quad (\text{D.3})$$

onde assume-se que os cristais de virgilita estão sujeitos a um estado biaxial de tensão e a componente normal à superfície é desprezível.

A Figura D.1 mostra os ajustes por método de Rietveld e método de Le Bail dos difratogramas de raios-X obtidos a partir das amostras analisadas. O refinamento de Rietveld foi realizado para a amostra na forma de pó, a vitrocerâmica L5 (recozida e não recozida) e a vitrocerâmica Ceran[®]. A composição química da virgilita foi assumida como $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. O método de Rietveld não apresentou um bom ajuste para as amostras do vidro L5 com cristais isolados na superfície e com a camada cristalizada, para estas amostras um bom ajuste foi obtido pelo método de Le Bail. Uma possível causa para isso pode ser o baixo número de cristais na superfície destas amostras, que altera a intensidade do pico devido à baixa estatística dos cristais.

Alguns picos de baixa intensidade que não pertencem à fase virgilita foram identificados em todos os difratogramas e foram atribuídos a uma solução sólida desconhecida do sistema LAS. Estes picos foram inclusos no refinamento como a fase β -espodumênio.

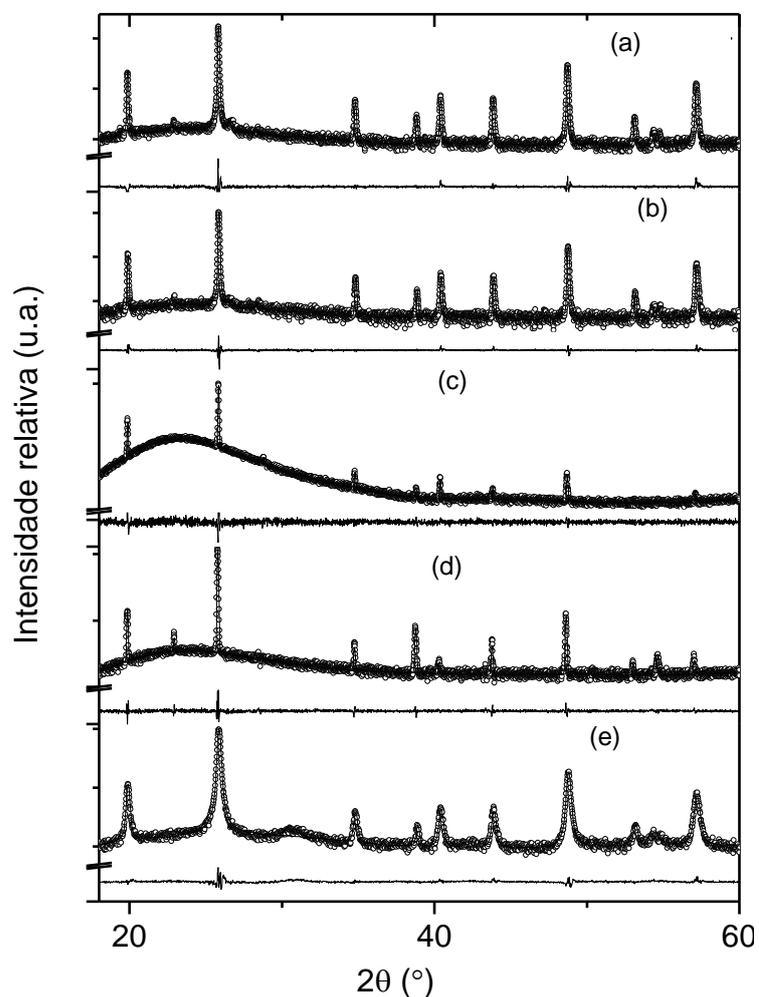


Figura D.1 – Difratoograma de raios-X das amostras (a) pó cristalizado; (b) vitrocerâmica L5; (c) Vidro L5 com cristais isolados na superfície; (d) Vidro L5 com camada cristalizada e (e) Ceran[®]. A intensidade observada é representada por círculos, a intensidade calculada e a diferença entre ambas estão representadas pelas curvas em preto.

Os parâmetros de rede a e c da fase virgilita obtidos pelo refinamento das diferentes amostras são mostrados na Tabela D.2. As deformações são compressivas e altamente anisotrópicas para as vitrocerâmicas L5 e Ceran[®]: a componente ao longo da direção c é mais de uma ordem de grandeza superior ao longo do plano basal. Por outro lado, os cristais de virgilita estão sob tração

em ambas as direções cristalográficas nas amostras do vidro L5 com cristais isolados na superfície e com a camada cristalizada.

A tensão residual hidrostática média nas vitrocerâmicas L5 (recozida e não recozida) e Ceran[®], calculada para os cristais de virgilita usando a equação D.2, é baixa, -34 ± 9 MPa e -87 ± 5 MPa respectivamente. Por outro lado o vidro L5 com cristais isolados na superfície e com a camada cristalizada possui altas tensões compressivas, calculadas pela equação D.3, sendo -250 ± 4 MPa e -381 ± 5 MPa respectivamente.

Tabela D.2 – Parâmetros de rede da fase virgilita obtidos a partir do refinamento de Rietveld, deformação e tensão experimental calculada pelas equações D.1, D.2 e D.3. E_p e ν_p valem 82,5 GPa e 0,27 respectivamente. Os números em parênteses correspondem à incerteza no último algarismo significativo.

Amostra	a (Å)	c (Å)	ϵ_a (%)	ϵ_c (%)	$\bar{\epsilon}_p$ (%)	$\bar{\sigma}_p$ (MPa)
Pó	5.17893(3)	5.45189(4)	-	-	-	-
Vitroceraâmica L5	5.17877(3)	5.44917(5)	-0.003(1)	-0.050(2)	-0.019(5)	-34(9)
Vitroceraâmica L5 recozida	5.17875(2)	5.44929(4)	-0.003(1)	-0.048(1)	-0.018(4)	-33(6)
Vidro L5 – cristais 5 μ m	5.18918(8)	5.4576(1)	0.198(2)	0.105(3)	0.167(3)	-250(4)
Vidro L5 – camada cristalizada	5.1935(2)	5.46716(9)	0.281(4)	0.280(2)	0.281(4)	-381(5)
Ceran [®]	5.1789(1)	5.444(2)	-0.001(2)	-0.145(4)	-0.049(3)	-87(5)

O módulo elástico e dureza foram determinados pela técnica de indentação instrumentada nas seguintes amostras: vidro L5, vitrocerâmica L5, vidro L5 com camada cristalizada e Ceran[®]. A Figura D.2 mostra as curvas de carregamento descarregamento obtidas, observa-se que não são observadas penetrações abruptas do indentador devido à ruptura da superfície da amostra (“pop-ins”). As Figura D.3 e Figura D.4 mostram a variação da dureza e do módulo elástico em função da profundidade de contato, os valores obtidos para a máxima profundidade de contato são mostrados na Tabela D.3, que também

inclui os dados de módulo elástico e coeficiente de Poisson determinados pela técnica de pulso-eco. O módulo elástico da fase cristalina virgilita, calculado a partir dos valores de módulo elástico da vitrocerâmica L5 e do vidro pela regra da mistura, é comparado com o módulo elástico do vidro L5 com a camada cristalizada medido por nanoindentação. Na regra da mistura, o vidro residual e as propriedades do β -espodumênio foram considerados. A fração em volume desta fase presente na vitrocerâmica foi previamente medida por difração de raio-X.

Para determinação de E e ν para o β -espodumênio, uma amostra com 75% em volume desta fase foi preparada por sinterização (sendo a fração cristalizada também determinada por raio-X) e as medidas foram realizadas usando a técnica de pulso-eco. Os valores de E e ν do β -espodumênio determinados pela regra da mistura foram 76,2 e 0,26 respectivamente.

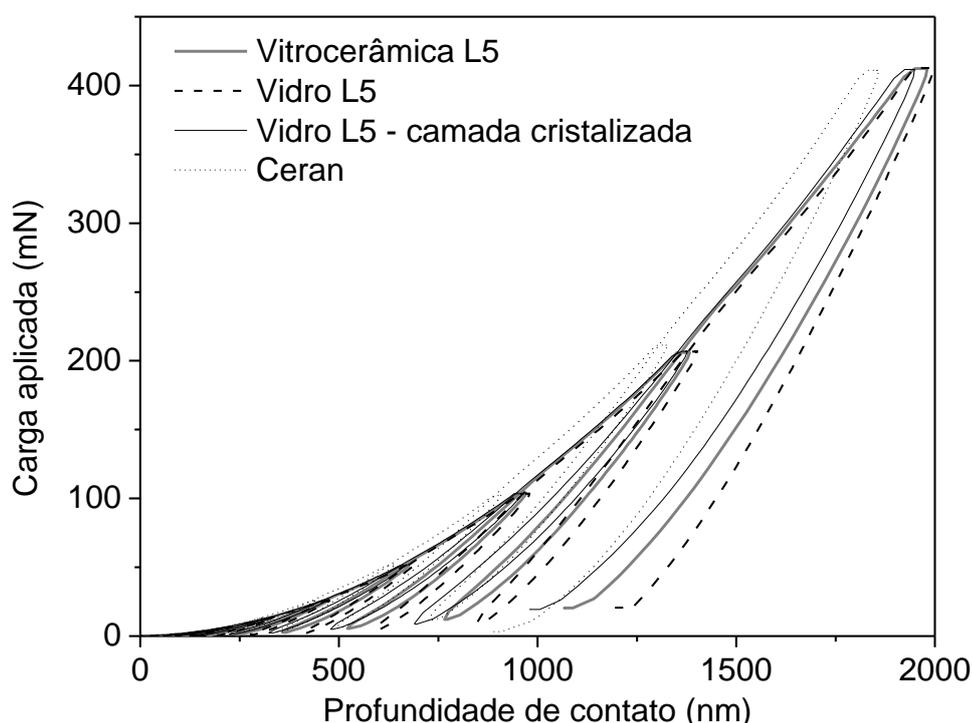


Figura D.2 – Curvas de carregamento descarregamento para diferentes amostras.

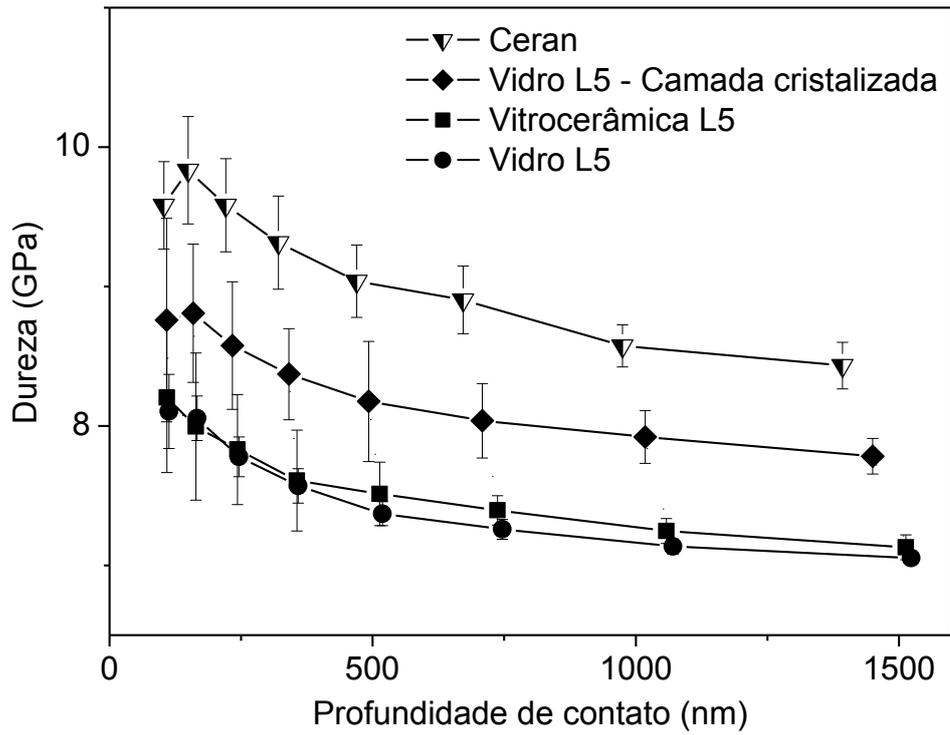


Figura D.3 – Dureza em função da profundidade de contato.

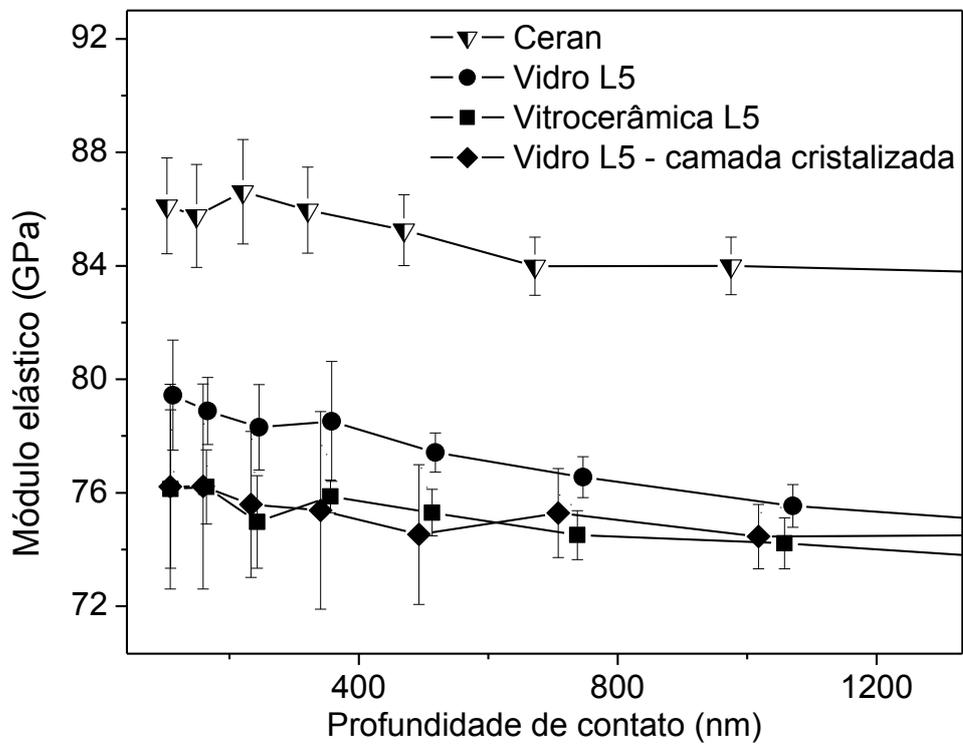


Figura D.4 – Módulo elástico em função da profundidade de contato

Tabela D.3 – Dureza (H) e módulo elástico (E) determinada por indentação instrumentada para a máxima profundidade de contato e E e coeficiente de Poisson (ν) determinado por pulso-eco.

Amostra	Indentação Instrumentada		Pulso-eco	
	H (GPa)	E (GPa)	E (GPa)	ν
Vidro L5	7,05 (4)	74,8(9)	75,98	0,21
Vitrocerâmica L5	7,2(1)	74,7(7)	81,51	0,26
Vidro L5 – camada cristalizada	7,8(1)	75(1)	82,50*	0,27*
Ceran [®]	8,4(2)	83,8(9)	-	

*dados calculados utilizando a regra da mistura

O vidro L5 e a vitrocerâmica sinterizada apresentam os valores mais baixos de dureza. A dureza da camada cristalizada é aproximadamente 10% maior, enquanto que a vitrocerâmica Ceran[®] é o material de maior dureza.

As amostras analisadas apresentaram valores muito próximos para o módulo elástico, com exceção da amostra Ceran[®] cujo módulo elástico é cerca de 10% maior. Para o vidro L5 os valores do módulo elástico determinados por nanoindentação e pulso-eco são muito similares. Para a vitrocerâmica L5 existe uma discrepância de cerca de 10% entre os valores medidos por nanoindentação e pulso-eco. No vidro L5 com camada cristalizada, esta mesma discrepância é observada entre os valores medidos por nanoindentação e aqueles calculados utilizando a regra da mistura.

Uma vez que a técnica de nanoindentação instrumentada permite a determinação de propriedades mecânicas em pequenas profundidades, a dureza e o módulo elástico do vidro L5 com camada cristalizada podem ser considerados como os valores para a fase cristalina virgilita. Desde que a profundidade de contato seja inferior a 1/10 da espessura da camada, as propriedades medidas correspondem à camada e não são afetadas pelo substrato. Como a camada cristalizada é de aproximadamente 15 μm , pode-se dizer que a dureza e o módulo elástico medidos correspondem à virgilita.

Entretanto valores mais elevados de dureza e módulo elástico são obtidos para a vitrocerâmica Ceran[®] por esta mesma técnica, o que pode ser justificado pelas diferenças na composição química entre estes materiais.

Um modelo para prever a tensão residual em vitrocerâmicas contendo uma pequena fração de cristais dispersos em uma matriz vítrea foi proposto por Selsing [95]. Este modelo foi testado com êxito nas referências [96-99]. O modelo de Selsing assume a existência de precipitados esféricos, isotrópicos e a não sobreposição entre os campos de tensão em torno dos precipitados. De acordo com Selsing a pressão hidrostática P dentro do precipitado pode ser escrita como:

$$P = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T}{\frac{1-\nu_m}{2E_m} + \frac{1-2\nu_p}{E_p}} \quad (\text{D.4})$$

onde E é o módulo elástico, ν é o coeficiente de Poisson, $\Delta\alpha$ é a diferença entre o CET entre o precipitado e o vidro, ΔT é a diferença entre T_g (onde o vidro para de fluir) e a temperatura ambiente. Os índices m e p correspondem à matriz e ao precipitado respectivamente. Para o vidro, foi assumido os valores experimentais $E_m = 76$ GPa, $\nu_m = 0,21$ e $\alpha_m = 4,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Para os precipitados de virgilita foi assumido os valores $E_p = 82,5$ GPa, $\nu_p = 0,27$ e $\alpha_p = -1,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Substituindo-se estes valores na equação acima e considerando $\Delta T = 650^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C} = 630^\circ\text{C}$, é obtida uma tensão (P) compressiva e igual a -275 MPa.

Apesar da equação de Selsing ser válida apenas para precipitados isolados completamente embebidos em uma matriz, ela será usada para estimar a tensão na amostra do vidro L5 com cristais isolados na superfície. A deformação medida experimentalmente leva ao valor calculado para a tensão de -250 ± 4 MPa, ou seja apenas 10% menor que o valor previsto pelo modelo de Selsing.

Para a amostra L5 com uma camada cristalizada de $15 \text{ } \mu\text{m}$, a tensão experimental é -381 ± 5 MPa. Neste caso em particular onde a camada cristalina pode ser considerada um filme na superfície da amostra, a tensão

térmica cresce durante o resfriamento somente se a expansão térmica do filme e do substrato forem diferentes. Para o caso de um filme fino, onde a espessura do filme é muito menor que a espessura do substrato, a tensão térmica residual no filme $\bar{\sigma}_f$ é dada por [100]:

$$\bar{\sigma}_f = \frac{E_p \Delta \alpha \Delta T}{(1 - \alpha_p)} \quad (D.5)$$

Um valor para $\bar{\sigma}_f$ de -420 MPa é previsto por esta equação, o que é apenas 10% maior que a tensão medida. As principais razões para essa discrepância podem ser devido à anisotropia da expansão térmica ou elástica da virgilita.

A fração cristalizada em volume é estimada como 89% (somando-se as fases virgilita e β -espodumênio) para a vitrocerâmica L5 e 67% para a vitrocerâmica Ceran[®], como mostrado no apêndice C. O modelo de Selsing prevê que a tensão é constante e hidrostática dentro do precipitado, e decai com o cubo da distância ($1/r^3$) na matriz. Nas amostras L5 e Ceran[®], a fase vítrea residual pode ser tratada como o “precipitado” circundado por uma matriz de cristais de virgilita e vidro residual, devido ao aspecto que a microestrutura apresenta principalmente para a amostra L5. Neste caso, a tensão no vidro é constante e hidrostática e a tensão decai com $1/r^3$ a partir do precipitado ou ilha de vidro. Então, a tensão medida representa a média deste gradiente somada à superposição de tensão de outros grãos. Hsueh e Becher [101] propuseram uma equação para cálculo da tensão em partículas esféricas, levando em conta a fração em volume:

$$\sigma_p = \frac{(\alpha_p - \alpha_m) \Delta T}{\frac{1}{3K_p} + \frac{1}{4(1-f)G_m} + \frac{f}{3(1-f)K_m}} \quad (D.6)$$

onde K é módulo de bulk, G é o módulo de cisalhamento, f é a fração em volume do precipitado. Os subíndices m e p correspondem à matriz e ao precipitado respectivamente. Para $f = 0$, a equação reduz à equação de Selsing. Assumindo $G_p = 31,4$ GPa, $G_m = 32,5$ GPa, $K_p = 43,7$ GPa, $K_m = 59,8$

GPa e $f = 0,11$; uma tensão de tração de 219 MPa é calculada para o vidro. A tensão média na fase cristalina virgilita $\bar{\sigma}_m$ é obtida pela condição de equilíbrio:

$$f\sigma_p + (1 - f)\bar{\sigma}_m = 0 \quad (D.7)$$

e vale -28 MPa, valor muito próximo a -34 ± 9 MPa que foi determinado experimentalmente para a vitrocerâmica L5. Cálculos similares para a amostra Ceran[®] levam a uma tensão de tração no vidro de 170 MPa e uma tensão média compressiva de -84 MPa na fase cristalina, o que é muito próximo da tensão residual média medida de -87 ± 5 MPa.

Um ponto a se mencionar é o estado de tensão nas diferentes amostras. O estado de tensão é determinado pelo tamanho da microestrutura e as propriedades do material. No caso específico de um precipitado próximo à superfície, embebido em uma matriz, Mindling e Cheng mostraram que a tensão dentro do precipitado depende da razão de profundidade a partir da superfície/raio do precipitado [102]. Se esta razão é maior que 2,5 não existem diferença entre a tensão dentro precipitado localizado próximo à superfície e a tensão dentro de um precipitado numa matriz infinita. Assim, se o diâmetro do precipitado é 100 nm, a uma profundidade de 150 nm seu estado de tensão pode ser considerado triaxial e o modelo de Selsing é válido. Entretanto, para precipitados maiores, com diâmetro de algumas centenas de microns, um estado de tensão biaxial possivelmente é mais apropriado perto da superfície.

A profundidade de penetração τ dos raios-X para as condições experimentais usadas neste trabalho pode ser calculada como:

$$\tau = \frac{1}{2\mu} \text{sen}\theta \quad (D.8)$$

onde μ é o coeficiente de atenuação linear da vitrocerâmica [103]. Assumindo a virgilita estequiométrica como $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, sua densidade como $2,46 \text{ g/cm}^3$ e $2\theta = 80^\circ$ para os experimentos na configuração θ - 2θ , a profundidade de penetração é de aproximadamente $40 \mu\text{m}$ para $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$. O tamanho médio de cristal para virgilita é 800 nm. Desta forma é esperado que apenas poucos cristais próximo à superfície até uma profundidade de aproximadamente $1,2 \mu\text{m}$

estejam em um estado biaxial de tensão. Para os cristais localizados em profundidades acima de 1,2 μm a consideração de um estado triaxial de tensão é razoável. Esta consideração foi verificada experimentalmente. Levin et al. [104] mediu a tensão residual pela técnica de $\text{sen}^2\psi$ em nanocristais de SiC dispersos em uma matriz de alumina. A macrotensão foi nula na superfície, mas a microtensão nos precipitados devido às diferenças nas propriedades térmicas e elásticas entre o precipitado e matriz desenvolveram um estado triaxial de tensão. Para as amostras do vidro L5 com camada cristalizada e com cristais isolados dispersos na superfície, o estado de tensão é determinado pela dimensão de escala da microestrutura: a espessura da camada cristalizada (15 μm) e o diâmetro dos cristais isolados (5 μm) respectivamente. Assim, a consideração de um estado biaxial de tensão é justificada.

Não foi encontrada diferença nas medidas de tensão residual para as amostras da vitrocerâmica L5 recozida e não recozida como mostrado na Tabela D.2. Isto pode ser explicado pela baixa expansão térmica destas amostras. A máxima tensão térmica gerada no resfriamento brusco da amostra σ_t pode ser estimada como [105]:

$$\sigma_t = \frac{E_p \alpha_{vc} \Delta T}{(1 - \nu_p)} \quad (\text{D.9})$$

Assumindo $E_p = 82,5 \text{ GPa}$, $\nu_p = 0,27$, $\alpha_{vc} = 2,1 \times 10^{-8} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e $\Delta T = 630^\circ\text{C}$, a tensão térmica calculada é de apenas 1,5 MPa.

O microtrincamento das ilhas de vidro presente na microestrutura da vitrocerâmica L5 foi observado, como mostrado no estudo de histerese térmica. A tensão térmica calculada nestas ilhas de vidro, usando a equação de Hsueh e Becher, é de 219 MPa. Como pode ser visto na Figura 4.70, são observadas inúmeras microtrincas nas ilhas de vidro presentes na microestrutura da vitrocerâmica L5.

Davidge e Green [106] calcularam o diâmetro crítico para o trincamento espontâneo em torno de partículas esféricas baseando-se no critério do balanço de energia. Os cálculos foram realizados para trincas formadas em

torno das partículas na forma de uma circunferência. Esta não é a configuração de trinca observada para a vitrocerâmica L5, as trincas se formam dentro das ilhas de vidro. No entanto, os cálculos para este caso é muito similar aos realizados por Davidge e Green. A energia total armazenada por unidade de volume U_T dentro do precipitado e na matriz vale:

$$U_T = P^2 \pi R^3 \left[\frac{(1+\nu_m)}{E_m} + \frac{2(1-2\nu_p)}{E_p} \right] \quad (D.10)$$

onde R é o raio do precipitado [106]. A energia para criar uma nova superfície U_S é $\gamma_S A$, onde γ_S é a energia de superfície do precipitado e A é a área criada que vale $2\pi R^2$. A condição necessária (mas não suficiente) para a fratura é $U_T \geq U_S$. Assumindo que metade de U_T é usada para criar as novas superfícies, o raio crítico para o trincamento espontâneo R_c é dado por:

$$R_c \geq \frac{2\gamma_S}{P^2 \left[\frac{(1+\nu_m)}{2E_m} + \frac{(1-2\nu_p)}{E_p} \right]} \quad (D.11)$$

A energia de superfície foi estimada como sendo similar à energia da sílica vítrea. Assumindo $\gamma_S = 4,1 \text{ J/m}^2$ [107, 108] e $P = 219 \text{ MPa}$, o raio crítico calculado é de $11 \mu\text{m}$, o que está de acordo com o tamanho das ilhas de vidro fraturadas observadas na Figura 4.70.

Uma influência na medida de tensão residual que deve ser considerada é a anisotropia na expansão térmica da fase virgilita. Em geral, cristais não cúbicos possuem diferentes coeficientes de expansão térmica nas diferentes direções cristalográficas, o que cria uma tensão intergranular devido à acomodação necessária do volume do grão com seus vizinhos. Como o coeficiente de expansão térmica nas direções a e c da célula unitária da virgilita são diferentes, esta tensão pode ser estimada a partir das considerações de Eshelby [109, 110], assumindo um único cristal esférico anisotrópico de virgilita e suas autodeformações nas duas direções, imerso numa matriz infinita e isotrópica de virgilita. Isto se justifica uma vez que os grãos estão distribuídos aleatoriamente dentro da amostra. A expansão térmica da matriz corresponde ao coeficiente de expansão térmica médio da virgilita $\bar{\alpha}$ dado por $(2\alpha_a + \alpha_c)/3$.

As deformações nas diferentes direções são: $\varepsilon_1^* = \varepsilon_2^* = (\alpha_a - \bar{\alpha})\Delta T = (\alpha_a - \alpha_c)\Delta T/3$ e $\varepsilon_3^* = (\alpha_c - \bar{\alpha})\Delta T = -2(\alpha_a - \alpha_c)\Delta T/3 = -2\varepsilon_1^*$. As tensões nas diferentes direções são: $\sigma_1 = \sigma_a = -E(7 - 5\nu)\Delta\alpha\Delta T/[45(1 + \nu)(1 - \nu)]$ e $\sigma_3 = \sigma_c = E(17 + 5\nu)\Delta\alpha\Delta T/[45(1 + \nu)(1 - \nu)]$, onde $\Delta\alpha = \alpha_a - \alpha_c$.

Assumindo os valores de expansão térmica medidos por difração de raios-X em altas temperaturas, apresentados no Apêndice C e $\Delta T = 980^\circ\text{C}$ (diferença entre a temperatura de sinterização, 1000°C e a temperatura ambiente) as tensões intergranulares devido à anisotropia térmica são $\sigma_a = 35$ MPa e $\sigma_c = -114$ MPa. Um grão individual experimenta a dilatação do plano basal e a compressão na direção c. Como pode ser visto na Tabela D.2 a deformação na direção c é muito maior do que aquela para o plano basal nas amostras L5 e Ceran[®], o que apresenta uma concordância qualitativa com os cálculos acima. Espera-se que o efeito real da anisotropia da expansão térmica da virgilita seja menor que o calculado, uma vez que os cristais estão envoltos por uma fina camada de vidro, como mostra a Figura D.5. A tensão intergranular média é $2(\sigma_1 + \sigma_3)/3 = -15$ MPa.

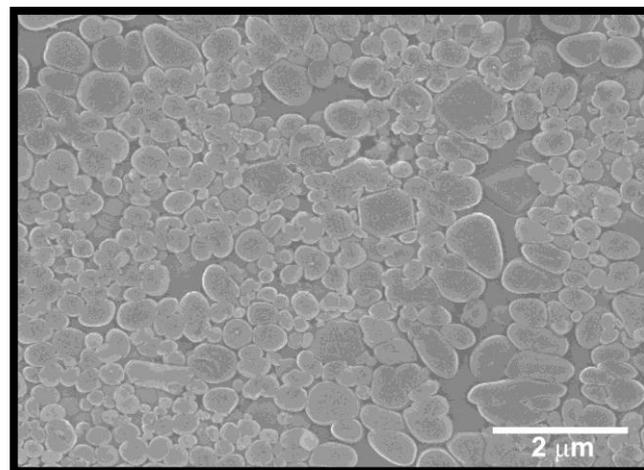


Figura D.5 – Micrografia eletrônica da vitrocêmica L5 evidenciando pequenos cristais de virgilita envoltos por uma fina camada de vidro residual.

A anisotropia da expansão térmica da fase virgilita pode induzir o microtrincamento no contorno de grão. Isto tem sido observado em materiais policristalinos de titanato de magnésio (MgTiO_3) e titanato de alumínio

(Al₂TiO₅), onde evidências do microtrincamento durante o resfriamento são relatadas a partir da redução do coeficiente de expansão térmica aparente, emissão acústica e histerese térmica [111-114]. As vitrocerâmicas L5 e Ceran[®] apresentaram histerese na curva de expansão e a amplitude da histerese aumentou quando estas amostras foram submetidas a ciclos de choque térmico, como mostrado no estudo de histerese térmica. Além disso, a expansão térmica da fase cristalina virgilita estimada por dilatometria é diferente daquela medida por raios-X em altas temperaturas, o que também pode ser uma evidência de microtrincamento. O diâmetro crítico de grão D_g acima do qual o trincamento intergranular é observado é dado por [115]:

$$D_g = \frac{5,2(1+\nu)^2 \gamma_{CG}}{E(\Delta\alpha\Delta T)^2} \quad (D.12)$$

onde γ_{CG} é a energia superficial no contorno de grão e $\Delta\alpha = (\alpha_c - \alpha_a)/2$, ou seja, metade da máxima diferença na expansão térmica devido à anisotropia. Assumindo γ_{CG} como sendo o mesmo valor para a sílica vítrea (4,1 J/m²), $\Delta T = 980^\circ\text{C}$ e $\Delta\alpha = -1,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, o diâmetro crítico de grão calculado é 170 μm . Este é um valor muito alto para o tamanho de cristal de virgilita em comparação ao que é observado pela microestrutura. Isto leva a crer que o microtrincamento intergranular não ocorre nas vitrocerâmicas L5 e Ceran[®].

A Figura D.5 mostra que para uma escala de poucos microns existe uma fina camada de vidro residual em torno dos cristais. Este vidro residual está sob tração e, portanto deve haver um raio crítico para o cristal de virgilita acima do qual ocorra o trincamento radial desta fina camada de vidro. Este tamanho crítico para o cristal de virgilita foi estimado usando um modelo proposto por Todd e Derby [110], que é baseado no modelo de Green [116] para trincas radiais em torno de precipitados isolados, e incorporando uma fração em volume de cristais finita. Este modelo considera uma casca esférica de matriz de raio b em torno de um precipitado esférico de raio R . O raio b é relacionado com a fração em volume de precipitado como $b=R/f^{1/3}$. Uma trinca de comprimento a crescendo em torno do precipitado é aproximada por uma trinca circular com a tensão tangencial na matriz, σ_t , originada pela diferença entre a

expansão térmica entre a partícula e a matriz, e atuando na superfície da trinca, ou seja $R < r < R + a$, como mostrado na Figura D 6. O fator de intensidade de tensão resultante é dado por:

$$K = \frac{P\sqrt{a(a+2R)}(R^2+2f(a+R)^2)}{\sqrt{\pi}(1-f)(a+R)^{\frac{5}{2}}} \quad (\text{D.13})$$

onde K é máximo quando o comprimento total da trinca se estende do precipitado até o limite da matriz, ou seja, quando a é igual a b-R. Desta forma, assumindo a condição para o microtrincamento ($K=K_{IC}$) quando $a=b-R$, o rearranjo da equação acima leva a expressão para o calculo do raio crítico R_c para o trincamento espontâneo:

$$R_c = \frac{\pi(1-f)^2}{f(1-f^{2/3})(1+2f^{1/3})^2} \left(\frac{K_{IC}}{P}\right)^2 \quad (\text{D.14})$$

Assumindo $K_{IC} = 0,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $f = 0,89$ e $P = -35 \text{ MPa}$, o raio crítico é $27 \mu\text{m}$ para a vitrocerâmica L5. Para a amostra Ceran[®], um cálculo similar leva a um raio de $19 \mu\text{m}$. Estes valores são consideravelmente maiores do que o diâmetro dos cristais observados nestas duas amostras, então pode-se dizer que o microtrincamento da fase vítrea residual em torno dos cristais de virgilita é improvável.

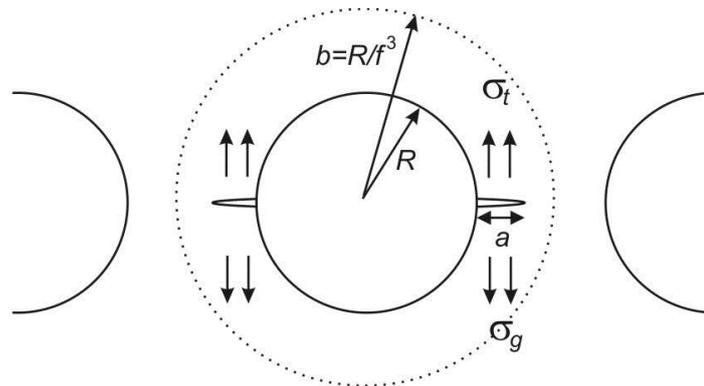


Figura D.6 – Figura esquemática de uma trinca crescendo radialmente a partir de um cristal de raio R envolto por uma matriz vítrea. Adaptado da referência [111].

O estudo acima mostrou que a tensão residual nas vitrocerâmicas Ceran[®] e L5 vale apenas -34 MPa e -87 MPa respectivamente. Estes valores experimentais concordam com aqueles previstos teoricamente, somente quando a alta fração cristalizada é levada em conta. Por outro lado, as amostras com cristais de 5 μm isolados na superfície e com uma camada de 15 μm cristalizada apresentam uma tensão residual de aproximadamente -250 MPa e -380 MPa, respectivamente. Estes valores concordam com aqueles previstos pelo modelo de Selsing e para o caso de um filme fino em um substrato com diferente CET.

Usando o modelo de Green modificado, o valor do diâmetro crítico das ilhas de vidro calculado está de acordo com as observações experimentais, uma vez que na vitrocerâmica L5 as ilhas de vidro de tamanho superior a aproximadamente 10 μm apresentam trincas em seu interior.

Os cristais de virgilita apresentam elevada anisotropia na expansão térmica, o que pode induzir o microtrincamento no material. A partir dos dados experimentais, o diâmetro crítico para o microtrincamento no contorno de grão dos cristais de virgilita devido à anisotropia na expansão térmica foi calculado. Calculou-se também o diâmetro crítico de cristal para o microtrincamento na camada de fase vítrea residual que envolve os cristais. Os valores obtidos mostram que ambos os tipos microtrincamento são improváveis.

7.1 Referências Bibliográficas dos Apêndices

[94] LIU, C. et al. Tribological properties of pressureless sintered alumina matrix ceramic materials improved by diopside. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 199-204, 2008.

[95] SELSING, J. Internal stresses in ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 44, n.8, p. 419-419, 1961.

[96] MASTELARO, V. R.; ZANOTTO, E. D. Residual stresses in a soda-lime-silica glass-ceramic. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 194, p. 297-304, 1996.

[97] MASTELARO, V. R.; ZANOTTO, E. D. Anisotropic residual stresses in partially crystallized $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 247, p. 79-86, 1999.

[98] PINTO, H. et al. Surface and bulk residual stresses in $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, p. 2307-2317, 2007.

[99] ZWANZIGER, J. W. Residual internal stress in partially crystallized photo thermo refractive glass: Evaluation by nuclear magnetic resonance spectroscopy and first principles calculations. **Journal of Applied Physics**, v. 99, p. 83511 (1-6), 2006.

[100] OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. 1. ed. San Diego: Academic Press, 1991.

[101] HSUEH, C. H.; BECHER, P. F. Residual thermal stresses in ceramic composites. Part I: with ellipsoidal inclusions **Materials Science and Engineering: A**, v. 212, n. 1, p. 22-28, 1996.

[102] MINDLIN, R. D.; CHENG, D. H. Thermoelastic stress in the semi-infinite solid, **Journal of Applied Physics**, v. 21, p. 931-933, 1950.

[103] HAUKE, V. M.; MACHERAUCH, E. A useful guide for x-ray stress evaluation (XSE), **Advances in X-ray Analysis**, v. 27, p. 81–99, 1983.

- [104] LEVIN, I.; KAPLAN, W. D.; BRANDON, D. G. Residual stresses in alumina-SiC nanocomposites, **Acta Metallurgica**, v. 42, p. 1147-1154, 1994.
- [105] DAVIDGE, R. W. Mechanical Behaviour of Ceramics. 1st ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1980. p. 120.
- [106] DAVIDGE, R. W.; GREEN, T. J. The strength of two-phase ceramic/glass materials. **Journal of the Materials Science**, v. 3, p. 629-634, 1968.
- [107] LUCAS, J. P. Determining fracture toughness of vitreous silica glass. **Scripta Metallurgica**, v. 32, p. 743-748, 1995.
- [108] BEAKE, B. D.; SMITH, J. F. High-temperature nanoindentation testing of fused silica and other materials, **Philosophical Magazine A**, v. 82, p. 2179-2186, 2002.
- [109] MURA, T. **Micromechanics of defects in solids**. Dordrecht: Martinus Nijhoff, 1987.
- [110] TODD, R. I.; DERBY, B. Thermal stress induced microcracking in alumina–20% SiCp composites. **Acta Materialia**, v. 52, p. 1621–1629, 2004.
- [111] KUSZYK, J. A.; BRADT, R. C. Influence of grain size on effects of thermal expansion anisotropy in MgTi₂O₅. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 56, p. 420-423, 1973.
- [112] OHYA, Y.; NAKAGAWA, Z. Grain-boundary microcracking due to thermal expansion anisotropy in aluminum titanate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 8, p. C-184-C-186, 1987.
- [113] PARKER, F. J.; RICE, R. W. Correlation between grain size and thermal expansion for aluminum titanate materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v.72, p. 2364-2366, 1989.

[114] OHYA, Y.; NAKAGAWA, Z. Measurement of crack volume due to thermal expansion anisotropy in aluminium titanate ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 1555-1559, 1996.

[115] EVANS, A. G. Microfracture from thermal expansion anisotropy - I. Single phase systems", **Acta Metallurgica**, v. 26, p. 1845-1853, 1978.

[116] GREEN, D. Stress induced microcracking at second phase inclusions", **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, p. 138-141, 1981.

