

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

VITROCERÂMICAS TRANSPARENTES NÃO-ESTEQUIOMÉTRICAS DE
SILICATO DE LÍTIO REFORÇADAS POR TROCA IÔNICA

Geovana Lira Santana

São Carlos-SP
2024

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

VITROCERÂMICAS TRANSPARENTES NÃO-ESTEQUIOMÉTRICAS DE
SILICATO DE LÍTIO REFORÇADAS POR TROCA IÔNICA

Geovana Lira Santana

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

Orientador: Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto

Coorientador: Prof. Dr. Oscar Peitl Filho

Agência Financiadora: CAPES – Processo 88887.500910/2020-00

São Carlos-SP
2024

DEDICATÓRIA

À minha família, em especial aos meus pais e irmã, por todo amor, força e apoio durante os longos anos de trabalho e desenvolvimento desta tese. E a pequena Geovana, de anos atrás, que sempre sonhou e lutou para se tornar uma cientista.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba
(2017).

Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal da
São Carlos (2020).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Geovana Lira Santana, realizada em 12/11/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto (UFSCar)

Prof. Dr. Murilo Camuri Crovace (UFSCar)

Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreeta (UFSCar)

Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena (UEPG)

Profa. Dra. Viviane Oliveira Soares (UEM)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Dedico este espaço a todos que fizeram parte, direta ou indiretamente, dessa etapa desafiadora e enriquecedora da minha vida.

Primeiramente, agradeço a Deus, acima de tudo, pela coragem e força que me impulsionaram a chegar até aqui.

À minha família, meu maior bem, especialmente aos meus pais e minha irmã, por serem meus maiores incentivadores e alicerces no desenvolvimento da minha carreira profissional

Ao meu companheiro João, pelo amparo, carinho e compreensão ao longo dessa trajetória repleta de altos e baixos,

Aos amigos que conquistei ao longo dos anos de trabalho, especialmente Helena, Evaldo, Thalia, Geovana e Lais, que tornaram o dia a dia no laboratório mais leve e enriquecedor, com conversas diárias regadas a um bom café e boas risadas.

Aos amigos de João Pessoa, especialmente Wylliane, Cinthya e Laisa, que estão comigo desde os meus primeiros anos de escola e sempre se fizeram presentes, mesmo na distância física.

Aos professores e mestres que cruzaram o meu caminho, cujos ensinamentos transcenderam a técnica, ensinando-me também sobre resiliência, confiança no meu trabalho e paciência.

Agradeço especialmente ao Professor Paulo, do Departamento de Física da UFSCar, por confiar no meu trabalho e, com muita paciência e dedicação, realizar valiosas colaborações.

À Professora Dra. Friedlinde Götz-Neunhoeffter e à Dra. Katrin Hurle, pelo acolhimento e recepção no Departamento de Mineralogia da FAU Erlangen. Agradeço pela experiência enriquecedora e pelos ensinamentos que, sem dúvida, serão parte integrante da minha vida profissional como mulher e cientista. Minha sincera admiração.

Ao Professor Dr. Edgar Dutra Zanotto, pelos seus valiosos ensinamentos, que nortearam tanto minhas escolhas profissionais quanto a construção deste trabalho.

Ao Professor Dr. Oscar Peitl, pelo apoio e participação ao longo dessa jornada, principalmente na construção dos aparatos e peças que foram usadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos queridos Laurie e José Rodrigues, que nunca mediram esforços para me ajudar sempre que precisei.

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho por meio da bolsa de estudos, processo nº 88887.500910/2020-00.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Por fim, a todos aqueles que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a concretização deste projeto, o meu sincero agradecimento.

RESUMO

As vitrocerâmicas geralmente apresentam propriedades mecânicas, elétricas e térmicas superiores às observadas em seus vidros precursores. No entanto, a obtenção dessas propriedades frequentemente exige o crescimento dos cristais, o que favorece o espalhamento da luz e reduz a transmitância. Para superar esse problema, tem-se o processo de troca iônica, que permite aumentar a resistência mecânica destes materiais, mantendo a sua transparência no visível. Esse processo, amplamente utilizado no fortalecimento de vidros, consiste na substituição de íons alcalinos na superfície do material por íons de raio maior provenientes de um banho de sal fundido. A diferença no tamanho dos íons gera uma tensão de compressão superficial que fortalece a vitrocerâmica. Entretanto, os mecanismos de fortalecimento químico nesses materiais ainda não são totalmente compreendidos, devido à sua microestrutura complexa. Diante desse contexto, nesta tese foram desenvolvidas vitrocerâmicas transparentes de silicato de lítio reforçadas pelo processo de troca iônica. O estudo, dividido em capítulos, iniciou-se com a análise da influência de agentes de nucleação na obtenção de vitrocerâmicas transparentes com alta fração cristalizada (~80%) e elevada transmitância (80% em 550 nm) com tempos de cristalização reduzidos. Adicionalmente, investigou-se o efeito da microestrutura (fração cristalizada) sobre a resistência mecânica e a profundidade da camada formada pelo processo de troca iônica $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$. Os resultados mostraram uma maior tendência ao fortalecimento químico nas vitrocerâmicas com menor fração cristalizada (~50%), que atingiram valores de resistência à flexão de 767 e 670 MPa para as composições GN8 e GN9, respectivamente. Além disso, evidências experimentais indicaram que o fenômeno da decristalização ocorreu preferencialmente nessas amostras, afetando principalmente a fase cristalina de metassilicato de lítio. Os resultados obtidos fornecem meios para produção de vitrocerâmicas transparentes de silicato de lítio em tempos reduzidos e a utilização do processo de troca iônica no fortalecimento desses materiais.

Palavras-chave: Vitrocerâmicas Transparentes; Troca Iônica; Propriedades Mecânicas; Fortalecimento Químico; Decristalização.

ABSTRACT

NON-STOICHIOMETRIC TRANSPARENT LITHIUM SILICATE GLASS-CERAMICS STRENGTHENED BY ION EXCHANGE

Glass-ceramics generally exhibit superior mechanical, electrical, and thermal properties compared to their parent glasses. However, achieving these properties often requires crystal growth, which increases light scattering and reduces transmittance. To overcome this drawback, ion-exchange processing can be employed to enhance the mechanical strength of these materials while maintaining transparency in the visible range. This process, widely applied in glass strengthening, consists of replacing alkali ions on the glass surface with larger ones from a molten salt bath. The size mismatch generates a compressive stress layer that reinforces the glass-ceramic. Nevertheless, the mechanisms of chemical strengthening in glass-ceramics remain not fully understood due to their complex microstructure. In this context, this thesis developed transparent lithium silicate glass-ceramics reinforced through ion exchange. The study, organized into chapters, first analyzed the influence of nucleating agents on obtaining transparent glass-ceramics with a high crystallized fraction (~80%) and high transmittance (80% at 550 nm) within reduced crystallization times. Additionally, the effect of microstructure (crystallized fraction) on mechanical strength and on the depth of layer ($\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$) was investigated. The results revealed a stronger tendency for chemical strengthening in glass-ceramics with lower crystallized fraction (~50%), which reached flexural strength values of 767 and 670 MPa for the GN8 and GN9 compositions, respectively. Furthermore, experimental evidence indicated that the decrystallization phenomenon occurred preferentially in these samples, mainly affecting the lithium metasilicate crystalline phase. Overall, the results highlight the potential for producing transparent lithium silicate glass-ceramics within reduced processing times and demonstrate the effectiveness of the ion-exchange process in strengthening these materials.

Keywords: Transparent Glass-Ceramics; Ion Exchange; Mechanical Properties; Chemical Strengthening; Decrystallization.

PUBLICAÇÕES

Santana, G. L.; Barbosa, R.; Tribuzi, V.; Ghiglieno, F. G.; Zanutto, E. D.; Ferreira, P. H. D.; Misoguti, L.; Measuring the nonlinear refraction as a function of depth in chemically tempered alkali-aluminosilicate glasses to infer the potassium concentration and mechanical strength Proceedings Volume 12878, High-Power Laser Materials Processing: Applications, Diagnostics, and Systems XIII; 128780M (2024) <https://doi.org/10.1117/12.3002499>.

Santana, G. L.; Barbosa, R.; Tribuzi, V.; Ghiglieno, F.; Zanutto, E. D.; Misoguti, L.; Ferreira, P. H. D.; Nondestructive Hardness Assessment of Chemically Strengthened Glass. **Optics**, v.6, n.3, p.31, 15 Julho. 2025. <http://dx.doi.org/10.3390/opt6030031>

Delgado, E.B., Santana, G.L., Zanutto, E.D.; Efeito da troca iônica em propriedades de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com diferentes frações cristalizadas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Pôster. Florianópolis - SC. Junho, 2023.

Santana, G.L., Zanutto, E.D., Peitl, O.; Efeito da troca iônica em propriedades de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com diferentes frações cristalizadas. In: XXI B-MRS Meeting. Pôster. Maceió - AL. Outubro, 2023.

Santana, G.L., Zanutto, E.D., Peitl, O.; Chemically strengthened lithium disilicate glass ceramics by ion exchange: materials and challenges. In: 2nd FAPESP-BayLat workshop on vitreous and glass-ceramic materials in dental medicine. Oral. Erlangen - Alemanha. Dezembro, 2023.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT	v
PUBLICAÇÕES.....	vi
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
CAPÍTULO 2 – Desenvolvimento de vitrocerâmicas transparentes de silicato de lítio.....	5
2.1 Introdução.....	5
2.2 Revisão Bibliográfica	7
2.2.1 Vidros e Vitrocerâmicas.....	7
2.2.2 Vitrocerâmicas Transparentes e Translúcidas	11
2.2.3 Sistema Dissilicato de Lítio (LS2).....	14
2.3 Materiais e Métodos.....	18
2.3.1 Preparação dos Vidros Precursores	19
2.3.2 Preparação das Vitrocerâmicas.....	21
2.3.3 Caracterização Microestrutural	22
2.3.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	22
2.3.3.2 Difração de Raios X (DRX).....	23
2.3.3.3 Determinação da fração cristalizada via difração de raios X	24
2.3.4 Espectroscopia UV-Vis.....	25
2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
2.3.6 Espectroscopia FT-IR.....	26
2.3.7 Dureza e Modulo Elástico.....	27
2.4 Resultados e discussões	30
2.4.1 Caracterização dos vidros precursores LS2.....	30
2.4.2 Definição da temperatura máxima de nucleação das vitrocerâmicas.....	30

2.4.1	Estudo do tempo de nucleação e evolução das fases	34
2.4.2	Transmitância	40
2.4.3	Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) 45	
2.4.4	Propriedade Mecânicas das composições avaliadas	48
2.5	Conclusões	49
CAPÍTULO 3 – Troca iônica em vitrocerâmicas transparentes de silicato de lítio		51
3.1	Introdução	51
3.2	Revisão Bibliográfica ou estado da arte.....	53
3.2.1	Troca Iônica ou Têmpera Química (IOX)	53
3.2.2	Cinética na troca iônica de álcalis.....	55
3.2.2.1	Cinética da difusão iônica.....	56
3.2.3	Desenvolvimento do perfil de tensão e o processo de relaxação	57
3.2.4	Espécies iônicas que participam do processo IOX	63
3.3	Materiais e Métodos.....	66
3.3.1	Obtenção das Vitrocerâmicas	70
3.3.2	Caracterização das Vitrocerâmicas	70
3.3.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	70
3.3.2.3	Difração de Raios X.....	70
3.3.3	Processo de Troca Iônica.....	71
3.3.4	Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	72
3.3.5	Propriedades Mecânicas	73
3.3.5.1	Microdureza Vickers e Módulo Elástico	73
3.3.5.2	Resistência Mecânica a Flexão	73
3.3.5.3	Resistência ao Risco	74
3.4	Resultados e Discussão	75
3.4.2	Profundidade de Camada (DOL) e o Perfil de Concentração do íon Na ⁺ na superfície das vitrocerâmicas	79
3.4.3	Resistência ao Risco	106
3.4.4	Resistência a Flexão Biaxial.....	111
3.5	Conclusões	112

CAPÍTULO 4 – Influência da microestrutura das vitrocerâmicas transparentes de silicato de lítio no efeito da decristalização	115
4.1 Introdução	115
4.2 Revisão da Literatura	116
4.3 Materiais e Métodos	118
4.3.1 Processo de troca iônica em amostras particuladas	119
4.3.2 Difração de Raios X e quantificação pelo método de Rietveld	119
4.3.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	120
4.4 Resultados	121
4.5 Conclusões.....	132
CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES.....	134
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	138
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	139
APÊNDICE 1	158
APÊNDICE 2	160

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2-1: Vitrocerâmicas transparentes – Os dados foram obtidos a partir de busca na base de dados Web of Science através das palavras chaves “transparent*” e “glass ceramic*” durante o período de 2018 a 2024.....	12
Tabela 2-2: Funções dos principais agentes de nucleação do sistema LS2. ...	16
Tabela 2-3: Reagentes utilizados na preparação dos vidros deste estudo.	19
Tabela 2-4: Composição Química (%mol) dos vidros precursores desenvolvidos na etapa 1.	20
Tabela 2-5: Temperaturas características dos vidros em estudos obtidas via DSC.....	31
Tabela 2-6: Valores do índice de refração (n) dos vidros residuais das vitrocerâmicas em estudo após os tratamentos térmicos de nucleação e crescimento de cristais.	44
Tabela 2-7: Propriedades obtidas por nanoindentação e microdureza Vickers das vitrocerâmicas em estudo em diferentes tempos de nucleação com tratamento de crescimento a 680°C durante 2 horas.	48
Tabela 3-1: Composição Química (%mol) dos vidros precursores desenvolvidos na Etapa 2.	69
Tabela 3-2: Tratamentos térmicos de Nucleação e Crescimento de Cristais usados na obtenção das vitrocerâmicas transparentes de dissilicato de lítio. .	70
Tabela 3-3: Fração das fases cristalinas presentes nas vitrocerâmicas em estudo obtidas por Refinamento Rietveld.	76
Tabela 3-4: Composição normalizada do vidro residual das vitrocerâmicas GN8 e GN9 com alta e baixa fração cristalizada considerando a quantificação por Refinamento de Rietveld.	80
Tabela 3-5: Coeficientes de difusão dos íons de sódio nas vitrocerâmicas GN8 tratadas em banho de sal NaNO ₃ puro e banho de sal misto 80% NaNO ₃ /20% KNO ₃	88
Tabela 3-6: Coeficientes de difusão dos íons de sódio nas vitrocerâmicas GN9 tratadas em banho de sal NaNO ₃ puro e banho de sal misto 80% NaNO ₃ /20% KNO ₃	93

Tabela 3-7: Carga crítica para a formação das trincas anelares e trincas radiais das composições em estudo antes e após o processo de troca iônica em banho de nitrato de sódio puro a 380°C por 2 horas.....	110
Tabela 4-1: Parâmetros de forma de linha de NMR de ^{23}Na e ^{31}P : Deslocamento químico isotrópico δ_{isoCS} , largura total à meia altura (FWHM), largura de distribuição de Czek σ , módulo médio da constante de acoplamento quadrupolar $ CQ $, e as áreas fracionárias f das amostras em estudo.	130
Tabela A-1: Módulo de Poisson das vitrocerâmicas em estudo obtido por meio do equipamento 5077PR Square Wave Pulser/Receiver Pulse Eco – AROTEC com transdutor de onda longitudinal – V202-RM 6mm – 10 MHz com Delay Line e glicerina como gel de acoplamento e transdutor de onda transversal – V156-RM 6mm – 5MHz sem Delay Line com Couplant D – Arotec como gel de acoplamento.....	159

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2-1: Esquema do gráfico da entalpia versus a temperatura para substâncias formadores de vidro destacando as temperaturas dos diferentes estados: Líquido – acima da T_m , Líquido Super-Resfriado (SCL) – entre T_g e T_m , Vidro – abaixo de T_g , e o cristal – estado termodinamicamente estável [35].	8
Figura 2-2: Representação esquemática das curvas de taxa de nucleação e crescimento de cristais em função da temperatura para sistemas de vidros óxidos.....	10
Figura 2-3: Diagrama de fase $\text{SiO}_2\text{-LiO}_2$ [64].....	15
Figura 2-4: Fluxograma do procedimento experimental realizado no capítulo 1.	19
Figura 2-5: Curva da carga aplicada em função da profundidade de penetração (curva carga-descarga), onde P_{max} é a carga máxima aplicada, h_{max} é a profundidade máxima de indentação, h_c é a profundidade de contato entre a superfície da amostra e o penetrador, h_p é a profundidade final devido a deformação plástica deixada pelo indentador na amostra. Adaptado de Oliver e Pharr [78].....	28
Figura 2-6: Novas composições preparadas a partir da composição padrão M2– a) G6, b) G7 e c) G8.....	30
Figura 2-7: Curvas de DSC para os vidros em estudo realizadas com taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ e temperatura máxima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$	32
Figura 2-8: Curvas de Nucleação Qualitativa dos vidros em estudo obtidas pelo método Marotta et al. [75]. (a) G6, (b) G7, (c) G8 e (d) Curvas de DSC após tratamento térmico em diferentes temperaturas durante 6 horas – G8.	33
Figura 2-9: Vitrocerâmicas polidas, com espessura $\sim 1,2\text{mm}$, submetidas a tratamentos térmicos com diferentes tempos de nucleação e crescimento a $680\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. O vidro corresponde ao tempo zero de tratamento.	35
Figura 2-10: Difrátogramas das vitrocerâmicas em estudo tratadas em diferentes tempos de nucleação e posterior tratamento de crescimento em $680\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. (a) G6, (b) G7 e (c) G8.	36

Figura 2-11: Resultados do refinamento Rietveld nas vitrocerâmicas G6, G7 e G8 após tratamento de nucleação e crescimento em 680°C por 2 horas em função do tempo de nucleação. a) Fração Cristalizada (%wt), b) Concentração da fase LS2 (%wt), c) Concentração da fase LP (%wt) e d) Concentração da fase LS (%wt).....	38
Figura 2-12: Transmitância em função do comprimento de onda para as vitrocerâmicas com tratamento na temperatura de máxima taxa de nucleação por diferentes tempos e crescimento de cristal em 680°C por 2 h. a) G6, b) G7, c) G8 e d) Comparação das curvas de todas as composições em estudo.	41
Figura 2-13: Imagens de MEV da superfície das vitrocerâmicas quimicamente atacada (0,5% HF por 30s). a) G6, b) G7 e c) G8.....	42
Figura 2-14: Evolução do tamanho de cristalito das fases LS2 e LS em função do tempo de nucleação para as composições estudadas. Os valores foram determinados por meio do Refinamento Rietveld aplicado aos difratogramas experimentais das vitrocerâmicas analisadas.	44
Figura 2-15: Espectros de Infravermelho das vitrocerâmicas com diferentes tempos de nucleação a) G6, b) G7 e c) G8.....	48
Figura 3-1: Figura esquemática do processo de troca iônica entre os íons de sódio provenientes da superfície do vidro e um banho de sal fundido de potássio [107].	54
Figura 3-2: Representação esquemática das tensões residuais geradas durante o processo de troca iônica. O eixo x corresponde à direção de difusão dos íons. As componentes de tensão superficial σ_{yy} e σ_{zz} estão indicadas em função da penetração do íon no eixo x [106].	58
Figura 3-3: Esquema ilustrativo da formação e relaxação da tensão de compressão superficial biaxial em função do tempo relacionado aos estados teóricos do vidro hospedeiro, do vidro após a troca iônica e do vidro com composição CEAM (sem escala). Adaptado de [123][124].	62
Figura 3-4: Perfil de concentração do íon de sódio obtido por EDS em linha a partir da superfície das amostras analisadas após o processo de troca iônica em 350°C por 2 horas em nitrato de sódio. a) Porcentagem em massa do íon Na^+	

em função da profundidade na seção transversal das amostras avaliadas; b) Curvas de EDS em linha a partir da superfície das amostras avaliadas.	67
Figura 3-5: Imagens de MEV (modo SE) da seção transversal dos vidros precursores submetidos a troca iônica em 350°C por 2 horas em nitrato de sódio. a) M2, b) G6, c) G7 e d) G8 s.	68
Figura 3-6: Perfil de concentração do íon de estrôncio obtido por EDS em linha a partir da superfície das amostras analisadas após o processo de troca iônica em 350°C por 2 horas em nitrato de sódio.	68
Figura 3-7: Sistema utilizado no processo de troca iônica. a) e b) Suporte para amostras em disco com diâmetro de aproximadamente 14mm; c) Caixa em aço inoxidável 310 para o sal.	72
Figura 3-8: DSC dos vidros G8, GN8 e GN9 com taxa de 20°C/min, onde estão detalhadas a temperatura de transição vítrea (T_g), temperaturas de cristalização (T_p) e temperatura de fusão (T_m). As linhas vermelhas representam as temperaturas de crescimento usadas para obtenção das VC's com alta fração cristalizada (AF) e baixa fração cristalizada (BF).	75
Figura 3-9: Difratogramas das vitrocerâmicas com alta fração cristalizada e baixa fração cristalizada para as composições a) GN8; b) GN9.	77
Figura 3-10: Transmitância das vitrocerâmicas GN8 e GN9 com diferentes frações cristalizadas.	78
Figura 3-11: Imagens SE da superfície das amostras GN8 com ataque químico em solução de 0,5%HF por 30s. a) e c) correspondem as vitrocerâmicas GN8_B e GN8_A antes do processo de IOX, respectivamente. b) e d) correspondem as vitrocerâmicas GN8_B e GN8_A após o processo de IOX, respectivamente. .	79
Figura 3-12: Profundidade de penetração do íon sódio em função do tempo de tratamento para as vitrocerâmicas GN8 com alta e baixa fração cristalizada. .	81
Figura 3-13: Seção transversal das vitrocerâmicas GN8 com diferentes frações cristalizadas após o tratamento de troca iônica em nitrato de sódio fundido a 380°C por diferentes tempos.	82
Figura 3-14: Comparação entre a) profundidade de camada e b) microdureza nas vitrocerâmicas GN8 com alta e baixa fração cristalizada após tratamento de	

troca iônica em 380°C por 6h em banho de NaNO ₃ puro e banho misto de NaNO ₃ e KNO ₃	86
Figura 3-15: Curva de penetração do íon K ⁺ das vitrocerâmicas GN8 com alta e baixa fração cristalizada após tratamento em banho misto 80% NaNO ₃ e 20% KNO ₃ em 380°C por 6 h.	87
Figura 3-16: Imagens de MEV da seção transversal das vitrocerâmicas GN8 submetidas ao tratamento de troca iônica em banho misto com 80% NaNO ₃ e 20% KNO ₃ em 380°C por 6 h.	88
Figura 3-17: Profundidade de penetração do íon sódio em função do tempo de tratamento para as vitrocerâmicas GN9 com alta e baixa fração cristalizada. .	89
Figura 3-18: Seção transversal das vitrocerâmicas GN9 com diferentes frações cristalizadas após o tratamento de troca iônica em nitrato de sódio fundido a 380°C por diferentes tempos.	90
Figura 3-19: Comparação entre a) profundidade de camada e b) microdureza nas vitrocerâmicas GN9 com alta e baixa fração cristalizada após tratamento de troca iônica em 380°C por 6h em banho de NaNO ₃ puro e banho misto de NaNO ₃ e KNO ₃	91
Figura 3-20: Curva de penetração do íon K ⁺ nas vitrocerâmicas GN9 com alta e baixa fração cristalizada após tratamento em banho misto 80% NaNO ₃ e 20% KNO ₃ em 380°C por 6 h.	92
Figura 3-21: Imagens de MEV da seção transversal das vitrocerâmicas GN9 em estudo submetidas ao tratamento de troca iônica em banho misto com 80% NaNO ₃ e 20% KNO ₃ em 380°C por 6 h.	93
Figura 3-22: Profundidade de camada em função do tempo de tratamento de troca iônica para as vitrocerâmicas em estudo de acordo com a fração cristalizada.	94
Figura 3-23: Valores de microdureza Vickers e módulo elástico obtidos por indentação instrumentada em função do tempo de tratamento em banho de sódio puro a 380°C para as vitrocerâmicas GN8-A. As imagens das indentações estão dispostas abaixo a) Não-IOX; b) 1h; c) 2h; d) 6h; e) 12h e f) 24h. As setas amarelas, vermelhas e verdes indicam as trincas radiais, laterais e <i>chipping</i> , respectivamente.	96

Figura 3-24: Valores de microdureza Vickers e módulo elástico obtidos por indentação instrumentada em função do tempo de tratamento em banho de sódio puro a 380°C para as vitrocerâmicas GN9-A. As imagens das indentações estão dispostas abaixo a) Não-IOX; b) 2h; c) 6h; d) 12h; e) 24h. As setas amarelas, vermelhas e verdes indicam as trincas radiais, laterais e *chipping*, respectivamente. 97

Figura 3-25: Curvas carga-deslocamento obtidas por indentação instrumentada utilizando indentador Vickers para vitrocerâmicas com alta fração cristalizada submetidas ao tratamento de troca iônica em banho de nitrato de sódio puro a 380°C em diferentes tempos a) GN8-A e b) GN9-A; Os insets destacam a curva de descarga..... 99

Figura 3-26: Formação de *pile-up* ao redor da impressão da indentação em amostra GN8-A submetida a troca iônica em banho de nitrato de sódio puro a 380°C por 2 horas. a) imagem obtida por microscópio óptico; b) imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura; 101

Figura 3-27: Valores de microdureza Vickers e módulo elástico obtidos por indentação instrumentada em função do tempo de tratamento em banho de sódio puro a 380°C para as vitrocerâmicas GN8-B. As imagens das indentações estão dispostas abaixo a) Não-IOX; b) 1h; c) 2h; d) 6h; e) 12h e f) 24h. As setas amarelas, vermelhas e verdes indicam as trincas radiais, laterais e *chipping*, respectivamente. 102

Figura 3-28: Valores de microdureza Vickers e módulo elástico obtidos por indentação instrumentada em função do tempo de tratamento em banho de sódio puro a 380°C para as vitrocerâmicas GN9-B. As imagens das indentações estão dispostas abaixo a) Não-IOX; b) 2h; c) 6h; d) 12h; e) 24h. As setas amarelas, vermelhas e verdes indicam as trincas radiais, laterais e *chipping*, respectivamente. 103

Figura 3-29: Curvas carga-deslocamento obtidas por indentação instrumentada utilizando indentador Vickers para vitrocerâmicas com baixa fração cristalizada submetidas ao tratamento de troca iônica em banho de nitrato de sódio puro a 380°C em diferentes tempos a) GN8-B e b) GN9-B; Os insets destacam a curva de descarga..... 104

Figura 3-30: Resistência ao riscamento instrumentado nas vitrocerâmicas em estudo antes e após o processo de troca iônica em banho de nitrato de sódio fundido a 380°C por 2 horas. a) GN8-A; b) GN8-B; c) GN9-A e d) GN9-B. ... 108

Figura 3-31: Seção do risco formado durante ensaio de riscamento da vitrocerâmica GN8_B antes do processo de troca iônica. A seta vermelha indica as trincas anelares de tração, conhecidas como trincas Hertz. A seta verde e a seta preta indicam a formação das trincas laterais e radiais, respectivamente.

..... 109

Figura 3-32: Comparação dos resultados de resistência à flexão biaxial das vitrocerâmicas em estudos antes e após o tratamento de troca iônica a 380°C por 2 horas em banho puro de NaNO₃. Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas de acordo com o teste de Turkey ($\alpha = 0,05$) .. 111

Figura 4-1: Difratomogramas das vitrocerâmicas GN8 e GN9 com alta fração cristalizada. Os insets destacam as diferenças observadas nos padrões de difração antes e após o processo de troca iônica em relação ao pico principal da fase majoritária LS2. 122

Figura 4-2: Variação dos parâmetros de rede das fases cristalinas LS2 e LS após o processo de troca iônica. Valores positivos indicam uma expansão da estrutura cristalina, enquanto valores negativos correspondem a uma contração. a) GN8 e b) GN9..... 123

Figura 4-3: Quantificação das fases cristalinas das vitrocerâmicas com alta fração cristalizada antes e após o processo de troca iônica; a) GN8 e b) GN9; 124

Figura 4-4: Difratomogramas das vitrocerâmicas GN8 e GN9 com baixa fração cristalizada. Os insets destacam as diferenças observadas nos padrões de difração antes e após o processo de troca iônica em relação ao pico principal da fase majoritária LS. 125

Figura 4-5: Variação dos parâmetros de rede das fases cristalinas LS2 e LS após o processo de troca iônica. Valores positivos indicam uma expansão da estrutura cristalina, enquanto valores negativos correspondem a uma contração. 126

Figura 4-6: Quantificação das fases cristalinas das vitrocerâmicas com baixa fração cristalizada antes e após o processo de troca iônica; a) GN8 e b) GN9;	126
Figura 4-7: Valores de volume e densidade das fases LS2 e LS obtidos por meio do Refinamento Rietveld para as vitrocerâmicas GN8 e GN9 com diferentes frações cristalizadas. a) e c) GN8; b) e d) GN9;.....	127
Figura 4-8: a) Espectros de ^7Li NMR SATRAS das amostras em estudo. B) Espectros de diferença SATRAS mostrando apenas o sinal de ^7Li em ambientes cristalinos. Os valores mostrados na figura representam as frações dos espectros de diferença integrados em comparação com o espectro completo de SATRAS.	129
Figura 4-9: Espectros de MAS NMR das amostras GN8 em estudo. a) Espectros de ^{23}Na MAS NMR. b) Espectros de ^{31}P MAS NMR.	130
Figura A-1-1: Curva de calibração do indentador Vickers – V-J89 – usado nas medidas de dureza e módulo elástico via indentação instrumentada	158
Figura A-1-2: Curva de calibração do indentador Berkovich – B-T02 – usado nas medidas de nanodureza via indentação instrumentada.....	158
Figura A-2-1: Curvas carga-deslocamento das indentações nas vitrocerâmicas GN8-A tratadas em diferentes tempos em banho de nitrato de sódio fundido em 380°C. A curva em vermelho corresponde à média das indentações.....	160
Figura A-2-2: Curvas carga-deslocamento das indentações nas vitrocerâmicas GN8-B tratadas em diferentes tempos em banho de nitrato de sódio fundido em 380°C. A curva em vermelho corresponde à média das indentações.	161
Figura A-2-3: Curvas carga-deslocamento das indentações nas vitrocerâmicas GN9-A tratadas em diferentes tempos em banho de nitrato de sódio fundido em 380°C. A curva em vermelho corresponde à média das indentações.	161
Figura A-2-4: Curvas carga-deslocamento das indentações nas vitrocerâmicas GN9-B tratadas em diferentes tempos em banho de nitrato de sódio fundido em 380°C. A curva em vermelho corresponde à média das indentações.	162

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Nas últimas décadas, as vitrocerâmicas permitiram novas aplicações para classe dos materiais vítreos. Através do controle da composição e da microestrutura, é possível obtê-las com uma variedade de características (transparentes a opacos) e melhores propriedades mecânicas (módulo elástico, resistência à fratura, dureza e tenacidade) em comparação ao vidro precursor. Essas propriedades são alcançadas por tratamentos térmicos de nucleação e crescimento de cristais, que determinam a microestrutura final, composta por uma ou mais fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea.

As vitrocerâmicas transparentes podem ser aplicadas em diversos setores produtivos tais como: construção civil (janelas, divisórias e "smart glasses"), automotivo e de transporte (para-brisas de aviões e veículos) e na indústria eletrônica (displays de dispositivos móveis, painéis para proteção de placas solares). Um exemplo da utilização comercial desses materiais é o Ceramic Shield, desenvolvido pela empresa Corning em colaboração com a Apple. Esse material foi introduzido no mercado de dispositivos móveis a partir do Iphone versão 12 - como um display obtido através de cristalização em altas temperaturas, no qual nanocristais estão dispersos em uma matriz vítrea formando uma microestrutura intertavada que confere simultaneamente alta transparência e elevada resistência a falhas.

As vitrocerâmicas baseadas no sistema dissilicato de lítio (LS2) destacam-se na área odontológica, onde são amplamente utilizadas em restaurações dentárias devido à combinação de suas características estéticas, como a translucidez adequada, combinadas a excelentes propriedades mecânicas, como elevada tenacidade à fratura e biocompatibilidade. Entretanto, a obtenção de cristais em escala nanométrica, necessária para manter a transmitância desses materiais, geralmente exige tratamentos térmicos duplos e longos períodos de nucleação. Por outro lado, em alguns casos, o tamanho nanométrico limita o desenvolvimento de uma microestrutura intertravada, fundamental para o aumento da resistência e tenacidade à fratura das vitrocerâmicas.

Para superar essa limitação e considerando o alto teor de lítio em sua composição, esses materiais podem ser fortalecidos quimicamente por meio do processo de troca iônica. Esse processo envolve a substituição dos íons alcalinos de raio menor presentes na superfície do vidro por íons alcalinos de raio maior provenientes de um banho de sal fundido. A diferença nos tamanhos dos íons gera uma tensão de compressão na superfície, contribuindo para o aumento da resistência mecânica.

O aumento das propriedades mecânicas resultante do processo de troca iônica depende tanto do perfil de tensão residual gerado quanto da profundidade de penetração dos íons a partir da superfície da amostra. A formação e manutenção de uma tensão de compressão superficial são essenciais para melhorar a resistência à fratura e prolongar a vida útil desses materiais em diversas aplicações.

O processo de troca iônica, ou tempera química, desperta grande interesse comercial, resultando em um número considerável de patentes relacionadas a aplicação desse processo em diversos sistemas vítreos [1][2][3][4][5][6]. Um exemplo notável é o Gorilla Glass, vidro fortalecido quimicamente, conhecido por sua alta resistência a riscos e fraturas, geralmente utilizado em telas de dispositivos móveis. Em 2017, a Ford incorporou essa tecnologia no para-brisa, no vidro traseiro e na tampa do motor de seu modelo principal, tornando-se a primeira montadora a utilizá-lo em veículos automotivos. Essa inovação reduziu o peso total do veículo em mais de 5 kg, melhorando sua manobrabilidade e reduzindo o consumo de combustível [7]. Além disso, o Gorilla Glass também foi aplicado como vidro de proteção de células solares fotovoltaicas, sendo um componente essencial que influencia significativamente o custo final e a eficiência desses dispositivos. Com menor peso e elevada transparência à radiação solar, esse tipo de vidro contribui para aprimorar o desempenho e a sustentabilidade de tecnologias voltadas à geração de energia [8].

Embora exista uma ciência robusta sobre os mecanismos cinéticos e termodinâmicos que regem o processo de troca iônica em vidros, há relativamente poucas pesquisas sobre esse processo em vitrocerâmicas. Isso se

deve à maior complexidade dos mecanismos envolvidos nesses materiais, pois, além da substituição iônica, é necessário considerar a sua natureza polifásica e as alterações na composição do vidro residual após a cristalização. Na maioria dos casos, o mecanismo de troca iônica em vitrocerâmicas é semelhante ao observado em vidros. Contudo, em algumas situações, esse processo pode causar modificações adicionais na microestrutura, como decristalização (amorfização) ou mudanças de fase [9][10][11]. Portanto, o desenvolvimento de vitrocerâmicas transparentes com propriedades superiores requer a compreensão da influência da microestrutura no processo de troca iônica, bem como do papel das variáveis desse processo na melhoria da resistência mecânica e de outras propriedades.

Com base no exposto acima, o objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de vitrocerâmicas transparentes de silicato de lítio, capazes de ter sua resistência mecânica à flexão e dureza aumentadas por meio do processo de troca iônica, bem como entender os efeitos deste processo na microestrutura desses materiais. Para alcançar esse objetivo, o presente documento está organizado em quatro capítulos.

O **capítulo 1** apresenta a introdução ao tema deste estudo e expõe o problema a ser tratado bem como a motivação para estudá-lo.

No **capítulo 2**, tem-se o estudo da adição de agentes de nucleação (P_2O_5 , TiO_2 e ZrO_2) e tempos de nucleação na obtenção de vitrocerâmicas transparentes de silicato de lítio com elevada transparência ao visível e alta fração cristalizada. Para isto, foram desenvolvidas diferentes composições com adição dos agentes de nucleação P_2O_5 , TiO_2 e ZrO_2 somando 6%, 7% e 8% mol para as composições G6, G7 e G8, respectivamente. Foram obtidas vitrocerâmicas com transmitância acima de 80% no espectro visível (500nm), aproximadamente 80% de fração cristalizada, compostas pelas fases de dissilicato de lítio, metasilicato de lítio e fosfato de lítio. As microestruturas obtidas para os diferentes tempos de nucleação analisados foram similares, uma vez que foi atingido a máximo número de núcleos em todas as condições avaliadas.

No **capítulo 3** tem-se a análise da influência da fração cristalizada e da composição do vidro residual na resposta mecânica das vitrocerâmicas transparentes de silicato de lítio (GN8 e GN9) quando submetidas à têmpera química em banho de nitrato de sódio puro a 380 °C (~90°C abaixo da T_g do vidro) por diferentes tempos. Além disso, foi realizado um tratamento em banho misto (80% em massa de NaNO_3 + 20% em massa de KNO_3) a 380 °C por 2 horas, com o objetivo de estudar a influência da composição do banho na resposta mecânica desses materiais. Os resultados evidenciaram um aumento na resistência à flexão e dureza desses materiais com o processo de troca iônica, principalmente nas primeiras horas de tratamento. Além disso, foi possível comprovar experimentalmente a influência da fração cristalizada e da composição do vidro residual na profundidade de camada e no perfil de tensão residual gerado pelas medidas de microdureza Vickers após o processo de troca iônica.

No **capítulo 4**, foi discutido a influência da microestrutura das vitrocerâmicas transparentes de silicato de lítio no efeito da decristalização, que consiste na destruição dos cristais na superfície da vitrocerâmica durante a têmpera química. Foi visto que mesmo com a presença da decristalização, as propriedades mecânicas podem ser melhoradas devido ao efeito de enchimento. No entanto, com o aumento do tempo de tratamento, esse fenômeno pode causar degradação das propriedades na superfície, além de provocar delaminação, em função da variação no coeficiente de expansão térmica entre o interior da peça e sua superfície. Este efeito foi avaliado através de difração de raios X, refinamento Rietveld, e análises de NMR MAS de ^7Li , ^{31}P e ^{23}Na em vitrocerâmicas transparentes de dissilicato de lítio submetidas ao processo de troca iônica a 380°C em banho de sódio puro por 2 horas. Os resultados demonstraram que este efeito é favorecido em vitrocerâmicas com baixa fração cristalizada e preferencialmente na fase de metassilicato de lítio.

CAPÍTULO 2 – DESENVOLVIMENTO DE VITROCERÂMICAS TRANSPARENTES DE SILICATO DE LÍTIO

2.1 Introdução

As vitrocerâmicas são materiais inorgânicos e não metálicos obtidos por cristalização controlada de vidros usando diferentes métodos de processamento. Elas contêm pelo menos um tipo de fase cristalina funcional e uma matriz vítrea residual [12]. Esses materiais apresentam propriedades superiores às do vidro precursor e podem ser projetados para várias aplicações tecnológicas, como próteses dentárias [13], dispositivos ópticos, proteção balística [14][15][16], painéis solares, telas de dispositivos móveis e outros[17][18][19]. Entre esses materiais, as vitrocerâmicas baseadas em dissilicato de lítio (LS2) se destacam devido à combinação de alta resistência, tenacidade à fratura, dureza, durabilidade química, baixa densidade, facilidade de fabricação e custos de produção relativamente baixos [15].

Para a maioria das aplicações das vitrocerâmicas LS2, a translucidez ou transparência são propriedades ópticas importantes que podem ser alcançadas por meio da cristalização controlada dos vidros. Para obter alta cristalinidade e transparência, é necessário que as seguintes condições sejam atendidas: a) O vidro precursor deve passar por um tratamento térmico de duplo estágio, visando a obtenção de um máximo número de núcleos na etapa inicial de nucleação; b) O tamanho dos cristais deve ser menor do que o comprimento de onda da luz visível para evitar o espalhamento da luz. Também é fundamental minimizar a anisotropia óptica e a diferença entre o índice de refração dos cristais e do vidro residual [20] [21].

Para obter uma microestrutura refinada, é essencial incorporar elementos que tenham um efeito catalítico e reduzam a energia necessária para a formação dos núcleos críticos. Esses agentes de nucleação aumentam as taxas de nucleação interna, permitindo a produção de vitrocerâmicas a temperaturas mais baixas e tempos reduzidos, o que, por sua vez, eleva sua importância tecnológica [22] [23].

As vitrocerâmicas podem ser projetadas para a formação de múltiplas fases usando um único agente de nucleação. Por outro lado, se um agente não se mostrar eficaz para nucleação de duas ou mais fases desejadas, múltiplos agentes nucleantes podem ser integrados na composição. É importante ressaltar que não existe um único componente relatado que atue ativamente como um agente de nucleação universal para todos os sistemas. No entanto, um pequeno conjunto de óxidos, incluindo TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , Ta_2O_5 , MoO_3 são comumente usados nos sistemas óxidos para acelerar o processo de cristalização [24] [25]. Sabendo disso, é importante ter uma compreensão abrangente de como controlar efetivamente a nucleação de cada fase desejada.

Ao longo dos anos, diversos autores [24] [26] [27] [28] [29] [30] [31] buscaram compreender os efeitos dos agentes de nucleação nos mecanismos de cristalização e na microestrutura das vitrocerâmicas multicomponentes, com o objetivo de otimizar as propriedades finais desses materiais.

Han et. al. [32] avaliaram a influência de múltiplos agentes de nucleação (P_2O_5 , ZrO_2 e TiO_2) no desenvolvimento de uma nova vitrocerâmica altamente cristalina e transparente à base de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. A vitrocerâmica foi obtida por meio de tratamento térmico em duas etapas (825°C por 96 h seguido de 990°C por 3 h) e apresentou alta cristalinidade (87,3% em volume), transmitância (78%), baixa densidade ($2,647 \text{ g/cm}^3$), alta resistência à compressão (509 MPa) e elevada dureza Vickers (7,94 GPa). Os resultados sugerem que a utilização de múltiplos agentes de nucleação é mais eficaz na redução da energia de ativação para a cristalização do que o uso de um único agente.

Para o sistema LS2, Fernandes [27] investigou os efeitos de diferentes agentes de nucleação (P_2O_5 , ZrO_2 e TiO_2) no comportamento de cristalização e nas propriedades de um vidro precursor com composição 23,7 Li_2O - 2,63 K_2O - 2,63 Al_2O_3 -71,78 SiO_2 (mol%). A análise dos vidros conformados e não recozidos através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou a presença de separação de fase líquido-líquido em todas as composições. Os vidros contendo TiO_2 apresentaram fases de LS2 e LS, enquanto os que continham P_2O_5 apresentaram apenas a fase LS2.

Em relação a adição da ZrO_2 , estudos anteriores [31] [33] confirmaram que a adição desse óxido em vitrocerâmicas de LS2 melhora a conectividade da rede vítrea. Zhu et. al. [23] relataram que a zircônia forma unidades $[ZrO_6]^{2-}$ conectadas a unidades Q^3 e Q^2 para criar ligações Si-O-Zr. Essas unidades atuam como sequestradores de íons Li^+ e K^+ para seu balanceamento de carga, favorecendo a separação de fases ricas em fosfato. Embora a rede apresente maior conectividade, a introdução de ZrO_2 resulta em constantes elásticas mais baixas devido a ligações Zr-O e Si-O mais longas, causadas pelo maior tamanho do cátion Zr^{4+} . Em composições contendo ou não P_2O_5 , o ZrO_2 parece aumentar a taxa de nucleação do Li_2SiO_3 , mas inibe o crescimento cristalino, levando à formação de cristais esféricos de $Li_2Si_2O_5$.

O P_2O_5 é o agente de nucleação comumente usado em vitrocerâmicas do sistema LS2. Ele promove a cristalização volumétrica com a formação das fases $Li_2Si_2O_5$ e Li_2SiO_3 . Holand et. al. [24] concluíram que a adição de P_2O_5 eleva a taxa de nucleação devido a formação de regiões com Li_3PO_4 (ortofosfato) e $Li_4P_2O_7$ (pirofosfato) nos vidros, que atuam como sítios para a nucleação heterogênea. Os estudos mencionados indicaram que o fenômeno de evolução de fases e o impacto da adição sucessiva de vários agentes de nucleação são determinados pela composição. Ao ajustar a composição e o tratamento térmico, é possível personalizar o tamanho dos cristais e a cristalinidade para alcançar uma microestrutura transparente ou translúcida com propriedades mecânicas favoráveis.

Considerando a importância dos agentes de nucleação na formação das vitrocerâmicas transparentes, neste capítulo foi investigado o efeito de múltiplos agentes de nucleação (P_2O_5 , ZrO_2 e TiO_2) e tempos de nucleação na obtenção de vitrocerâmicas transparentes de silicato de lítio com elevada transparência ao visível e alta fração cristalizada.

2.2 Revisão Bibliográfica

2.2.1 Vidros e Vitrocerâmicas

Os vidros existem na natureza há milhões de anos e vem sendo fabricados pelo homem há cerca de 6000 anos. Atualmente, são utilizados em

diversas aplicações, desde um contexto artístico, a aplicações de alta tecnologia como em dispositivos móveis, ópticos e materiais para proteção balística [34]. Segundo Zanotto & Mauro [35], os vidros são materiais não-cristalinos, fora do equilíbrio termodinâmico, que apresentam o fenômeno de transição vítrea (T_g). Sua estrutura é similar à do líquido super-resfriado precursor (SCL), e relaxa espontaneamente em direção a seu estado de maior equilíbrio termodinâmico.

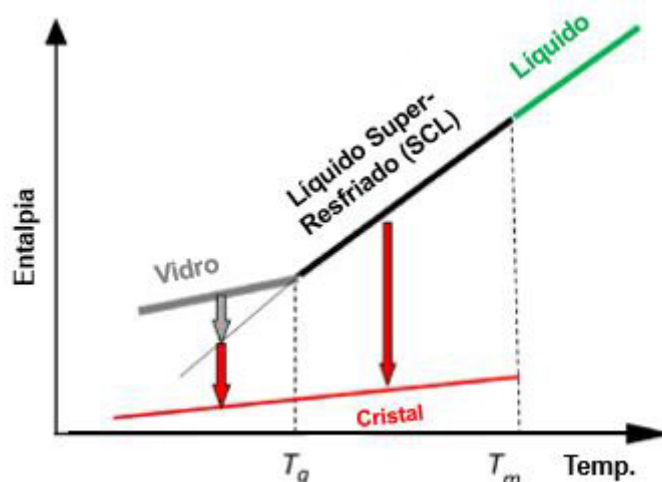


Figura 2-1: Esquema do gráfico da entalpia versus a temperatura para substâncias formadoras de vidro destacando as temperaturas dos diferentes estados: Líquido – acima da T_m , Líquido Super-Resfriado (SCL) – entre T_g e T_m , Vidro – abaixo de T_g , e o cristal – estado termodinamicamente estável [35].

A Figura 2-1 ilustra esta definição a partir da variação da entalpia do sistema em função da temperatura. Acima da temperatura de fusão (T_m), o sistema encontra-se em um estado termodinamicamente estável com elevada mobilidade e difusividade das unidades estruturais. Com o resfriamento, o sistema é transferido para um estado termodinamicamente metaestável denominado líquido super-resfriado (SCL). A passagem do SCL para o estado estável (cristal) envolve uma barreira cinética ou energia livre de ativação (ΔG_D), que consiste na transferência de uma unidade estrutural (átomo, íon, molécula) ao longo de uma distância interatômica (d_0), bem como uma barreira termodinâmica que corresponde a variação da energia livre de Gibbs por unidade de volume do sistema (ΔG_V). O resfriamento contínuo do SCL resulta na formação do vidro em uma faixa de temperatura que se associa a temperatura

de transição vítrea (T_g) na qual depende da composição química do sistema e da taxa de resfriamento do líquido [36].

Os vidros, por sua vez, existem abaixo da temperatura de transição vítrea em uma zona termodinamicamente instável e relaxam espontaneamente em direção ao estado de SCL em qualquer temperatura diferente de zero [35][37].

A redução da energia livre de Gibbs do sistema é a força motriz do processo de cristalização que consiste na formação e crescimento da fase cristalina a partir de um substrato não cristalino, deposição de gás ou outra fase cristalina [38]. O controle desse processo através de tratamentos térmicos do vidro precursor resulta nas vitrocerâmicas. As vitrocerâmicas são materiais inorgânicos, não metálicos, preparados através da cristalização controlada de vidros por diferentes métodos de processamento, contendo pelo menos uma fase cristalina funcional e um vidro residual, sendo a fração volumétrica cristalizada variante entre ppm até próximo de 100% [39].

A primeira vitrocerâmica sintética foi inventada pelo Dr. Stanley Donald Stookey em 1953. Pesquisador da empresa Corning Glass Works, ele investigava a fotonucleação de vidros quando acidentalmente descobriu que ao submeter seus vidros fotonucleados a temperaturas elevadas (consideravelmente acima de T_g), estes poderiam se transformar em materiais altamente cristalinos com elevada resistência mecânica. A primeira vitrocerâmica comercialmente viável foi desenvolvida pela indústria aeroespacial no final da década de 1950, com a capacidade de combinar propriedades de resistência a erosão pela chuva e reentrada atmosférica. Devido a estas propriedades, este material foi utilizado como randomes para proteção dos radares localizados nos narizes de aeronaves e foguetes [40][41].

As vitrocerâmicas são obtidas a partir do processo de cristalização controlada de vidros, que geralmente ocorre em dois estágios bem definidos. O primeiro estágio consiste na nucleação de uma ou mais entidades precursoras, ou embriões, de determinadas fases cristalinas em uma matriz vítrea, que pode ter a mesma ou uma composição diferente do vidro precursor. Cada cristal é originado a partir de um núcleo termodinamicamente estável ($r > \text{tamanho crítico } r^*$) desenvolvido durante tratamento térmico em temperaturas próximas à faixa

de transição vítrea (T_g). A segunda etapa, por sua vez, consiste no crescimento espontâneo e progressivo dessas entidades precursoras, formando os cristais [42].

A cinética apresenta papel fundamental nas etapas de formação dos cristais, pois as taxas de nucleação e crescimento variam em função das temperaturas escolhidas para os tratamentos térmicos (Figura 2-2) e são influenciadas pela composição química do vidro precursor. A composição determina o *glass forming ability* (GFA), o grau de trabalhabilidade dos vidros, e está diretamente relacionada às possíveis fases cristalinas que serão formadas durante os tratamentos térmicos [43].

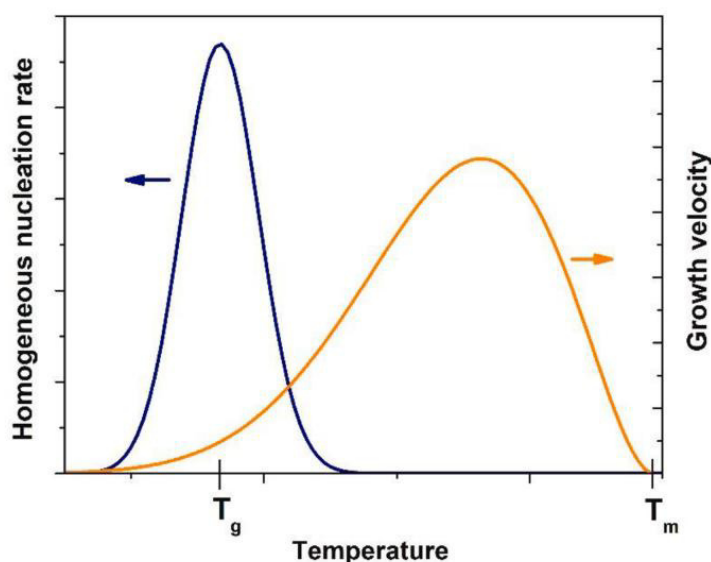


Figura 2-2: Representação esquemática das curvas de taxa de nucleação e crescimento de cristais em função da temperatura para sistemas de vidros óxidos.

Os mecanismos de nucleação são comumente classificados como homogêneo e heterogêneo. A nucleação homogênea é um processo estocástico, que apresenta a mesma probabilidade de ocorrer em qualquer volume de um vidro ou SCL quimicamente homogêneo. Já a nucleação heterogênea ocorre em sítios preferenciais, como impurezas sólidas, interfaces pré-existentes, fases previamente cristalizadas, defeitos superficiais, bolhas ou partículas insolúveis [44].

No âmbito tecnológico, a cristalização controlada de vidros óxidos é possível devido a adição de agentes de nucleação, como elementos metálicos (Au, Ag, Pt, Pd, etc.) ou não metálicos (TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , fluoretos, etc.). Esses elementos ou compostos facilitam o processo de cristalização, aumentando a taxa de nucleação e possibilitando a formação de cristais finamente dispersos na matriz vítrea, o que resulta em melhores propriedades finais em relação aos seus vidros precursores [40][45][46][47].

Essa versatilidade e possibilidade do controle das propriedades mecânicas, óticas, térmicas e elétricas, permite que as vitrocerâmicas sejam aplicadas em diversas áreas do cotidiano, tais como: utensílios de cozinha, como cooktops, painéis e assadeiras; na construção civil, como alternativas à pedra natural; no campo óptico, em espelhos de telescópios e giroscópios a laser; na área militar, em materiais de proteção balística, nariz de aeronaves e mísseis de alto desempenho; no campo da odontologia, em próteses e restaurações dentárias; e no campo eletrônico, no desenvolvimento de baterias de alta potência com eletrólitos sólidos inorgânicos que apresentam uma alta condutividade iônica [41][48]. Além dessas vantagens, as vitrocerâmicas podem ser produzidas utilizando técnicas tradicionais de fabricação de materiais vítreos.

2.2.2 Vitrocerâmicas Transparentes e Translúcidas

As vitrocerâmicas geralmente apresentam maior resistência mecânica, dureza e tenacidade à fratura em comparação com os seus vidros precursores. No entanto, ainda é um grande desafio manter essas propriedades associadas a transparência típica dos materiais vítreos [49][50].

Para muitas aplicações tecnológicas, como balística e telas de dispositivos moveis, a transparência é uma propriedade ótica essencial, embora esta característica varie conforme a faixa de comprimentos de onda do espectro eletromagnético de interesse [9][47][51]. Beall e Duke [52] determinaram duas condições essenciais para produzir vitrocerâmicas transparentes a luz visível. A primeira condição consiste em igualar ou minimizar as diferenças entre os índices de refração das fases cristalinas e da fase vítrea residual associando esta característica a uma baixa ou nenhuma anisotropia óptica (birrefringência)

dentro dos cristais. A segunda condição corresponde aos tamanhos dos cristais precipitados na matriz vítrea que devem ser menores que o comprimento de onda da luz visível, para que assim não haja espalhamento da luz incidente quando esta atravessa o material.

O desenvolvimento de vitrocerâmicas transparentes tem sido amplamente reportado na literatura por diversos autores [53][50]. Muitos estudos buscaram otimizar os protocolos de tratamentos térmicos visando a obtenção de vitrocerâmicas transparentes com propriedades aprimoradas. Alguns dos resultados alcançados estão resumidos na Tabela 2-1.

Tabela 2-1: Vitrocerâmicas transparentes – Os dados foram obtidos a partir de busca na base de dados Web of Science através das palavras chaves “transparent*” e “glass ceramic*” durante o período de 2018 a 2024.

Sistema	Agente de nucleação	Fases Cristalinas	Propriedades
ZAS (ZnO- Al ₂ O ₃ - SiO ₂) [54]	TiO ₂ :ZrO ₂ ≈ 2:1	ZnAl ₂ O ₄ β-quartzo s. s. Li _x Al _x Si _(1-x) O ₂	CTE (30–300°C) = $3.55 \times 10^{-6}/K$ até $4.41 \times 10^{-6}/K$. Transmitância ~80% (~0.75mm) Tamanho do cristal- ZnAl ₂ O ₄ – 4.6 nm Li _x Al _x Si _(1-x) O ₂ – 15nm HV (1.96 N – 10s) = 6.46 ± 0.08 até 7.45 ± 0.1 GPa
MAS (MgO Al ₂ O ₃ - SiO ₂) [55]	2ZrO ₂ - 2TiO ₂ -2P ₂ O ₅ (%mol)	μ-cordierita (Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈) α-cordierita (Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈)	α = 87.3 vol. % Transmitância = 78% ρ = 2.647 g/ cm ³ σ = 509 MPa HV (4.90 N – 10s) = 7.94 GPa
LAS (Li ₂ O- Al ₂ O ₃ - SiO ₂) [56]	xP ₂ O ₅ :3ZrO ₂ x= (0.6, 0.8, 1.0, 1.2, em mol%)	LiAlSi ₄ O ₁₀ Li ₂ Si ₂ O ₅	Tamanho do Cristal (nm) = 39.8, 35.2, 32.9, 44.8, 67.0, respectivamente. Para x=0.8 mol% Transmitância ~85% HV = 7.78 GPa. KIC = 1.63 Mpa·m ^{1/2}
LAS (Li ₂ O- Al ₂ O ₃ - SiO ₂) [57]	5P ₂ O ₅ :2ZrO ₂ :2TiO ₂ (%wt)	β-espodumênio (LiAlSi ₂ O ₆)	CTE = -0.0029×10^{-6} até 0.3227×10^{-6} Transmitância = 90% Tamanho do Cristal = 2-3nm.
LAS (Li ₂ O- Al ₂ O ₃ - SiO ₂) [58]	1P ₂ O ₅ -2.5ZrO ₂ (mol%)	Li ₂ Si ₂ O ₅ LiAlSi ₄ O ₁₀	Transmitância ~85% HV (1.96 N – 10s) = 8.07 GPa KIC = 1.37 MPa·m ^{1/2}
LS	1.5ZrO ₂ -xP ₂ O ₅	Li ₂ SiO ₃	α = 61.2 vol. %

$(\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2)$ [59]	x= (1, 2 mol%)	Li_2SiO_5 SiO_2	Tamanho do Cristal = 160 ± 21 μm até 68 ± 10 nm. Transmitância = 63% (2mm) HV= 6.7 ± 0.09 GPa
LS $(\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2)$ [60]	2.5 P_2O_5 ; 2.3 TiO_2 ; 0.4 ZrO_2	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ Li_2SiO_3	Transmitância = 80% (1.2mm) Nano HV (400mN - 15s) = 8.7 ± 0.1 GPa E = 138 ± 3 GPa σ (B3B) = 350 ± 40 Mpa

*HV = Microdureza Vickers; E= modulo elástico; σ = resistência a flexão; α = fração cristalizada; KIC = Tenacidade a fratura; CTE= Coeficiente de expansão térmica.

O tamanho dos cristais pode ser controlado através da cinética de nucleação e crescimento. Para atingir as condições propostas por Beall e Duke, é necessário utilizar uma taxa máxima de nucleação, associada a uma redução na taxa de crescimento dos cristais. Uma maneira prática de aumentar a taxa de nucleação interna é a adição de agentes de nucleação ao vidro precursor, que atuam como sítios de nucleação heterogênea, favorecendo o crescimento de fases cristalinas específicas.

As temperaturas de tratamento, por sua vez, geralmente são definidas por experimentalmente, utilizando métodos não isotérmicos, como a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Este método fornece uma estimativa das temperaturas nas quais ocorrem a nucleação e o crescimento de cristais [37][44][47][49].

As vitrocerâmicas transparentes apresentam uma produção mais econômica em comparação com monocristais e cerâmicas policristalinas transparentes usadas comercialmente, pois geralmente são fabricadas através de métodos convencionais de fabricação de materiais vítreos (fusão), seguidos por tratamentos térmicos de nucleação e crescimento de cristais. A cristalização a partir de um vidro precursor oferece inúmeros benefícios a essa classe de materiais, como a ausência de porosidade, a possibilidade de obter amostras grandes, custos reduzidos e homogeneidade química. Essas características permitem novos caminhos de pesquisa promissores para as vitrocerâmicas, especialmente pela possibilidade de combinar diferentes propriedades em um único material multifuncional [49].

2.2.3 Sistema Dissilicato de Lítio (LS2)

O sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ foi uma das primeiras vitrocerâmicas estequiométricas desenvolvidas por Stookey, na década de 1950, e desde então se tornou um dos sistemas mais estudados dentro da pesquisa em vidros e vitrocerâmicas [24]. Atualmente, é bastante utilizada na área da odontologia estética e restauradora devido a sua combinação de propriedades como: alta resistência mecânica à flexão (entre 300 e 400 MPa) e tenacidade à fratura (entre 2.8 e 3.5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), inércia química, estética superior, estabilidade de cor e usinabilidade [61][62]. A elevada resistência mecânica dessas vitrocerâmicas é atribuída à morfologia alongada dos cristais de dissilicato de lítio, que atuam em uma microestrutura intertravada como uma barreira eficaz à propagação de trincas [63].

O vidro binário de dissilicato de lítio (LS2) possui composição estequiométrica de $\text{Li}_2\text{O-2SiO}_2$ com concentração de 33,33 % mol de Li_2O e 66,66 % mol de SiO_2 . De acordo com o diagrama de fase binário $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$ (Figura 2-3), a fase cristalina de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) é um composto que funde incongruentemente a 1033 °C. Também há a formação de soluções sólidas de dissilicato de lítio metaestável entre temperaturas de 500°C até 936°C considerando maiores quantidades de sílica. Outra fase metaestável formada em composições de vidro de dissilicato de lítio, é o metassilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ - LS) em temperaturas entre 500 °C até 800 °C [40].

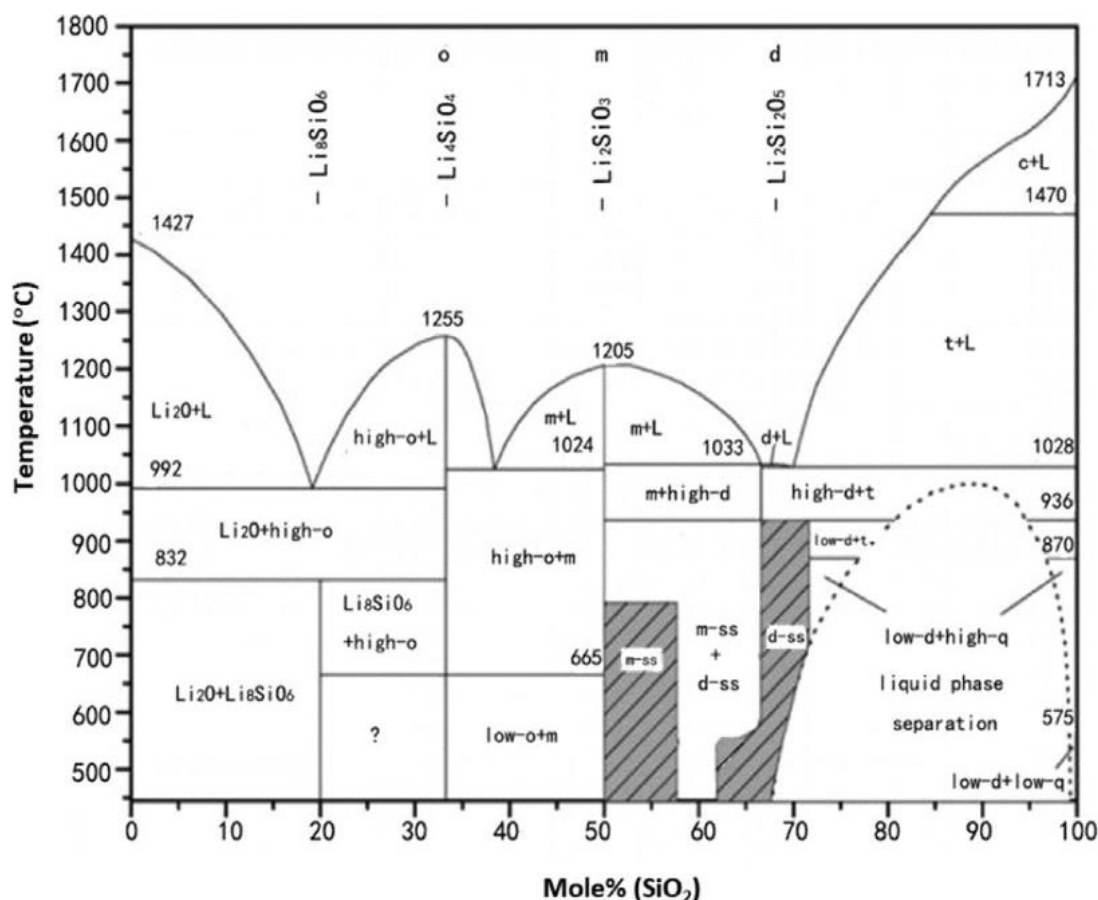


Figura 2-3: Diagrama de fase SiO_2 - Li_2O [64]

As pesquisas e desenvolvimentos tecnológicos que abordam este sistema se dividem em duas vertentes distintas. A primeira consiste na utilização da composição estequiométrica de LS2 como vidro modelo para estudos de mecanismos de nucleação e crescimento de cristais nos vidros de silicatos, como em Fokin et.al. [65], que utilizaram o ajuste dos dados experimentais de nucleação deste sistema à teoria clássica de nucleação (CNT) para analisar a dependência da temperatura na barreira termodinâmica para a formação do núcleo crítico $W^*(T)$.

A segunda utilização está na possibilidade de adicionar outros componentes à composição estequiométrica, com o intuito de conferir melhores propriedades finais (sistema não estequiométrico) de acordo com a sua aplicação [57]. Como pode ser visto em Soares et.al. [61] no qual desenvolveram uma nova vitrocerâmica para uso na odontologia, buscando materiais para

serem utilizados em restauração dentária com boa usinabilidade, tenacidade à fratura e biocompatibilidade. A composição do vidro precursor foi desenhada para que, durante o tratamento térmico, fossem produzidos cristais LS que apresentam elevada usinabilidade.

Como introduzido no tópico 2.2.2, o desenvolvimento de vitrocerâmicas com microestrutura controlada é possível através do processo de cristalização, no qual se pode obter as propriedades apropriadas para cada aplicação. Na fabricação dos vidros de dissilicato de lítio, os componentes do sistema podem ser classificados em três diferentes grupos, sendo eles: os agentes de nucleação que incluem o TiO_2 , ZrO_2 e P_2O_5 , os modificadores de rede geralmente compostos pelo Na_2O e K_2O , e os componentes intermediários que consistem de Al_2O_3 , B_2O_3 , ZnO , CaO , MgO e BaO [66]. A Tabela 2-2 resume as principais funções dos agentes de nucleação comumente utilizados no sistema LS2.

Tabela 2-2: Funções dos principais agentes de nucleação do sistema LS2.

ÓXIDO	Função
P_2O_5	Promove a cristalização volumétrica, aumenta a taxa de nucleação da fase LS2 e induz a separação de fase amorfa [67]. Quantidades acima de 1%mol ocasiona uma diminuição no tamanho do cristal, alterando a morfologia de cristais alongados para esféricos [68]
TiO_2	Estimula a separação de fase líquida durante o tratamento térmico da vitrocerâmica devido a sua alta intensidade de campo iônico. Pode se precipitar em óxido de titânio ou compostos que contêm titânio atuando como núcleos para o desenvolvimento das principais fases cristalinas [69].
ZrO_2	Facilita a precipitação das principais fases (LS2 e LS), eleva a polimerização da rede de silicatos e estimula a separação de fases amorfas alterando a rota de cristalização formando o LS intermediário antes do cristal de LS2 [67].

As vitrocerâmicas transparentes ou translúcidas de dissilicato de lítio se destacam na odontologia [70], em materiais para displays de dispositivos

eletrônicos [71] e proteção balística [72] devido a sua elevada resistência mecânica e tenacidade a fratura, conferidas pelas fases cristalinas de dissilicato de lítio. Além disso, estes materiais são valorizados pela facilidade de fabricação, baixa densidade e custo reduzido. No entanto, muitas pesquisas têm sido dedicadas a melhoria das propriedades mecânicas deste sistema seja através da modificação da composição química [73], ou ajustes do processo de cristalização [74] com a condição de manter a transparência e otimizar o seu processo de obtenção.

Luo et. al. [73] investigou a relação existente entre a adição de alcalinos terrosos MO (M = Mg, Ca e Ba) com a estrutura da rede vítrea, o processo de cristalização e a resistência a flexão de vitrocerâmicas de silicato de lítio no sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Os alcalinos terrosos são modificadores da rede vítrea e interferem diretamente no processo de cristalização. Foi verificado que o MgO dificilmente afeta a nucleação do fosfato de lítio e a cristalização da fase cristalina do dissilicato de lítio, já o CaO ou o BaO prejudica a formação do fosfato de lítio na fase de nucleação, e consequentemente dificulta a precipitação das fases cristalinas de dissilicato de lítio e metassilicato de lítio.

Já Zhang et.al. [74] avaliou o efeito do tratamento térmico das vitrocerâmicas do sistema $\text{SiO}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ na sua microestrutura e propriedades. Os tratamentos foram realizados em três estágios, sendo os dois primeiros direcionados a cristalização e o último com a intenção de reduzir a tensão residual da amostra gerada pela formação dos cristais. No primeiro tratamento em 650 °C, o LS foi a principal fase cristalina formada em todas as amostras com uma alteração dimensional nos cristais relacionada ao prolongamento do tempo de aquecimento de 3 h para 72 h. O segundo tratamento ocorreu em 830 °C por 3 h, no qual todos os cristais de LS foram decompostos para a formação dos cristais de LS2, que se formaram com uma mudança dimensional oposta à da fase LS, favorecendo a translucidez. Para todas as condições avaliadas, o tratamento de 48 h durante o primeiro estágio foi o que apresentou os melhores resultados, com resistência a flexão de 581 ± 25 MPa e transmitância maior que 29% a 650 nm.

Entre as diferentes composições do sistema LS2 previamente reportadas, a vitrocerâmica padrão (M2) utilizada neste trabalho foi desenvolvida por Soares et.al. [60]. Essa apresenta elevada fração cristalizada (78%), boa resistência mecânica à flexão (350 ± 40 MPa – ball-on-3-balls), nanodureza de $8,7 \pm 0,1$ GPa, elevado módulo elástico 138 ± 3 GPa e transmitância de 80 % no espectro do visível para uma amostra de 1,2 mm de espessura. Além disso, apresenta alto teor de lítio podendo ser reforçada quimicamente a partir do processo de troca iônica. No entanto, o tempo de nucleação necessário para sua obtenção é de 72 horas, o que eleva os custos com o seu processamento. A fim de reduzir este período, mantendo suas boas propriedades mecânicas e óticas, foi estudado a influência da concentração dos agentes de nucleação (P_2O_3 , TiO_2 e ZrO_2) na obtenção de vitrocerâmicas transparentes com alta fração cristalizada. As composições G6, G7 e G8 apresentam xP_2O_5 , $yTiO_2$, $zZrO_2$ ($x+y+z$) = 6%, 7% e 8%mol, respectivamente. A relação Si:Li foi mantida constante com o valor de aproximadamente 1.3. Estas novas composições foram avaliadas previamente utilizando o software Sciglass® no qual possibilitou a obtenção das propriedades do vidro tais como índice de refração, CTE, módulo de elasticidade e densidade e etc.

Neste contexto, este capítulo tem como objetivo o desenvolvimento de vitrocerâmicas transparentes e translúcidas do sistema LS2. Para isso, foram avaliadas a adição de agentes de nucleação (P_2O_5 , TiO_2 e ZrO_2) e tempos de nucleação na obtenção de vitrocerâmicas transparentes de silicato de lítio com elevada transparência ao visível e alta fração cristalizada.

2.3 Materiais e Métodos

Na Figura 2-4 pode se observar o fluxograma com as principais atividades realizadas no desenvolvimento deste trabalho.

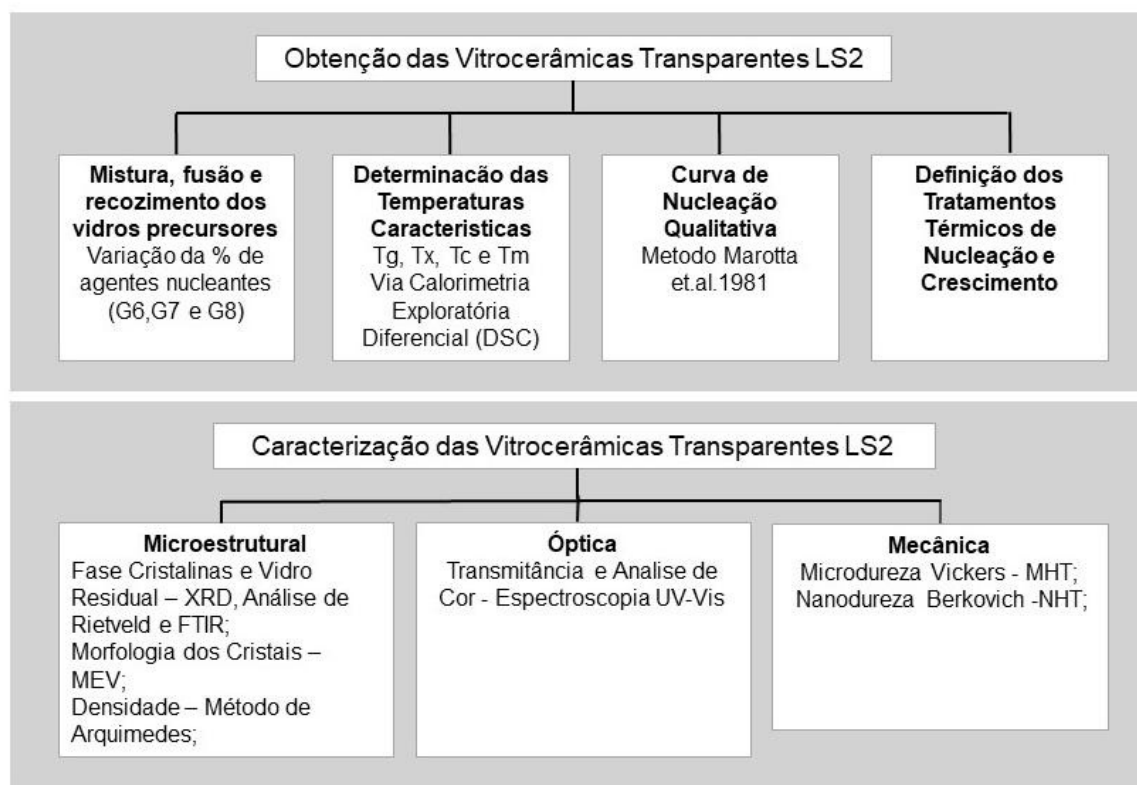


Figura 2-4: Fluxograma do procedimento experimental realizado no capítulo 1.

2.3.1 Preparação dos Vidros Precursóres

Os vidros precursores foram produzidos via fusão no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV - UFSCar). Os reagentes utilizados possuem grau analítico e estão detalhados na

Tabela 2-3.

Tabela 2-3: Reagentes utilizados na preparação dos vidros deste estudo.

Reagente	Marca	Pureza
SiO ₂	Vitrovita	99.9%
Li ₂ CO ₃	Sigma-Aldrich	99%
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Sigma-Aldrich	98%
TiO ₂	Sigma-Aldrich	99%
CaCO ₃	Sigma-Aldrich	99%
ZrO ₂	Sigma-Aldrich	99.7%
ZnO	Sigma-Aldrich	99%
SrCO ₃	Sigma-Aldrich	99.9%
Al ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99.9%
Na ₂ CO ₃	Sigma-Aldrich	99.5%

Os reagentes foram previamente secos em estufa durante um período de 24h a 120 °C, e posteriormente pesados de acordo com as proporções da Tabela 2-4 a fim de obter 130 g de vidro. Em seguida, os pós foram homogeneizados a seco com o auxílio do equipamento Speed Mixer Flaktek usando um protocolo com 10 ciclos de 1 minuto com velocidade de 1000 rpm. Uma segunda etapa de mistura foi realizada usando misturador Turbula T10B durante 1 h a 250 rpm.

Tabela 2-4: Composição Química (%mol) dos vidros precursores desenvolvidos na etapa 1.

%mol	M2	G6	G7	G8
SiO₂	52,6	52,15	51,7	51,25
Li₂O	40	39,55	39,1	38,65
P₂O₅	2,5	2,8	3,1	3,4
TiO₂	2,3	2,6	2,9	3,2
CaO	1,4	1,4	1,4	1,4
ZrO₂	0,4	0,7	1,0	1,3
ZnO	0,4	0,4	0,4	0,4
SrO	0,2	0,2	0,2	0,2
Al₂O₃	0,2	0,2	0,2	0,2
Si/Li	1,3	1,3	1,3	1,3
ρ [g/cm³] **	2,420	2,441	2,459	2,502
T_g [°C] *	447	456	465	475
n *	1,568	1,571	1,575	1,578
E [GPa] *	81	81,2	81,5	81,7
CTE [10⁷ K⁻¹ a 55°C] *	126	125	123	122
v *	0,234	0,233	0,229	0,227

*Valores obtidos através do software Sciglass® - Modelo Priven-2000

** Densidade obtida via Arquimedes.

A mistura dos reagentes foi calcinada a 800 °C durante 4 horas para a decomposição dos carbonatos e eliminação do CO₂, e em seguida foi fundida m forno elétrico (Deltech Inc., DT-33-RS-812C, Denver, Colorado, USA) usando cadinho de platina (Pt) a 1350 °C por 4 horas. Para garantir a homogeneidade dos vidros precursores, o líquido foi vertido em superfície de aço, fragmentado (splat-cooling) e refundido por três vezes consecutivas.

Finalmente, o vidro foi conformado em cilindros de 14 mm de diâmetro x 35 mm de comprimento usando molde de grafite, sendo recozidos em forno mufla em temperaturas de aproximadamente 30 °C abaixo da temperatura de transição vítrea. O tempo de recozimento foi definido a partir da observação dos padrões de luz polarizada em um tensiscope (Essilor, TEN 701) sendo o tempo máximo de 4 horas.

2.3.2 Preparação das Vitrocerâmicas

Para preparação das vitrocerâmicas, os cilindros conformados na etapa anterior foram cortados em discos de aproximadamente $\varnothing 14$ mm x 1,8 mm utilizando uma máquina de corte da marca Buehler (modelo Isomet Low Speed Saw) e disco diamantado com lubrificação contínua em água. Em seguida, estes foram submetidos aos tratamentos térmicos de nucleação e crescimento de cristais detalhados na seção 2.4.1 e 2.4.2.

Após os tratamentos térmicos, as superfícies dos discos foram desbastadas utilizando politriz automática (Struers LaboPol-30) e lixas em disco de carbeto de silício (150, 220, 320, 400, 600 e 1200). Posteriormente, foi realizada uma etapa de polimento com suspensão de cério contendo partículas de 2-2,5 μm , finalizada com suspensão de diamante com tamanho médio de partículas de 0,5 μm . Essas amostras foram utilizadas para análises ópticas, FTIR e testes de resistência mecânica.

As amostras em pó foram preparadas a partir das vitrocerâmicas em disco, as quais foram cominuídas com auxílio de um almofariz e pistilo de ágata. O pó resultante foi então peneirado em malhas de 30 e 45 μm de abertura, conforme a análise a ser realizada.

A vitrocerâmica padrão (M2) utilizada neste trabalho foi desenvolvida por Soares et.al. [60] e apresenta elevada fração cristalizada (78%), boa resistência mecânica à flexão (350 ± 40 MPa – ball-on-3-balls), nanodureza de $8,7 \pm 0,1$ GPa, elevado módulo elástico 138 ± 3 GPa e transmitância de 80 % no espectro do visível para uma amostra de 1,2 mm de espessura. Além disso, apresenta alto teor de lítio podendo ser reforçada quimicamente a partir do processo de troca iônica. No entanto, o tempo de nucleação necessário para sua obtenção é

de 72 horas, o que eleva os custos com o seu processamento. A fim de reduzir este período, mantendo suas boas propriedades mecânicas e óticas, foi avaliado a influência da concentração dos agentes de nucleação (P_2O_3 , TiO_2 e ZrO_2) na obtenção de vitrocerâmicas transparentes com alta fração cristalizada. As composições G6, G7 e G8 apresentam xP_2O_5 , $yTiO_2$, $zZrO_2$ ($x+y+z$) = 6%, 7% e 8%mol, respectivamente. A relação Si:Li foi mantida constante com o valor de aproximadamente 1.3. Estas novas composições foram avaliadas previamente utilizando o software Sciglass® no qual possibilitou a obtenção das propriedades do vidro tais como índice de refração, CTE, módulo de elasticidade e densidade e etc.

2.3.3 Caracterização Microestrutural

2.3.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As temperaturas características dos vidros, como a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_c) e a temperatura liquidus (T_L), foram determinadas por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC). As curvas de DSC foram obtidas utilizando o equipamento Netzsch, modelo DSC 404, com uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ e uma temperatura máxima de 1000°C . Esta técnica é amplamente utilizada no estudo da cinética de vidros devido à sua alta sensibilidade para detectar desde pequenas até grandes flutuações de energia, causadas por transições de fase e mudanças estruturais no vidro durante processos de aquecimento, resfriamento, recozimento e/ou pressurização [37].

A obtenção de vitrocerâmicas transparentes requer a formação de um número elevado de núcleos durante o processo de nucleação, visando impedir o crescimento excessivo dos cristais na etapa subsequente. Para isso, a temperatura de nucleação máxima foi estimada para todas as composições em estudo, com base na curva de nucleação qualitativa utilizando o método não-isotérmico de Marotta et al. [75][76].

Este método foi desenvolvido para o estudo da cinética de cristalização de sistemas formadores de vidro, com base nas informações obtidas por experimentos de DTA/DSC. Ele considera que a formação de um número maior

de núcleos em uma determinada temperatura de nucleação resulta em uma cinética de cristalização mais rápida, deslocando o pico de cristalização (T_c) para temperaturas mais baixas. Como a temperatura de cristalização (T_c) é proporcional à densidade de núcleos, a temperatura de máxima taxa de nucleação (T_{MAX}) pode ser determinada a partir do gráfico de $1/T_c$ versus T_N .

Amostras em bulk foram tratadas em diferentes temperaturas de nucleação T_N ($T_g-30\text{ }^\circ\text{C}$, $T_g-20\text{ }^\circ\text{C}$, $T_g-10\text{ }^\circ\text{C}$, T_g , $T_g+10\text{ }^\circ\text{C}$, $T_g+20\text{ }^\circ\text{C}$) durante 6 h e posteriormente avaliadas por DSC a uma taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica de caracterização não destrutiva utilizada na identificação e quantificação de fases cristalinas. A equação fundamental que descreve as interações de raios X com a estrutura periódica da rede de cristais foi estabelecida por W.L. Bragg em 1913. A equação de Bragg (Equação 1) descreve a condição para que ocorra interferência construtiva dos raios X quando estes atravessam um material cristalino, isto é necessário para a observação das intensidades no difratograma.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Onde n é a ordem de difração, λ é comprimento de onda da radiação incidente, d é o parâmetro de rede da estrutura cristalina e θ é o ângulo de Bragg, no qual ocorre a difração construtiva. Desse modo, a posição de cada reflexão no difratograma de raio X é determinada pela distância entre os planos na estrutura cristalina.

Esta técnica foi aplicada na caracterização das vitrocerâmicas a fim de identificar a fração cristalizada e as fases cristalinas formadas durante os tratamentos térmicos de cristalização, bem como na influência do processo de troca iônica na microestrutura destes materiais. Os difratogramas foram obtidos no difratômetro Ultima IV, Rigaku, disponível no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV/UFSCar), a temperatura ambiente, no intervalo angular de 10 a 90° em

modo step scan com um passo de $0,02^\circ$, tempo de contagem de 1s, radiação de cobre K_α e fonte de 40mA/20Kv.

As fases cristalinas presente nas vitrocerâmicas foram identificadas com o auxílio do software X'Pert HighScore Plus e da base de dados cristalográficos do sistema JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.3.3.3 Determinação da fração cristalizada via difração de raios X

O método de Rietveld, desenvolvido por Hugo Rietveld em 1969, permite quantificar as fases cristalinas presentes em materiais por meio de medidas de raios X. Esse método calcula o difratograma experimental com base em modelos de estruturas cristalinas (.CIF), dos quais se obtêm os parâmetros de rede, tamanhos de cristalitos e fatores de escala das fases analisadas. O fator de escala está diretamente relacionado à quantidade de determinada fase presente na amostra [77]. No entanto, esse método tende a superestimar as fases cristalinas, pois não considera em seus cálculos a presença de fases não cristalinas ou de vidro residual.

Para superar esta limitação, métodos foram desenvolvidos utilizando um material altamente cristalino como referência, que pode ser empregado como padrão externo ou como padrão interno (misturado a amostra em pó). O método G-Factor foi descrito pela primeira vez por O'Connor e Raven em 1988 e aplicado com sucesso na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cimentícios, independentemente da presença de fases amorfas ou desconhecidas na composição. Esse método utiliza um padrão externo 100% cristalino ou que possui uma fração cristalina conhecida, e o fator G é calculado através da Equação 2

$$G = S_s \frac{\rho_s V_s^2 \mu_s^*}{C_s} \quad (2)$$

Onde ρ_s , V_s e S_s são a densidade, volume da célula unitária e o fator de escala de Rietveld obtidos a partir do refinamento do padrão externo. O coeficiente de absorção de massa (MAC - μ) é calculado a partir da concentração e do MAC dos elementos químicos presentes no padrão. Utilizando o valor obtido

para o fator G , a fração em massa das fases cristalinas j pode ser calculada através da Equação 3.

$$c_j = \frac{\rho_j V_j^2 \mu_{SAMPLE}^*}{G} \quad (3)$$

Onde o μ_{SAMPLE} é o MAC da amostra, calculado através da concentração e do MAC de cada componente químico presente na sua composição. A quantidade, tamanho de cristalito e os parâmetros de rede das fases cristalinas presentes nas vitrocerâmicas foram determinadas através do Refinamento Rietveld pelo método G-Factor com a utilização do software TOPAS v4.2 (Bruker AXS). Os difratogramas foram obtidos no departamento de Mineralogia na Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg usando o equipamento D8 Pulver (Bruker, Alemanha). As medidas foram realizadas em duplicatas no intervalo de 10 a 90°, passo de 0,011° e tempo de contagem de 0.4 s, radiação de cobre K_α e fonte de 40mA e 40Kv.

As fases cristalinas foram identificadas com o auxílio do software EVA Diffac Plus v12 (Bruker AXS, Karlsruhe, Alemanha) e em seguida os CIFs referentes as estruturas do dissilicato de lítio ICSD# 280481, metassilicato de lítio ICSD# 100402 e fosfato de lítio ICSD# 34221 foram utilizados no refinamento um modelo de background *chebychev second order*. O padrão externo utilizado foi o quartzito e o valor do MAC dos elementos foi obtido pela *International Tables for Crystallography*.

2.3.4 Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia de UV-Vis foi utilizada para a avaliação da transparência no visível das vitrocerâmicas em estudo. Quando as ondas eletromagnéticas do espectro visível atravessam a amostra, está interage com os elétrons do material, podendo ser absorvida, transmitida ou refratada. A transmitância, ou seja, a luz que atravessa a amostra, é usualmente expressa em termos de uma fração de 1 ou como uma porcentagem, definida pela seguinte Equação 4.

$$\%T = \frac{I}{I_0} * 100 \quad (4)$$

Os espectros de transmissão foram obtidos em triplicata na faixa de 300–800 nm, com velocidade de escaneamento de 120 nm/min e intervalo de medida de 0,5 nm. As medidas foram realizadas utilizando o espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Lambda 20, localizado no Laboratório de Materiais Vítreatos (LaMaV) na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) com amostras polidas em formato de discos com espessura de aproximadamente 1,2 mm e preparadas de acordo com a seção 2.3.1.

2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a microestrutura formada após os tratamentos térmicos de nucleação e crescimento de cristais nas vitrocerâmicas em estudo. As análises foram realizadas no microscópio Philips XL30 FEG que pertence ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE - UFSCar). Para isto, amostras com superfície plana e polida foram atacadas quimicamente em HF 0,5% durante 30 s e recobertas com uma fina camada de ouro para permitir a condução dos elétrons durante a obtenção das imagens.

2.3.6 Espectroscopia FT-IR

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica não destrutiva utilizada para obter informações químicas e estruturais dos materiais, baseada na identificação das ligações químicas por meio da análise da absorção de radiação infravermelha em diferentes comprimentos de onda. No modo de reflectância, um feixe de radiação infravermelha incide sobre a superfície da amostra, interagindo com suas ligações químicas. O espectro de comprimento de onda é gerado a partir do feixe refletido ou transmitido, permitindo determinar qual fração da radiação incidente foi absorvida em cada comprimento de onda. O comprimento de onda no qual

surge um pico de absorção corresponde à frequência de vibração de uma parte específica da molécula.

Essa técnica é sensível às mudanças estruturais locais em vidros silicatos, o que a torna útil na interpretação de possíveis alterações nas vitrocerâmicas em estudo em função do tempo de nucleação. A análise é realizada observando a posição e os deslocamentos dos picos nos espectros de FTIR, que são influenciadas pela natureza e tipo das ligações químicas presentes.

As medidas foram realizadas no intervalo de comprimento de onda de 400 – 4000 cm^{-1} , 10 scan, e resolução de 4 cm^{-1} utilizando o espectômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum GX FT-IR localizado no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Foram utilizadas amostras em discos com espessura de aproximadamente 1,2 mm e preparadas conforme seção 2.3.1.

2.3.7 Dureza e Modulo Elástico

A influência da adição dos agentes de nucleação e do tempo de nucleação nas propriedades mecânicas das vitrocerâmicas em estudo foram avaliados por meio de ensaios de microdureza Vickers (HV), nanodureza (H_{IT}) e módulo elástico (E), utilizando a técnica de indentação instrumentada conforme o método proposto por Oliver e Pharr [63].

Neste ensaio, uma carga P é aplicada sob a superfície do material com uma taxa de carregamento específica até alcançar a carga máxima ($P_{\max}$). Essa carga é mantida constante por alguns segundos e em seguida é retirada durante o processo de descarregamento. A Figura 2-5 ilustra este processo através da

de acordo com a norma ASTM C1327-15. Os valores da microdureza Vickers (HV) foram obtidos por meio da Equação 5:

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{24.5h_c^2} \quad (5)$$

Onde F_{max} corresponde a carga máxima exercida pelo indentador e h_c a profundidade de contato.

Para as medidas de nanoindentação (H_{IT}) foram realizadas no mínimo 12 indentações com o indentador do tipo Berkovich, carga máxima de 200 mN, no modo dinâmico QCSM (*Quasi Continuous Stiffness Measurements*) usando 6 pontos de medida durante o carregamento e frequência de 10 Hz. O módulo elástico (E_{IT}) foi determinado usando a Equação 6, a partir do módulo elástico reduzido (E_r) e do coeficiente de Poisson das amostras (ν), medidos com o equipamento Olympus 5077PR Square Wave Pulser / Receiver Pulse Eco. Os valores do coeficiente de Poisson das composições em estudo estão apresentados no Apêndice 1.

$$E_{IT} = E^* (1 - \nu^2) \quad (6)$$

Onde E^* é o módulo de deformação plana obtido através da Equação 7, E_r é o módulo elástico reduzido obtido pela Equação 8, e ν é o coeficiente de Poisson da amostra.

$$E^* = \frac{1}{\frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i}} \quad (7)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} * S}{2 * \beta * \sqrt{A_p(h_c)}} \quad (8)$$

Na Equação 7 tem-se: E_i e ν_i como o módulo elástico (1141 GPa – diamante) e o coeficiente de Poisson do indentador (0,07), respectivamente. Já na Equação 8, o S é a rigidez de contato ou a tangente da curva de descarga, β é o fator geométrico que depende do formato da ponta do indentador e A_p é a área de contato obtida através da calibração do indentador.

2.4 Resultados e discussões

2.4.1 Caracterização dos vidros precursores LS2

Os vidros em estudo obtidos a partir da fusão, conformados e recozidos estão apresentados na Figura 2-6. É possível observar que todas as composições em estudo formaram vidro e não cristalizaram durante o resfriamento.



Figura 2-6: Novas composições preparadas a partir da composição padrão M2– a) G6, b) G7 e c) G8.

2.4.2 Definição da temperatura máxima de nucleação das vitrocerâmicas

Após o recozimento, os cilindros foram cortados em discos e macerados com o auxílio de almofariz e pistilo de ágata para obtenção dos pós ($\sim 45\mu\text{m}$). A partir das amostras em pó ($\sim 25\text{mg}$), foram realizados os ensaios de DSC, cujas curvas estão apresentadas na Figura 2-7. As temperaturas de transição vítrea (T_g), início (*onset*) de cristalização (T_x), pico de cristalização (T_P) e a *líquidus* (T_L), estão detalhadas na Figura 2-7.

O primeiro evento endotérmico corresponde a temperatura de transição vítrea (T_g) que se desloca para temperaturas mais altas com o aumento da concentração dos agentes de nucleação (P_2O_5 , TiO_2 e ZrO_2). A T_g está diretamente relacionada ao grau de conectividade da rede, que é ampliado pelo aumento do teor de zircônia em função da formação de ligações Si-O-Zr [31]. Além disso, o aumento na concentração de P_2O_5 favorece a separação de fases, devido à alta intensidade de campo do íon P^{5+} , que atrai os íons Li^+ . Isso resulta

na formação de regiões ricas em Li_3PO_4 , com uma estrutura desordenada, e aumenta a conectividade da rede nas áreas adjacentes [79].

Os picos exotérmicos correspondem à cristalização do vidro precursor onde é possível verificar a formação de diferentes fases. Na Figura 2-7, nota-se que os picos do vidro M2, originalmente em 584°C e 597°C , se sobrepõe em um único evento à medida que a composição é alterada. A presença de um pico duplo também foi reportada nos resultados de Lubauer et. al. [33] ao estudarem vitrocerâmicas odontológicas multicomponentes Suprinity® e IPS e.max®. Este pico duplo indica a cristalização de duas fases separadas, possivelmente Li_2SiO_3 e Li_3PO_4 . No entanto, apenas a fase Li_2SiO_3 foi detectada por DRX, enquanto uma estrutura desordenada de Li_3PO_4 foi observada apenas nos espectros de Raman. No IPS e.max®, a fase Li_3PO_4 é encontrada nas análises de DRX e Raman, porém não é distinguida através da separação do pico de DSC. Além disso, o pico correspondente a cristalização da fase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ permanece em aproximadamente 700°C para todas as composições avaliadas.

Tabela 2-5: Temperaturas características dos vidros em estudos obtidas via DSC.

Vidros	T_g [°C]	T_x [°C]	T_{P1} [°C]	T_{P2} [°C]	T_{P3} [°C]	T_{P4} [°C]	T_{P5} [°C]	T_{L1} [°C]	T_{L2} [°C]	T_{L3} [°C]
M2 [19]	455	560	584	597	700	767	-	858	915	974
G6	458	560	582	607	700	868	804	894	975	-
G7	461	561	585	596	705	767	867	887	968	-
G8	471	561	585	-	702	844	-	895	965	-

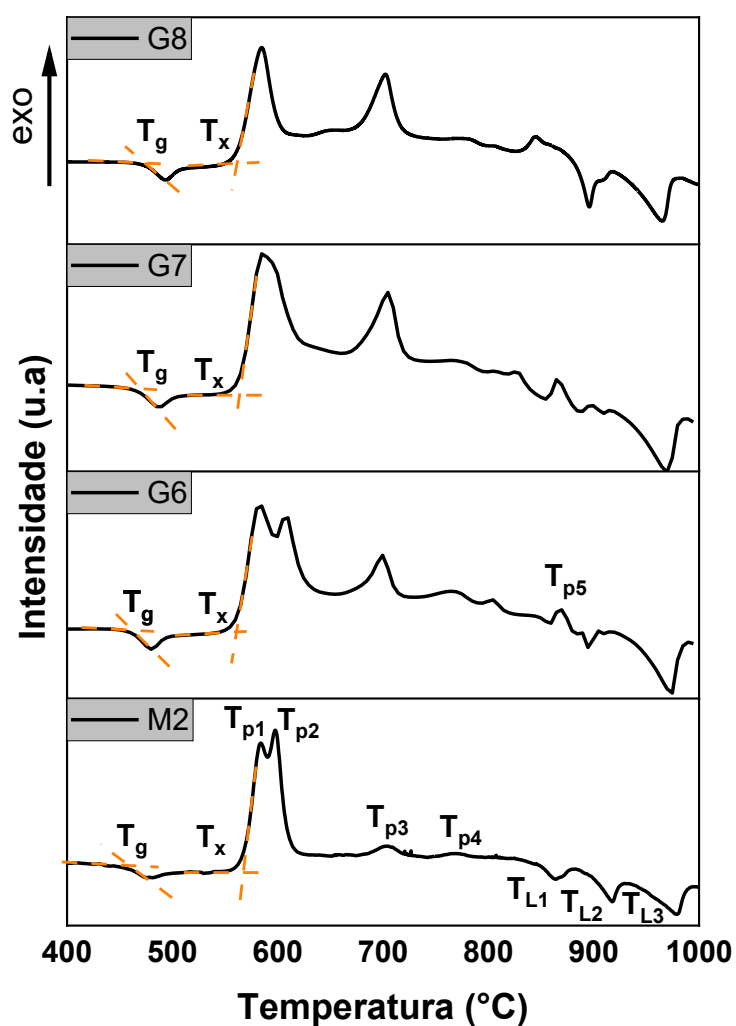


Figura 2-7: Curvas de DSC para os vidros em estudo realizadas com taxa de aquecimento de 20 °C/min e temperatura máxima de 1000°C.

Para a obtenção de vitrocerâmicas transparentes, é necessário a formação de um número máximo de núcleos durante o tratamento de nucleação, enquanto o crescimento dos cristais deve ser suprimido. Para isso, foram obtidas as curvas qualitativas de nucleação, conforme descrito na seção 2.3.3., para as composições em estudo (**Figura 2-8**).

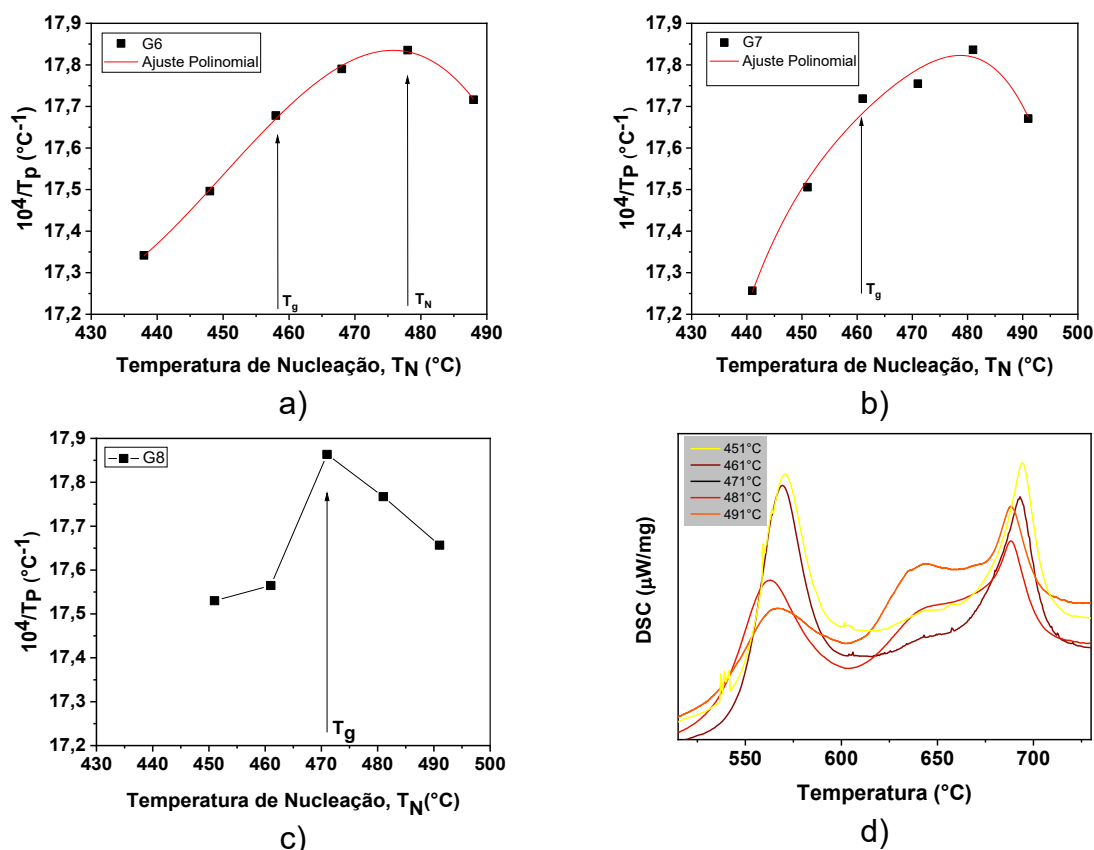


Figura 2-8: Curvas de Nucleação Qualitativa dos vidros em estudo obtidas pelo método Marotta et al. [75]. (a) G6, (b) G7, (c) G8 e (d) Curvas de DSC após tratamento térmico em diferentes temperaturas durante 6 horas – G8.

As composições G6 e G7 apresentaram temperatura de máxima nucleação 20°C acima de suas respectivas temperaturas de transição vítrea T_g . Segundo [80], sistemas com temperaturas de nucleação (T_N) superior à T_g tendem a exibir, em escalas de tempo/tamanho de amostra em laboratório, nucleação interna ou de volume. A adição de agentes de nucleação aumenta a taxa de nucleação interna, reduzindo a barreira cinética ou termodinâmica para a formação dos cristais [43]. No entanto, para a composição G8, que possui uma maior concentração desses agentes, a temperatura de máxima nucleação é igual a T_g . Esse comportamento ocorre possivelmente devido ao deslocamento da curva de crescimento para temperaturas mais baixas, o que ocasiona uma sobreposição das curvas de nucleação e crescimento [81], além da formação de fases fora do equilíbrio, característica de sistemas não-estequiométricos (**Figura 2-8 -d**) [82].

2.4.1 Estudo do tempo de nucleação e evolução das fases

Conforme Liu et.al. [83], o tratamento isotérmico em dois estágios (nucleação e crescimento de cristais) é amplamente utilizado na produção de vitrocerâmicas transparentes. Esse procedimento visa aumentar o número de núcleos estáveis formados durante a etapa de nucleação e evitar a formação de grãos maiores na etapa de crescimento. Para alcançar uma alta densidade de núcleos, são frequentemente empregados tempos longos de nucleação, os quais podem não ser viáveis em processos industriais.

Dessa forma, com o objetivo de obter vitrocerâmicas transparentes com alta fração cristalizada e reduzir o tempo de nucleação empregado na vitrocerâmica padrão M2 (72h), foram realizados tratamentos térmicos na temperatura de máxima taxa de nucleação durante diferentes tempos (6h, 12h e 24h), seguidos pelo tratamento de crescimento de cristais a 680°C por 2h. A temperatura de crescimento foi determinada com base nas curvas de DSC dos vidros precursores e corresponde a temperatura *onset* de cristalização da fase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. A **Figura 2-9** apresenta as amostras polidas após os tratamentos térmicos duplos.

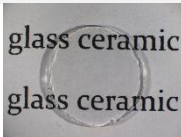
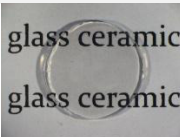
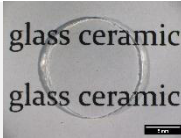
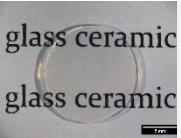
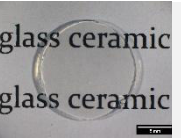
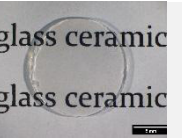
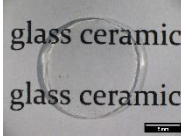
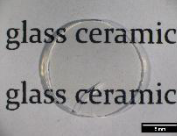
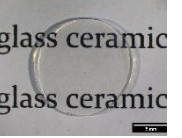
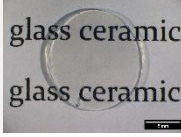
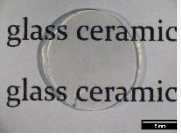
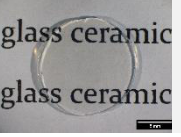
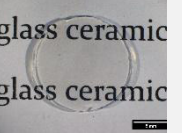
Composição	Tempo de nucleação (h)				
	0	6	12	24	72
M2					
G6					
G7					
G8					

Figura 2-9: Vitrocerâmicas polidas, com espessura ~1,2mm, submetidas a tratamentos térmicos com diferentes tempos de nucleação e crescimento a 680°C por 2 horas. O vidro corresponde ao tempo zero de tratamento.

Em relação ao desenvolvimento das fases cristalinas, os difratogramas das composições estão apresentados na Figura 2-10. Os difratogramas dos vidros apresentam a formação de um halo amorfo na faixa de $15^\circ < 2\theta < 35^\circ$ característico de silicatos vítreos, sem a presença de picos de difração característicos. Já para as vitrocerâmicas com diferentes tempos de nucleação, os resultados de DRX indicaram que houve a formação das fases cristalinas de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) (ICSD# 280481), metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) (ICSD# 100402) e fosfato de lítio (Li_3PO_4) (ICSD# 34221) para todas as composições avaliadas. Resultados semelhantes foram abordados por Lubauer et. al. [84] para vitrocerâmicas multicomponentes do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ usadas em aplicações dentárias.

Esses resultados mostraram que não houve variação nas fases cristalinas formadas com a alteração do tempo de nucleação nas composições estudadas. As reflexões correspondentes às fases LS2 e LS estão bem definidas e foram caracterizadas quantitativamente através do Refinamento Rietveld (Figura 2-11). No entanto, a fase fosfato de lítio apresentou poucas reflexões e picos largos, característicos da presença de cristais nanométricos, impossibilitando a sua análise quantitativa. Os valores desta fase foram estimados com base em cálculos estequiométricos, assumindo que todo o P_2O_5 cristalizou como fosfato de lítio.

A evolução da cristalização de vitrocerâmicas do sistema de dissilicato de lítio contendo P_2O_5 como agente de nucleação foi estudada por diversos autores [85][86][84][87][88]. Como exemplo, Iqbal et.al. [87] avaliaram a influência de 1, 2 e 5 mol% de P_2O_5 na cristalização volumétrica de vidros do sistema LS2. Os resultados de ^{31}P MAS-NMR indicaram a presença de ortofosfato de lítio amorfo, associado a unidades de pirofosfato e metafosfato amorfas em todas as composições estudadas. Não houve indicativos de Li_3PO_4 cristalino nos vidros com 1 e 2 mol% de P_2O_5 , no entanto, no vidro com maior teor de fósforo, foram identificados nanocristais de Li_3PO_4 por meio de DRX e NMR. A presença de

nanocristais de Li_3PO_4 é comum em sistemas não estequiométricos de LS2 que utilizam P_2O_5 como agente nucleante, porém, há um debate na literatura sobre o papel desse componente no processo de nucleação. Alguns pesquisadores sugerem que os cristais de Li_3PO_4 se formam como uma fase primária, atuando como sítios de nucleação heterogênea da fase LS [87]. Por outro lado, outros autores propõem que agregados de Li_3PO_4 amorfos induzem a nucleação de Li_2SiO_3 na interface de alta energia entre o fosfato amorfo e a matriz vítrea [86][89]. Além disso, a formação de metassilicato de lítio, antes da cristalização do Li_3PO_4 , é vista como uma evidência que apoia essa hipótese, conforme sugerido por Hölland e Beall [40].

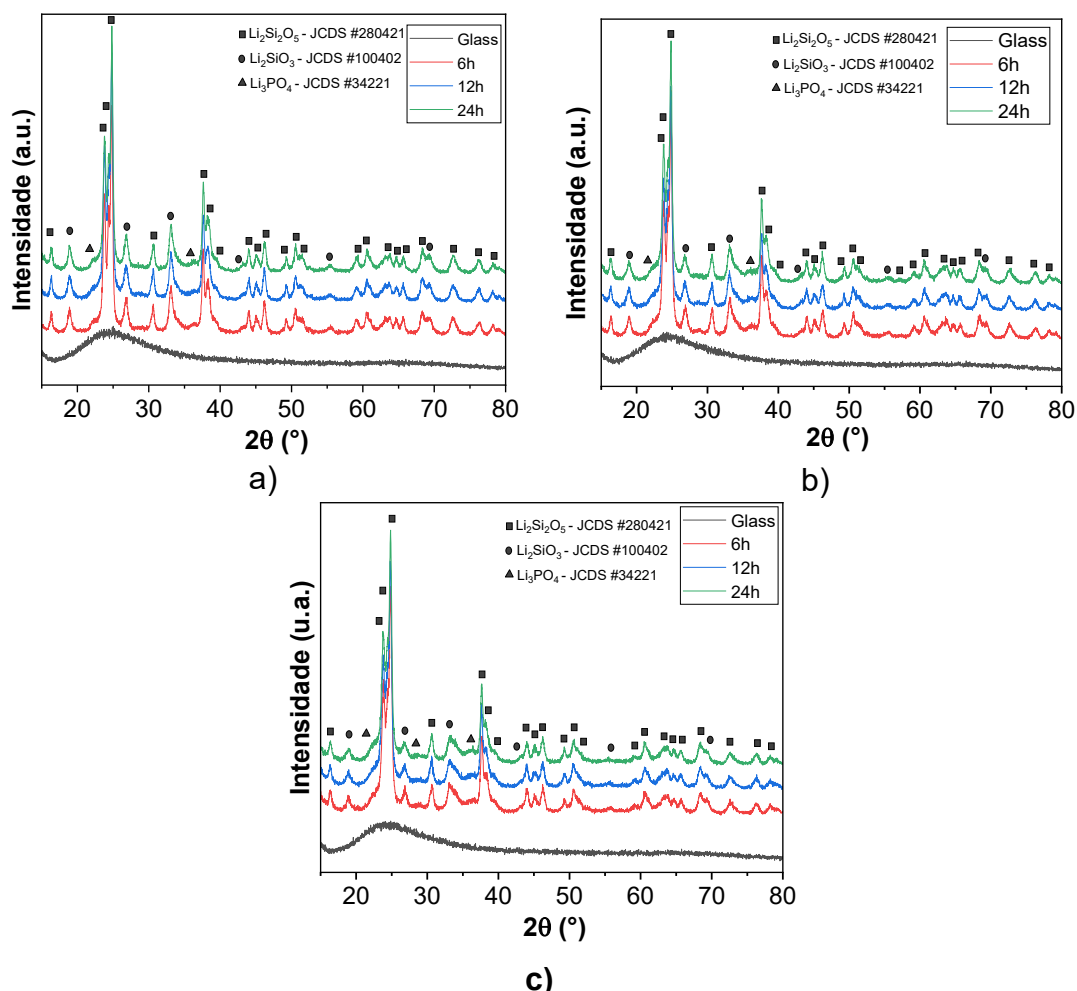
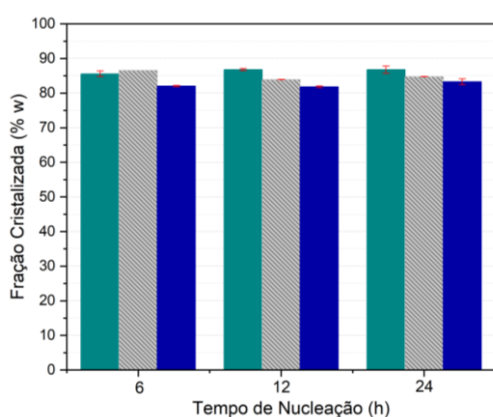


Figura 2-10: Difractogramas das vitrocerâmicas em estudo tratadas em diferentes tempos de nucleação e posterior tratamento de crescimento em 680°C por 2 horas. (a) G6, (b) G7 e (c) G8.

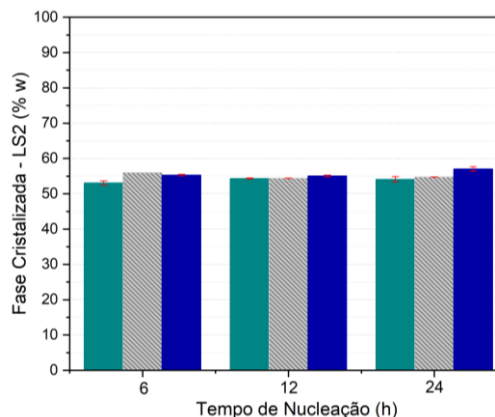
Como não foram identificadas mudanças nas fases formadas com a variação do tempo de nucleação em nenhuma das composições estudadas, análises de Rietveld foram realizadas para avaliar a influência do tempo de nucleação na evolução da microestrutura das vitrocerâmicas em estudo (

Figura 2-11). De acordo com a Figura 2-11 a), a fração cristalizada não apresentou variação significativa com o tempo de nucleação, alcançando o seu valor máximo já nos menores tempos avaliados. Esse comportamento é altamente favorável para o desenvolvimento de vitrocerâmicas transparentes com alta fração cristalizada, permitindo a sua obtenção em tempos de cristalização reduzidos.

Para uma mesma composição, verifica-se que a elevação da concentração de agentes de nucleação esta associada à redução da fração cristalizada. Embora o TiO_2 e ZrO_2 sejam comumente empregados em sistemas vítreos óxidos para promover a nucleação interna das fases cristalinas, muitas vezes, dependendo da concentração desses agentes e da composição química do vidro precursor, esses podem ter um efeito negativo sobre o crescimento dos cristais. Isso ocorre devido ao acúmulo destes componentes na frente de cristalização, dificultando o processo de difusão ou diminuindo o valor da energia interfacial cristal-liquido (σ_{cl}) [44][90][91]. A diminuição do crescimento dos cristais é vantajosa na produção de vitrocerâmicas transparentes, pois o aumento do tamanho dos cristais provoca maior espalhamento da luz visível, comprometendo a transparência do material.



a)



b)

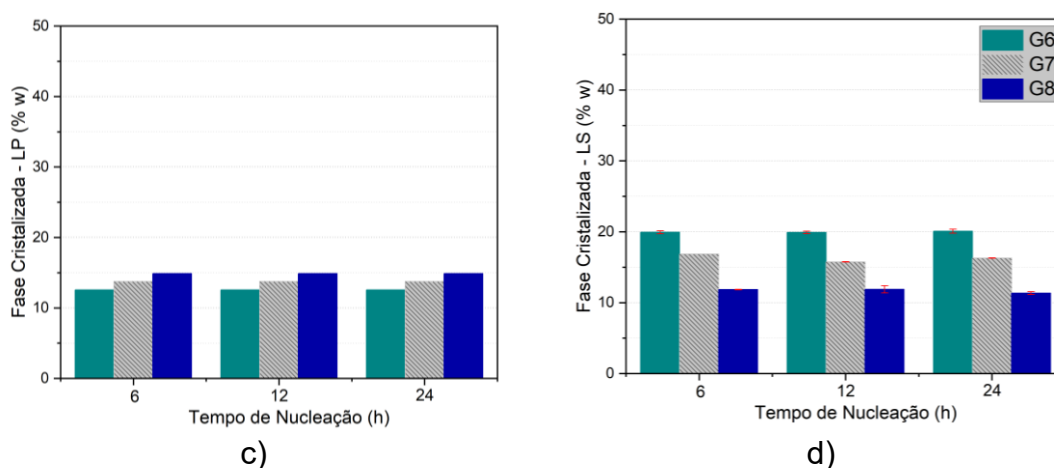


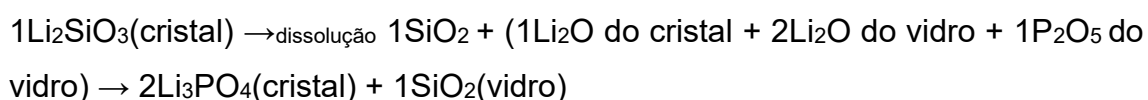
Figura 2-11: Resultados do refinamento Rietveld nas vitrocerâmicas G6, G7 e G8 após tratamento de nucleação e crescimento em 680°C por 2 horas em função do tempo de nucleação. a) Fração Cristalizada (%wt), b) Concentração da fase LS2 (%wt), c) Concentração da fase LP (%wt) e d) Concentração da fase LS (%wt).

A proporção das fases LS2, LS e LP podem ser avaliadas através da **Figura 2-11 b) - d)**. A quantidade da fase LS2 formada nas composições estudadas não apresentou variação em relação ao tempo de nucleação avaliado.

Resultados semelhantes foram observados por Cicconi et.al. [89] no estudo dos mecanismos de nucleação na vitrocerâmica comercial Suprinity® PC, com uma razão Si/Li de aproximadamente 1,56. Nesse estudo, a influência de diferentes tempos de nucleação (de 30 min a 10h) na formação das fases cristalinas foi analisada em amostras tratadas em T_g (480°C). Observou-se, que após o tratamento de crescimento a 850°C, os picos correspondentes à fase LS2 tornaram-se evidentes em todas as amostras. Além disso, ocorreu uma redução nos picos da fase LS com o aumento do tempo de nucleação. Outro ponto importante é que a amostra cristalizada sem nucleação prévia apresentou uma quantidade mínima de LS2, destacando o papel crucial da nucleação na estabilização dessa fase.

Além disso, foi observado o aumento da formação de Li_3PO_4 com o aumento do teor de P_2O_5 na composição do vidro precursor, enquanto a presença da fase LS diminuiu com esse incremento. Na composição G7, a fase LS apresenta uma concentração mais alta nas amostras tratadas por 6 horas, seguida por uma redução, conforme o tempo de nucleação aumenta. Lubauer

et. al. [84] quantificaram as fases cristalizadas durante tratamentos não-isotérmicos e isotérmicos na vitrocerâmica comercial Suprinity® PC. Nos tratamentos não-isotérmicos, realizados entre 700 – 740°C, a fase Li_3PO_4 surge nas quantificações de DRX, acompanhada por uma diminuição na fase Li_2SiO_3 . Segundo os autores, ocorre a dissolução de SiO_2 e Li_2O da fase cristalina, juntamente com o consumo de P_2O_5 da matriz vítrea, conforme ilustrado na equação abaixo.



Segundo Soares et al. [60], a extensão do tempo de nucleação foi empregada com o objetivo de alcançar a maior fração cristalizada possível, bem como a formação de cristais nanométricos nas vitrocerâmicas padrão M2. As amostras foram tratadas a 455°C por 72 horas e, em seguida, submetidas a tratamentos de crescimento em diferentes temperaturas por 2 horas. Esse processo resultou em diferentes frações cristalizadas, com a presença das fases LS e LS2 em todas as temperaturas analisadas. A fase LP foi detectada apenas nas amostras tratadas a 700°C por 2 horas. Ao comparar estes resultados com os obtidos através das novas composições, pode-se perceber que a fase Li_3PO_4 é estabilizada em temperaturas mais baixas com o aumento da concentração de P_2O_5 no vidro precursor, independente dos tempos de nucleação avaliados.

No geral, a vitrocerâmica padrão M2 apresentou $52 \pm 3\%$ $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $26 \pm 2\%$ Li_2SiO_3 e $22 \pm 6\%$ de vidro residual, já a composição G8 com nucleação de 6h e crescimento em 680°C por 2h mostrou $56 \pm 0.1\%$ $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $11 \pm 0.1\%$ Li_2SiO_3 e $14 \pm 0.1\%$ Li_3PO_4 e $19 \pm 0.1\%$ de vidro residual.

Pesquisas anteriores [92] demonstraram que o aumento do teor de P_2O_5 promove uma maior taxa de nucleação da fase LS2 em comparação com a composição estequiométrica, além de reduzir o período de indução para o crescimento dos cristais. Esse efeito pode ter contribuído para que todas as composições atingissem o número máximo de núcleos nos tempos avaliados, resultando em microestruturas semelhantes. Outro aspecto observado é que

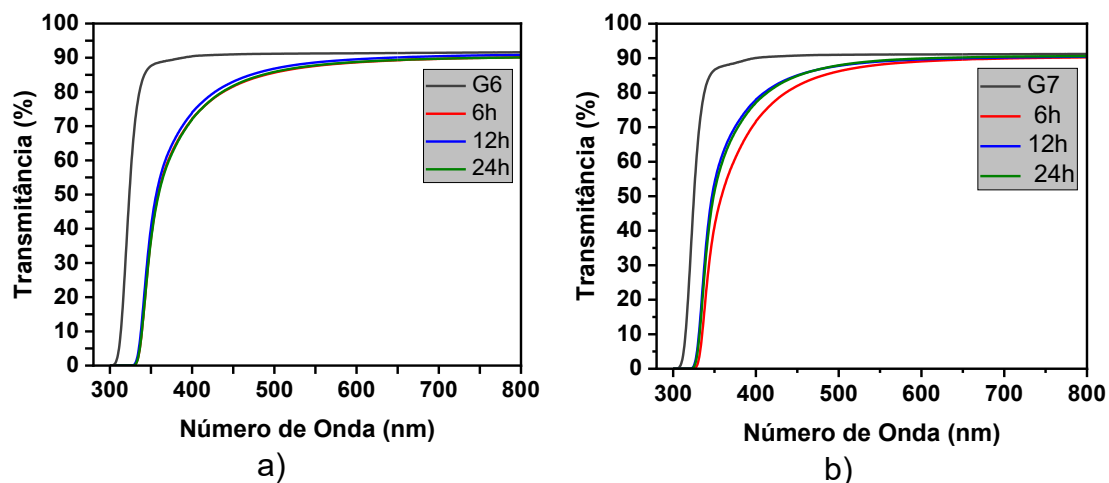
longos tempos de nucleação permitem a estabilização da fase LS2 em tratamentos realizados a temperaturas mais baixas.

De maneira geral, a nucleação em vidros é um processo que depende do tempo e desempenha um papel fundamental na microestrutura final das vitrocerâmicas. O período em que o vidro é mantido em temperaturas específicas, assim com a duração completa do tratamento térmico são fatores essenciais para controlar a cristalização e as fases que se formam.

2.4.2 Transmitância

Para determinar a transparência das composições em função do tempo de nucleação, foram realizadas medidas de espectroscopia UV-Vis. As curvas de transmitância em função do comprimento de onda estão apresentadas na

Figura 2-12. Conforme Savvova et. al. [53] é necessária uma transmissão óptica $\geq 70\%$ para o uso comercial das vitrocerâmicas transparentes. É possível notar que todas as composições apresentaram transmitância acima de 80% (500nm) independente do tempo de nucleação estudado.



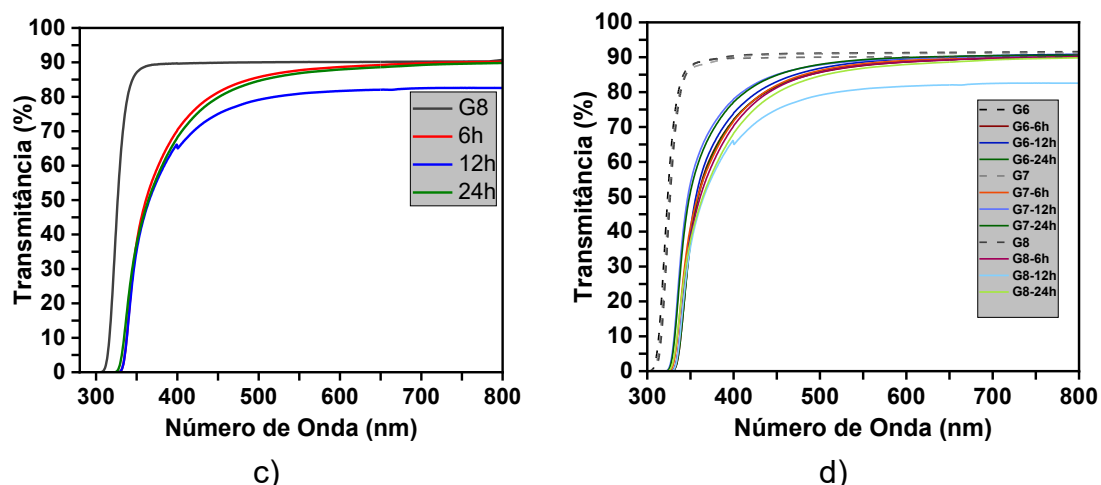


Figura 2-12: Transmitância em função do comprimento de onda para as vitrocerâmicas com tratamento na temperatura de máxima taxa de nucleação por diferentes tempos e crescimento de cristal em 680°C por 2 h. a) G6, b) G7, c) G8 e d) Comparação das curvas de todas as composições em estudo.

A obtenção de vitrocerâmicas transparentes depende do controle da dispersão da luz quando esta atravessa o material, sendo diretamente influenciada pela fração cristalizada, tamanho e estrutura do cristal, bem como pela diferença entre os índices de refração das fases cristalinas e do vidro residual [40]. Como visto anteriormente, não foram observadas variações significativas na fração cristalizada em função do tempo de nucleação, o que contribui para a proximidade dos resultados de transmitância obtidos nas composições avaliadas.

Em relação ao tamanho médio de cristal, a **Figura 2-13** mostra a microestrutura das vitrocerâmicas G6, G7 e G8 após tratamento de nucleação de 24h e crescimento de cristais em 680°C por 2 horas. Observa-se a presença de cristais esféricos com tamanhos médios de 30 ± 5 nm, 27 ± 7 nm e 29 ± 4 nm, respectivamente. Estes valores apresentam um elevado desvio padrão devido à baixa definição nos limites dos grãos nas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

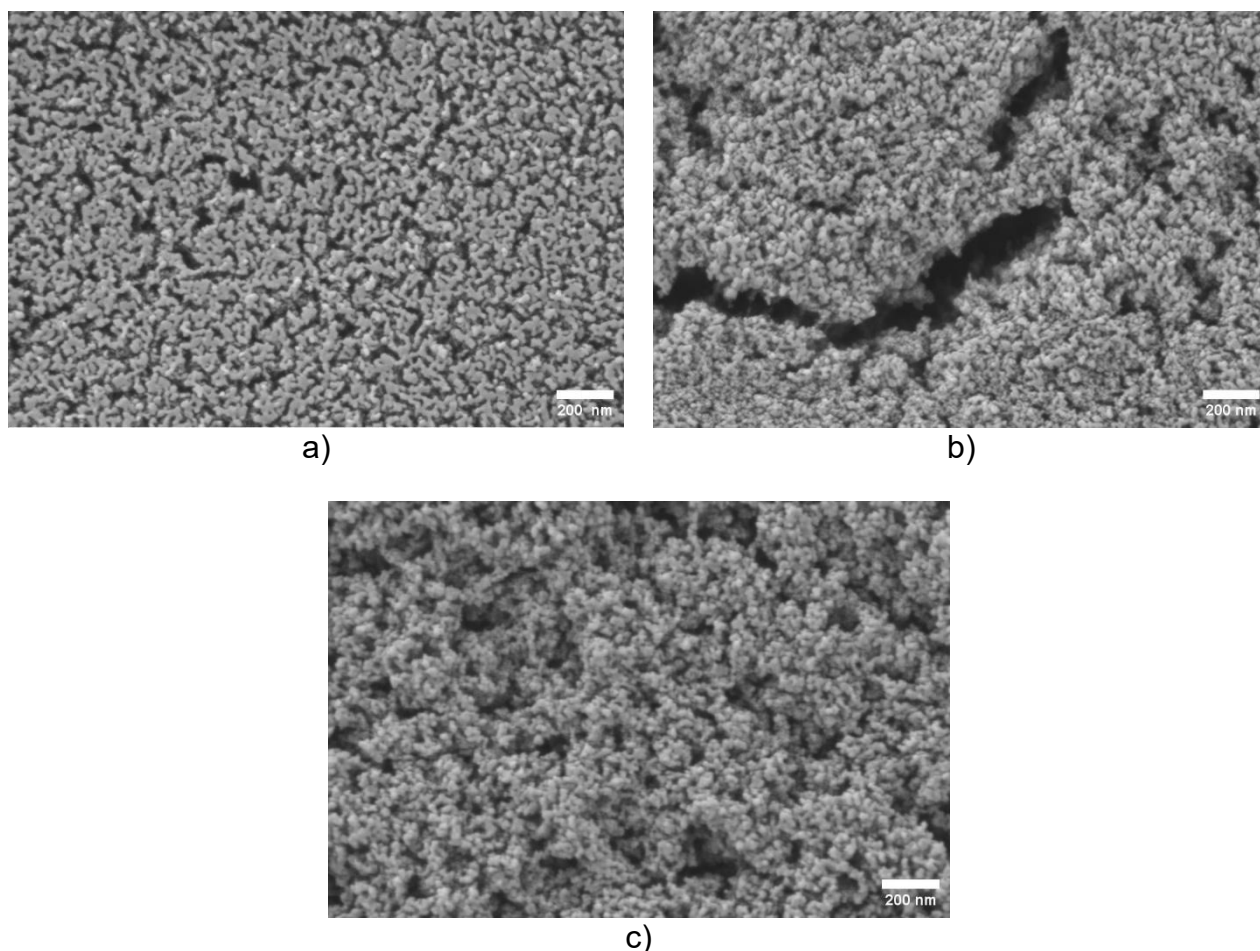


Figura 2-13: Imagens de MEV da superfície das vitrocerâmicas quimicamente atacada (0,5% HF por 30s). a) G6, b) G7 e c) G8.

A **Figura 2-14** apresenta o tamanho médio dos cristalitos das fases LS2 e LS em função do tempo de nucleação para as composições em estudo. Observa-se que o tamanho médio dos cristalitos da fase LS2 está na mesma ordem de grandeza do tamanho médio dos cristais obtido pelas imagens de MEV. O tamanho dos cristalitos na composição G6 e G7 apresentaram o mesmo comportamento, uma diminuição em 12 horas, seguido de um aumento em 24 horas, em conformidade com resultados reportados por Lubauer et. al. [84]. Por outro lado, a composição G8 mostrou uma diminuição do tamanho médio de cristalito com o aumento no tempo de nucleação, o que corrobora com a redução na fração cristalizada observada nessa composição.

Observando o tamanho dos cristalitos da fase LS, nota-se que estes são menores que os da fase LS2, com um tamanho médio de 17 nm para a composição G7. Como pode ser visto, há uma diferença na ordem de grandeza

desses cristalitos entre a composição G7 e as composições G6 e G8, atribuída ao modelo utilizado para a obtenção dos valores. Para a composição G7, o tamanho médio dos cristalitos foi calculado por um modelo anisotrópico cubóide triaxial desenvolvido por Ectors et. al. [93], indicado para estruturas ortorrômbicas e romboédricas. Neste modelo, o tamanho do cristalito foi obtido a partir do volume do cubóide ($\sqrt[3]{8 * r_x * r_y * r_z}$) onde r_x foi alinhado paralelamente ao eixo cristalográfico a, r_y ao eixo b e r_z ao eixo c, para cada fase.

Em contraste, os valores obtidos para as composições G6 e G8 foram alcançados por meio do ajuste Gauss-Lorentz na descrição dos picos de difração. A escolha do modelo foi determinada com base na qualidade do ajuste dos picos de difração.

Os resultados de tratamentos isotérmicos (840° C por 12 min) avaliados por Lubauer et. al. [84] para amostras da vitrocerâmica Suprinity® PC pré cristalizadas (fase LS) mostraram a formação de cristais de LS2 com 200 nm distribuídos homogeneamente com crescimento dimensional contínuo até 4 min de tratamento, ocorrendo uma redução da taxa de crescimento nos tempos subsequentes. Os cristalitos da fase LS, por sua vez, apresentaram uma redução da taxa de crescimento em tempos longos de tratamento e as imagens de MEV mostraram a presença desta fase como cristais nanométricos (~20nm) na forma de grânulos elipsoidais com a mesma ordem de grandeza do tamanho dos cristalitos.

A cinética de cristalização depende principalmente da composição do vidro, da temperatura e do tempo dos tratamentos térmicos (isotérmicos e não-isotérmicos). Segundo Iqbal et.al. [87] o aumento do teor de P_2O_5 em vitrocerâmicas do sistema de dissilicato de lítio resulta em uma diminuição significativa do tamanho dos cristais, aumento da sua densidade numérica, além de reduzir a razão de aspecto dos cristais de LS2 tornando-os mais esféricos. Este comportamento pode ser observado nas composições estudadas neste trabalho considerando o aumento do teor de P_2O_5 entre elas.

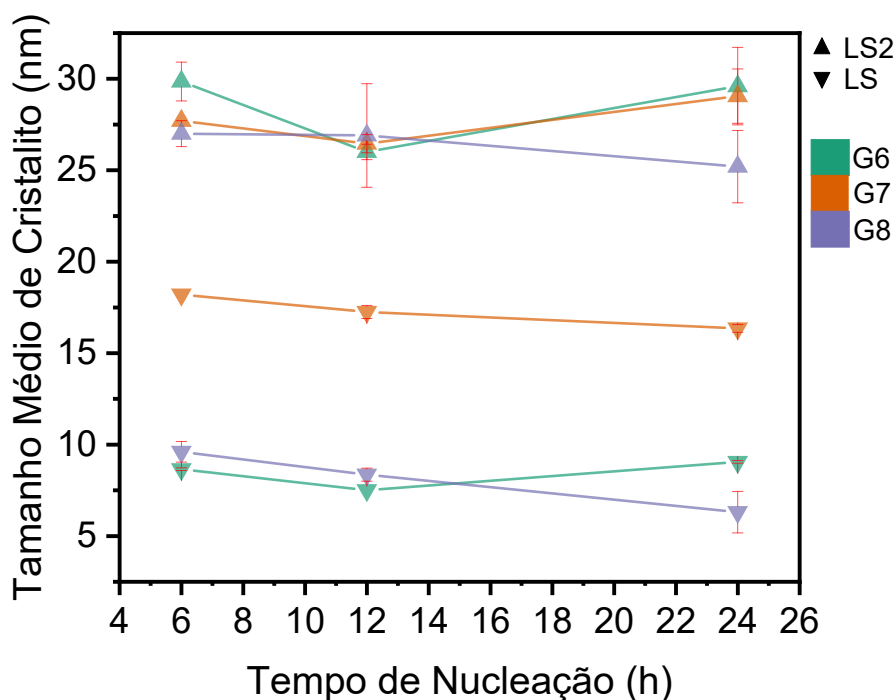


Figura 2-14: Evolução do tamanho de cristalito das fases LS2 e LS em função do tempo de nucleação para as composições estudadas. Os valores foram determinados por meio do Refinamento Rietveld aplicado aos difratogramas experimentais das vitrocerâmicas analisadas.

Acerca da diferença entre os índices de refração dos constituintes das vitrocerâmicas, os cristais de LS2 e LS apresentam índice de refração com valores de 1,55 e 1,57, respectivamente [94][95]. Segundo Soares et.al. [60], elevados teores de cristais de Li_3PO_4 podem levar a um componente de espalhamento extra, uma vez que o seu índice de refração é de aproximadamente 1,59 [96], contudo este comportamento não foi visto nas vitrocerâmicas avaliadas neste trabalho uma vez que as diferenças nos conteúdos de Li_3PO_4 não levaram a mudanças nos resultados de transmitância.

Com os resultados do Refinamento Rietveld, foi possível calcular os valores do índice de refração do vidro residual em função do tempo de nucleação para as composições em estudo. Os resultados estão resumidos na **Tabela 2-6**.

Tabela 2-6: Valores do índice de refração (n) dos vidros residuais das vitrocerâmicas em estudo após os tratamentos térmicos de nucleação e crescimento de cristais.

Vidro Precursor	6h	12h	24h
-----------------	----	-----	-----

G6	1,571	1,769	1,800	1,798
G7	1,575	1,846	1,776	1,796
G8	1,578	1,777	1,773	1,803

*Valores calculados pelo software SciGlass®

Uma estratégia geral para a obtenção de vitrocerâmicas transparentes foi determinada por Liu et.al. [83] de acordo com o modelo de espalhamento de Rayleigh-Gans. De acordo com este método, é necessário a precipitação de cristais com tamanhos menores que 15 nm e diferença do índice de refração (Δn) menores que 0,1 para manter a transparência. Todavia, este modelo superestima a atenuação da luz devido ao espalhamento para dispersões com alta concentração de partículas, como no caso das vitrocerâmicas avaliadas com alta densidade de núcleos.

Neste caso, um modelo quase contínuo foi desenvolvido independentemente por Andreev [97] e Hopper [98] para descrição de partículas que produzem um grande efeito de compensação. As condições de contorno solicitam que o tamanho das partículas seja muito menor que o comprimento de onda da luz e que a distância entre elas seja comparável ao seu tamanho. De acordo com este modelo, a alta transparência pode ser alcançada com tamanho de cristal acima de 30 nm e diferença entre os índices de refração (Δn) acima de 0,3, o que explica a obtenção de alta transmitância com tamanho médio de cristal de 25 nm e diferença entre os índices de refração de aproximadamente 0,25.

2.4.3 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

As modificações estruturais que ocorreram nas vitrocerâmicas em função do tempo de nucleação foram avaliadas por FTIR. A **Figura 2-15** mostra as curvas normalizadas de FTIR para as vitrocerâmicas transparentes em estudo. De acordo com Mahmoud et. al. [99], modificações estruturais detectáveis já ocorrem a partir dos 30 minutos após o início do tratamento de crescimento de cristais (583 °C) em amostras de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio nucleadas na temperatura máxima de nucleação (458°C).

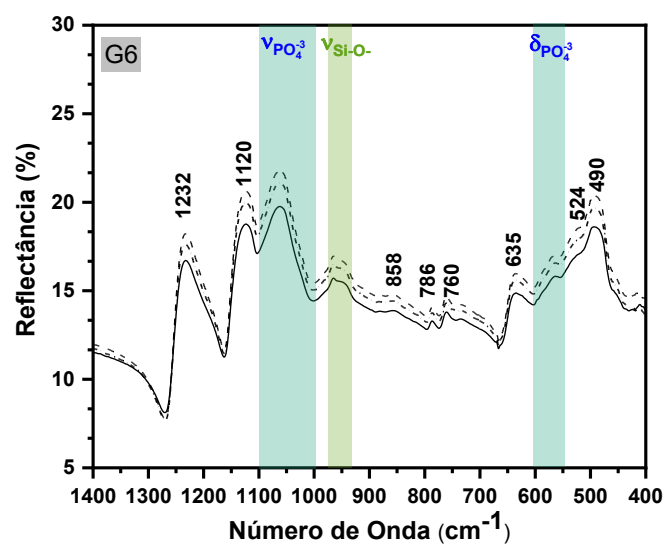
É possível visualizar que os espectros de FTIR exibem picos bem definidos, característicos de vitrocerâmicas com alta fração cristalina. No entanto, esses picos são mais largos devido à presença de cristais de tamanho nanométrico, que sofrem maiores efeitos de superfície, resultando em uma distribuição mais ampla de frequências vibracionais.

As bandas em 1120 cm^{-1} , 764 cm^{-1} e em 490 cm^{-1} presente em todas as condições avaliadas referem-se ao alongamento assimétrico (Si – O – Si), alongamento simétrico (Si – O – Si) e aos modos de flexão (O – Si – O), respectivamente. Estes estão relacionados a fase cristalina de dissilicato de lítio com estrutura ortorrômbico Ccc2 [99].

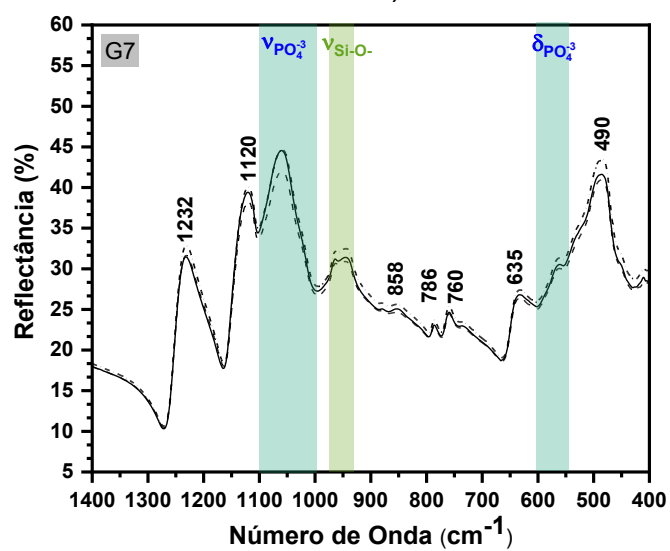
A banda entre 1000 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} foi relacionada a vibrações de alongamento assimétrico de grupos P–O–P nos tetraedros PO_4 e corrobora com os dados encontrados por Ariane et.al. [100] que verificou um deslocamento do ponto máximo das bandas de alongamento dos tetraedros SiO_4 e PO_4 de 1022 para 1064 cm^{-1} com o aumento da concentração de P_2O_5 de 0 para 3%mol. Além disso, a banda presente em 570 cm^{-1} é característica de materiais com alto teor de fosfato e refere-se as vibrações deformacionais de flexão no plano da ligação O-P-O [100][101].

As bandas em 525 cm^{-1} , 591 cm^{-1} e 856 cm^{-1} estão relacionadas a presença da fase LS [102]. É possível notar que a banda em 856 cm^{-1} diminui com o aumento do tempo de nucleação o que reforça a estabilização da fase LS2 com tempos longos de nucleação.

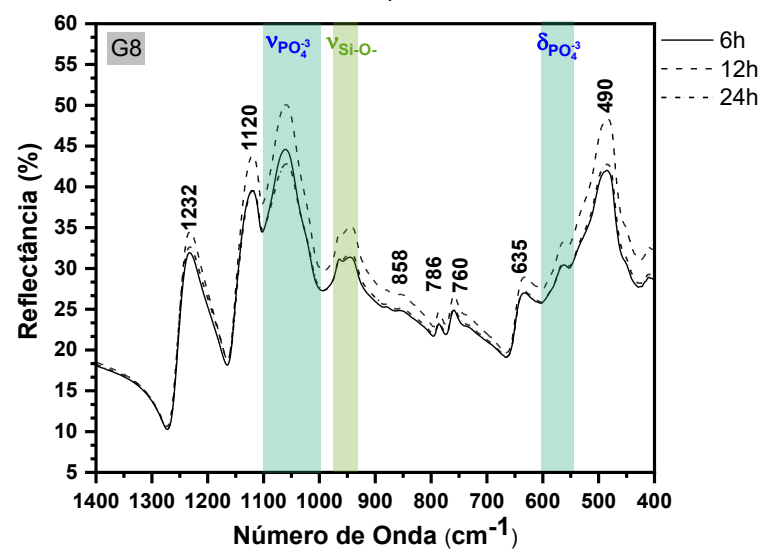
Na região espectral entre 850 e 1000 cm^{-1} aparecem as vibrações relacionadas a formação de oxigênios não ponteantes formados pelos íons alcalinos (Li^+). Com isto, é possível observar a presença de bandas de estiramento simétrico entre $950\text{-}975\text{ cm}^{-1}$ e $930\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ equivalente a presença de ligações Si-O-Zr [100].



a)



b)



c)

Figura 2-15: Espectros de Infravermelho das vitrocerâmicas com diferentes tempos de nucleação a) G6, b) G7 e c) G8.

2.4.4 Propriedade Mecânicas das composições avaliadas

A dureza Vickers a nanodureza Bercovitch e o módulo elástico das vitrocerâmicas M2, G6, G7 e G8 com diferentes tempos de nucleação estão apresentados na **Tabela 2-7**.

Tabela 2-7: Propriedades obtidas por nanoindentação e microdureza Vickers das vitrocerâmicas em estudo em diferentes tempos de nucleação com tratamento de crescimento a 680°C durante 2 horas.

	HV [GPa]	H _{IT} [GPa]	E _{IT} [GPa]
M2			
	8,3 ± 0,2	9,9 ± 0,2	136 ± 2
G6			
6h	8,5 ± 0,2	6,9 ± 0,2	117 ± 1
12h	8,4 ± 0,2	7,0 ± 0,3	116 ± 1
24h	8,8 ± 0,2	7,8 ± 0,2	120 ± 2
G7			
6h	8,2 ± 0,2	6,8 ± 0,3	117 ± 2
12h	8,2 ± 0,2	7,2 ± 0,4	116 ± 1
24h	8,1 ± 0,2	8,3 ± 0,3	116 ± 2
G8			
6h	8,2 ± 0,2	6,3 ± 0,2	115 ± 1
12h	8,0 ± 0,2	6,6 ± 0,2	114 ± 1
24h	9,2 ± 0,2	8,5 ± 0,2	135 ± 3

De acordo com os resultados de difração de raios X, refinamento Rietveld e análises por MEV, todas as vitrocerâmicas em estudo apresentaram microestruturas semelhantes o que explica os valores similares de dureza Vickers para os tempos de nucleação avaliados. A dureza Vickers reflete a resposta média do material, incluindo tanto as fases cristalinas quanto o vidro residual, ou seja, as diferenças entre a proporção das fases e a composição do vidro residual não são detectadas por esse método uma vez que os cristais são nanométricos. Para avaliar essas pequenas variações, a técnica de nanoindentação é mais sensível e detecta mudanças no tamanho dos cristalitos, na distribuição das fases e na tensão residual. Conforme mostrado na **Tabela 2-7**, houve um aumento nos valores de nanodureza com o aumento do tempo de

nucleação para todas as composições analisadas. As amostras nucleadas por 24 horas apresentaram os maiores valores de nanodureza, com destaque para a composição G8, que apresentou a maior fração da fase dissilicato de lítio, sendo também a que mais se assemelha à vitrocerâmica padrão M2. Os resultados obtidos por Soares et.al. [19] para a vitrocerâmica M2 foi $8,7 \pm 0,1$ GPa para a nanodureza e 138 ± 3 GPa para o módulo elástico. Observa-se que o valor do módulo elástico obtido é compatível com o determinado por Soares, entretanto, o valor da nanodureza é maior devido à carga aplicada de 200 mN.

Em relação à adição de agentes de nucleação, pode-se afirmar que estes promoveram o aumento da densidade de núcleos, reduzindo o tempo necessário para a nucleação. Além disso, para a composição G8, foi possível alcançar valores de dureza e módulo elástico semelhantes aos da composição M2, possivelmente devido à similaridade nas proporções das fases obtidas, principalmente a fase LS2. No entanto, as diferenças observadas nos valores do módulo elástico das composições G6 e G7 estão relacionadas à variação na composição da fase vítrea residual, uma vez que o módulo elástico depende tanto da composição química quanto da estrutura da rede.

2.5 Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste capítulo pode-se concluir que:

- O aumento na concentração dos agentes de nucleação permitiu a obtenção de vitrocerâmicas transparentes de dissilicato de lítio com alta fração cristalizada e menores tempos de nucleação em comparação com a vitrocerâmica padrão M2.
- Considerando a mesma composição, não foram identificadas grandes modificações microestruturais com a variação do tempo de nucleação, uma vez que não houve mudanças na fração cristalizada e na proporção das fases LS2, LS e LP.
- Entre as composições avaliadas, apesar do aumento na concentração dos agentes de nucleação, as razões Si/Li e $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ permaneceram constantes, o que contribuiu para poucas mudanças na microestrutura final.

- Longos tempos de nucleação permitem a estabilização da fase LS2 em temperaturas mais baixas.
- Foi possível obter vitrocerâmicas transparentes de dissilicato de lítio com alta fração cristalizada com tempo de nucleação de 6 horas, uma redução de 91% no tempo em comparação com a vitrocerâmica padrão M2.

CAPÍTULO 3 – TROCA IÔNICA EM VITROCERÂMICAS TRANSPARENTES DE SILICATO DE LÍTIO

3.1 Introdução

O controle das propriedades finais das vitrocerâmicas é realizado por meio de ajustes composicionais e estudos detalhados do processo de cristalização, com o objetivo de obter a microestrutura desejada. Além disso, tratamentos térmicos de têmpera podem ser aplicados para melhorar as propriedades mecânicas tanto dos vidros quanto das vitrocerâmicas, aumentando a resistência e durabilidade desses materiais.

Amplamente utilizado nas indústrias da construção civil e automobilística, o vidro temperado termicamente apresenta maior resistência à tração e fratura de maneira mais segura, fragmentando-se em pedaços pequenos não pontiagudos. Esse processo ocorre quando o vidro é aquecido até uma temperatura crítica, geralmente acima de T_g , e, em seguida, resfriado rapidamente. A diferença na taxa de resfriamento entre a superfície e o interior da peça resulta em um estado final de tensões, no qual a superfície é submetida a compressão, equilibrada pela tensão de tração central [103][104]. No entanto, esse tipo de têmpera apresenta limitações e não é adequada para peças com alta complexidade ou que exijam propriedades ópticas elevadas. Para contornar essas restrições, a têmpera química, também conhecida como troca iônica, é uma alternativa amplamente utilizada para o tratamento de vidros.

A troca iônica é um procedimento utilizado para aumentar a resistência mecânica dos vidros. O processo consiste na imersão do material em um banho de sal fundido que atua como fonte de íons alcalinos de maior raio e mesma valência que aqueles presentes na superfície do vidro. O fortalecimento ocorre durante o tempo de imersão, em temperaturas geralmente inferiores à T_g , quando os íons maiores do banho substituem os íons menores e difundem-se gradualmente para o interior do vidro a partir da superfície. As diferenças de tamanho entre os íons envolvidos geram uma elevada tensão de compressão

superficial, responsável por um aumento significativo na resistência mecânica do vidro, desde que a relaxação dessa tensão não ocorra [105][106].

Comparando ambas as técnicas, a têmpera térmica é comumente usada devido à sua facilidade de aplicação e menor custo de produção. No entanto, para vidros com espessura inferior a 2 mm e/ou com formatos complexos, essa técnica deve ser substituída pelo reforço químico. A têmpera química evita qualquer risco de deformação superficial e distorção geométrica da peça devido ao uso de temperaturas de tratamento mais baixas, além de preservar as propriedades ópticas do vidro original. Contudo, sua principal desvantagem é o custo mais elevado, sendo indicada para aplicações com alto valor agregado [105][107][108].

O estudo da troca iônica foi inicialmente desenvolvido e amplamente aplicado a vidros óxidos. Entretanto, o interesse por sua aplicação em vitrocerâmicas foi renovado em decorrência aos avanços tecnológicos e ao desenvolvimento de dispositivos comerciais que demonstraram excelentes propriedades mecânicas obtidas por meio desse procedimento. Nos últimos anos, esses materiais foram incorporados ao mercado de dispositivos eletrônicos móveis, como smartphones e tablets, com intuito de aumentar a resistência à fratura e reduzir o risco de danos durante o uso [71] [109] [110].

Apesar da relevância, poucos estudos têm investigado os efeitos da aplicação desse processo em vitrocerâmicas, uma vez que os mecanismos envolvidos são complexos devido à natureza polifásica desses materiais e das modificações na composição do vidro residual durante a cristalização. Em alguns casos, a troca iônica em vitrocerâmicas pode ocasionar outras modificações microestruturais, como decristalização (amorfização) ou mudança de fase, as quais podem comprometer as propriedades mecânicas finais [10][11][111] .

Assim, este capítulo tem como objetivo analisar a influência da microestrutura das vitrocerâmicas transparentes de dissilicato de lítio no processo de troca iônica, considerando a profundidade da camada trocada e suas propriedades mecânicas.

3.2 Revisão Bibliográfica ou estado da arte

3.2.1 Troca Iônica ou Têmpera Química (IOX)

A têmpera química foi descoberta por Kistler [112] e Acloque e Tochon [113] em 1962 e embora seja um processo com alto custo de produção, possibilita melhorias nas propriedades mecânicas de vidros com pequenas espessuras ou formas complexas, sendo amplamente empregada em aplicações que vão desde a construção civil até setores automotivo e de transporte. Outra aplicação importante dessa técnica são as telas de proteção dos dispositivos eletrônicos móveis, como smartphones, tablets e laptops. Nos últimos anos, grandes empresas como CORNING® Inc., Asahi Glass Corporation (AGC) e SCHOTT AG, desenvolveram vidros de aluminossilicato reforçados por troca iônica, que apresentam excelente resistência a quebras e arranhões. Isso eleva a proteção das telas sensíveis ao toque e, conseqüentemente, reduz os custos com reparos [107][114].

A troca dos íons alcalinos da superfície do vidro por íons alcalinos maiores provenientes do banho, como sódio-potássio ($\text{Na}^+ - \text{K}^+$), lítio-sódio ($\text{Li}^+ - \text{Na}^+$) ou lítio-potássio ($\text{Li}^+ - \text{K}^+$), é capaz de produzir uma elevada tensão de compressão superficial, com valores que podem alcançar até 1 GPa. Por outro lado, em um tratamento isotérmico, a máxima tensão de compressão é reduzida com o aumento do tempo de troca iônica, devido aos processos de relaxação estrutural e relaxação por fluxo viscoso que ocorrem no vidro. Além disso, a profundidade de penetração do íon, ou seja, a profundidade da camada trocada (DOL) torna-se maior com o tempo de tratamento por se tratar de um processo difusional. Em geral, as propriedades mecânicas finais dependem da relação entre o perfil de tensão residual, a camada trocada e os processos de relaxação [107]. A **Figura 3-1** ilustra o mecanismo de substituição dos íons que ocorre durante a têmpera química.

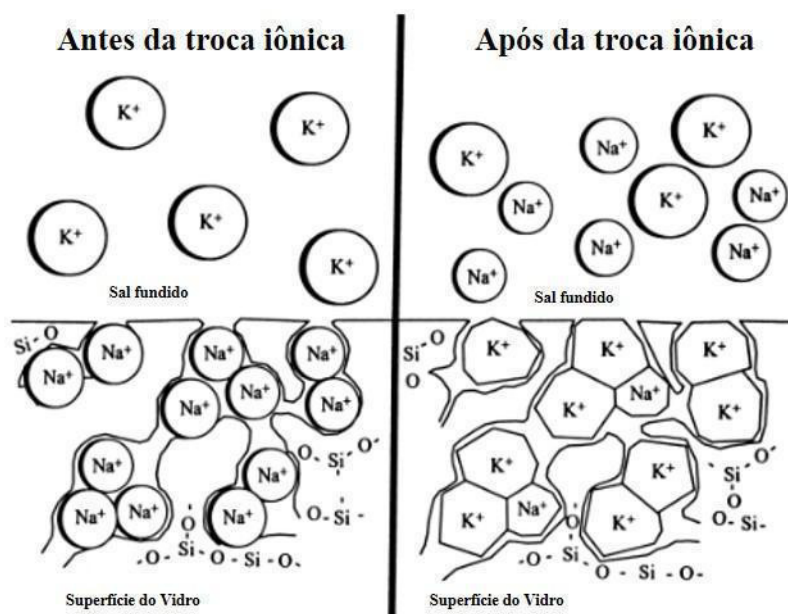


Figura 3-1: Figura esquemática do processo de troca iônica entre os íons de sódio provenientes da superfície do vidro e um banho de sal fundido de potássio [107].

Em comparação com os vidros, as vitrocerâmicas apresentam uma ampla variedade de características (transparentes a opacos) e possibilidade de controle microestrutural, resultando em melhores propriedades mecânicas, como maior módulo elástico e tenacidade à fratura. Contudo, ainda há poucas pesquisas sobre o processo de troca iônica nesses materiais, pois os mecanismos envolvidos são significativamente mais complexos do que nos vidros, devido à sua natureza polifásica e modificações na composição da fase vítrea residual durante o processo de cristalização. Nas vitrocerâmicas, a troca iônica também pode provocar modificações microestruturais, como decristalização (amorfização) ou mudança de fase [115].

A maioria das pesquisas sobre troca iônica em vitrocerâmicas concentra-se na utilização desse procedimento para melhorar as propriedades mecânicas desses materiais. Li et. al. [116][117], em pesquisas recentes, avaliaram o efeito da troca iônica na resistência mecânica à flexão, dureza e espessura da camada trocada em vidros e vitrocerâmicas de dissilicato de lítio. No vidro de dissilicato de lítio estequiométrico com $T_g \sim 470^\circ\text{C}$, foram analisadas três temperaturas de tratamento: 380°C (durante 3,75 min a 60 min), 315°C (durante 0,5 h a 8 h) em banho de NaNO_3 puro, e 235°C (durante 8 h a 128 h) em banho misto com 50

mol% NaNO_3 e 50 mol% KNO_3 . Os resultados mostraram a formação de falhas superficiais (trincas) no vidro após a troca iônica em temperaturas mais altas e por tempos prolongados. Para evitar essas falhas e o relaxamento da tensão, a temperatura de troca foi reduzida de 380 °C para 235 °C, resultando em fortalecimento mais significativo, com um aumento na resistência mecânica de ~ 97 MPa para ~ 520 MPa após 128 horas, associado a uma maior profundidade de troca de cerca de 100 μm .

Para vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com composição nominal de 65.5 SiO_2 - 27.5 Li_2O - 1.2 P_2O_5 - 1.8 K_2O - 2.0 Al_2O_3 - 1.5 ZrO_2 - 0.5 CeO_2 mol% e $T_g \sim 550$ °C, foram realizados tratamentos de troca iônica nas temperaturas de 450 °C (0,25 h - 8 h), 385 °C (1 h – 64 h) e 315 °C (2 h – 128 h) em banho de NaNO_3 puro e 385 °C em banhos de 50 mol% NaNO_3 e 50 mol% KNO_3 e 25 mol% NaNO_3 e 75 mol% KNO_3 durante 64 horas. Foi investigado a dependência da temperatura, tempo e composição do banho nas características da camada superficial e nas propriedades mecânicas da vitrocerâmica. Os resultados mostraram que, para o banho de NaNO_3 puro nas temperaturas de 450 °C, 385 °C e 315 °C, mesmo após a máxima duração de tempo 8 h, 64 h e 128 h, respectivamente, não houve mudanças microestruturais provocadas pelo processo de troca iônica. Contudo, a resistência mecânica à flexão e a tenacidade aumentaram cerca de 610 MPa e 575 MPa, e 4,1 $\text{MPa m}^{1/2}$ e 3,4 $\text{MPa m}^{1/2}$ para os tratamentos a 385 °C (64 h) e 315 °C (128 h), respectivamente. Em relação ao tratamento em banho de sal misto, verificou-se um aumento na concentração do íon potássio na superfície, com o incremento do teor do íon no banho. A resistência à flexão biaxial e a tenacidade à fratura aumentaram de ~ 250 MPa e 2,1 $\text{MPa m}^{1/2}$ antes da troca iônica para ~ 720 MPa e 4,3 $\text{MPa m}^{1/2}$, respectivamente, após o tratamento a 385 °C por 64 h na mistura de sal com uma maior concentração de KNO_3 . Os autores justificam este resultado a troca não esperada entre K^+/Na^+ , além da troca Li^+/K^+ .

3.2.2 Cinética na troca iônica de álcalis

Os mecanismos cinéticos e termodinâmicos envolvidos no processo de troca iônica em vidros são bem estabelecidos na literatura, e possuem alguns

conceitos propostos para explicar a evolução da tensão residual e a resolução das anomalias associadas a esse processo.

3.2.2.1 Cinética da difusão iônica

A força motriz do processo de troca iônica é a diferença de concentração entre o par iônico formado pelo íon proveniente do banho e o íon na superfície do vidro. Por este motivo, esse processo é caracterizado como uma reação de difusão, cuja velocidade pode ser descrita pela segunda Lei de Fick, conforme a Equação 9.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{AB} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (9)$$

Os íons possuem tamanhos diferentes e podem exibir mobilidades distintas dentro do vidro. Durante o processo de troca iônica, ocorre uma redução gradual na diferença de concentração entre os íons envolvidos, resultando em um efeito de desaceleração. Simultaneamente, os íons invasores que possuem um raio maior se acumulam nas cavidades superficiais da estrutura do vidro e dificultam a difusão dos íons que tentam se mover em direção a superfície.

O perfil de concentração do íon invasor no interior da superfície do vidro quando há a troca entre duas espécies com mesma valência é descrito pelas Equações 10 e 11.

$$C_{Na}(x, t) = C_{sNa} + (C_0 - C_{sNa}) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{AB}t}} \right) \quad (10)$$

$$D_{AB} = \frac{D_A D_B}{D_A C_A + D_B C_B} \quad (11)$$

onde C_0 é a concentração inicial de íons no vidro, C_{sNa} é a concentração de superfície de equilíbrio de íons durante o processo de troca iônica, sendo considerado neste caso, a troca de sódio por lítio e C_i e D_i são a fração molar e a difusividade da espécie iônica i , respectivamente. O coeficiente de interdifusão

é controlado pelo movimento da espécie mais lenta e varia com a concentração das diferentes espécies iônicas. Um outro mecanismo que impede o reforço químico é constituído pelas tensões desenvolvidas durante o processo de troca iônica, que dificultam a difusão das espécies. O campo de tensão compressivo gerado na superfície impede a difusão, ou seja, reduz a mobilidade iônica, enquanto o campo de tração resultante no interior da peça acelera este processo. Em outras palavras, os efeitos desse campo de tensões podem expandir ou comprimir o sítio iônico intersticial, influenciando a difusão das espécies iônicas [108][114][118]. A modificação do coeficiente de difusão D_i , devido ao efeito das tensões criadas no interior do vidro foi avaliada por Ingram et.al. [119] e é conhecido como “efeito anômalo de álcalis-misto”.

3.2.3 Desenvolvimento do perfil de tensão e o processo de relaxação

O desenvolvimento das tensões durante o processo de troca iônica envolve a participação de dois processos competitivos:

- a) O acúmulo da tensão de compressão superficial devido ao efeito de enchimento resultante da diferença entre os tamanhos das espécies iônicas envolvidas;
- b) O relaxamento desta tensão devido à viscosidade do vidro e outros mecanismos;

O desenvolvimento da tensão devido ao enchimento da superfície do vidro após o processo de troca iônica é descrito por Cooper e Krohn [120] de forma análoga às tensões induzidas por modificações na composição devido à termoelasticidade. O sistema de tensão gerado pode ser compreendido a partir da **Figura 3-2**. Considerando um sólido tridimensional, a deformação induzida por um campo de concentração é definida pela Equação 12.

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{E} \left[(1 + \nu) \sigma_{ij} - 3\nu \delta_{ij} \sigma_H \right] + \delta_{ij} \varepsilon_C \quad (12)$$

Onde ε_c corresponde à deformação gerada pela concentração de íons invasores na superfície do vidro. Considera-se que tais íons não originam componentes de deformação cisalhante, ou seja, $i \neq j = 0$.

Conforme mostrado na **Figura 3-2**, o eixo coordenado x representa a direção de difusão dos íons envolvidos na troca. Neste eixo, não há restrição à expansão do volume molar, resultando em uma tensão $\sigma_{11} = 0$ e deformação $\varepsilon_{11} \neq 0$ (I). Todavia, ao longo das direções y e z, ocorre o desenvolvimento de uma tensão biaxial, que por simetria são iguais e definidas por $\sigma_{22} = \sigma_{33}$, sendo a expansão gerada nesses eixos parcialmente restrita pelo critério de compatibilidade $\varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} = \varepsilon_{ave}$ (II). Essas condições resultam em um sistema de tensão equi-biaxial definido pela Equação 3, que é obtida ao aplicar as condições de contorno (I) e os critérios de compatibilidade (II) na equação (13).

$$\sigma_{EB} = \frac{-E}{1-\nu} [\varepsilon_c - \varepsilon_{ave}] \quad (13)$$

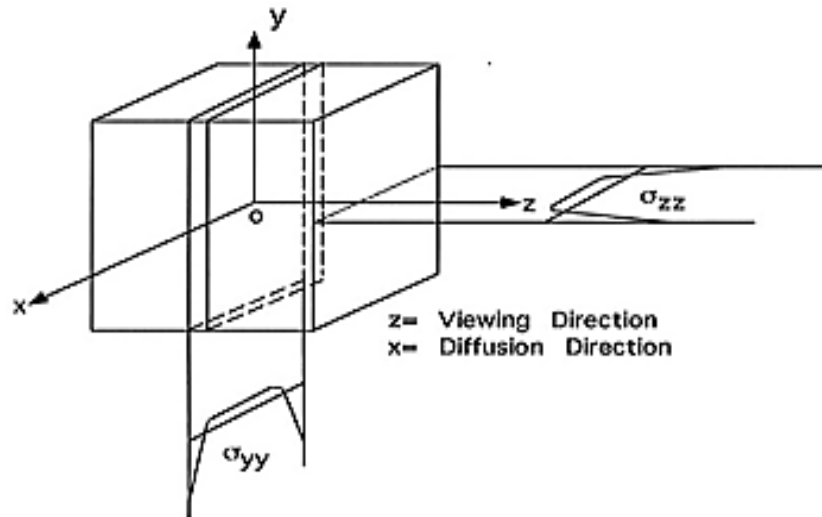


Figura 3-2: Representação esquemática das tensões residuais geradas durante o processo de troca iônica. O eixo x corresponde à direção de difusão dos íons. As componentes de tensão superficial σ_{yy} e σ_{zz} estão indicadas em função da penetração do íon no eixo x [106].

O componente de tensão hidrostática (σ_H) é definido por $\sigma_H = \frac{2}{3}\sigma_{EB}$, sendo σ_{EB} obtido pela condição de tensão equi-biaxial. O modo mais simples para

expressar a deformação induzida pelo processo de troca iônica, excluindo qualquer tipo de relaxação da tensão, é considerar a variação da deformação como linearmente proporcional a concentração de íons C (x,t), conforme a Equação 14.

$$\varepsilon_c(x, t) = BC(x, t) \quad (14)$$

A partir da Equação 14 e considerando um vidro com espessura d, tem-se a deformação gerada pela variação da concentração dos íons invasores no processo de troca iônica no qual é definido pela Equação 15:

$$\varepsilon_{ave} = \frac{1}{d} \int_0^d BC(x, t) dx \quad (15)$$

Onde B é o coeficiente linear de dilatação da rede (LNDC), também conhecido como coeficiente de Cooper e é definido pela Equação 16:

$$B = \frac{1}{3} \frac{\partial V_m}{V_m \partial C} \approx \frac{1 \Delta V_m}{3 V_m C_0} \quad (16)$$

Onde V_m é o volume molar do vidro antes da troca iônica e C_0 é a mol% ou fração molar do íon alcalino do vidro que participa da troca. O fator 1/3 converte o coeficiente volumétrico para coeficiente linear.

Associando as equações 14, 15 e 16 a equação 13, tem-se a tensão gerada durante o processo de troca iônica sem considerar os efeitos da relaxação da tensão (Equação 17).

$$\sigma_{EB}(x, t) = -\frac{BE}{(1 - \nu)} [C(x, t) - \overline{C}(t)] \quad (17)$$

Onde E é o módulo de Young, ν é a razão de Poisson, $C(x, t)$ é a concentração do íon participante da troca iônica na posição x e no tempo t, e $\overline{C}(t)$ é a concentração média do íon ao longo da espessura d, no qual são determinados pela Equação 18 e 19, respectivamente [106][114][121][122].

$$C(x, t) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (18)$$

$$\overline{C(t)} = \frac{1}{d} \int_0^d C(x, t) dx \quad (19)$$

Apesar dos avanços na ciência e tecnologia da troca iônica em vidros, e embora pareça existir um bom acordo entre a tensão de compressão resultante e o perfil de concentração do íon invaso, existem algumas discrepâncias notáveis entre os resultados analíticos e experimentais que se apresentam como anomalias deste processo.

Uma das discrepâncias observadas é chamada anomalia de rede, e está relacionada ao coeficiente de dilatação linear de Cooper (B). Esse coeficiente descreve a expansão linear da rede do vidro, a qual é restringida pelas camadas internas não trocadas. Conforme ilustrado na **Figura 3-3**, considerando uma troca de íons Na⁺ por íons K⁺, o modelo azul representa a composição do vidro original contendo Na⁺, onde, após a troca iônica, forma o vidro representado pelo modelo laranja, no qual apresenta uma variação no volume molar devido à entrada dos íons K⁺. Por outro lado, o modelo verde corresponde a um modelo teórico denominado CEAM (*compositionally equivalent as-melted*), definido como um vidro fundido com a composição equivalente ao vidro trocado (modelo laranja). Em outras palavras, a composição deste modelo considera a concentração dos íons de K⁺ incorporados no vidro original (modelo azul) após a troca iônica.

Dessa forma, ao calcular a magnitude da tensão de compressão para vidros soda-cal através da Equação 13 e considerando o valor do coeficiente de Cooper (B) obtido a partir do volume molar da composição CEAM (modelo laranja), o valor estimado foi de 2,7 GPa, sendo 2 a 4 vezes maior do que os valores medidos experimentalmente, que tipicamente giram em torno de 750 MPa [106][114][122].

Varshneya et al. [123] explicaram essa discrepância entre os resultados experimentais e teóricos utilizando simulações de dinâmica molecular (MD) e os modelos de composição aplicadas ao vidro soda-cal. Esse estudo possibilitou o entendimento da formação das tensões e os mecanismos de relaxação que ocorrem no início do processo de troca iônica, em escalas de tempo iniciais, que

não podem ser identificadas no tempo experimental, mas que influenciam no perfil de tensão residual final.

As etapas de formação da tensão durante o processo de troca iônica obtidas por simulação estão representadas na **Figura 3-3**. No instante inicial (etapa 1), observa-se um aumento instantâneo na energia interna devido aos diferentes potenciais de interação entre os íons hospedeiros e os íons invasores, mantendo o volume constante. Esse aumento resulta em uma pressão interna de aproximadamente 6 GPa. Essa energia é rapidamente minimizada na etapa 2, durante alguns picossegundos, à medida que os íons invasores se acomodam na rede de silicatos do vidro. Esse processo ocorre por meio do aumento das distâncias K-NBO e diminuição das distâncias K-BO, sem que haja mudanças topológicas significativas na rede Si-O.

Durante essas etapas, o mecanismo de relaxação predominante é a relaxação estrutural secundária β (etapa 3), que é rápida e reversível. Essa relaxação é responsável pela redução da tensão de compressão biaxial ainda nos estágios iniciais da troca iônica. Após o resfriamento até a temperatura ambiente (etapa 4), ainda ocorre uma perda adicional devido à diferença no coeficiente de expansão térmica entre as camadas superficiais e o volume do vidro não trocado.

Com o aumento da duração do processo de troca iônica (horas/dias), a tensão de compressão relaxa devido ao volume e ao fluxo viscoso de cisalhamento (relaxação primária da rede α – etapa 5), o que resulta em mudanças topológicas na rede Si-O e com isso uma variação volumétrica do sistema. Ao final desse estágio, toda a tensão de compressão é relaxada, e a estrutura do vidro encontra-se fora do equilíbrio termodinâmico, configurando o estado teórico conhecido como “modelo laranja” no diagrama V-T ($P=0$).

A continuidade desse processo de relaxação, já em um sistema livre de tensões, envolve a relaxação estrutural (etapa 6) da rede, que passa por um relaxamento cooperativo de longo alcance. Teoricamente, essa etapa é lenta e pode durar anos, encontrando em seu estágio final uma estrutura em equilíbrio termodinâmico correspondente ao estado teórico “modelo verde” ou vidro CEAM.

Em geral, os vidros submetidos a troca iônica apresentam uma *estrutura proibida*, ou seja, fora do equilíbrio termodinâmico e não correspondem ao modelo CEAM. Isso significa que o volume molar após a troca iônica calculado através do modelo CEAM não representa a verdadeira condição do vidro trocado, gerando a discrepância entre os valores de tensão calculados e medidos.

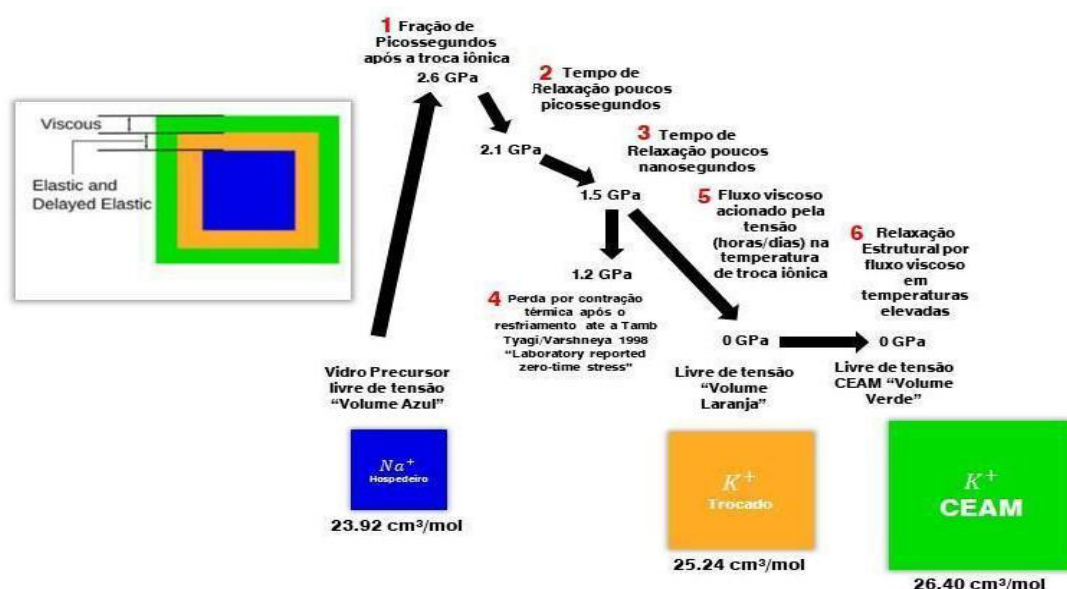


Figura 3-3: Esquema ilustrativo da formação e relaxação da tensão de compressão superficial biaxial em função do tempo relacionado aos estados teóricos do vidro hospedeiro, do vidro após a troca iônica e do vidro com composição CEAM (sem escala). Adaptado de [123][124].

A segunda anomalia refere-se à máxima tensão de compressão, que experimentalmente é localizada abaixo da superfície (subsuperficial) em vez de estar exatamente na superfície, como previsto pela expressão de Cooper (compressão máxima no tempo zero). Apesar da variação do perfil de concentração do íon invasor, que diminui em direção às camadas mais internas do vidro, alguns sistemas vítreos demonstram uma formação acentuada de uma tensão máxima de compressão em uma região subsuperficial, ou seja, logo abaixo da superfície. Além disso, o prolongamento do tempo de exposição do vidro ao banho iônico pode resultar na inversão dessa tensão de compressão

para uma tensão de tração, o que compromete o reforço químico obtido pelo processo de troca iônica.

Uma solução para esta anomalia foi proposta por Macrelli, Varshneya e Mauro [122], a partir dos conceitos prévios gerados por Varshneya et.al. [123] por meio de simulações de dinâmica molecular (MD). Os autores afirmaram que essa anomalia resulta da densificação espacial e da relaxação estrutural do sistema. No início do processo de troca iônica, esperava-se um aumento no volume devido ao efeito de enchimento, decorrente da entrada de um íon de raio maior no espaço do íon hospedeiro de raio menor. No entanto, o que realmente ocorre é um mecanismo de densificação, desencadeado pela alta pressão hidrostática gerada pela diferença de tamanho entre os íons envolvidos.

Para adicionar os mecanismos de relaxação da tensão a expressão de tensão biaxial, foi proposto uma modificação da Equação 17, na qual se introduz um novo fator $V(x,t)$ (fator de Varshneya) que descreve separadamente os três mecanismos de relaxação que contribuem para a redução da tensão resultante (Relaxação Rápida β , Relaxação Lenta α e a relaxação estrutural).

Além disso, existe uma densificação adicional de regiões deficientes em sílica devidos aos mecanismos de relaxação estrutural, de modo que quando o volume se torna menor que o volume original do vidro hospedeiro, a tensão de compressão biaxial resultante reduz gradualmente e, eventualmente, se transforma em tração.

O modelo geral de formação e relaxação da tensão pode ser resumido pelas Equação 20 e 21 [125];

$$\sigma_{EB}(x, t) = -\frac{BE}{(1-\nu)} \left[(C(x, t) - \overline{C}(t)) - \int_0^t \frac{\partial R(t-t')}{\partial t} [C(x, t') - \overline{C}(t')] dt' \right] \quad (20)$$

$$R(t) = \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau} \right)^\gamma \right] \quad (21)$$

3.2.4 Espécies iônicas que participam do processo IOX

Todos os vidros de silicato podem ser reforçados pelo processo de troca iônica, desde que contenham uma quantidade adequada de álcalis em sua

composição (geralmente 10–20 mol% Li_2O e/ou Na_2O). Contudo, a adição desses elementos deve ser feita com cautela, uma vez que eles tendem a diminuir a temperatura de relaxação viscoelástica o que é indesejável pois aceleram os processos de relaxação da tensão. A conectividade da rede de silicato favorece o processo de troca iônica (IOX), pois facilita a mobilidade dos íons, contribuindo para o aumento da espessura da camada trocada [105].

Por exemplo, estudos realizados por Wang et.al. [126] utilizaram dinâmica molecular em vidros de aluminossilicato de sódio e sugeriram que a expansão induzida pela troca iônica é controlada pela conectividade da rede. Enquanto a adição de íons Na^+ tende a despolimerizar a rede de silicatos formando NBO, a adição de cátions Al^{3+} tende a repolimerizar formando unidades coordenadas ou tetraedros que são compensadas pela presença de um cátion Na^+ na vizinhança, ou seja, cada cátion Al “consome” um NBO. Durante o processo de troca iônica, a rede pode expandir para acomodar a deformação imposta pelos íons invasores, ou permanecer sob compressão interna através da formação da tensão de compressão superficial. O mecanismo predominante depende da capacidade da rede de se expandir livremente sem romper ligações fortes Si-Al-O. Essa capacidade diminui à medida que a conectividade da rede aumenta; ou seja, com o aumento da fração de Al_2O_3 , os vidros se tornam mais rígidos e apresentam uma menor capacidade de expansão durante o processo de troca iônica e, como resultado, a tensão de compressão é mantida.

Cátions monovalentes são os mais utilizados nos processos de troca iônica em vidros e vitrocerâmicas devido à sua alta mobilidade e capacidade de modificar os arranjos das redes de silicatos, o que influencia o desempenho mecânico, óptico, elétrico e químico desses materiais. Por outro lado, íons divalentes de maior tamanho, com exceção do zinco e magnésio, são geralmente considerados prejudiciais à mobilidade dos álcalis e, conseqüentemente, ao processo de fortalecimento químico [108][127].

Karlsson et.al [127] investigaram as tendências nos coeficientes de difusão durante a troca do cátion Na^+ pelos cátions monovalentes (K^+ , Cu^+ , Ag^+ , Rb^+ e Cs^+) em relação às propriedades físico-químicas do vidro soda cal. Segundo o estudo, as difusividades efetivas dos cátions monovalentes seguem a ordem

$Ag^+ > K^+ > Cu^+ > Rb^+ > Cs^+$, que contraria a ordem dos raios iônicos para os íons alcalinos ($K^+ < Rb^+ < Cs^+$). No entanto, foi observado um padrão oposto para o íon Cu^+ , que mesmo apresentando raio iônico menor que a Ag^+ possui uma taxa de difusão menor. Os autores atribuíram esse comportamento à energia de dissociação da ligação, que é maior para o Cu^+ em relação a Ag^+ . Além disso, a polarizabilidade dos íons é um fator adicional que oferece uma dimensão da maior deformabilidade estrutural, podendo potencializar o transporte iônico.

Vidros com alto teor de lítio apresentam são facilmente reforçados quimicamente quando submetidos a banhos em nitrato de sódio fundido, em comparação com vidros contendo sódio tratados em nitrato de potássio. Essa diferença decorre do fato de que o coeficiente de interdifusão $Li^+ \leftrightarrow Na^+$ é significativamente superior ao coeficiente $Na^+ \leftrightarrow K^+$, em virtude do maior raio iônico do potássio. Essa característica permite alcançar uma maior profundidade de camada a temperaturas mais baixas e em um tempo de processamento mais curto, evitando a relaxação das tensões. Nesse contexto, os nitratos são amplamente utilizados como fonte de íons no processo de troca iônica, devido à sua baixa temperatura de fusão, ligeiramente acima de $300^\circ C$. Além disso, esses sais podem ser empregados com segurança em tanques de aço inoxidável austenítico até aproximadamente $500^\circ C$, acima do qual a taxa de decomposição dos nitratos se torna uma preocupação considerável [105].

Vidros de aluminossilicato de sódio apresentaram um aumento na resistência mecânica após o processo de troca iônica por íons de potássio. Pequenas adições de P_2O_5 , MgO , CaO e Ta_2O_5 favoreceram a formação de uma camada compressiva mais profunda, enquanto a adição de B_2O_3 , WO_3 , Bi_2O_3 e PbO resultou na redução da camada de compressão superficial obtida [128][129].

Por outro lado, vidros de aluminossilicato de lítio e magnésio tratados com íons de Na^+ atingiram a máxima tensão de compressão em tempos de tratamento relativamente curtos, e esta tensão diminuiu lentamente à medida que o tempo de tratamento aumentava. Para amostras tratadas por 49 horas, foi obtida uma resistência superior a 800 MPa, combinada a uma camada compressiva útil de mais de 100 μm [129]. Comportamento semelhante foi observado em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio tratadas com íons Rb^+ e Cs^+ .

A máxima resistência à flexão (493 MPa) e microdureza Vickers (6,4 GPa) foram obtidas após tratamento de 4 horas em sal de RbNO_3 , mas esses valores começaram a decrescer em seguida. A espessura máxima da camada de troca foi determinada por espectroscopia de Massa por Descarga Luminescente, resultando em espessuras de apenas 4,3 μm e 0,45 μm para RbNO_3 e CsNO_3 , respectivamente [64].

Dada a complexidade do tratamento de troca iônica em vidros e vitrocerâmicas, que envolve mecanismos cinéticos e termodinâmicos influenciados pela estrutura e composição do vidro precursor, o controle e a otimização do perfil de tensão e da profundidade da camada em vitrocerâmicas permanecem desafiadores e amplamente empíricos do ponto de vista científico. Essa complexidade é acentuada pela microestrutura desses materiais, que apresenta cristais na matriz vítrea e variações contínuas na composição da fase vítrea residual em relação ao vidro precursor.

Assim, o objetivo deste capítulo é entender como a microestrutura das vitrocerâmicas afeta o aumento da resistência mecânica e a profundidade da camada após o processo de troca iônica (IOX), além de explorar como esses fatores podem contribuir para o desenvolvimento de vitrocerâmicas mais resistentes.

3.3 Materiais e Métodos

Com base nos resultados de transmitância e dureza discutidos no Capítulo 1, e visando desenvolver vitrocerâmicas transparentes com curtos períodos de nucleação, a composição G8 foi escolhida para os estudos nas fases subsequentes deste trabalho. Além disso, conforme resultados prévios de troca iônica nos vidros base, tratados em nitrato de sódio fundido por 2 horas a 350°C, a composição G8 apresentou uma profundidade de camada trocada (DOL) semelhante às composições G6 e G7, e com um valor superior em relação à composição padrão (M2) (

Figura 3-4).

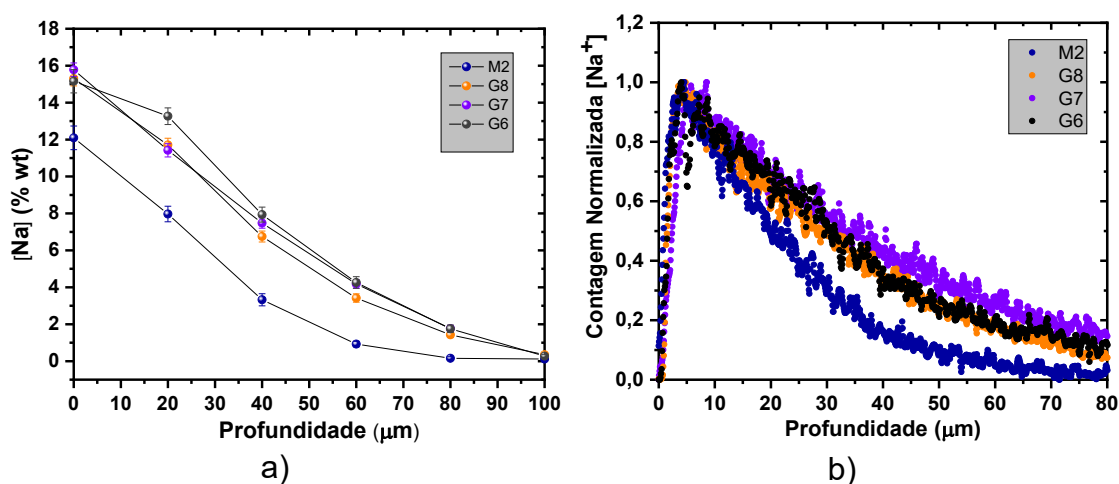
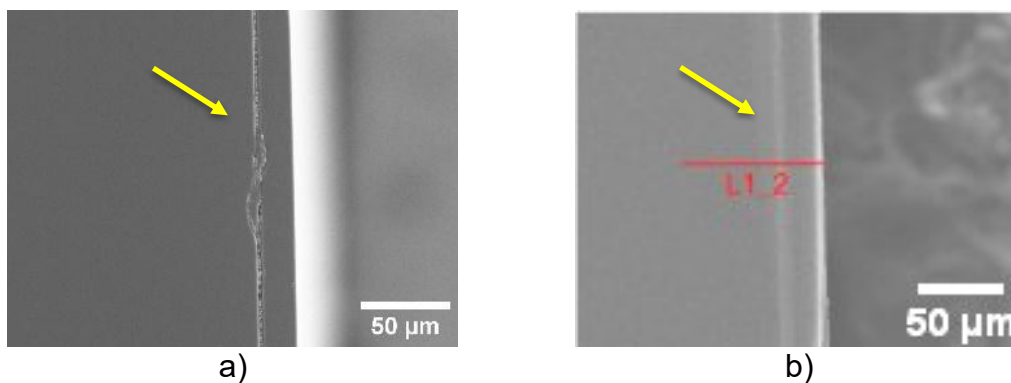


Figura 3-4: Perfil de concentração do íon de sódio obtido por EDS em linha a partir da superfície das amostras analisadas após o processo de troca iônica em 350°C por 2 horas em nitrato de sódio. a) Porcentagem em massa do íon Na⁺ em função da profundidade na seção transversal das amostras avaliadas; b) Curvas de EDS em linha a partir da superfície das amostras avaliadas.

Modificações foram realizadas na composição G8 para aprimorar a resposta mecânica das vitrocerâmicas após o processo de troca iônica e evitar a presença de delaminação da camada trocada, como foi observado em todas as composições vítreas avaliadas nos estudos preliminares. Além disso, foi observada a saída do íon Sr⁺² da superfície das amostras (~4 μm), o que resultou em uma rápida redução da dureza, conforme ilustrado nas **Figura 3-5** e **Figura 3-6**, respectivamente. Esse comportamento de delaminação será discutido posteriormente na seção 3.4.2.



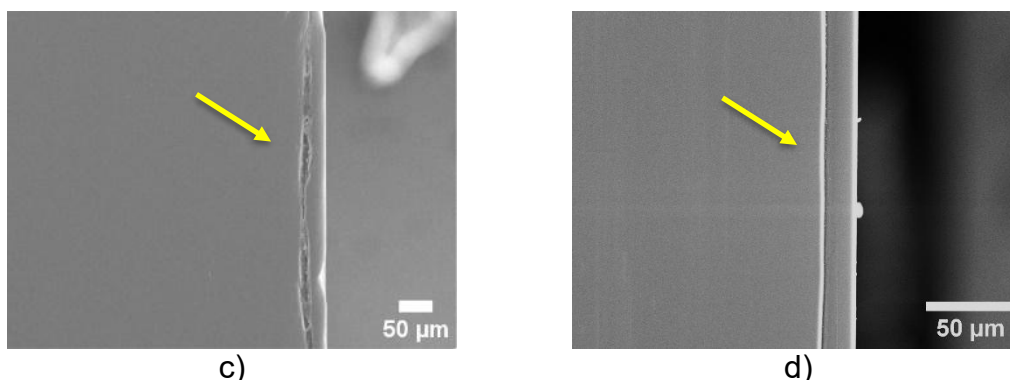


Figura 3-5: Imagens de MEV (modo SE) da seção transversal dos vidros precursores submetidos a troca iônica em 350°C por 2 horas em nitrato de sódio. a) M2, b) G6, c) G7 e d) G8

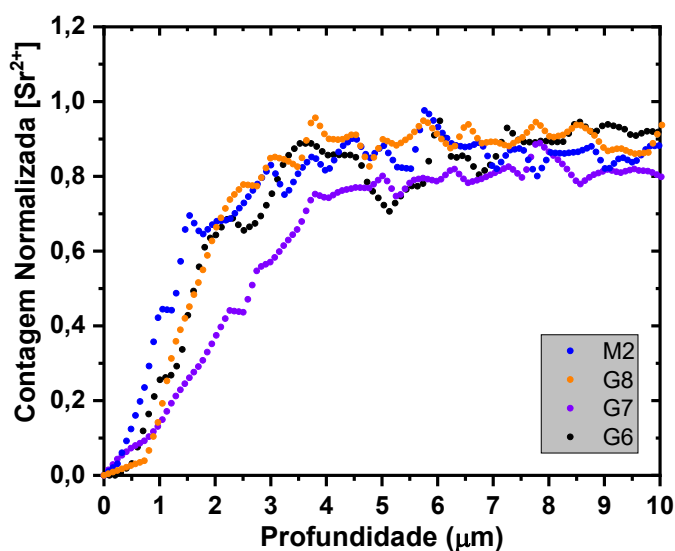


Figura 3-6: Perfil de concentração do íon de estrôncio obtido por EDS em linha a partir da superfície das amostras analisadas após o processo de troca iônica em 350°C por 2 horas em nitrato de sódio.

O design da composição é fundamental na resposta mecânica de vidros e vitrocerâmicas após o processo de troca iônica. Segundo Gy [105], vidros com alta concentração de alumina combinada com álcalis mistos, como aluminosilicatos de lítio ou sódio, são amplamente utilizados e estudados para reforço químico. Como discutido anteriormente, o alto teor de alumina, quando associado a álcalis, contribuem para a redução do número de oxigênios não-ponteantes. Dessa forma, os íons alcalinos se tornam móveis favorecendo a criação de caminhos de difusão na rede de silicatos. Outro fator que eleva o coeficiente de interdifusão alcalina é a presença dos dois álcalis trocáveis na

composição inicial do vidro, evitando que a mudança superficial na composição gere a delaminação da camada de troca devido as variações bruscas no coeficiente de expansão térmica entre a superfície e o interior do vidro.

Outros estudos sugerem que cátions divalentes tendem a prejudicar à mobilidade dos íons alcalinos na superfície do vidro devido ao efeito de álcalis mistos [130]. Por outro lado, o zinco e o magnésio são considerados exceções, pois apresentam alta intensidade de campo, permitindo uma melhor interação e mobilidade dos íons alcalinos dentro da estrutura do vidro [131][132].

Baseado nessas considerações, e partindo do vidro base G8, foram propostas novas composições no qual estão detalhadas na **Tabela 3-1**. As alterações incluem a remoção de estrôncio e a adição de sódio em duas proporções diferentes (0,4% e 0,8% mol formando o vidro GN8 e GN9, respectivamente). Na composição GN9, o zinco foi removido, pois não interferiu na resposta mecânica dos vidros após o processo de troca iônica em sistemas analisados anteriormente. Os vidros foram preparados de acordo com o procedimento detalhado no tópico 2.3.1 no Capítulo 1.

Tabela 3-1: Composição Química (%mol) dos vidros precursores desenvolvidos na Etapa 2.

%mol	GN8	GN9
SiO₂	51,25	51,25
Li₂O	38,65	38,65
P₂O₅	3,4	3,4
TiO₂	3,2	3,2
CaO	1	1
ZrO₂	1,3	1,3
ZnO	0,4	0
SrO	0	0
Al₂O₃	0,4	0,4
Na₂O	0,4	0,8
Si/Li	1.3	1.3
ρ [g/cm³] **	2,470	2,458
T_g [°C] *	474	473
n *	1,576	1,576
E [GPa] *	81,34	81,16
CTE [10⁷ K⁻¹ a 55°C] *	122,9	124,0
v *	0,2261	0,2259

* Valores obtidos através do software Sciglass® - Modelo Priven – 2000

** Valores de densidade medidos por Arquimedes

3.3.1 Obtenção das Vitrocerâmicas

Os tratamentos térmicos usados na produção das vitrocerâmicas transparentes com diferentes frações cristalizadas, a partir dos vidros precursores GN8 e GN9, estão detalhados na **Tabela 3-2**. Esses parâmetros foram escolhidos com o objetivo de manter as proporções das fases LS2, LS e LP semelhantes em ambas as composições, considerando a mesma fração cristalizada total.

Tabela 3-2: Tratamentos térmicos de Nucleação e Crescimento de Cristais usados na obtenção das vitrocerâmicas transparentes de dissilicato de lítio.

		Nucleação		Crescimento	
		T (°C)	t (h)	T (°C)	T(min)
Alta Fração (A)*	GN8	471	6	680	120
	GN9	471	6	660	60
Baixa Fração (B)*	GN8	471	6	620	30
	GN9	471	6	620	30

*Os índices A e B indicam amostras com alta e baixa fração cristalizada, respectivamente.

3.3.2 Caracterização das Vitrocerâmicas

3.3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para avaliar a influência das alterações na composição sobre a cinética de cristalização, foram obtidas curvas de DSC para os vidros precursores. As análises foram realizadas em amostras de 20 mg em pó com tamanho médio de partícula de aproximadamente 45 μm , usando o equipamento Netzsch, modelo DSC 404, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min e temperatura máxima de 1000°C.

3.3.2.3 Difração de Raios X

A técnica de Difração de Raios X foi utilizada para identificar e quantificar as fases cristalinas formadas durante os tratamentos térmicos, além de avaliar a influência do processo de troca iônica na microestrutura desses materiais. As

medidas foram realizadas no difratômetro Ultima IV, Rigaku, disponível no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV/UFSCar). Os difratogramas foram obtidos a temperatura ambiente, no intervalo angular de 10 a 90° em modo step scan com um passo de 0,02° e tempo de contagem de 1s. As fases cristalinas presente nas vitrocerâmicas foram identificadas com o auxílio do software X'Pert HighScore Plus e da base de dados cristalográficos do sistema JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

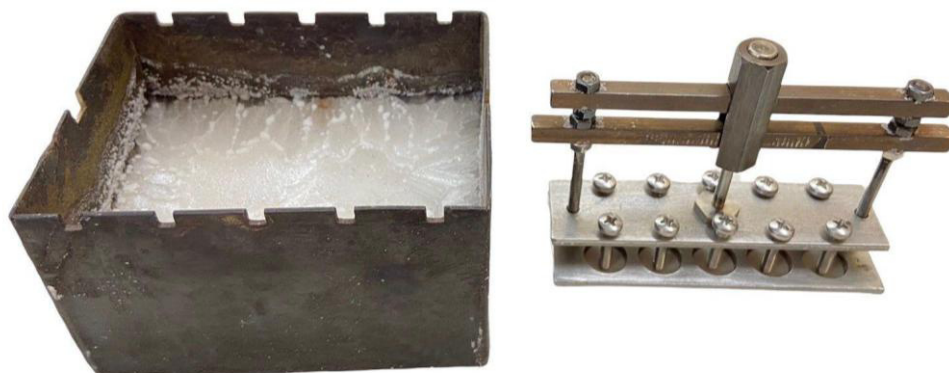
3.3.3 Processo de Troca Iônica

O processo de troca iônica foi realizado nas amostras em formato de disco com $\varnothing$ 14 mm e aproximadamente 1,2 mm de espessura utilizando um aparato em aço inoxidável 310 confeccionado pelo Professor Oscar Peitl Filho no Laboratório de Materiais Vítreos na Universidade Federal de São Carlos.

O conjunto ilustrado na **Figura 3-7** consiste em um sistema formado por uma caixa no qual o sal é condicionado, uma base fixa para o apoio das amostras e uma base móvel com a finalidade de impedir que a tensão superficial do líquido movimente as amostras, retirando-as da posição correta na base fixa.

Após o correto posicionamento do suporte no interior do banho, a base móvel é suspensa novamente, para que ambas as faces da amostra se mantenham em contato com o líquido. Foi utilizado um forno mufla para realização deste processo.





c)

Figura 3-7: Sistema utilizado no processo de troca iônica. a) e b) Suporte para amostras em disco com diâmetro de aproximadamente 14mm; c) Caixa em aço inoxidável 310 para o sal.

Inicialmente, as amostras foram limpas com álcool isopropílico e banho ultrassônico durante 1 minuto e em seguida, foram pesadas e posicionadas na base fixa do suporte. Antes do conjunto ser inserido no banho, este foi posicionado no interior do forno 15 minutos antes do início do processo, para garantir o equilíbrio térmico do sistema e evitar a fratura das amostras devido ao choque térmico. Após esse período, o conjunto foi inserido no banho, a base móvel foi removida e então o tempo de tratamento começou a ser contabilizado. Ao término do tratamento, o suporte foi retirado do banho e transferido para uma estufa a 120°C por 30 minutos, sendo posteriormente resfriado ao ar.

Após esse processo, o sistema foi limpo com água deionizada e as amostras foram pesadas novamente. Foram realizados banhos de NaNO_3 puro a 380°C por diferentes períodos, além de um banho misto de 80% NaNO_3 e 20% KNO_3 a 380°C por 6 horas, com o objetivo de avaliar a influência da composição do banho nas propriedades mecânicas das vitrocerâmicas estudadas.

3.3.4 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A profundidade da camada trocada (DOL) e o perfil de concentração do íon sódio na superfície das amostras foram caracterizados através da

espectroscopia por dispersão de energia (EDS) associada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica permite a caracterização química dos materiais através da interação dos elétrons do feixe incidente com os átomos da amostra gerando raios X característicos correspondente aos elementos presentes. A intensidade do sinal gerado é proporcional à concentração do elemento analisado [133].

As medidas foram realizadas no equipamento NeoScope™ JCM-7000 JEOL pertencente ao Laboratório de Materiais Vítreos (UFSCar), no modo line scan ao longo da seção transversal das amostras submetidas ao processo de troca iônica. O perfil de concentração do íon sódio foi obtido através de imagens no modo SE com magnificação de 500x, tensão de aceleração de 15kV, distância de trabalho (WD) de aproximadamente 12mm e contagem de 50s. Para cada amostra, foram realizadas três varreduras em diferentes posições na superfície.

3.3.5 Propriedades Mecânicas

3.3.5.1 Microdureza Vickers e Módulo Elástico

A avaliação do efeito do processo de troca iônica nas propriedades mecânicas das vitrocerâmicas transparentes de silicato de lítio com diferentes frações cristalizadas foi avaliada através da variação da microdureza Vickers e do módulo elástico das amostras em função do tempo de tratamento de troca iônica. As medidas foram realizadas utilizando o procedimento descrito na seção 2.3.6 no Capítulo 1.

3.3.5.2 Resistência Mecânica a Flexão

A resistência mecânica à flexão foi usada para determinar a tensão máxima suportada pelo material antes da sua ruptura. Este teste foi realizado nas vitrocerâmicas antes e após o processo de troca iônica para verificar a sua influência na melhoria das propriedades mecânicas. As medidas foram realizadas por meio do teste de flexão biaxial piston-on-three-ball segundo a norma ISO 6872:2008 usada para avaliar materiais cerâmicos odontológicos. Foi utilizada uma máquina universal de ensaios mecânicos MTS Criterion Modelo C

43.104 localizada no Laboratório de Materiais Vítreatos (LaMaV/UFSCar). O suporte para a realização do teste possui 3 esferas de aço temperado com diâmetros entre 2,5 mm e 6,5 mm, posicionados a 120° de distância em um círculo de suporte com diâmetro de 10 mm a 12 mm. A amostra deve ser colocada concentricamente neste suporte e a carga deve ser aplicada com um punção plano com diâmetro de $1,4 \pm 0,2$ mm no centro da amostra a uma taxa de $1 \pm 0,5$ mm/min.

O cálculo da resistência à flexão, em MPa será calculado conforme a Equação 22:

$$\sigma = -0,2387 \frac{P(X - Y)}{b^2} \quad (22)$$

Onde, P é a carga máxima de ruptura em Newtons e b é a espessura da amostra fraturada em mm.

As variáveis X e Y são, $X = (1 + \nu) \ln \ln \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 + [(1 - \nu)/2] \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2$ e $Y = (1 + \nu) \left[1 + \ln \ln \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \right] + (1 - \nu) \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2$, respectivamente, considerando ν é coeficiente de Poisson, caso o valor para o material cerâmico em estudo seja desconhecido, use $\nu = 0,25$, r_1 é o raio do círculo do suporte em mm, r_2 é o raio da área carregada em mm e r_3 é o raio da amostra em mm [134].

Para realização destas medidas foram utilizadas 6 amostras em discos com superfície planas, polidas e paralelas com $14 \text{ mm} \pm 0,4 \text{ mm}$ de diâmetro e $1,2 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ de espessura antes e após o processo de troca iônica.

3.3.5.3 Resistência ao Risco

A resistência ao risco instrumentada é uma propriedade importante que indica a capacidade de um material resistir a danos causados por arranhões. É uma propriedade indispensável em telas para proteção de dispositivos móveis e placas de energia solar. A avaliação da influência do processo de troca iônica na resistência ao risco foi determinada pelo equipamento MHS (Anton-Paar), através de um indentador Rockwell de 100 μm de diâmetro. Este foi pressionado

na superfície com cargas de 0,03-20N, taxa de 9,98 N/s e velocidade de 1 mm/min. As medidas foram realizadas em triplicata para cada amostra.

3.4 Resultados e Discussão

Para entender o efeito das mudanças na composição do vidro G8 na cinética de cristalização das novas vitrocerâmicas foram realizadas curvas de DSC. As temperaturas características dos vidros precursores, bem como as temperaturas usadas no tratamento de crescimento de cristais das vitrocerâmicas estão detalhadas na Figura 3-8.

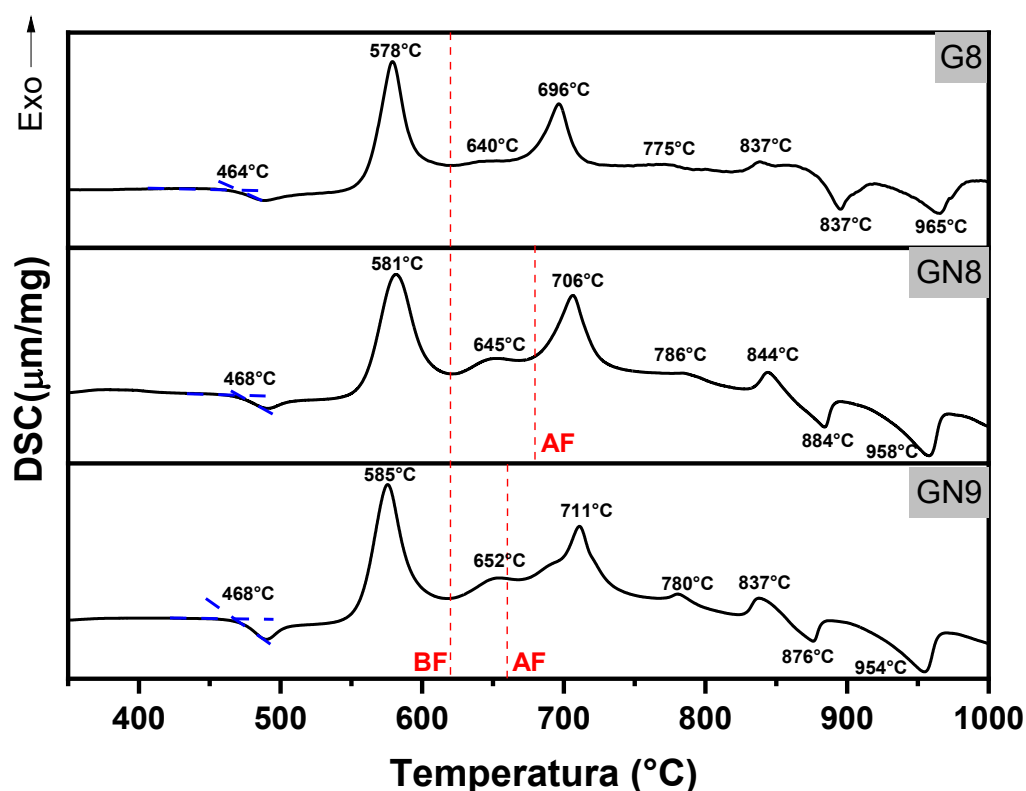


Figura 3-8: DSC dos vidros G8, GN8 e GN9 com taxa de 20°C/min, onde estão detalhadas a temperatura de transição vítrea (T_g), temperaturas de cristalização (T_p) e temperatura de fusão (T_m). As linhas vermelhas representam as temperaturas de crescimento usadas para obtenção das VC's com alta fração cristalizada (AF) e baixa fração cristalizada (BF).

Alterações na composição G8 levaram a formação dos vidros GN8 e GN9. É possível perceber um deslocamento de T_g e T_p para temperaturas mais altas em ambas as composições. Houve o aparecimento de um pico de cristalização entre os principais picos que correspondem a cristalização do metassilicato de

lítio ($\sim 580^\circ\text{C}$) e dissilicato de lítio ($\sim 700^\circ\text{C}$). Este novo pico de cristalização possivelmente está relacionado a cristalização da fase ortofosfato de lítio (Li_3PO_4).

Com base nesses resultados, foram selecionadas as temperaturas para o tratamento de crescimento de cristais com o objetivo de obter vitrocerâmicas transparentes com diferentes frações cristalizadas. A alteração da fração resulta em composições diferentes do vidro residual, o que permitiu avaliar a sua influência no DOL e na dureza das amostras após o processo de troca iônica.

Para a obtenção das vitrocerâmicas com baixa fração cristalizada, as amostras foram nucleadas a 471°C por 6 horas e, em seguida, tratadas a 620°C por 30 minutos. Já para as vitrocerâmicas com alta fração, as amostras passaram pelo mesmo tratamento de nucleação, mas o tratamento de crescimento de cristais foi realizado a 680°C por 2 horas para a composição GN8, e a 660°C por 1 hora para a composição GN9. Ajustes na temperatura e no tempo do segundo tratamento térmico mostraram-se necessários devido ao crescimento dos cristais nas vitrocerâmicas GN9, que aumentou o espalhamento da luz e conferiu aspecto translúcido ao material.

A **Figura 3-9** apresenta os resultados de DRX para as vitrocerâmicas GN8 e GN9. Todas as vitrocerâmicas apresentaram a formação das fases metassilicato de lítio (LS), dissilicato de lítio (LS2) e fosfato de lítio (LP), conforme esperado. Análises quantitativas foram realizadas pelo método de Rietveld e estão apresentadas na **Tabela 3-3**. Assim como discutido no capítulo anterior, também não foi possível quantificar a fase LP via Rietveld para as novas vitrocerâmicas devido à presença de picos largos e que, em alguns casos se confundem com o background. Para solucionar isto, foram realizados cálculos estequiométricos considerando que todo o P_2O_5 presente no vidro base se cristalizou como fosfato de lítio, resultando em uma fração de 14,9% em peso da fase Li_3PO_4 .

Tabela 3-3: Fração das fases cristalinas presentes nas vitrocerâmicas em estudo obtidas por Refinamento Rietveld.

		LS2 (%w)	LS (%w)	LP (%w)	Vidro Residual
AF	GN8	$53,1 \pm 0,7$	$12,9 \pm 0,1$	14,9	$19 \pm 0,8$

	GN9	$42,8 \pm 0,6$	$19,0 \pm 0,1$	14,9	$23,2 \pm 0,8$
BF	GN8	$7,7 \pm 1,0$	$28,8 \pm 0,9$	14,9	$48,6 \pm 2,0$
	GN9	$6,4 \pm 0$	$32,2 \pm 0,3$	14,9	$46,4 \pm 0,3$

Os tratamentos de nucleação e crescimento foram determinados de forma a assegurar proporções semelhantes das fases cristalinas entre as composições com mesma fração cristalizada, visando eliminar possíveis interferências dessas proporções sobre efeitos do processo de troca iônica, em particular no teor de lítio presente no vidro residual (Tabela 3-3).

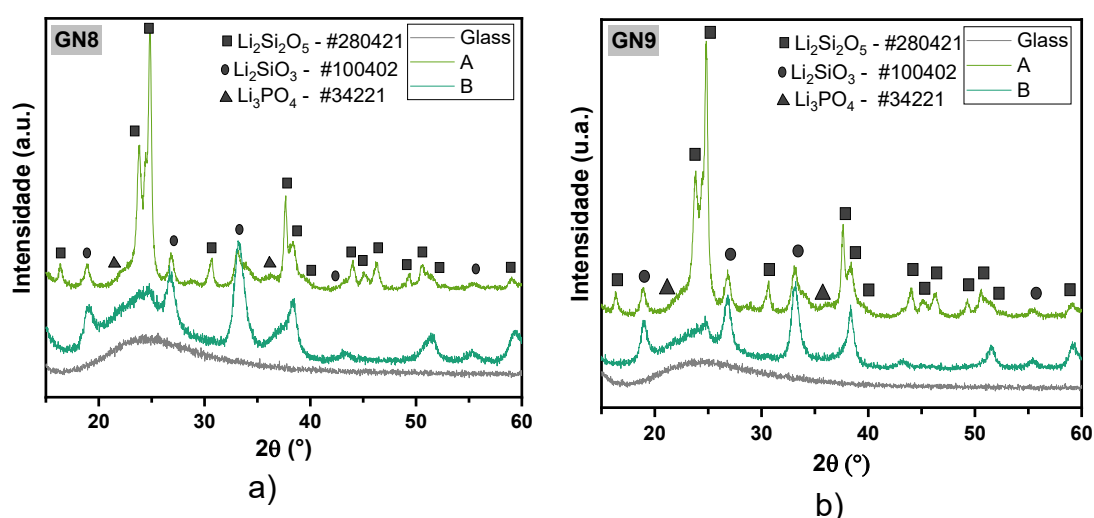


Figura 3-9: Difratomogramas das vitrocerâmicas com alta fração cristalizada e baixa fração cristalizada para as composições a) GN8; b) GN9.

A transparência a luz visível das novas vitrocerâmicas foram avaliadas através dos espectros de UV-visível conforme detalhado na **Figura 3-10**. Estes mostram que as vitrocerâmicas do sistema GN8 e GN9, em ambas as frações cristalizadas, mantiveram elevada transmitância para amostras com aproximadamente 1,2 mm de espessura. As vitrocerâmicas GN8_A e GN8_B apresentaram transmitância de 76% e 88% (500nm), respectivamente. Já as vitrocerâmicas GN9_A e GN9_B exibiram transmitância de 82% e 90% (500nm), respectivamente.

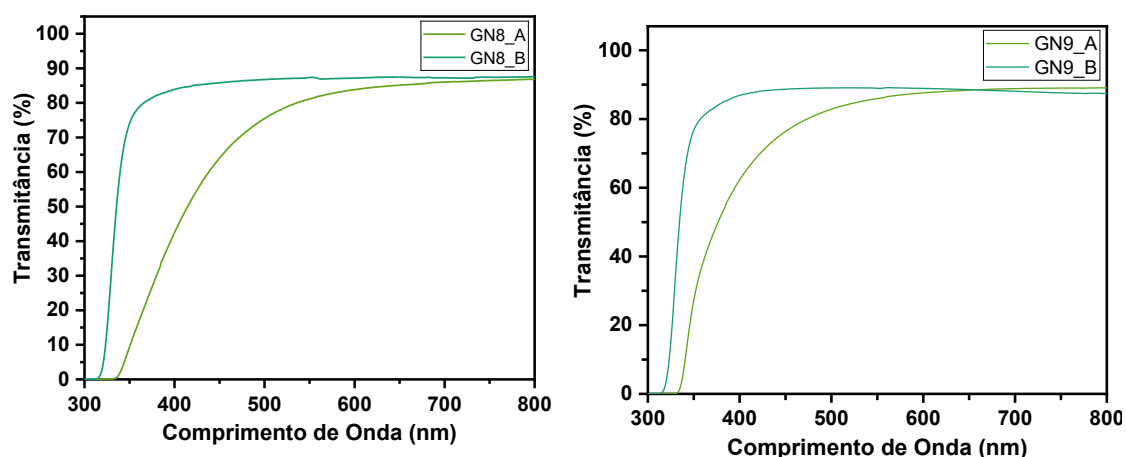
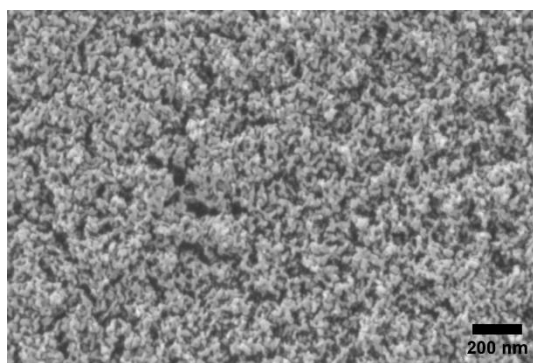
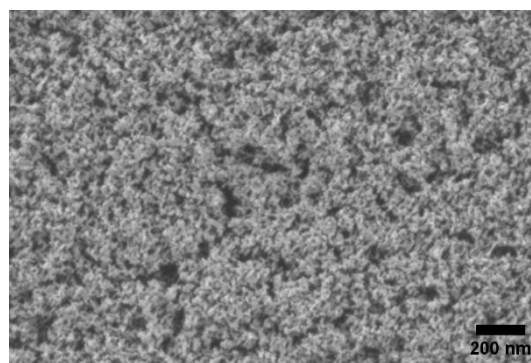


Figura 3-10: Transmitância das vitrocerâmicas GN8 e GN9 com diferentes frações cristalizadas.

A alta transmitância observada resulta do tamanho dos cristais gerados nos tratamentos térmicos de duplo estágio, que apresentam dimensões médias inferiores ao comprimento de onda da luz visível. A **Figura 3-11** mostra a presença de uma microestrutura refinada nas vitrocerâmicas GN8 antes e após o processo de troca iônica em banho puro de NaNO_3 a 380°C por 2 horas. Outra observação importante, é a redução do tamanho dos cristais na vitrocerâmica GN8_B após o processo de troca iônica. Esse comportamento reforça a hipótese de que o processo de decristalização ocorre nas vitrocerâmicas com baixa fração cristalizada quando submetidas a troca iônica em banho de sódio. Mais detalhes sobre esse fenômeno serão discutidos no Capítulo 3.



a)



b)

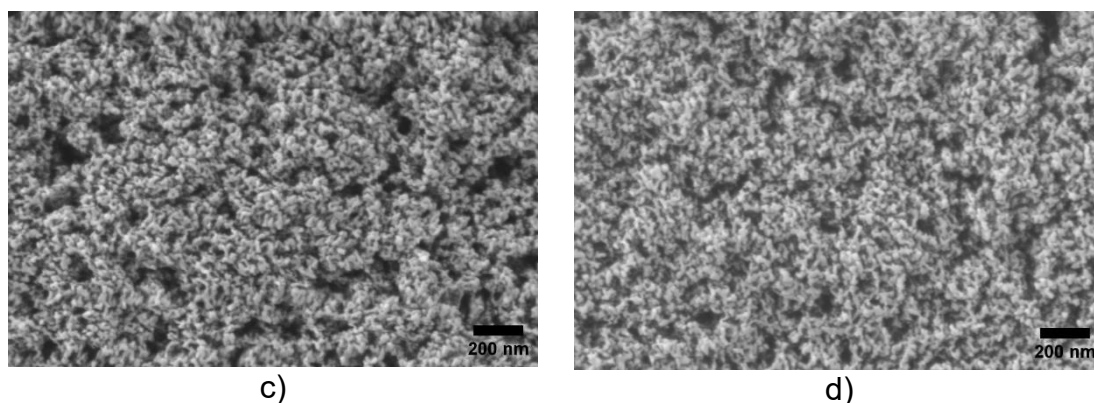


Figura 3-11: Imagens SE da superfície das amostras GN8 com ataque químico em solução de 0,5%HF por 30s. a) e c) correspondem as vitrocerâmicas GN8_B e GN8_A antes do processo de IOX, respectivamente. b) e d) correspondem as vitrocerâmicas GN8_B e GN8_A após o processo de IOX, respectivamente.

3.4.2 Profundidade de Camada (DOL) e o Perfil de Concentração do íon Na^+ na superfície das vitrocerâmicas

A profundidade de camada (“*Deph of Layer*” -DOL) é um dos parâmetros mais importantes no processo de troca iônica, pois define a espessura da camada superficial em compressão e está associada ao perfil de concentração do íon invasor no interior do vidro. Estudos anteriores [135] demonstraram que a troca iônica em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio ocorre preferencialmente no vidro residual. Por exemplo, ao submeter uma vitrocerâmica completamente cristalizada do sistema LS2 estequiométrico em banho de sódio fundido à 380°C, por períodos entre 3.75 e 480 minutos, os autores não detectaram nenhum perfil de concentração de Na^+ na superfície das amostras, indicando que a troca não ocorreu nesses materiais. Desse modo, sabe-se que o íon Li^+ da fase LS2 não participa do processo de troca, e apenas os íons disponíveis no vidro residual permitem o fortalecimento químico do material. Com isso, a fração cristalizada e, conseqüentemente, a composição do vidro residual são fatores importantes no processo de troca iônica em vitrocerâmicas, pois determinam parâmetros importantes do processo tais como: quantidade de lítio disponível para troca, estrutura da rede, concentração de álcalis presentes e etc.

Portanto, para obter melhores propriedades mecânicas através do processo de troca iônica em vitrocerâmicas LS2, é indispensável avaliar a influência da microestrutura nos parâmetros de DOL, no perfil de concentração

do íon envolvido e no perfil de tensões residuais, os quais estão diretamente relacionados com as respostas mecânicas desses materiais.

Após a formação das fases cristalinas, a composição do vidro residual foi calculada a partir dos resultados do Refinamento de Rietveld. Como esperado, é possível notar que as vitrocerâmicas com alta fração apresentam menor quantidade de lítio e elevados teores dos íons de titânio e zircônia no vidro residual. Já as vitrocerâmicas com frações menores apresentam uma maior concentração de lítio no vidro residual e possibilitam a obtenção de uma maior profundidade de camada (DOL).

Tabela 3-4: Composição normalizada do vidro residual das vitrocerâmicas GN8 e GN9 com alta e baixa fração cristalizada considerando a quantificação por Refinamento de Rietveld.

%mol	Residual GN8-A	Residual GN8-B	Residual GN9-A	Residual GN9-B
SiO ₂	38,35	62,10	49,40	60,70
Li ₂ O	6,82	16,30	5,83	16,25
P ₂ O ₅	0	0	0	0
TiO ₂	24,58	9,69	20,35	10,48
CaO	5,4	2,13	4,47	2,30
ZrO ₂	15,41	6,07	12,76	6,57
ZnO	3,13	1,23	0	0
Al ₂ O ₃	3,92	1,55	3,25	1,67
Na ₂ O	2,38	0,94	3,95	2,03
ρ [g/cm ³] *	3,387	2,720	3,103	2,739
T _g [°C] *	648	655	686	677
n *	1,792	1,625	1,728	1,631
E [GPa] *	120	92,47	109,4	93,43
CTE [10 ⁷ K ⁻¹ a 55°C] *	49,55	59,34	43,32	62,50

** Valores obtidos através do software Sciglass® - Modelo Priven – 2000

As **Figura 3-12** e **Figura 3-13** mostram a profundidade da camada alcançada pelos íons de sódio em função do tempo de tratamento de troca iônica nas vitrocerâmicas do sistema GN8, bem como apresenta as imagens de MEV da seção transversal das amostras avaliadas, respectivamente.

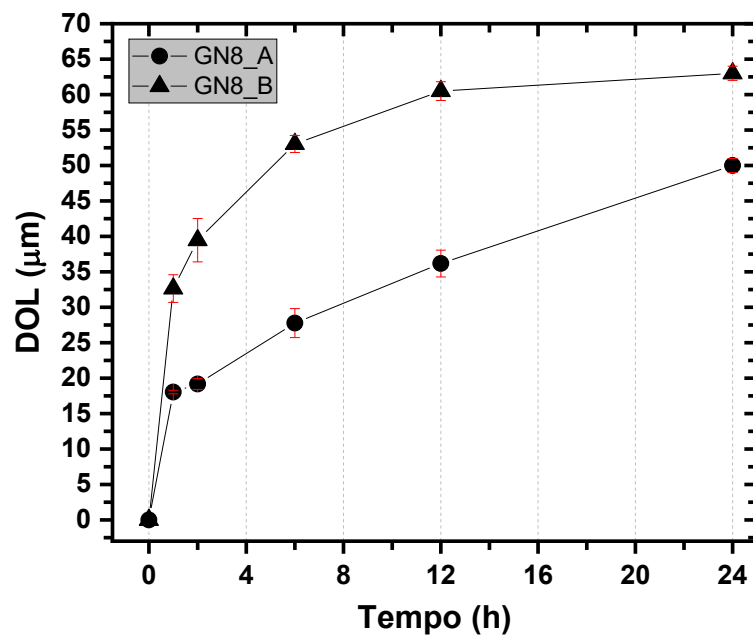
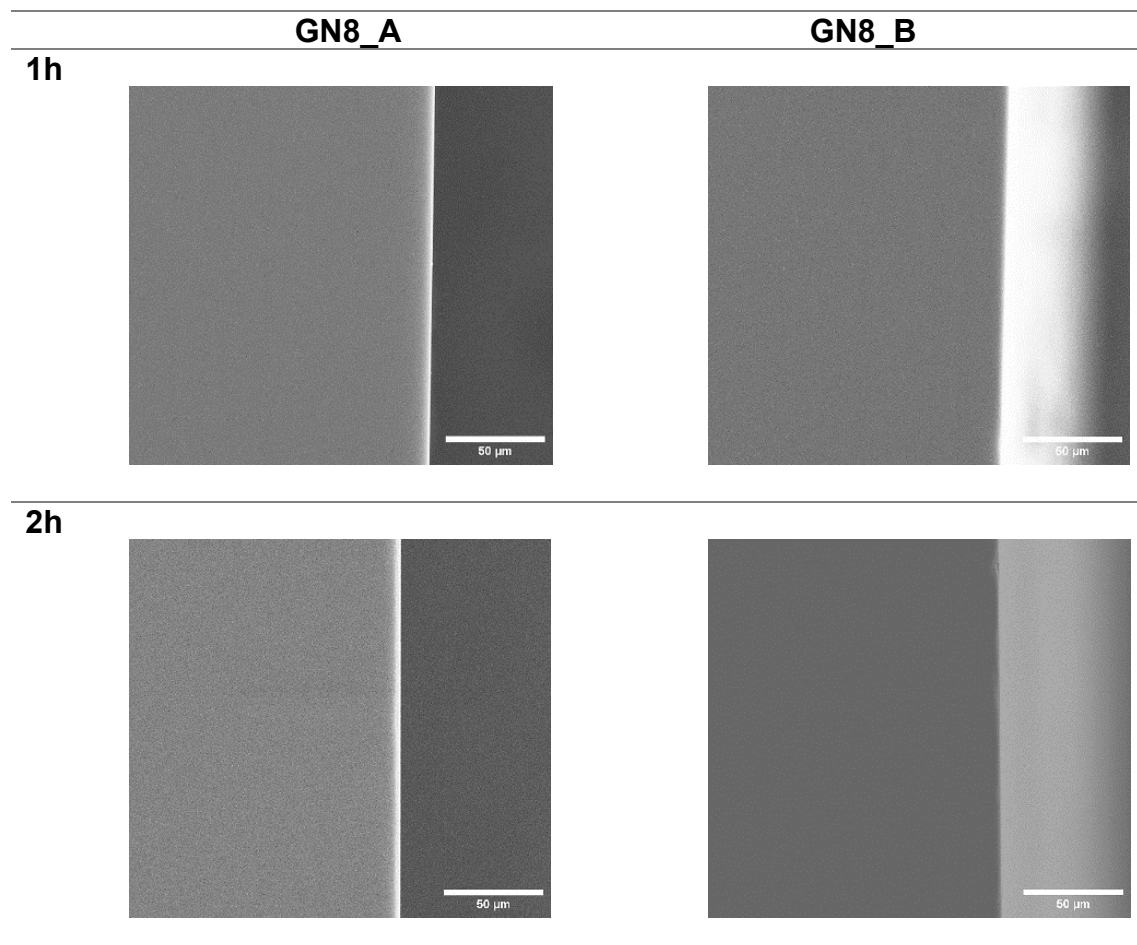


Figura 3-12: Profundidade de penetração do íon sódio em função do tempo de tratamento para as vitrocerâmicas GN8 com alta e baixa fração cristalizada.



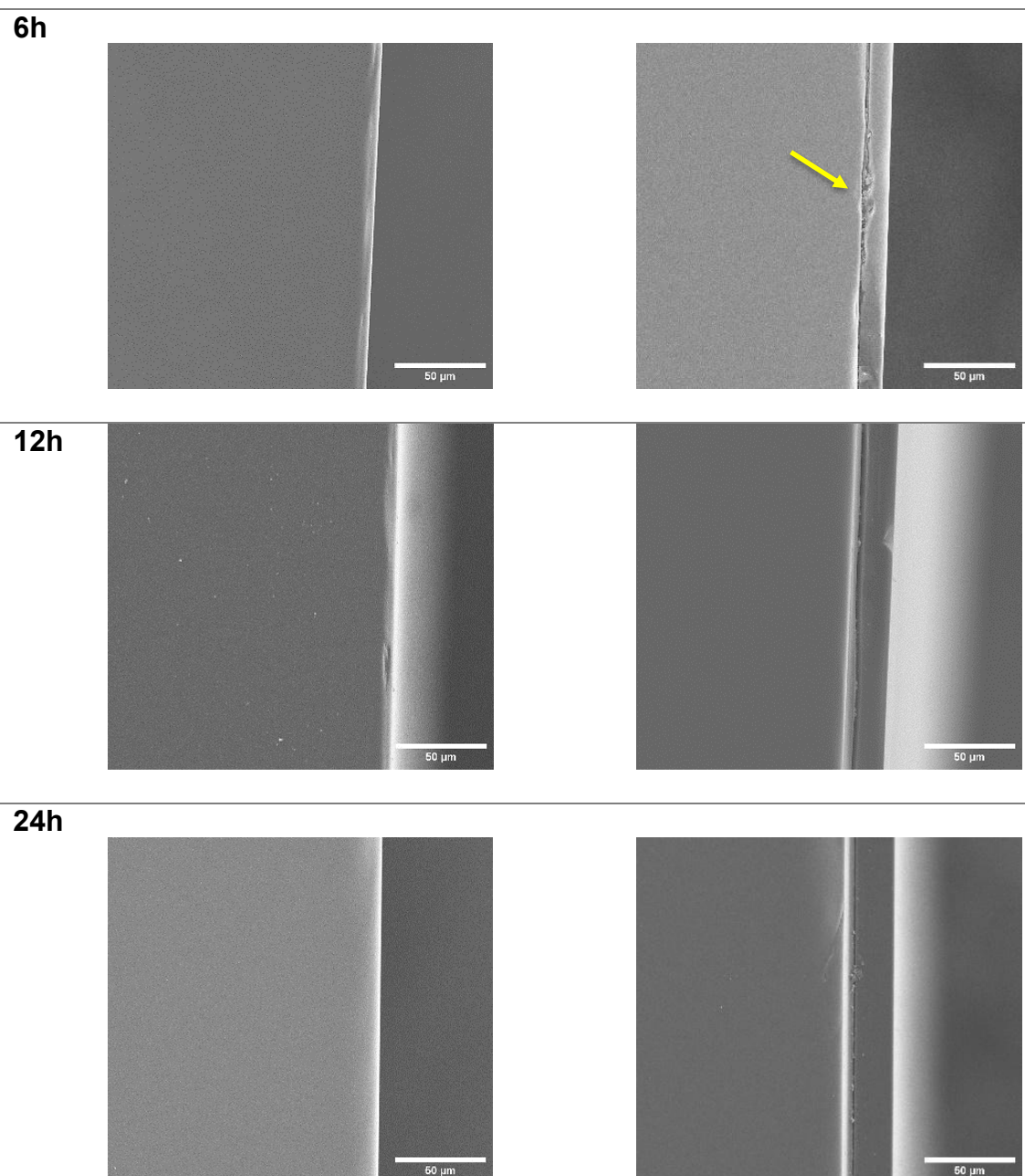


Figura 3-13: Seção transversal das vitrocerâmicas GN8 com diferentes frações cristalizadas após o tratamento de troca iônica em nitrato de sódio fundido a 380°C por diferentes tempos.

Os resultados mostram que para as vitrocerâmicas GN8, o DOL diminui com o aumento da fração cristalizada, mas seu valor aumenta com o tempo de tratamento de troca iônica, conforme previsto pela dependência temporal descrita pela Segunda Lei de Fick. A redução do DOL em amostras com alta fração cristalizada é esperada, uma vez que o teor de lítio no vidro residual é menor em comparação com amostras de baixa fração cristalina. Além disso, a

significativa alteração na composição do vidro residual, com o aumento das concentrações de íons de titânio e zircônia, eleva a viscosidade do vidro residual, resultando na diminuição da mobilidade do íon sódio [136].

Em alguns sistemas, as fases cristalinas favorecem a troca iônica, como no caso da cristalização de nanocristais de ZnAl_2O_4 em vidros de aluminosilicatos. Durante o processo de cristalização, a precipitação dos nanocristais aumenta a concentração efetiva do íon Na^+ na fase vítrea residual uma vez que este íon não faz parte da fase cristalina formada. Por outro lado, a cristalização dessa fase reduz significativamente a concentração efetiva de íons Zn^{2+} na fase vítrea. Íons divalentes, como o Zn^{2+} , exercem um efeito negativo na profundidade de difusão dos íons alcalinos, pois podem bloquear os canais da rede e reduzir sua difusividade, especialmente quando possuem raio iônico semelhante ao dos alcalinos, como no caso do íon Ca^{2+} , cujo raio é similar ao de Li^+ e Na^+ , porém com maior carga e intensidade de campo. Este fenômeno é conhecido na ciência dos vidros como “efeito pseudo-álcali misto” e tem grande influência nos resultados de troca iônica [137][138].

As vitrocerâmicas GN8 com baixa fração apresentam maior profundidade de camada comparada com as amostras com alta fração, no entanto, a partir de 6h de tratamento, ocorre a delaminação da camada trocada como pode ser visto na **Figura 3-13**. Esse fenômeno foi visto por Li et.al. [117] em vidros LS2 estequiométrico submetidos ao tratamento de troca iônica a 380°C em banho de NaNO_3 onde a partir de 30 min de tratamento era possível visualizar trincas e delaminação da camada superficial.

O perfil de tensão formado durante o processo de troca iônica depende da penetração do íon invasor e dos mecanismos de relaxação envolvidos. Donald et al. [139] sugeriram que uma camada superficial em tração pode surgir devido à diferença no coeficiente de expansão térmica (CTE) entre a camada superficial trocada e o vidro interno. Essa discrepância no CTE pode causar a delaminação observada nas vitrocerâmicas durante a troca iônica. É possível visualizar que a partir de 6 horas de tratamento, a profundidade de penetração da camada trocada é de aproximadamente $45\text{ }\mu\text{m}$, enquanto a delaminação ocorre a cerca de $10\text{ }\mu\text{m}$.

A camada superficial com elevada concentração de álcalis pode exibir um CTE maior que o interior do vidro gerando uma incompatibilidade de coeficientes que coloca a camada superficial em tensão de tração. Segundo Shen & Green [140], as tensões decorrentes das diferenças nos coeficientes de expansão térmica são, em geral, significativamente menores do que as tensões compressivas induzidas pelo processo de troca iônica, particularmente quando este é conduzido abaixo da temperatura de transição vítrea. Contudo, em alguns casos, a discrepância no CTE pode ser suficientemente elevada para modificar o perfil de tensão total, especialmente próximo a superfície do vidro.

A magnitude da tensão residual gerada pelo estresse térmico (σ_R) pode ser calculada a partir da seguinte Equação 23 [140]:

$$\sigma_R = \frac{\Delta T \Delta \alpha E}{1 - \nu} \quad (23)$$

Onde ΔT é a diferença entre a temperatura de troca iônica e a temperatura ambiente e $\Delta \alpha$ é a diferença de CTE entre a superfície e o interior do vidro.

Em resumo, a magnitude da tensão residual gerada é proporcional à diferença do CTE à medida que a concentração de Na^+ aumenta na superfície.

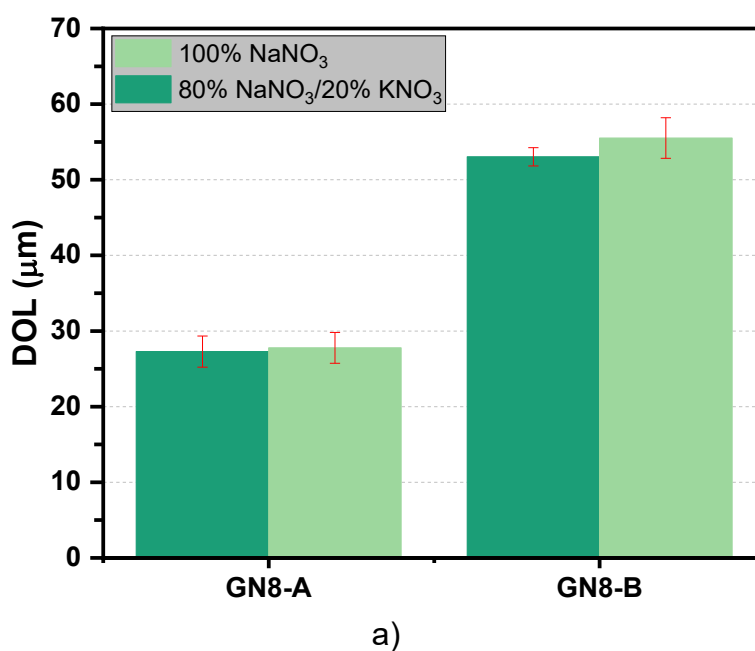
Outro fator importante foi avaliado por Wang et.al. [126] no qual demonstraram que a capacidade de expansão dos vidros após a troca iônica é controlada pela conectividade da rede, que por sua vez depende da composição e está relacionada ao coeficiente de expansão térmica. A substituição de íons menores por íons maiores impõe a rede uma tensão volumétrica interna que pode ser acomodada através da (1) expansão volumétrica ou (2) formação da tensão de compressão interna. Embora (1) seja preferível, esta é condicionada à capacidade da rede de se expandir livremente, sem quebrar nenhuma ligação forte. Essa capacidade diminui à medida que a conectividade da rede aumenta e a estrutura se torna menos aberta. Além disso, nota-se que vidros com elevada conectividade da rede são mais resistentes a relaxação da tensão após a troca iônica.

A expansão térmica aumenta com a concentração de álcalis, o que significa que, à medida que a rede se despolimeriza, sua capacidade de se expandir termicamente cresce. O coeficiente de Cooper segue essa tendência, como foi mostrado em [126] [140], através da correlação linear entre o coeficiente

de Cooper e o coeficiente de expansão térmica em função do grau de despolimerização da rede.

Um banho misto com composição de 80 % em massa de NaNO_3 e 20% em massa de KNO_3 foi utilizado com o objetivo de controlar a difusividade do sódio e evitar as mudanças bruscas de composição na superfície das vitrocerâmicas. A presença de íons com diferentes raios, como sódio (Na^+) e potássio (K^+), em um mesmo banho influenciam a taxa de difusão dos íons sódio no interior do vidro, bem como auxiliam na formação de uma camada de tensão de compressão mais eficaz devido a maior concentração dos íons potássio na superfície.

A **Figura 3-14 a)** e b) compara os resultados da profundidade de camada e microdureza obtidos durante o tratamento de troca iônica em banho de NaNO_3 puro em 380 °C por 6 horas com os resultados obtidos em banho misto, considerando a mesma temperatura e tempo. Em relação a variação do DOL, não houve mudança significativa na profundidade de penetração, em concordância com os resultados relatados por Li et. al. [116] em estudos com banho misto de 75% KNO_3 e 25% NaNO_3 . A dureza, por sua vez, foi reduzida com a utilização do banho misto em ambas as frações cristalizadas avaliadas.



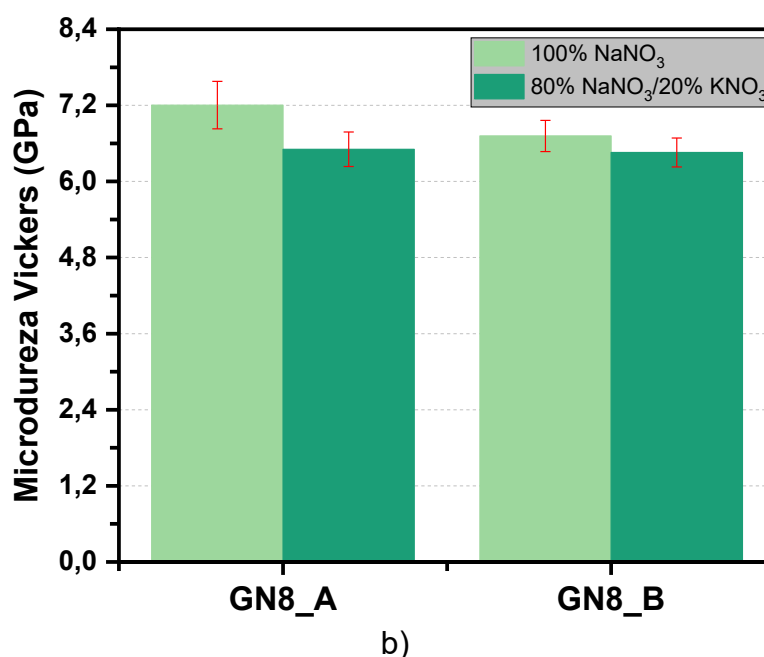


Figura 3-14: Comparação entre a) profundidade de camada e b) microdureza nas vitrocerâmicas GN8 com alta e baixa fração cristalizada após tratamento de troca iônica em 380°C por 6h em banho de NaNO₃ puro e banho misto de NaNO₃ e KNO₃.

Geralmente, a utilização de banhos mistos pode gerar uma maior tensão de compressão superficial devido a diferença de tamanho entre os íons potássio (0,133 nm) em relação ao íon Na⁺ (0,102 nm) e Li⁺ (0,076 nm). Como exemplo, tem-se Mu et.al. [141] que avaliaram a tensão de compressão superficial em função da composição do banho com $x\text{NaNO}_3 + (100-x)\text{KNO}_3$ (% em peso, $x = 60, 70, 80, 90, 100$) em vitrocerâmicas de aluminossilicato de lítio transparentes. Foi visto que a maior tensão de compressão superficial (~500 MPa) foi alcançada em um banho misto de 80% NaNO₃ e 20% KNO₃ em peso em 420 °C durante 4 horas no qual a partir desse ponto, os valores de tensão diminuem. Maiores valores de resistência a flexão também foram encontrados por Li et.al. [116] para vitrocerâmicas LS2 em banho misto com concentração de 75% de KNO₃ a 385 °C por 64h.

A redução da dureza observada nas vitrocerâmicas GN8 tratadas em banho misto está relacionada a modificações na composição ou na microestrutura superficial que ocorre durante o tratamento de troca iônica. Além disso, a máxima compressão pode ocorrer em uma região subsuperficial, o que

faz com que os valores de dureza sejam mais sensíveis às mudanças na superfície onde a tensão de compressão é inferior.

A **Figura 3-15** mostra o perfil de concentração do íon K^+ na superfície das vitrocerâmicas em estudo. Considerando a mesma temperatura de tratamento, a troca iônica Na^+ por Li^+ é preferencial em relação a troca K^+ por Li^+ devido à maior compatibilidade de tamanho entre os íons envolvidos. Porém, ocorreu a penetração do íon K^+ na superfície das vitrocerâmicas, com destaque a GN8_B, que apresenta maior teor de lítio no vidro residual [142].

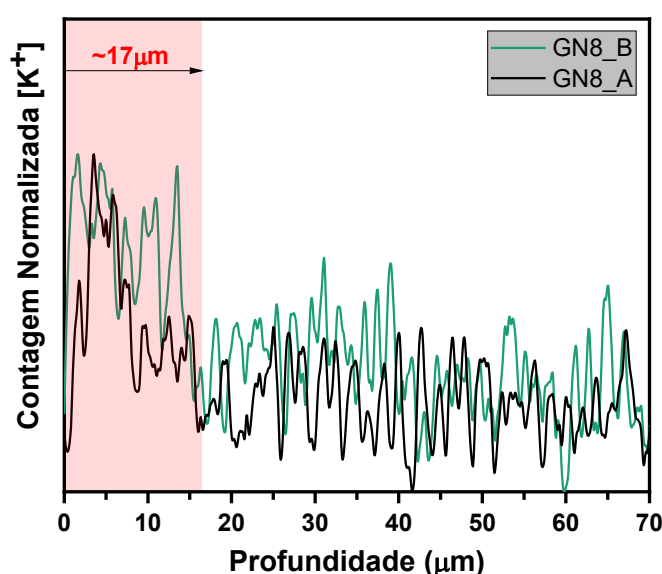


Figura 3-15: Curva de penetração do íon K^+ nas vitrocerâmicas GN8 com alta e baixa fração cristalizada após tratamento em banho misto 80% $NaNO_3$ e 20% KNO_3 em $380^\circ C$ por 6 h.

Comumente, o coeficiente de difusão dos íons Na^+ em banhos mistos compostos de $NaNO_3$ e KNO_3 é significativamente menor do que no sal de $NaNO_3$ puro, porém os valores de difusividade do íon sódio obtidos a partir do ajuste da segunda Lei de Fick as curvas de EDS mostram um comportamento contrário, ou seja, um acréscimo na difusividade desses íons na superfície das vitrocerâmicas (Tabela 3-5). Resultados semelhantes foram obtidos por Macrelli [143] para vidros soda cal e aluminossilicato de sódio em banhos mistos $NaNO_3$ e KNO_3 .

Varshneya e Dumais [144] mostraram através de medidas do perfil de potássio em tubos de vidros soda cal dobrados submetidos a têmpera química, que as tensões residuais nos vidros também influenciam a difusividade dos íons

envolvidos no processo de troca iônica, uma vez que essas tensões podem alterar o tamanho médio do sítio para a difusão do cátion. Foi identificado que a máxima difusão do potássio ocorreu preferencialmente no lado tracionado, bem como apresentou certa redução no lado em compressão. Conforme a Tabela 3-5, é possível visualizar que a difusividade dos íons sódio aumenta com o uso do banho misto devido à presença de uma tensão de tração residual na superfície que levou a delaminação da camada trocada nas vitrocerâmicas GN8_B, como pode ser visto na Figura 3-16. A espessura da camada delaminada é similar a profundidade alcançada pelos íons de potássio na superfície.

Tabela 3-5: Coeficientes de difusão dos íons de sódio nas vitrocerâmicas GN8 tratadas em banho de sal NaNO_3 puro e banho de sal misto 80% NaNO_3 /20% KNO_3

	NaNO_3 [$D_{\text{Na/Li}} \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$]	$\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ [$D_{\text{Na/Li}} \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$]
GN8_A	$1,69 \pm 0,36$	$2,37 \pm 0,14$
GN8_B	$7,95 \pm 1,21$	$9,13 \pm 0,32$

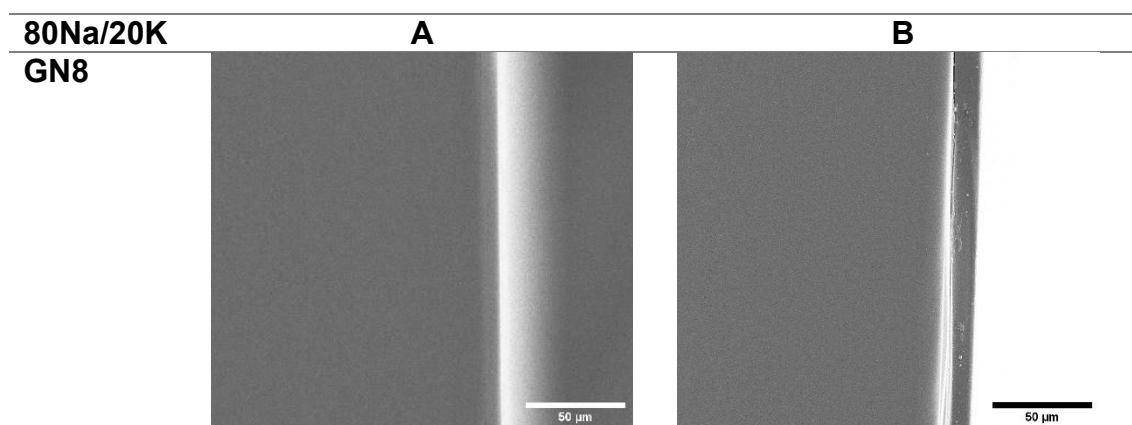


Figura 3-16: Imagens de MEV da seção transversal das vitrocerâmicas GN8 submetidas ao tratamento de troca iônica em banho misto com 80% NaNO_3 e 20% KNO_3 em 380°C por 6 h.

Assim como na análise da vitrocerâmica GN8, foram igualmente avaliadas as vitrocerâmicas GN9 com alta e baixa fração cristalizada. Os valores de

profundidade da camada de sódio após a troca iônica a 380 °C em diferentes tempos estão apresentados na **Figura 3-17**.

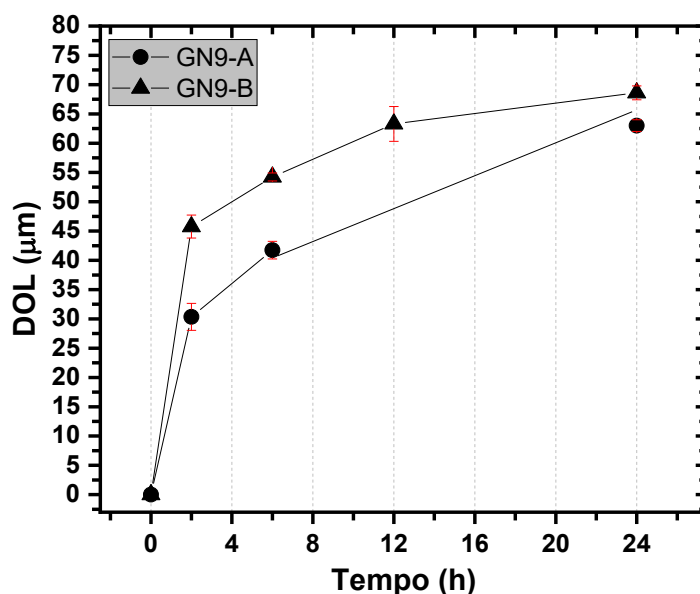
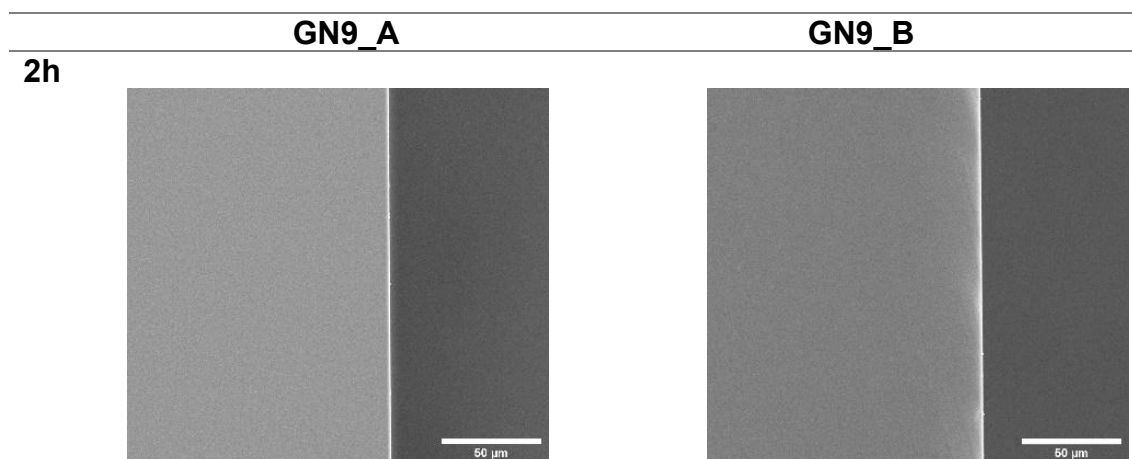
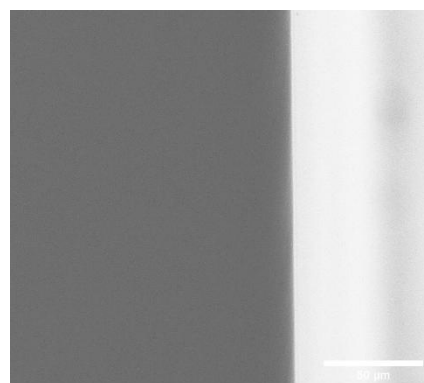
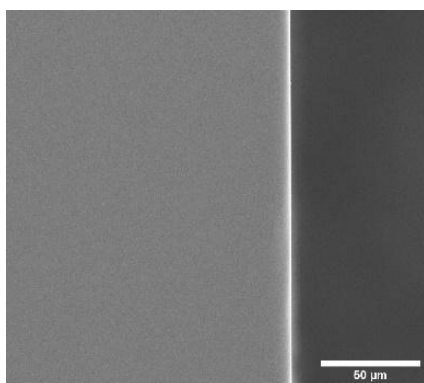
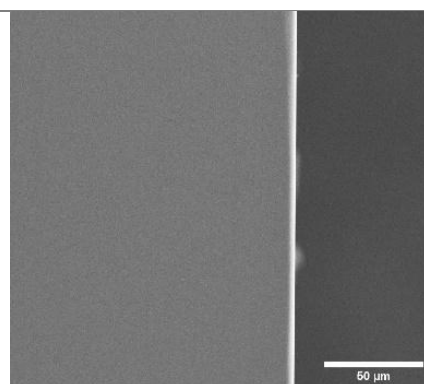


Figura 3-17: Profundidade de penetração do íon sódio em função do tempo de tratamento para as vitrocerâmicas GN9 com alta e baixa fração cristalizada.

Em comparação com o observado nas vitrocerâmicas GN8, a profundidade de penetração do íon Na^+ aumentou, e não houve delaminação em nenhum dos tempos avaliados (**Figura 3-0-18**). Esses resultados sugerem que a alteração na composição do vidro residual evitou o processo de delaminação nas vitrocerâmicas GN9. O aumento da concentração do íon Na^+ na composição do vidro residual reduziu a diferença entre os coeficientes de expansão térmica (CTE) da camada superficial e o interior da vitrocerâmica [105].



6h

12h

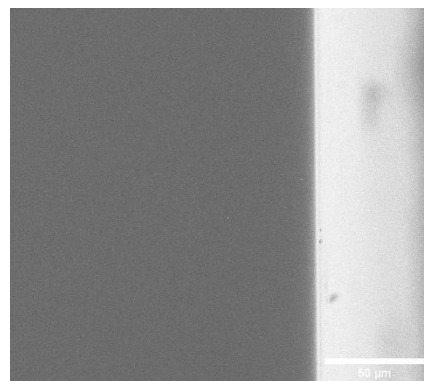
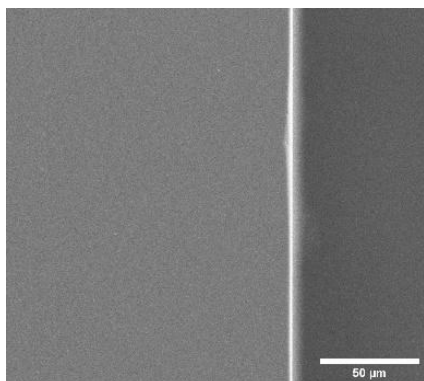
24h

Figura 3-0-18: Seção transversal das vitrocerâmicas GN9 com diferentes frações cristalizadas após o tratamento de troca iônica em nitrato de sódio fundido a 380°C por diferentes tempos.

Em relação ao processo de troca iônica em banho misto, composto por 80% de NaNO_3 e 20% KNO_3 a 380 °C por 6 h, os resultados de dureza e da profundidade da camada das vitrocerâmicas GN9 estão dispostos na **Figura 3-19**.

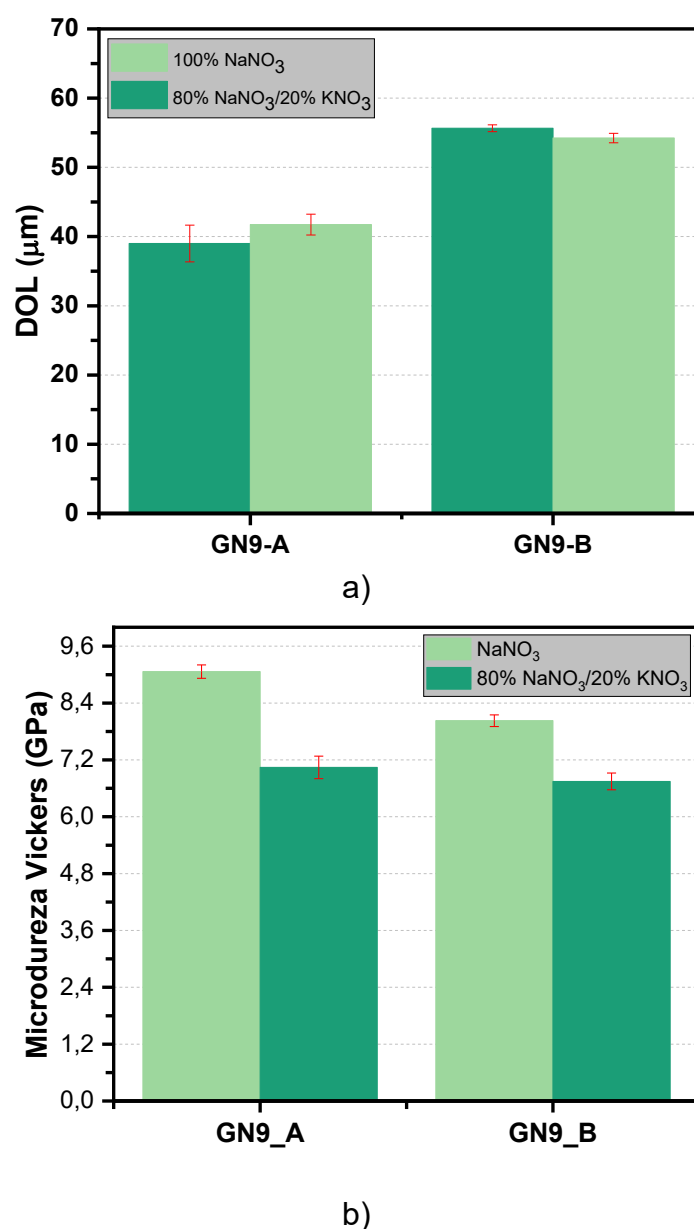


Figura 3-19: Comparação entre a) profundidade de camada e b) microdureza nas vitrocerâmicas GN9 com alta e baixa fração cristalizada após tratamento de troca iônica em 380°C por 6h em banho de NaNO₃ puro e banho misto de NaNO₃ e KNO₃.

Pode-se observar que não houve mudanças significativas na profundidade de penetração do íon sódio com a troca iônica em banho misto para nenhuma das frações cristalizadas, assim como foi visto nas vitrocerâmicas GN8 [116]. Já para os resultados de microdureza Vickers, ocorreu uma diminuição significativa dos valores obtidos durante o banho misto em relação ao banho de sódio puro, possivelmente devido a relaxação da camada superficial com a troca superficial dos íons de potássio. No entanto, não foi possível

confirmar com exatidão a penetração dos íons de potássio no interior das vitrocerâmicas devido ao elevado ruído nas curvas de EDS, conforme apresentado na **Figura 3-19 b)**.

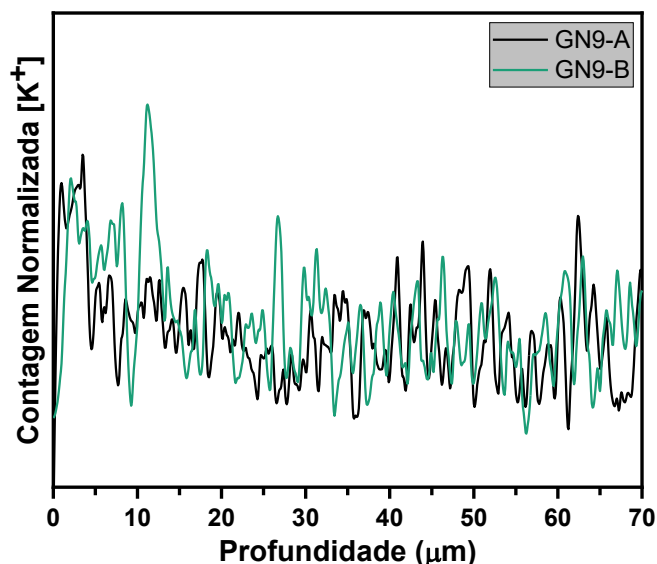


Figura 3-20: Curva de penetração do íon K^+ nas vitrocerâmicas GN9 com alta e baixa fração cristalizada após tratamento em banho misto 80% $NaNO_3$ e 20% KNO_3 em $380^\circ C$ por 6 h.

Na **Figura 3-21**, são apresentadas as imagens de MEV referentes à seção transversal das vitrocerâmicas avaliadas após o tratamento de troca iônica em banho misto. Nota-se que não houve delaminação da camada trocada em nenhuma das condições analisadas (**Figura 3-21**). Diferente do encontrado nas vitrocerâmicas GN8, onde foi observado um aumento da difusividade dos íons de sódio com a penetração do íon potássio, devido à formação de tensão residual de tração, as vitrocerâmicas GN9 não apresentaram esse comportamento. Como não ocorreu delaminação, não houve a formação da tensão residual de tração na superfície, e com isso os valores de difusividade dos íons sódio não aumentaram no banho misto. A **Tabela 3-6** apresenta os coeficientes de difusividade calculados pelo ajuste da Lei de Fick aos perfis de EDS para o íon sódio. Os resultados indicam uma redução expressiva na difusividade do íon sódio com a presença do íon potássio, conforme esperado no uso do banho misto.

Tabela 3-6: Coeficientes de difusão dos íons de sódio nas vitrocerâmicas GN9 tratadas em banho de sal NaNO_3 puro e banho de sal misto 80% NaNO_3 /20% KNO_3

	NaNO_3 [$D_{\text{Na/Li}} \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$]	$\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ [$D_{\text{Na/Li}} \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$]
GN9_A	$15,94 \pm 1,49$	$3,13 \pm 0,27$
GN9_B	$7,78 \pm 0,81$	$6,99 \pm 0,98$

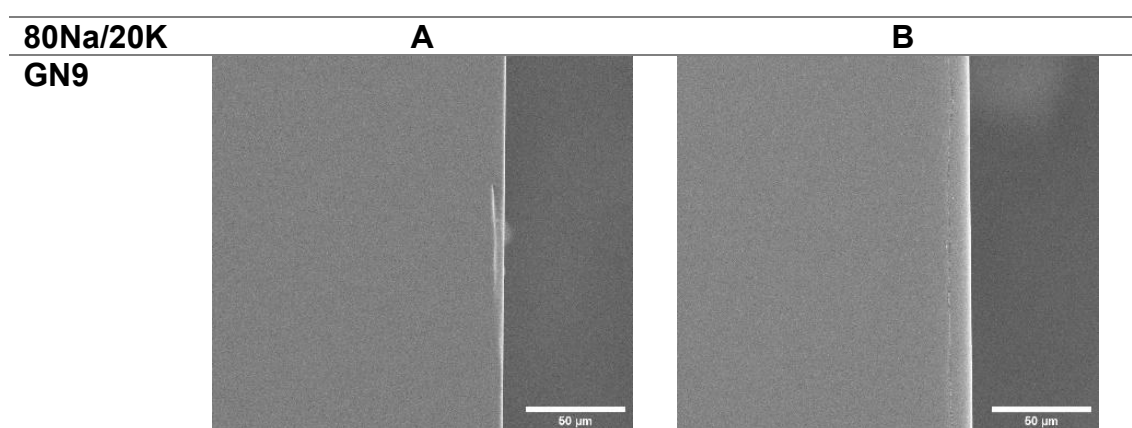


Figura 3-21: Imagens de MEV da seção transversal das vitrocerâmicas GN9 em estudo submetidas ao tratamento de troca iônica em banho misto com 80% NaNO_3 e 20% KNO_3 em 380°C por 6 h

Com o objetivo de avaliar as diferenças na profundidade de penetração do íon sódio em relação à fração cristalizada das vitrocerâmicas analisadas, a **Figura 3-22** a) e b) apresenta os valores de DOL em função do tempo de tratamento de troca iônica, de acordo com a fração cristalizada. Para as vitrocerâmicas com alta fração cristalizada ($\sim 80\%$ em peso), observa-se uma variação significativa na profundidade de penetração do sódio entre as vitrocerâmicas GN8 e GN9, com maiores profundidades alcançadas na GN9. Como as vitrocerâmicas apresentam microestruturas, frações cristalizadas e proporções de fases cristalinas semelhantes, essas diferenças podem ser atribuídas a composição do vidro residual, indicando a sua importância na otimização do perfil de tensão residual obtido com o tratamento de troca iônica.

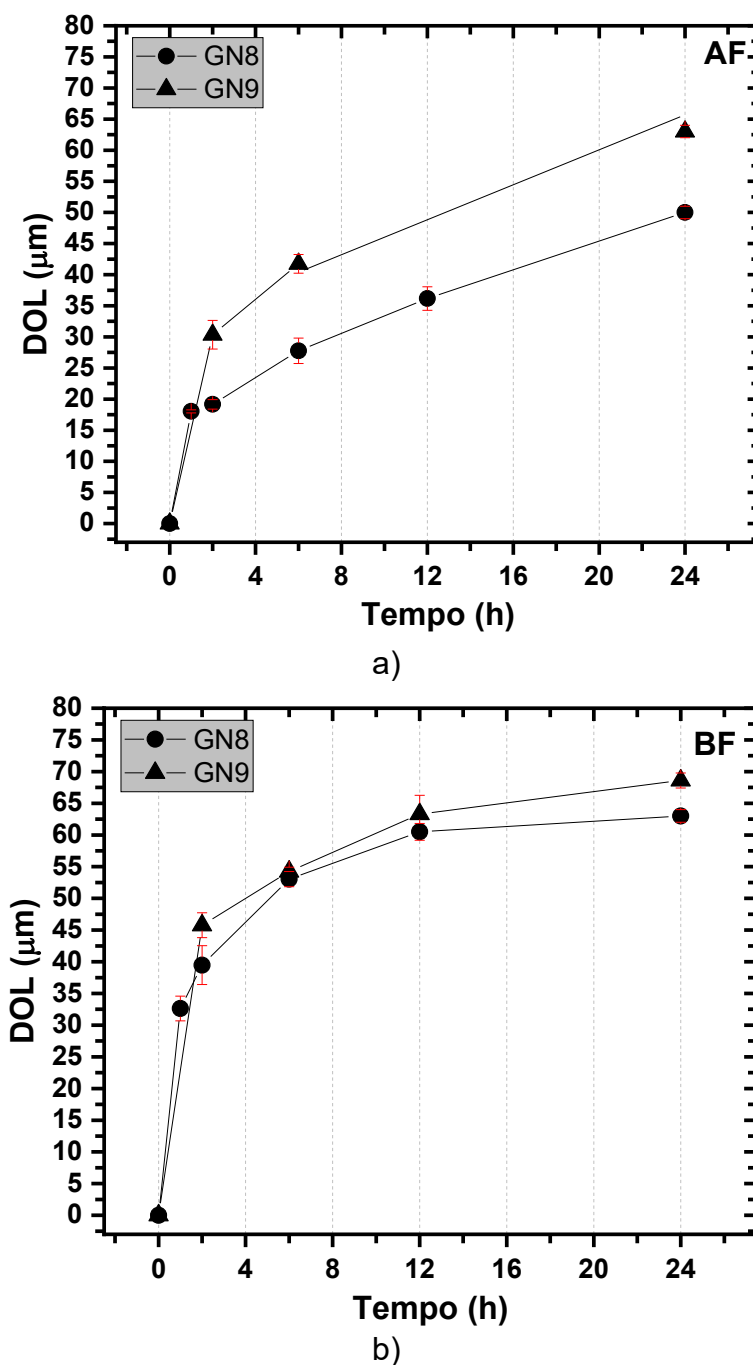


Figura 3-22: Profundidade de camada em função do tempo de tratamento de troca iônica para as vitrocerâmicas em estudo de acordo com a fração cristalizada.

Para as vitrocerâmicas com baixa fração cristalizada (~50% em peso), o perfil de penetração do íon sódio foi similar para ambas as composições, com a composição GN9 destacando-se por alcançar maiores profundidades de camada e não apresentar delaminação, um processo que pode comprometer as propriedades mecânicas finais.

Zheng et. al. [145] avaliou o efeito da petalita e de diferentes cristalinidades ($38,6\% \pm 3\%$ a $84,2\% \pm 3\%$) na troca iônica $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$ em vitrocerâmicas transparente de aluminossilicato de lítio com composição $70,2\text{SiO}_2-4,5\text{Al}_2\text{O}_3-21,6\text{Li}_2\text{O}-2\text{ZrO}_2-1\text{P}_2\text{O}_5-0,5\text{Y}_2\text{O}_3-0,1\text{Sb}_2\text{O}_3-0,1\text{CeO}$ (%mol). As vitrocerâmicas foram tratadas em sal fundido de NaNO_3 a 450°C por diferentes tempos. A fase petalita ($4,50\% \text{Li}_2\text{O} - 16,54\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 78,56\% \text{SiO}_2$) foi a única fase cristalizada de modo que com o aumento da fração, o teor do íon Li^+ no vidro residual foi reduzido e com isso a profundidade da troca iônica diminuiu de $55 \pm 2 \mu\text{m}$ (vidro precursor) para $20 \pm 2 \mu\text{m}$ (máxima fração) durante um tratamento de 6 h. Os resultados obtidos comprovam a importância do controle microestrutural e composição do vidro residual nos efeitos do processo de troca iônica em vitrocerâmicas, principalmente na profundidade de penetração do íon que influencia diretamente no perfil de tensão residual.

Para avaliar a influência do processo de troca iônica nas propriedades mecânicas, a microdureza Vickers, o módulo elástico e a tensão residual nas amostras foram estimadas usando as curvas de carga-deslocamento geradas pela técnica de indentação instrumentada. Testes de resistência a flexão biaxial foram realizados para verificar a resistência à falha das amostras e avaliar a eficiência da têmpera química nas vitrocerâmicas em estudo.

A indentação é usada para determinar a resistência do material à deformação plástica causada pela penetração do indentador. Quando ocorre o contato da ponta aguda do indentador com a superfície do vidro ou vitrocerâmica, a deformação permanente gerada é resultado de dois mecanismos concorrentes: deformação por fluxo viscoso e densificação. O mecanismo preferencial dependerá da composição, estrutura do vidro (conectividade da rede, volume livre), geometria do indentador e a taxa de carregamento. Vidros com alto teores de álcalis, como vidro de janela, se deforma principalmente por meio do fluxo viscoso (mecanismo conservador de volume), já no caso de um vidro anômalo (vidro de sílica pura), a densificação (mecanismo não conservador de volume) é favorecida devido à presença de volume livre em seu interior [146].

Os valores de microdureza Vickers, módulo elástico e o padrão de trincas em função do tempo de tratamento em banho de sódio puro a 380°C foram

estudados. Os resultados correspondentes as vitrocerâmicas com alta fração cristalizada GN8 e GN9 estão apresentados nas **Figura 3-23** e **Figura 3-24**.

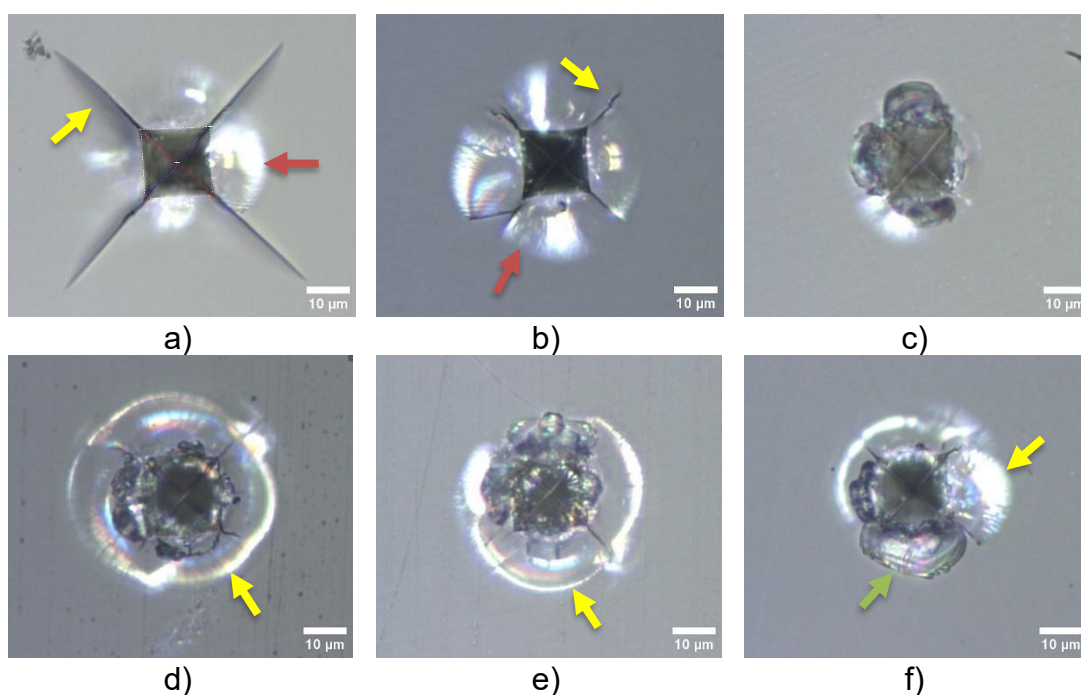
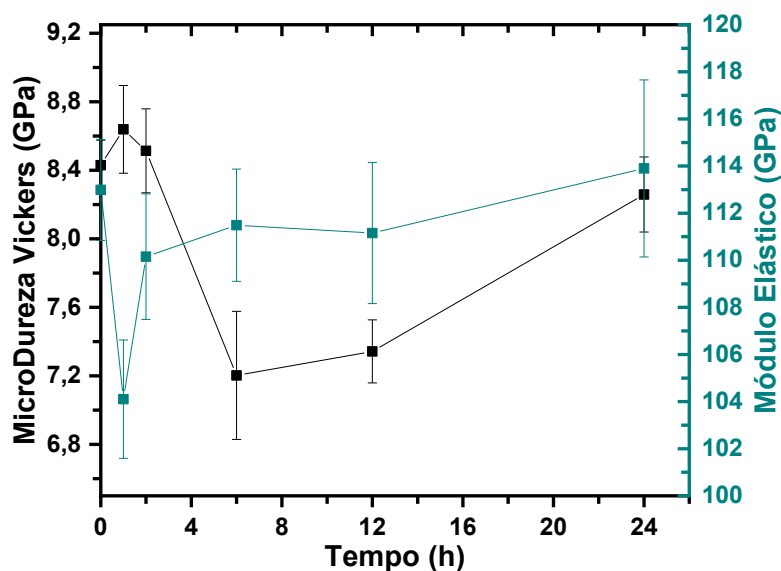


Figura 3-23: Valores de microdureza Vickers e módulo elástico obtidos por indentação instrumentada em função do tempo de tratamento em banho de sódio puro a 380°C para as vitrocerâmicas GN8-A. As imagens das indentações estão dispostas abaixo a) Não-IOX; b) 1h; c) 2h; d) 6h; e) 12h e f) 24h. As setas amarelas, vermelhas e verdes indicam as trincas radiais, laterais e *chipping*, respectivamente.

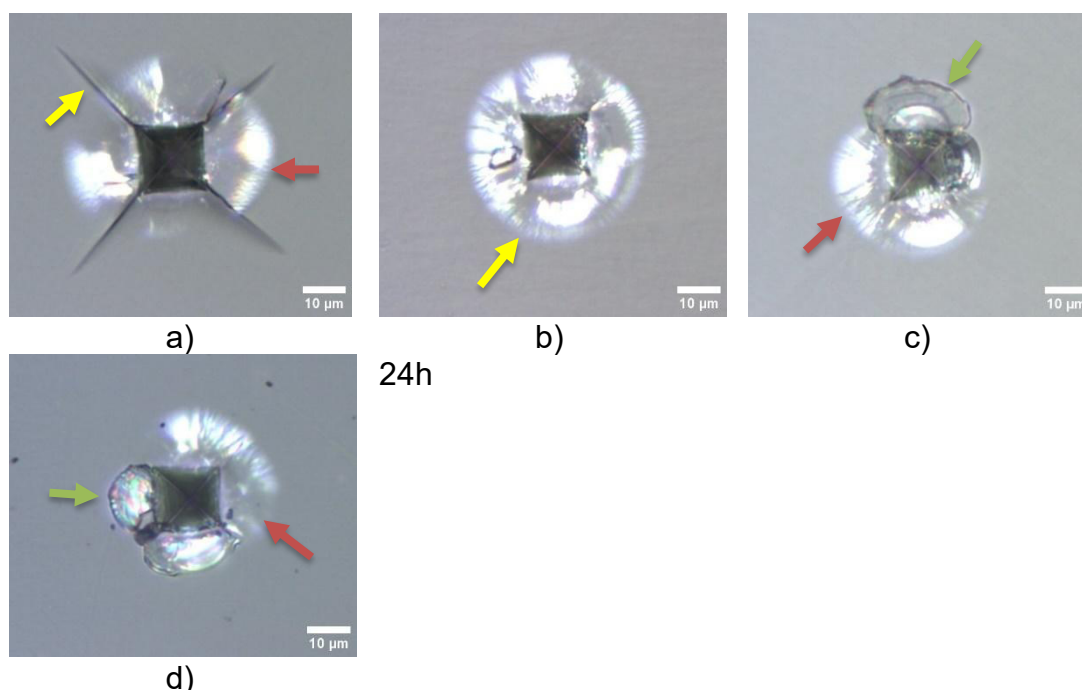
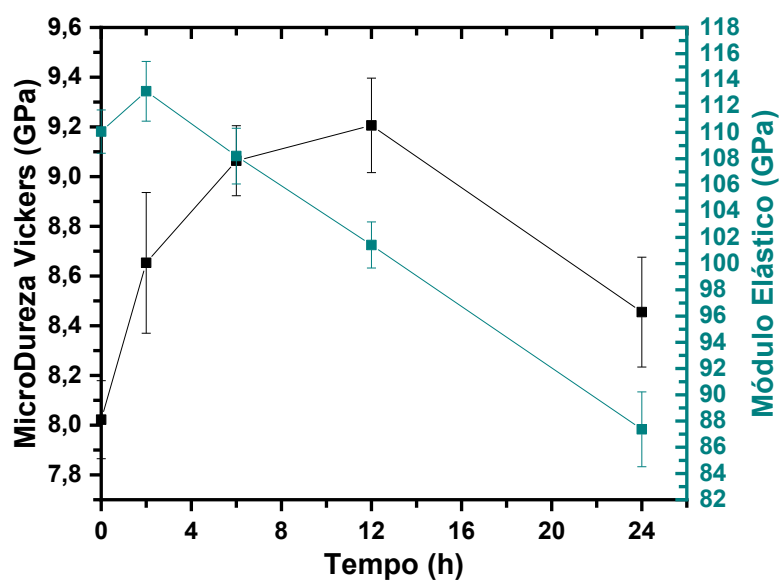


Figura 3-24: Valores de microdureza Vickers e módulo elástico obtidos por indentação instrumentada em função do tempo de tratamento em banho de sódio puro a 380 C para as vitrocerâmicas GN9-A. As imagens das indentações estão dispostas abaixo a) Não-IOX; b) 2h; c) 6h; d) 12h; e) 24h. As setas amarelas, vermelhas e verdes indicam as trincas radiais, laterais e *chipping*, respectivamente.

Apesar de possuirem microestruturas semelhantes, as vitrocerâmicas GN8-A e GN9-A exibem perfis distintos de dureza e módulo elástico em função do tempo de troca iônica. A vitrocerâmica GN8-A apresenta um pequeno

aumento nos resultados de dureza durante as primeiras horas de tratamento, após isto os valores diminuem gradualmente, atingindo níveis inferiores aos iniciais. Em contraste, a vitrocerâmica GN9-A exibe um aumento consistente na dureza com o prolongamento do tempo de troca iônica, alcançando seu valor máximo após 6 horas de tratamento.

O módulo elástico, por sua vez, apresenta um comportamento decrescente na vitrocerâmica GN9-A, enquanto na vitrocerâmica GN8-A não houve variação significativa, considerando o elevado desvio padrão dos resultados. Sabe-se que o módulo elástico determina como a deformação gerada na rede do vidro, resultante da penetração dos íons, é convertida em tensão. Contudo, além das mudanças composicionais, as tensões residuais superficiais geradas no processo de troca iônica também afetam os valores do módulo elástico em materiais vítreos. Estudos anteriores, tanto experimentais quanto por simulações de dinâmica molecular, confirmam que esses parâmetros não são constantes e variam de forma não monotônica durante o processo de fortalecimento químico [126][147][148].

Teoricamente, o módulo elástico deveria aumentar como resultado do efeito de enchimento gerado pela troca de íons com diferentes tamanhos, no entanto, com o tempo de troca iônica, a estrutura do vidro se reorganiza para acomodar os íons maiores resultando em um relaxamento elástico que envolve a diminuição dos valores do módulo. Por isso, esses valores aumentam em ambas as composições e decrescem com o tempo de tratamento devido à relaxação estrutural das vitrocerâmicas [147][149].

Além da relaxação das tensões superficiais, o perfil de tensão desenvolvido durante o processo de troca iônica influencia o padrão das trincas geradas durante as indentações. Kese et.al. [148] investigaram o efeito do campo de tensões residuais gerado pela indentação Vickers sobre as medidas de dureza e módulo elástico obtidas por nanoindentação em vidros soda-cal. A análise baseou-se nas curvas de descarga dos gráficos carga-deslocamento formados por indentação instrumentada, considerando que a redução da inclinação da curva de descarga normalmente é associada à presença de tensões residuais de tração.

Com o objetivo de avaliar qualitativamente os perfis de tensão, as curvas carga–deslocamento das vitrocerâmicas GN8-A e GN9-A são apresentadas na **Figura 3-25**. Para cada tempo de tratamento, foram realizadas ao menos 15 indentações por amostra, considerando-se na média final um mínimo de 10 indentações selecionadas de acordo com sua qualidade. As curvas médias estão detalhadas no Apêndice 2.

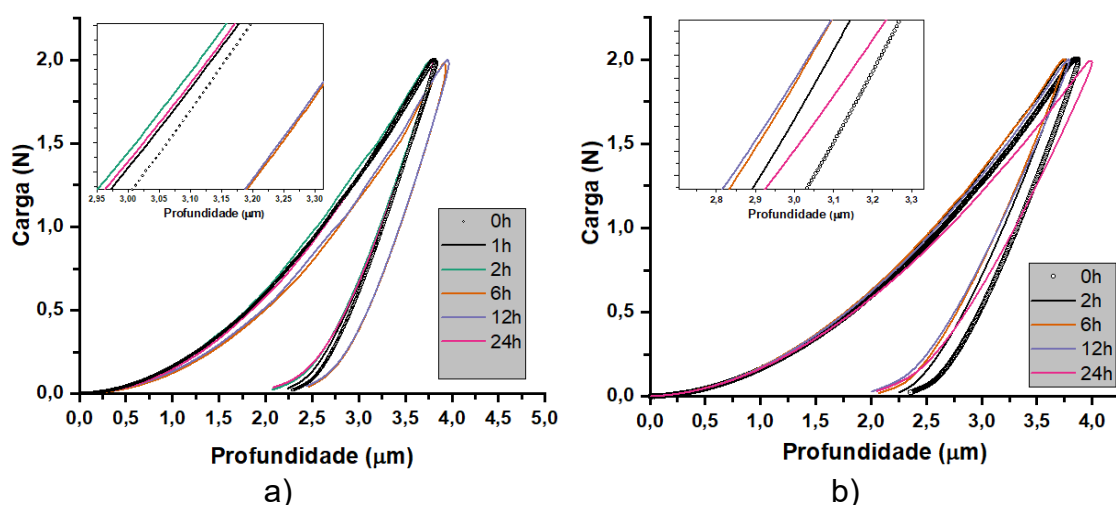


Figura 3-25: Curvas carga-deslocamento obtidas por indentação instrumentada utilizando indentador Vickers para vitrocerâmicas com alta fração cristalizada submetidas ao tratamento de troca iônica em banho de nitrato de sódio puro a 380°C em diferentes tempos a) GN8-A e b) GN9-A; Os insets destacam a curva de descarga.

As curvas no tempo zero estão relacionadas as vitrocerâmicas antes do processo de troca iônica e definem o padrão livre de tensão. Curvas com inclinações maiores sugerem a presença de tensões de compressão, enquanto aquelas com inclinações menores indicam tensões de tração [148]. Os resultados indicam que a troca iônica realizada a 380 °C em banho de nitrato de sódio puro induziu uma tensão residual de compressão na maior parte dos tempos avaliados para a vitrocerâmica GN9-A. Tal efeito é evidenciado pela inclinação das curvas de descarga apresentadas no inset da **Figura 3-25 b)**, as quais são superiores às obtidas para a amostra no tempo zero.

Para a vitrocerâmica GN8-A, houve a formação de uma camada superficial compressiva nos estágios iniciais da troca iônica, até aproximadamente 2 horas. Após esse período, ocorreu uma diminuição na

inclinação da curva de descarga, sugerindo a formação de uma tensão superficial de tração (**Figura 3-13**). No entanto, a tensão de tração superficial não foi suficiente para causar a delaminação das vitrocerâmicas, mas reduziu a dureza das vitrocerâmicas.

Em vidros comuns, como o vidro soda-cal, durante a aplicação de carga, trincas radiais e medianas nucleiam e se propagam perpendicularmente à superfície ao redor da impressão, enquanto trincas laterais se formam na etapa de descarregamento do indentador [150]. Em casos específicos, como nos vidros temperados quimicamente, a tensão compressiva profunda abaixo da superfície previne a formação de trincas medianas, porém leva ao aparecimento de trincas laterais no plano paralelo a superfície do vidro ou vitrocerâmica e formação de lascas (*chipping*).

As **Figura 3-23** e **Figura 3-24** mostram o padrão de trincas geradas ao redor da impressão da indentação Vickers após a aplicação da carga para as vitrocerâmicas GN8_A e GN9_A, respectivamente. Em ambos os casos, observa-se principalmente a formação de trincas laterais e a supressão das trincas radiais, que são normalmente formadas nas vitrocerâmicas não submetidas a tempera química. A formação do sistema de trincas laterais aparenta não depender da tensão de compressão (CS) e da profundidade da camada (DOL), porém os níveis de tensão devem ser altos o suficiente para suprimir a trinca mediana como sistema de trinca inicial [151].

Geralmente, as trincas laterais também são favorecidas pelo mecanismo de deformação por fluxo viscoso, que leva a formação de *pile-up* na região ao redor da impressão de indentação, como mostra a **Figura 3-26**. Este deslocamento de volume provoca danos subsuperficiais na região de deformação, o que pode desencadear a formação de sistemas de trincas maiores, tais como: trincas laterais, ou trincas medianas/laterais.

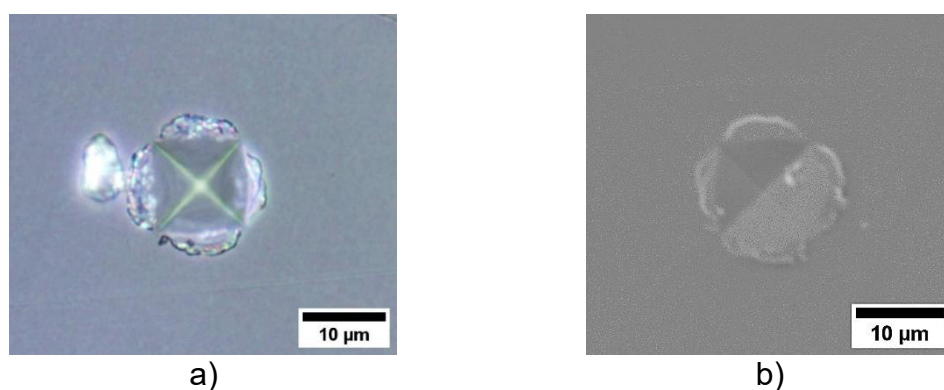
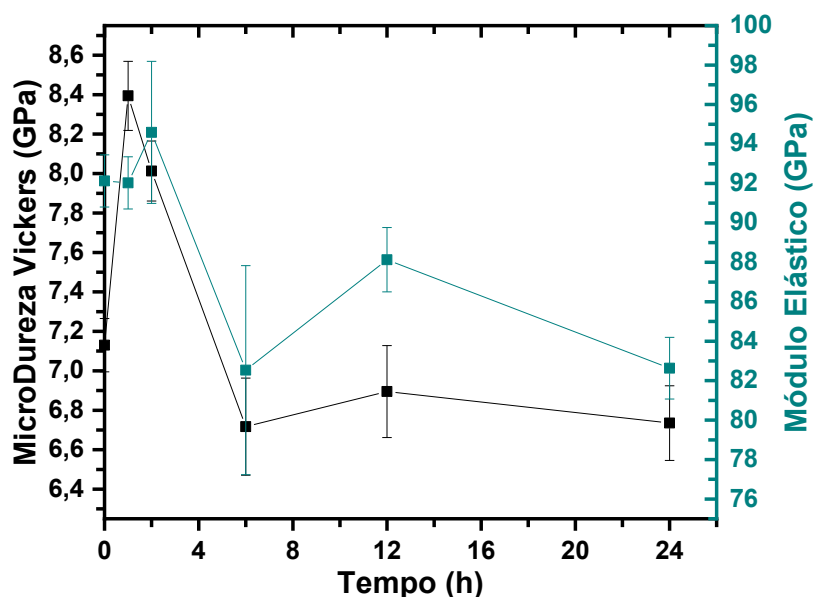


Figura 3-26: Formação de *pile-up* ao redor da impressão da indentação em amostra GN8-A submetida a troca iônica em banho de nitrato de sódio puro a 380°C por 2 horas. a) imagem obtida por microscópio óptico; b) imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura;

Com o objetivo de compreender o comportamento mecânico das vitrocerâmicas GN8-B e GN9-B, caracterizadas por baixa fração cristalizada e submetidas ao processo de troca iônica, foram avaliados a microdureza Vickers, módulo elástico e o padrão de trincas geradas por indentação Vickers, conforme apresentado nas **Figura 3-27** e **Figura 3-28**, respectivamente.



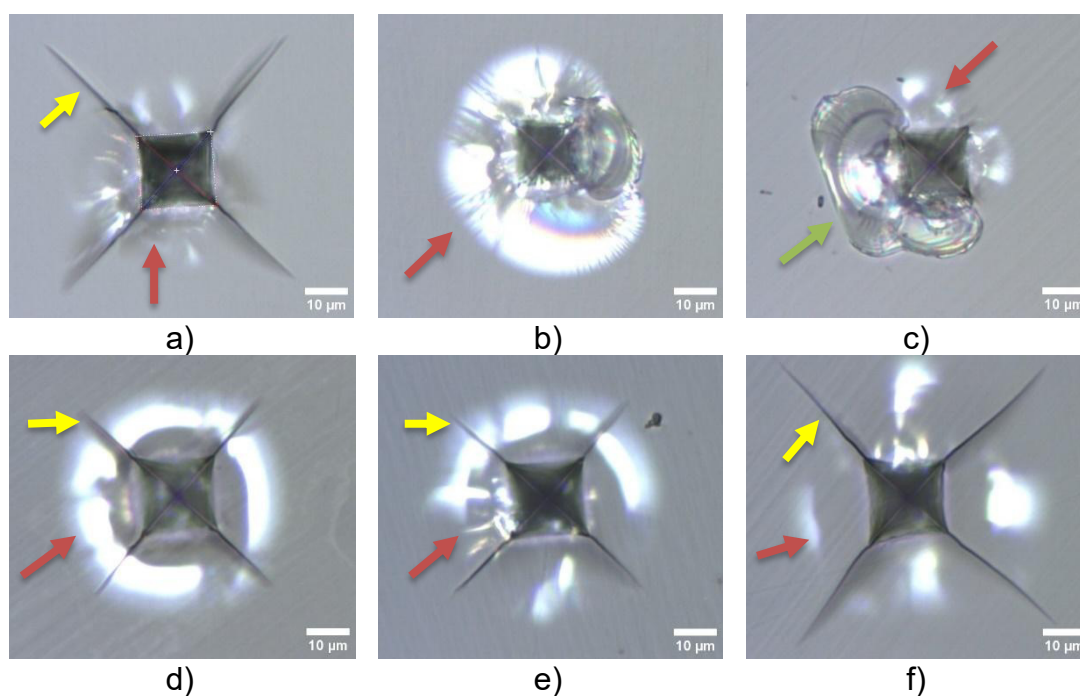
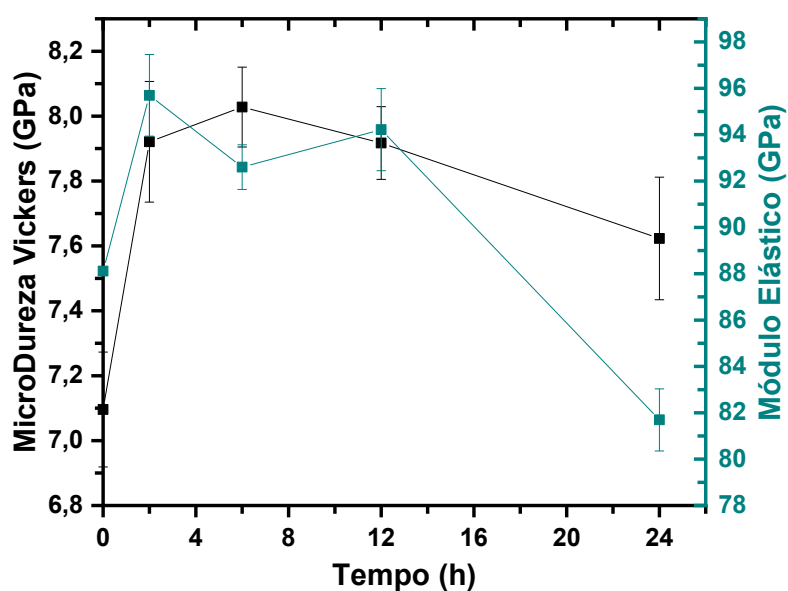


Figura 3-27: Valores de microdureza Vickers e módulo elástico obtidos por indentação instrumentada em função do tempo de tratamento em banho de sódio puro a 380°C para as vitrocerâmicas GN8-B. As imagens das indentações estão dispostas abaixo a) Não-IOX; b) 1h; c) 2h; d) 6h; e) 12h e f) 24h. As setas amarelas, vermelhas e verdes indicam as trincas radiais, laterais e *chipping*, respectivamente.



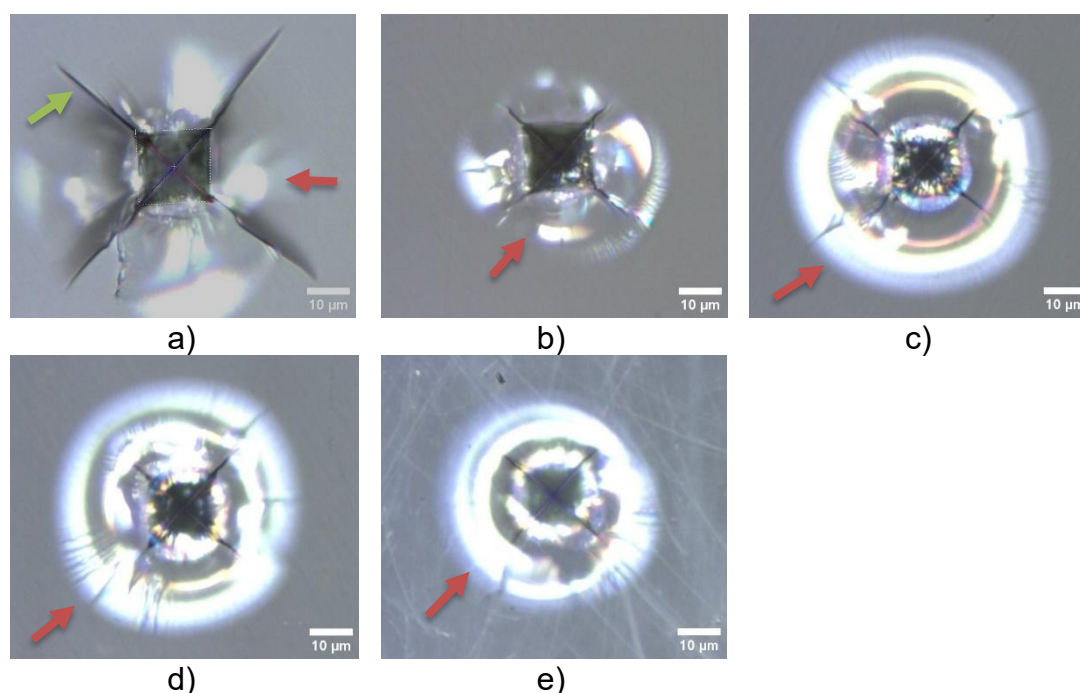


Figura 3-28: Valores de microdureza Vickers e módulo elástico obtidos por indentação instrumentada em função do tempo de tratamento em banho de sódio puro a 380°C para as vitrocerâmicas GN9-B. As imagens das indentações estão dispostas abaixo a) Não-IOX; b) 2h; c) 6h; d) 12h; e) 24h. As setas amarelas, vermelhas e verdes indicam as trincas radiais, laterais e *chipping*, respectivamente.

É possível notar que durante os primeiros estágios do processo de troca iônica ocorre o crescimento da microdureza Vickers e do módulo elástico em ambas as vitrocerâmicas analisadas. Contudo, a vitrocerâmica GN8_B apresentou deterioração de ambas as propriedades logo após a primeira hora de tratamento. Li et.al. [152] estudaram o efeito do tempo de tratamento nas propriedades mecânicas do vidro e vitrocerâmica de dissilicato de lítio estequiométrico. O fortalecimento químico realizado em banho de nitrato de sódio puro a 380°C também mostrou um crescimento abrupto da microdureza Vickers e resistência a flexão, associado a uma rápida diminuição a partir de 15 minutos de tratamento. Além disso, em tratamentos curtos, não é possível alcançar uma elevada profundidade de camada necessária para algumas aplicações tecnológicas.

Para a vitrocerâmica GN9-B, o aumento dos valores da microdureza Vickers e módulo elástico permaneceram durante os tempos de tratamento avaliados. Mesmo após 24 horas de troca iônica, os valores dessas propriedades

não se tornaram inferiores ou iguais aos da amostra não tratada. Tais resultados indicam que a relaxação das tensões nessas amostras ocorre de forma lenta e gradual, permitindo a preservação da tensão de compressão induzida pelo processo de troca iônica.

Tratamentos prolongados ou realizados em altas temperaturas permitem que a tensão compressiva na superfície do vidro seja aliviada por meio de rearranjos estruturais, que ocorrem para acomodar a entrada dos íons maiores. Do ponto de vista da deformação, a relaxação da tensão envolve a conversão de uma deformação elástica recuperável, causada pela penetração dos íons, em uma deformação plástica permanente [147][149].

Para avaliar o perfil de tensão residual, foram utilizadas as curvas carga-deslocamento obtidas por meio dos ensaios de dureza via indentação instrumentada. As curvas correspondentes às vitrocerâmicas GN8-B e GN9-B estão apresentadas na **Figura 3-29**.

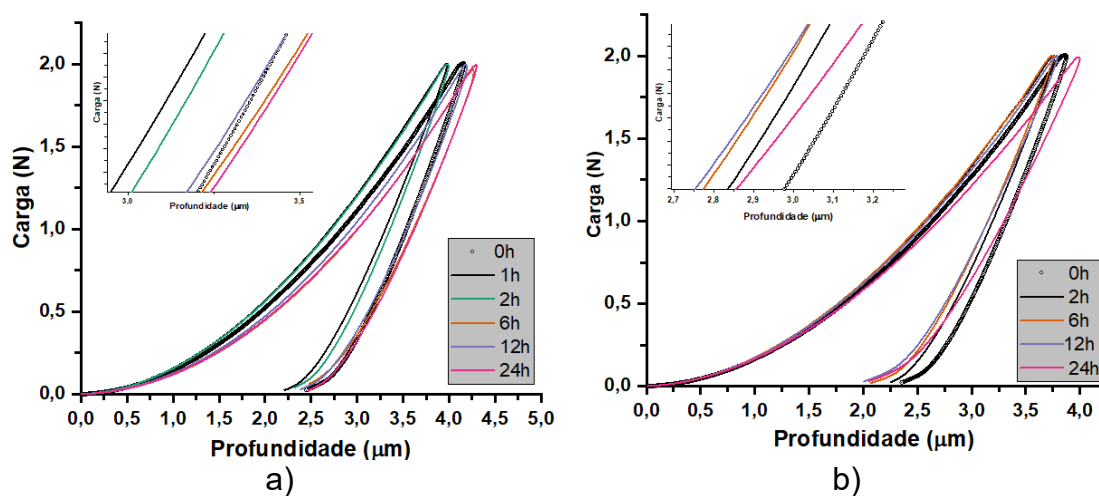


Figura 3-29: Curvas carga-deslocamento obtidas por indentação instrumentada utilizando indentador Vickers para vitrocerâmicas com baixa fração cristalizada submetidas ao tratamento de troca iônica em banho de nitrato de sódio puro a 380°C em diferentes tempos a) GN8-B e b) GN9-B; Os insets destacam a curva de descarga.

Conforme as curvas de descarga dos gráficos de carga-deslocamento das vitrocerâmicas em estudo, a vitrocerâmica GN8-B apresentou a formação da tensão de compressão nas primeiras horas de tratamento de troca iônica, seguida por uma inversão para tensão de tração residual. Esses resultados

foram confirmados pela ocorrência de delaminação da camada trocada, observada a partir de 6 horas de tratamento (**Figura 3-13**).

Já para a vitrocerâmica GN9-B, a tensão compressiva aumentou progressivamente com o tempo de troca iônica, atingindo o seu valor máximo em 12 horas, e a partir disso começou a diminuir. Todavia, mesmo com a redução da tensão compressiva, não houve a formação de uma tensão de tração residual na superfície em tratamentos longos.

A **Figura 3-27** e **Figura 3-28** apresentam o padrão de trincas resultante das indentações realizadas nas vitrocerâmicas GN8-B e GN9-B. Como o DOL nessas vitrocerâmicas possui espessura suficiente para conter a região de deformação gerada pelo contato do indentador com a superfície da amostra, a carga necessária para iniciar trincas medianas/radiais aumenta à medida que a tensão de compressão residual se eleva. Dessa forma, é possível perceber que o padrão de trincas gerado para as vitrocerâmicas GN8-B e GN9-B são diferentes em relação as vitrocerâmicas com alta fração cristalizada, uma vez que o perfil de tensão residual é distinto. A vitrocerâmica GN9-B apresentou predominância de trincas laterais com contenção das trincas medianas/radiais devido a sua capacidade de manter a tensão compressiva residual na superfície por períodos mais longos, sem que ocorra relaxação. Além do perfil de tensão residual, foi visto anteriormente, que as trincas laterais são favorecidas pelo mecanismo de deformação por fluxo viscoso, sendo a sua ocorrência mais frequente com o uso de indentadores com pontas afiadas, como no caso do indentador Vickers (136°).

Por outro lado, na vitrocerâmica GN8-B, a formação de trincas laterais foi observada apenas nas primeiras horas de tratamento de troca iônica, uma vez que o prolongamento do processo levou a nucleação e crescimento de trincas radiais, que se desenvolvem progressivamente até que o padrão de trincamento se assemelhe ao da vitrocerâmica antes do início da troca iônica.

Ao comparar os resultados mecânicos das vitrocerâmicas com alta e baixa fração cristalizada do sistema GN8, pode-se observar que os padrões de trincamento são distintos. Na vitrocerâmica GN8-A, houve apenas a formação de trincas laterais e a supressão das trincas radiais, enquanto na GN8-B, a partir

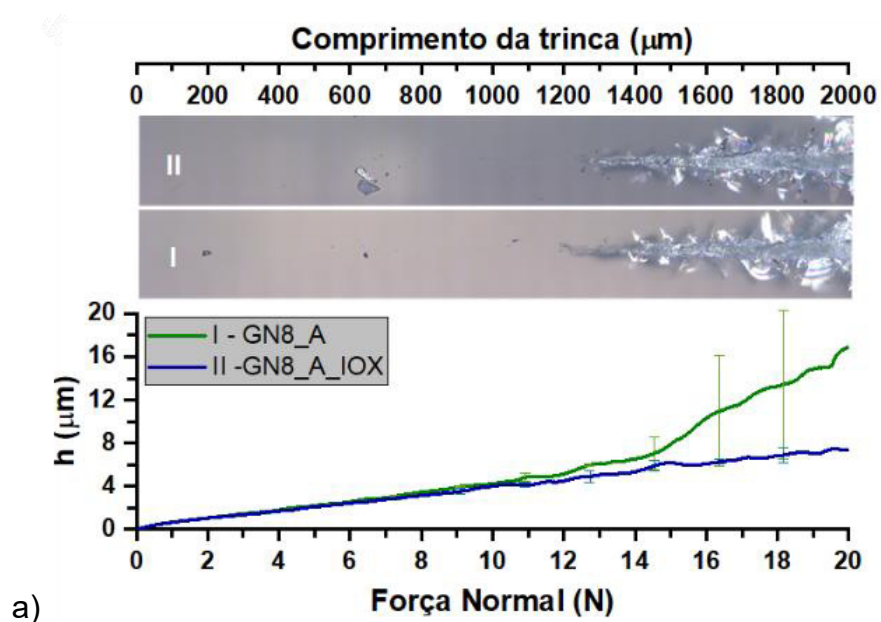
de 2 horas de tratamento, ocorreu a formação de trincas radiais. Esse comportamento pode estar relacionado ao processo de decristalização da superfície, ou seja, a troca iônica leva a quebra dos cristais na superfície dessas amostras, resultando na formação de uma camada vítrea superficial que altera o padrão de trincamento dos materiais. Mais detalhes serão discutidos no Capítulo 3.

Pesquisas recentes mostraram que o processo de troca iônica em vidros de álcalis-borossilicato gera uma tensão de compressão superficial entre 200–340 MPa, com variações na dureza e no módulo elástico que não seguem um padrão linear em relação à tensão. Esses resultados indicam que mudanças na composição do vidro dentro da camada superficial, bem como modificações na densidade de empacotamento atômico, densidade de energia de ligação e no ambiente de coordenação local dos cátions alcalinos, desempenham um papel crucial nas propriedades mecânicas da superfície desses vidros [153]. Além disso, a compressão subsuperficial máxima, comumente observada em estudos de troca iônica, pode reduzir os valores de dureza devido a relaxação da tensão superficial [154][155].

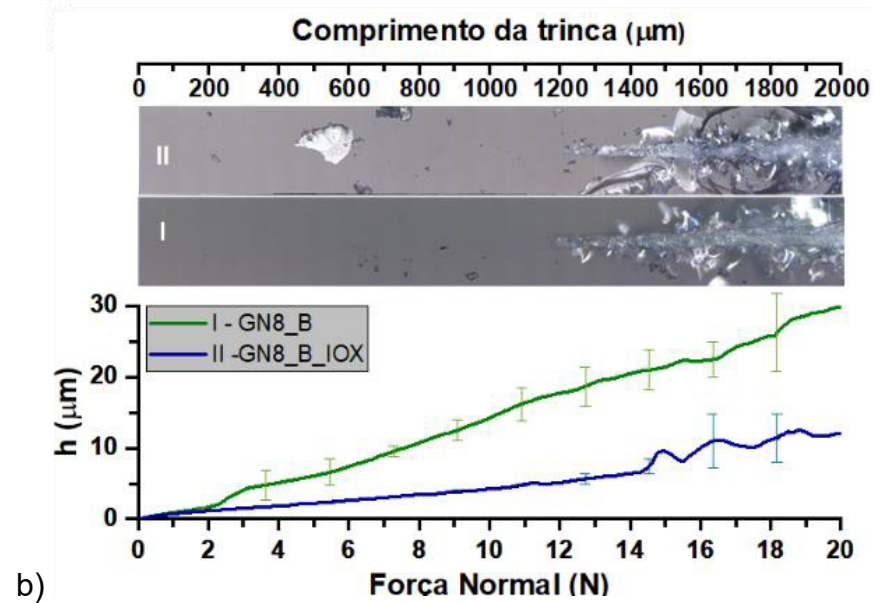
3.4.3 Resistência ao Risco

Com o intuito de analisar o efeito do processo de troca iônica na resistência a arranhões das vitrocerâmicas, o teste de riscamento foi realizado. Este consiste no deslizamento de um indentador sobre a superfície do vidro, simulando os contatos abrasivos que ocorrem em condições de uso. Os resultados estão apresentados na

Figura 3-30.



a)



b)

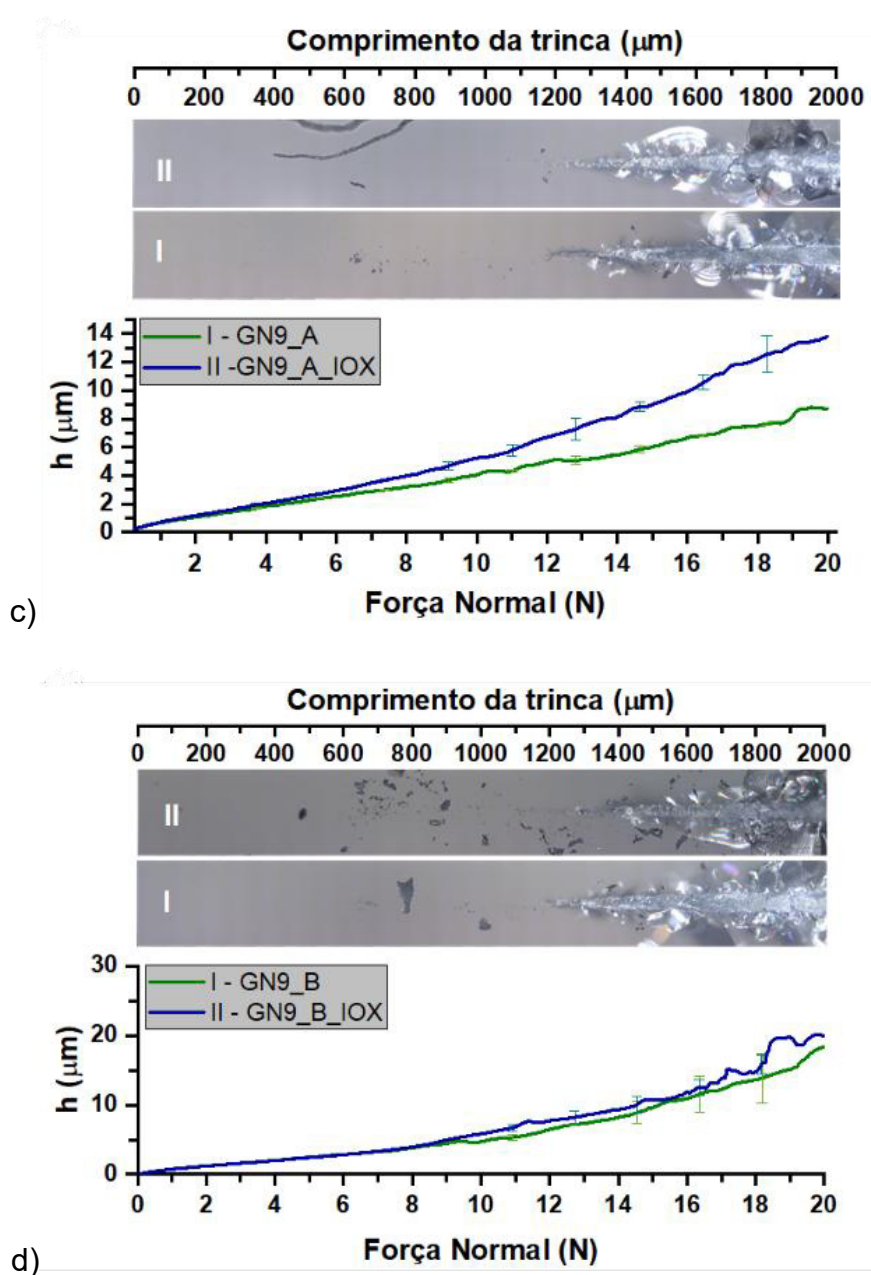


Figura 3-30: Resistência ao riscamento instrumentado nas vitrocerâmicas em estudo antes e após o processo de troca iônica em banho de nitrato de sódio fundido a 380°C por 2 horas. a) GN8-A; b) GN8-B; c) GN9-A e d) GN9-B.

Observa-se que as curvas de força normal em função da profundidade alcançada, revelam comportamentos distintos entre as vitrocerâmicas GN8 e GN9. Na composição GN8, o processo de troca iônica possibilitou uma redução na penetração do indentedor na superfície da amostra durante a formação do risco, sendo esse efeito mais pronunciado nas vitrocerâmicas GN8 com baixa fração cristalizada. Em contraste, nas vitrocerâmicas GN9, observou-se o

comportamento oposto, onde a penetração do indentador nas amostras submetidas à troca iônica foi maior em comparação as amostras não tratadas, principalmente na vitrocerâmica GN9_A.

Quando superfícies de vidro são submetidas a um teste de riscamento com carga normal crescente, três regimes de dano podem ser observados por meio da inspeção visual do risco: I) Regime microdúctil ou plástico: A deformação plástica ocorre sem a presença de trincas visíveis. II) Regime de microtrincas: À medida que a força de atrito aumenta, surgem danos do tipo friccional, com o início da formação de pequenas trincas. III) Regime microabrasivo: Caracterizado pelo surgimento de trincas laterais que eventualmente causam o lascamento visível na superfície do vidro [156] [157].

Durante o riscamento, os vidros tendem a se deformar plasticamente por meio de processos como densificação ou fluxo viscoso, e o grau dessa deformação depende da composição química, da densidade de empacotamento atômico e da razão de Poisson do material. O regime de microtrincas se distingue pela formação de trincas radiais e anelares, que são nucleadas a partir de trincas subsuperficiais iniciais. As trincas radiais são predominantes no uso de indentadores com ponta aguda, enquanto as trincas anelares — ou trincas de tração hertz — são características de danos causados por indentadores com ponta esférica ou cônica [153] [157].

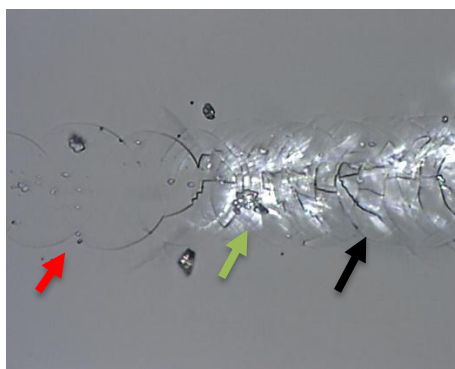


Figura 3-31: Seção do risco formado durante ensaio de riscamento da vitrocerâmica GN8_B antes do processo de troca iônica. A seta vermelha indica as trincas anelares de tração, conhecidas como trincas Hertz. A seta verde e a seta preta indicam a formação das trincas laterais e radiais, respectivamente.

Tabela 3-7: Carga crítica para a formação das trincas anelares e trincas radiais das composições em estudo antes e após o processo de troca iônica em banho de nitrato de sódio puro a 380°C por 2 horas.

Composição	Carga crítica para trincas anelares (N)	Carga crítica para trincas radiais (N)
GN8_A	-	11,5 ± 0,7
GN8_A_IOX	-	12 ± 0,5
GN8_B	10,4 ± 0,7	11,8 ± 0,3
GN8_B_IOX	-	12,5 ± 0,4
GN9_A	-	11,4 ± 0,7
GN9_A_IOX	-	11,2 ± 0,3
GN9_B	10,8 ± 0,7	12 ± 0,2
GN9_B_IOX	-	11,8 ± 0,6

As análises dos riscos foram conduzidas com base na avaliação da carga crítica para a formação das trincas anelares e radiais. As trincas de tração Hertz (anelares) foram observadas apenas nas vitrocerâmicas com baixa fração cristalizada, uma vez que as com alta fração cristalizada apresentam naturalmente maior tensão residual devido a sua microestrutura, o que dificulta a formação desse tipo de trinca. Verificou-se que o processo de troca iônica inibiu a formação das trincas Hertz e aumentou a carga crítica necessária para a formação de trincas radiais nas vitrocerâmicas GN8. Em contrapartida, não houve variação significativa nas vitrocerâmicas GN9, com os valores de carga crítica para a formação de trincas radiais permanecendo dentro do mesmo intervalo, considerando o desvio padrão. Isso sugere que uma maior amostragem pode ser necessária para avaliar o impacto da troca iônica na resistência ao risco desse sistema.

As trincas anelares se formam quando a superfície do vidro é submetida a riscos utilizando indentadores com ponta arredondada, como o indentador Rockwell empregado nestes experimentos. Durante o processo de riscamento, a área situada atrás do ponto de contato entre o indentador e a superfície do vidro fica sob tensão de tração. Como a resistência à tração do vidro é significativamente menor do que a sua resistência à compressão, essa região sob tração inicia a formação de trincas anelares de Hertz. No entanto, o processo de troca iônica gera uma camada superficial com tensão de compressão, que

suprime a formação dessas trincas, impedindo seu desenvolvimento [157][158][159].

3.4.4 Resistência a Flexão Biaxial

A resistência a flexão biaxial foi medida através da técnica *piston-on-three-ball* para as vitrocerâmicas em estudo submetidas ao tratamento de troca iônica em nitrato de sódio puro a 380 °C por 2 horas. Foram realizadas análises das vitrocerâmicas antes do processo para fins de comparação. Os resultados estão apresentados na **Figura 3-32**.

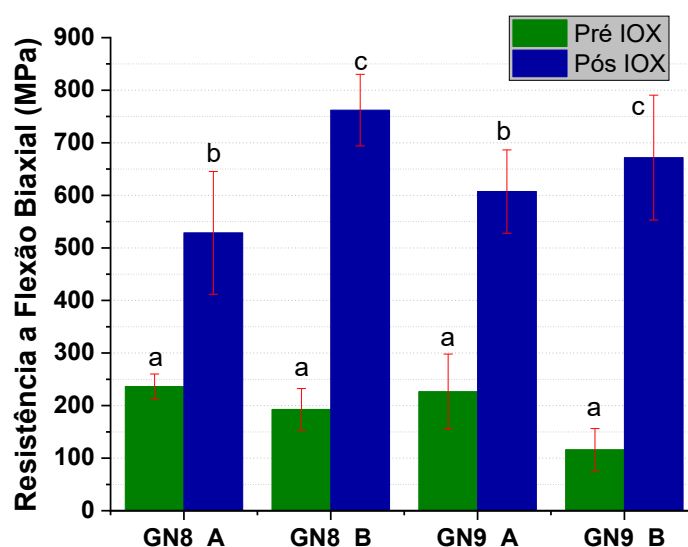


Figura 3-32: Comparação dos resultados de resistência à flexão biaxial das vitrocerâmicas em estudos antes e após o tratamento de troca iônica a 380°C por 2 horas em banho puro de NaNO₃. Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas de acordo com o teste de Turkey ($\alpha = 0,05$)

Os resultados demonstram que, com 2 horas de tratamento, é possível atingir valores de resistência à flexão até três vezes superiores aos observados antes do tratamento. Além disso, nas vitrocerâmicas com baixa fração cristalizada, a troca iônica possibilita uma resistência à flexão ainda maior, evidenciando o impacto positivo da microestrutura nos valores obtidos. Li et.al. avaliaram o aumento da resistência à flexão de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio submetidas ao processo de troca iônica em temperaturas de 315 °C, 385°C e 450 °C, utilizando um banho de nitrato de sódio fundido por diferentes períodos de tempo. Antes do tratamento de troca iônica, a vitrocerâmica apresentava uma

resistência média de 250 MPa, e teve seu valor máximo de 600 MPa alcançado após 64 horas de tratamento em 385 °C. Neste trabalho, foram obtidos maiores valores de resistência em tempos menores, o que indica a possibilidade de reforço dessas vitrocerâmicas pelo processo de troca iônica.

É importante destacar que tratamentos de curta duração podem gerar uma alta tensão de compressão superficial, porém com uma profundidade de camada reduzida. Por outro lado, tratamentos mais longos ou realizados em temperaturas elevadas podem resultar em uma rápida relaxação da tensão residual superficial, mesmo que o aumento na profundidade de camada (DOL) seja significativo. O equilíbrio entre essas condições é fundamental para otimizar as propriedades mecânicas das vitrocerâmicas, permitindo o desenvolvimento de novas aplicações para esses materiais.

3.5 Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste capítulo pode-se concluir que:

- As novas composições GN8 e GN9 formadas a partir da composição G8 apresentaram uma microestrutura refinada com diferentes frações cristalizadas sendo GN8_A e GN9_A com aproximadamente 78% em peso, e GN8_B e GN9_B com aproximadamente 52%.
- As vitrocerâmicas GN8_A e GN8_B apresentaram transmitância média de 76% e 88% (500nm), respectivamente. Já as vitrocerâmicas GN9_A e GN9_B exibiram transmitância de 82% e 90% (500nm), respectivamente.
- A proporção das fases cristalinas de dissilicato de lítio, metassilicato de lítio e fosfato de lítio foram semelhantes para ambas as composições considerando diferentes frações cristalizadas.
- A vitrocerâmica GN8_B apresentou maiores profundidades de camada trocada em relação a vitrocerâmica GN8_A devido ao maior teor de lítio no vidro residual. No entanto, ocorreu a delaminação da camada a partir de 6 horas de tratamento o que leva a deterioração das propriedades mecânicas.

- O tratamento em banho misto de 80% NaNO_3 + 20% KNO_3 a 380°C por 6 horas não aumentou a profundidade de penetração do íon sódio, nem elevou os valores de dureza na superfície das vitrocerâmicas GN8_A e GN8_B. No entanto, foi observado um aumento na difusividade do íon sódio, atribuído à tensão de tração residual presente na superfície das vitrocerâmicas após o processo de troca iônica. Essa tensão de tração resultou na delaminação da camada nas amostras GN8_B.
- Da mesma forma que as vitrocerâmicas GN8, a vitrocerâmica GN9_B apresentou maiores valores de profundidade de camada em relação a vitrocerâmica GN9_A. Com o aumento do teor de sódio na composição do vidro residual, as diferenças de CTE geradas durante o processo de troca iônica foram minimizadas neste sistema e por isso não ocorreu a delaminação da camada em nenhuma das vitrocerâmicas avaliadas.
- O tratamento em banho misto de 80% NaNO_3 + 20% KNO_3 a 380°C por 6 horas não aumentou a profundidade de penetração do íon sódio, nem elevou os valores de dureza na superfície das vitrocerâmicas GN9_A e GN9_B. Para estas vitrocerâmicas, a difusividade do íon sódio na superfície foi significativamente reduzida com a utilização do banho misto em comparação ao banho de sódio puro.
- Em relação aos valores de dureza e módulo elástico para as vitrocerâmicas com alta fração cristalizada, as vitrocerâmicas GN8_A e GN9_A apresentaram comportamentos bastante distintos. A vitrocerâmica GN8_A apresentou um pequeno aumento nos resultados de dureza durante as primeiras horas de tratamento, após isto os valores diminuem gradualmente, atingindo níveis inferiores aos iniciais. Já a vitrocerâmica GN9-A exibiu um aumento significativo na dureza com tratamento de troca iônica, alcançando o valor máximo após 6 horas de tratamento. Em relação ao módulo elástico, houve um comportamento decrescente na vitrocerâmica GN9-A, enquanto na vitrocerâmica GN8-A não houve variação significativa.

- A tensão residual foi avaliada qualitativamente através das curvas de carga-deslocamento obtidas por meio da indentação instrumentada. A partir das análises das curvas de descarga foi possível observar que a troca iônica levou a formação da tensão compressiva residual em todos os tempos avaliados para a vitrocerâmica GN9-A. Porém, para a vitrocerâmica GN8-A, a camada superficial compressiva ocorreu nos estágios iniciais da troca iônica, até aproximadamente 2 horas. Após esse período, houve a formação de uma tensão residual de tração na superfície.
- Em relação ao comportamento mecânico das vitrocerâmicas com baixa fração cristalizada, observou-se um aumento da microdureza Vickers e do módulo elástico nas vitrocerâmicas GN8_B e GN9_B durante o tratamento de troca iônica. No entanto, a vitrocerâmica GN8_B apresentou uma deterioração dessas propriedades logo após a primeira hora de tratamento, atribuída à presença de tensão de tração residual na superfície, conforme confirmado pelas curvas de descarga dessas amostras.
- Os resultados de resistência ao risco indicaram que o processo de troca iônica inibiu a formação de trincas de Hertz e aumentou a carga crítica necessária para a formação de trincas radiais nas vitrocerâmicas GN8. Por outro lado, não foi observada uma variação significativa nos resultados para as vitrocerâmicas GN9.
- Finalmente, os resultados de resistência à flexão biaxial, obtidos através do teste piston-on-three-ball, mostraram um aumento significativo na resistência à flexão em todas as vitrocerâmicas avaliadas, com destaque para aquelas com baixa fração cristalizada, submetidas ao tratamento de troca iônica em banho de sódio puro a 380°C por 2 horas. Esses resultados demonstraram que é possível reforçar as vitrocerâmicas transparentes de silicato de lítio utilizando o processo de troca iônica.

CAPÍTULO 4 – INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA DAS VITROCERÂMICAS TRANSPARENTES DE SILICATO DE LÍTIO NO EFEITO DA DECRISTALIZAÇÃO

4.1 Introdução

O processo de troca iônica em vitrocerâmicas apresenta mecanismos mais complexos quando comparado aos vidros. Vitrocerâmicas contendo fase β -espodumênio podem ser reforçadas quimicamente através da troca de íons lítio por sódio, realizada a temperaturas relativamente baixas (cerca de 400 °C) e em curtos períodos. Nesse caso, a melhoria nas propriedades mecânicas resulta do aumento do volume dos cristais na superfície da vitrocerâmica, e está associada a uma elevada profundidade de camada (~100 μm). Nesse sistema, o íon Li^+ atua como compensador de carga devido a substituição dos íons Si^{4+} por Al^{3+} nos tetraedros de silício, o que aumenta a sua mobilidade no interior dessa estrutura, garantindo elevadas profundidades de camada. Por outro lado, as vitrocerâmicas com solução sólida de β -quartzo rica em lítio não apresentam este mesmo comportamento. Nesse caso, a substituição de lítio por sódio não promove melhorias nas propriedades mecânicas, sendo viável apenas a troca iônica de lítio por potássio, que ocorre em temperaturas elevadas (700–725 °C) e pode ocasionar a destruição dos cristais na superfície.

O fenômeno de decristalização foi investigado pela primeira vez por Tagantsev em vitrocerâmicas com cristais de metassilicato de lítio durante a troca de íons lítio por sódio, e consiste no desaparecimento da fase cristalina nas camadas superficiais quando submetidas ao tratamento de troca iônica em altas temperaturas. Mesmo com a formação da tensão de compressão, devido à diferença entre o tamanho dos íons trocados, a variação na composição e microestrutura superficial pode acarretar mudanças nas propriedades mecânicas finais desses materiais.

Existem alguns relatos na literatura sobre a ocorrência desse fenômeno em diferentes sistemas, especialmente naqueles contendo fases cristalinas de lítio, como os sistemas LAS e LS2. No entanto, é interessante notar que o

fenômeno é evidenciado apenas em algumas composições, considerando o mesmo sistema.

Dessa forma, o objetivo deste capítulo é avaliar o fenômeno de decristalização nas vitrocerâmicas transparentes de dissilicato de lítio, causado pelo processo de troca iônica, em função da fração cristalizada e das fases formadas. Foram realizadas análises de difração de raios X, refinamento Rietveld e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) em vitrocerâmicas com diferentes frações cristalinas, antes e após o processo de troca iônica em banho de nitrato de sódio puro a 380 °C por 2 horas.

4.2 Revisão da Literatura

As propriedades do vidro podem ser ajustadas tanto pela modificação de sua composição quanto pela alteração da sua superfície por meio de processos de têmpera. Descoberta por Warburg em 1884, a troca iônica é um processo controlado pela difusão de íons através da superfície do vidro, capaz de modificar suas propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e químicas [160].

Recentemente, a aplicação deste processo foi expandida para as vitrocerâmicas com o objetivo de aprimorar suas propriedades mecânicas e abrir novas possibilidades de uso para esses materiais. No entanto, os mecanismos cinéticos e termodinâmicos envolvidos são significativamente mais complexos do que nos vidros, devido à sua natureza polifásica, que inclui diferentes fases cristalinas e diferentes composições do vidro residual. Em alguns casos, a troca iônica pode provocar modificações microestruturais, tais como: decristalização da superfície e/ou mudança de fase. Esses comportamentos variam conforme diferentes fatores, sendo difíceis de prever, pois dependem das fases cristalinas presentes, da composição do vidro residual, do local onde ocorre a troca iônica (se no cristal ou no vidro residual), além dos processos de relaxação e geração de tensões [115].

Tagantsev [10] apresentou, pela primeira vez, resultados experimentais que demonstraram que o processo de troca iônica entre os íons de lítio e sódio em vitrocerâmicas com metasilicato de lítio resultou no desaparecimento da fase cristalina nas camadas superficiais submetidas ao tratamento. Este fenômeno foi

chamado de efeito de decristalização. As vitrocerâmicas foram tratadas em banho de nitrato de sódio a 560 °C ($> T_g$) durante 5h. O autor buscou explicações através da teoria de equilíbrio de fases das soluções líquidas heterogêneas, considerando que um sistema vítreo com temperaturas entre T_g e $T_{solidus}$ se comporta como um líquido metaestável em equilíbrio.

Com base nisto, na temperatura da tempera química, a vitrocerâmica seria definida como uma solução onde os precipitados são os microcristais de $Li_2O.SiO_2$ e o solvente é a matriz vítrea residual. Dessa forma, com a contínua troca iônica de Li^+ por Na^+ , a concentração de Li^+ na fase líquida (solvente) diminui e este fato leva a uma perturbação do equilíbrio químico interno, resultando na dissolução dos microcristais para manter sua concentração estável na fase líquida. Segundo o autor, este processo seria contínuo até que todos os cristais tenham se dissolvido.

Anos depois, Tagantsev desenvolveu um modelo de difusão reativa em vitrocerâmicas para simular o processo de decristalização (IEID) induzida por troca iônica. Nesse modelo, o fenômeno foi expresso através de um conjunto de equações diferenciais não lineares de segunda ordem com relação as funções $C(y,t)$ e $R(y,t)$, onde C é a concentração de íons em difusão e R é o raio dos cristais. A análise do modelo em forma adimensional resultou na determinação de um conjunto de parâmetros adimensionais que compreendem parâmetros dimensionais do sistema de troca iônica tais como: difusividade, constante de taxa de dissolução de grãos cristalinos, tamanho inicial e composição dos cristais, etc. [161]. No entanto, este é um modelo fenomenológico no qual esses parâmetros não puderam ser determinados experimentalmente.

Para superar estas limitações, Lipovskii et. al. [162] utilizaram medidas de micro-Raman para fornecer evidências experimentais a teoria desenvolvida por Tagantsev. Para isto, foram realizadas simulações numéricas de acordo com o modelo de Tagantsev, variando os parâmetros do processo de troca iônica e comparando-os aos resultados experimentais de espectroscopia de micro-Raman, realizados em vitrocerâmicas com fase cristalina de metassilicato de lítio submetidas a troca iônica entre 520 °C a 580 °C durante diferentes tempos. A comparação entre os dados experimentais com as curvas simuladas permitiu a

obtenção dos parâmetros cinéticos do processo de vitrificação bem como a avaliação das energias de ativação correspondentes.

Estes estudos prévios sobre o processo de decristalização foram realizados sob tratamentos de troca iônica em temperaturas relativamente altas, porém este processo também foi identificado em tratamentos de têmpera química abaixo de T_g . Como exemplo, Łączka et. al. [163] observaram o processo de decristalização através das mudanças nos padrões de raios-X nas vitrocerâmicas do sistema LAS. Foi visto que as intensidades dos picos relativos das fases cristalinas $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ e $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ diminuíram após o tratamento de troca iônica em nitrato de potássio fundido por 16 h em 400 °C e 410 °C. Estudos mais recentes, como em Zheng et.al. [164], mostraram esse fenômeno em vitrocerâmicas transparentes de aluminossilicato de lítio com cristais de petalita após tratamentos longos (acima de 10 horas) em banho de nitrato de sódio fundido em 450 °C.

No caso das vitrocerâmicas de silicato de lítio, apesar da cristalização das fases LS2, LS e LP, Li et.al. [165] não detectaram o efeito da decristalização em nenhuma das fases, considerando as condições de troca iônica avaliadas (315 °C, 385 °C e 450 °C em diferentes tempos). Porém para tratamentos de troca iônica em 550 °C em banho de sódio puro, Yatongchai [166] detectou a amorfização dos cristais de disilicato de lítio e cristalização da fase cristobalita.

Como pode ser visto, as mudanças microestruturais nas vitrocerâmicas causadas pelo fortalecimento químico ainda não são completamente compreendidas e variam de acordo com o sistema e as fases cristalinas presentes. Diante disso, o objetivo deste capítulo visa a avaliação do efeito da decristalização nas mudanças microestruturais de vitrocerâmicas transparentes de dissilicato de lítio com diferentes frações cristalizadas.

4.3 Materiais e Métodos

Neste capítulo, foram preparadas amostras em pó das vitrocerâmicas em estudo para o tratamento de troca iônica. Os discos foram fragmentados usando almofariz e pistilo de ágata, até que todas as partículas fossem capazes de passar por uma malha com abertura de 30 μm . Essa abertura foi selecionada

com base nos resultados obtidos no capítulo 2 referentes a profundidade de penetração do íon sódio nas amostras monolíticas, com o objetivo de aumentar o volume de área trocada e minimizar o sinal proveniente do núcleo das partículas.

4.3.1 Processo de troca iônica em amostras particuladas

O tratamento de troca iônica foi realizado utilizando nitrato de sódio puro fundido a 380 °C por 2 horas. O processo foi conduzido em um cadinho de aço inox 304 com diâmetro de 65 mm e altura de 62 mm. Foi utilizado a proporção em massa 1:20 entre a vitrocerâmica e o nitrato de sódio. Após a pesagem do nitrato de sódio, o cadinho foi colocado em um forno a 380 °C para fusão completa do sal, e em seguida, mantido por 1 hora para a estabilização da temperatura do banho. Por fim, a amostra em pó foi adicionada e misturada ao sal líquido com o auxílio de um bastão de aço inox.

Ao término do tratamento, o banho foi retirado do forno e resfriado ao ar. Para recuperação das partículas, foi adicionada água deionizada ao cadinho e o conjunto foi submetido a um banho ultrassônico por 10 minutos para acelerar a dissolução do sal. A cada período de 10 minutos, a dispersão era coletada em um béquer de 1 litro para filtragem.

Após a dissolução completa do sal, a suspensão coletada foi filtrada a vácuo utilizando um kitassato de 2000 mL, funil de Buckner de $\varnothing 125$ mm e filtro de papel com abertura de 1 μm . O processo de filtragem foi repetido pelo menos 3 vezes para garantir a completa lavagem das partículas. Por fim, o filtro de papel foi seco em estufa a 120°C, e as partículas foram coletadas com o auxílio de um pincel.

4.3.2 Difração de Raios X e quantificação pelo método de Rietveld

As vitrocerâmicas em pó foram medidas por difração de raios X antes e após o processo de troca iônica. Essas análises foram realizadas durante estágio no departamento de Mineralogia da Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg sob a supervisão da Professora Dra. Friedlinde Götz-Neunhoeffler e

Dra. Katrin Hurlle com a utilização do equipamento de difração de Raio-X D8 Pulver (Bruker, Alemanha). As medidas foram realizadas em duplicatas no intervalo de 10 a 90°, passo de 0,011°, tempo de contagem de 0.4 s, radiação de cobre K α , fonte de 40mA e 40Kv e detector LynxEye.

O refinamento Rietveld foi conduzido empregando-se o método G-Factor, a fim de analisar o efeito do processo de troca iônica sobre a quantificação das fases cristalinas e a fração cristalizada das vitrocerâmicas. Detalhes da metodologia são apresentados na Seção 2.3.3.3.

4.3.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de RMN no estado sólido foi realizada a 5,64 e 14,10 T em um espectrômetro Agilent DD2 e em um espectrômetro Bruker Avance 600 Neo, respectivamente. A espectroscopia de transição de satélite de ^7Li SATRAS foi realizada a 14,10T (233,18 MHz) com $\nu_{\text{MAS}} = 10.0$ kHz para análise dos padrões de banda laterais giratórias provenientes das transições de Zeeman não centrais (satélite) de ^7Li . Espectros diferenciais SATRAS foram produzidos conforme descrito anteriormente em [167] através da subtração de um espectro SATRAS composto da parte vítrea de relaxamento rápido (obtido por uma medida SATRAS da amostra usando um curto tempo de reciclo $d_1 = 0,1$ s e 4096 varreduras) do espectro SATRAS da amostra completamente relaxada ($d_1 = 200$ s e 16 varreduras), deixando apenas os componentes espectrais ausentes no espectro de referência. Antes da subtração, ambos os espectros foram normalizados de forma que as bandas laterais mais externas – provenientes exclusivamente dos spins de ^7Li em ambientes vítreos – coincidissem em intensidade. Para obter resultados confiáveis, é necessário registrar ambos os espectros SATRAS NMR como dois experimentos consecutivos sob condições idênticas, pois qualquer alteração na taxa de rotação MAS, frequência de deslocamento do transmissor, frequência de nutação, etc., pode resultar em artefatos. Os deslocamentos químicos de ^7Li são reportados em relação a uma solução de 1M de LiCl (0 ppm).

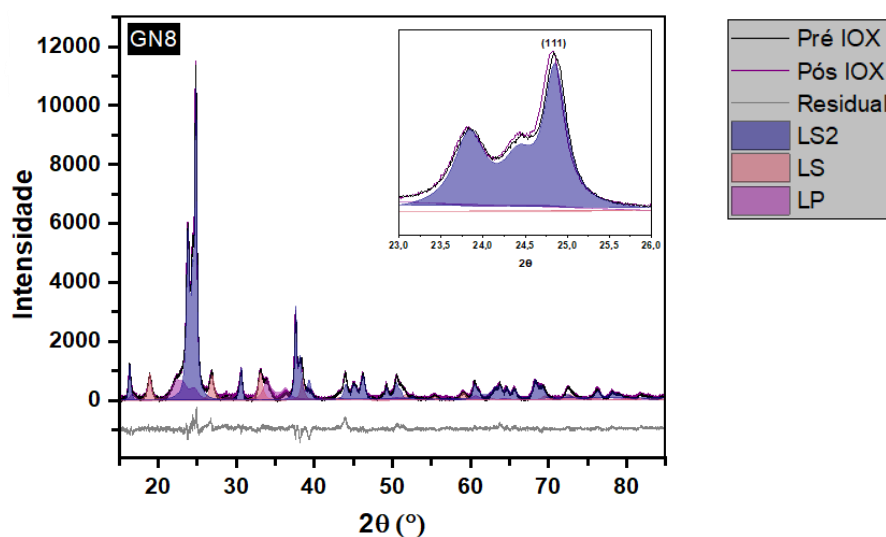
Para avaliar a presença de fosfato de lítio cristalino e compreender se o efeito de decristalização afeta essa fase, espectros de ^{31}P MAS NMR foram

registrados a 5,64 T. Experimentos de spinning no ângulo mágico (MAS) foram realizados a uma frequência de ressonância de 98,24 MHz usando uma sonda de 3,2 mm MAS NMR operada a uma taxa de rotação de 20,0 kHz. Foram adquiridas 64 varreduras com pulsos de 90° de duração de 2,5 μ s e tempo de reciclo de 200 s, o que produziu espectros quantitativos conforme inferido pela ausência de mudanças espectrais adicionais observadas para valores mais altos. BPO₄ foi utilizado como referência secundária a -29,3 ppm vs. 85% H₃PO₄.

A espectroscopia de ²³Na MAS NMR foi realizada a 14,10 tesla em uma sonda tripla de 2,5 mm a uma frequência MAS de 20 kHz. Foram registradas 4096 aquisições usando pulsos de 1,0 μ s de duração, correspondentes a um ângulo de flip de 30°, e tempos de reciclo entre 0,5 e 2 s. Os deslocamentos químicos de ²³Na são reportados em relação a uma solução de 1M de NaCl (0 ppm), usando NaCl sólido (7,2 ppm) como padrão secundário.

4.4 Resultados

Os difratogramas obtidos antes e após o tratamento de troca iônica para as vitrocerâmicas GN8 e GN9 com alta fração cristalizada estão apresentadas na **Figura 4-1**.



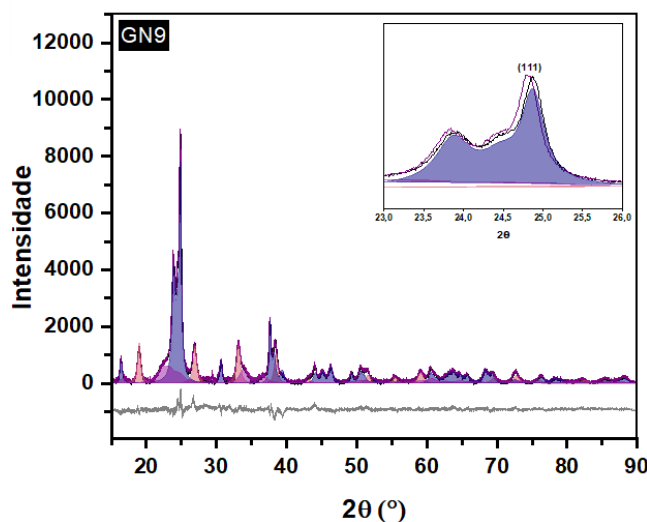
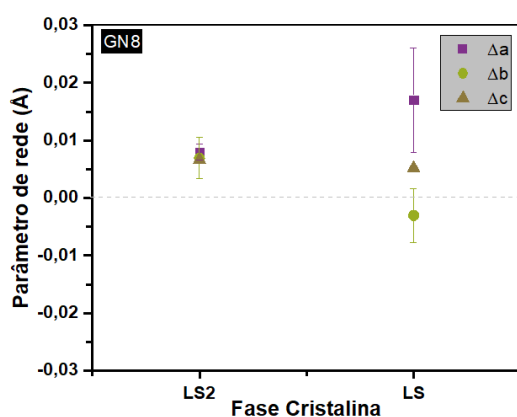
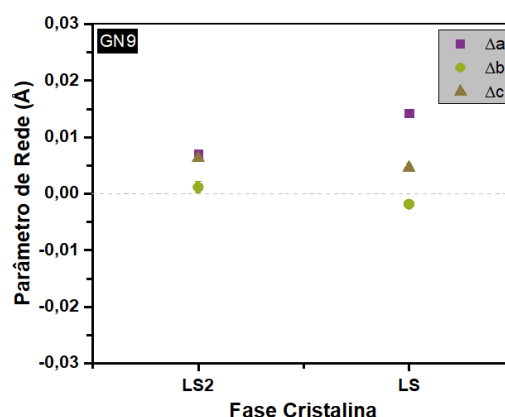


Figura 4-1: Difratomogramas das vitrocerâmicas GN8 e GN9 com alta fração cristalizada. Os insets destacam as diferenças observadas nos padrões de difração antes e após o processo de troca iônica em relação ao pico principal da fase majoritária LS2.

Nas amostras com alta fração cristalizada, observou-se um deslocamento dos picos do difratograma para ângulos menores após o processo de troca iônica, como detalhado no inset referente a reflexão dos planos (111) da fase LS2. Esse deslocamento indica um aumento na distância entre os planos cristalinos das fases presentes na amostra, refletindo uma variação no parâmetro de rede do material. A Figura 4-2 apresenta a variação (Δ) dos parâmetros de rede após o processo de troca iônica determinada por meio do refinamento Rietveld.



a)



b)

Figura 4-2: Variação dos parâmetros de rede das fases cristalinas LS2 e LS após o processo de troca iônica. Valores positivos indicam uma expansão da estrutura cristalina, enquanto valores negativos correspondem a uma contração. a) GN8 e b) GN9.

Como pode ser observado, houve um aumento nos parâmetros de rede, caracterizando uma leve expansão dos cristais das fases LS2 e LS em ambas as composições. No entanto, os resultados para a fase LS apresentaram maior dispersão, o que pode estar relacionado à menor resolução dos picos dessa fase nos difratogramas analisados.

A Figura 4-3 apresenta a quantificação das fases cristalinas presentes vitrocerâmicas GN8 e GN9 com alta fração cristalizada, obtida por meio do refinamento de Rietveld. No ajuste matemático, verificou-se que a quantidade estimada da fase Li_3PO_4 excedeu a concentração máxima admissível, levando em conta o teor de P_2O_5 na composição dos vidros-base. Essa discrepância pode ser atribuída ao fato de que essa fase está presente em uma forma nanométrica, com picos largos e de baixa intensidade, o mesmo comportamento foi observado para as vitrocerâmicas com baixa fração cristalizada. Portanto, para efeito de análise, os valores da fase Li_3PO_4 foram obtidos a partir de cálculos estequiométricos, considerando que todo o P_2O_5 cristalizou na forma de fosfato com resultado equivalente a 14,9 %w. Resultados semelhantes foram reportados por Silva et. al. [168].

Analisando a fração em peso das fases LS2 e LS nas vitrocerâmicas GN8 e GN9, não foram observadas mudanças significativas na quantidade dessas fases após o processo de troca iônica. Portanto, através das análises de Rietveld não foi possível identificar o efeito da decristalização nesses materiais. Para confirmar estes resultados, foram realizadas medidas de RMN.

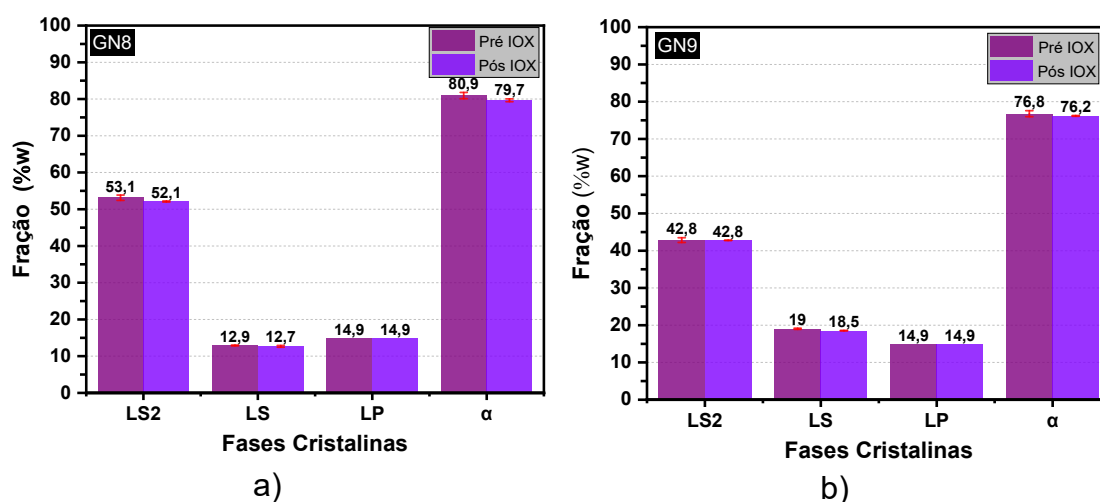
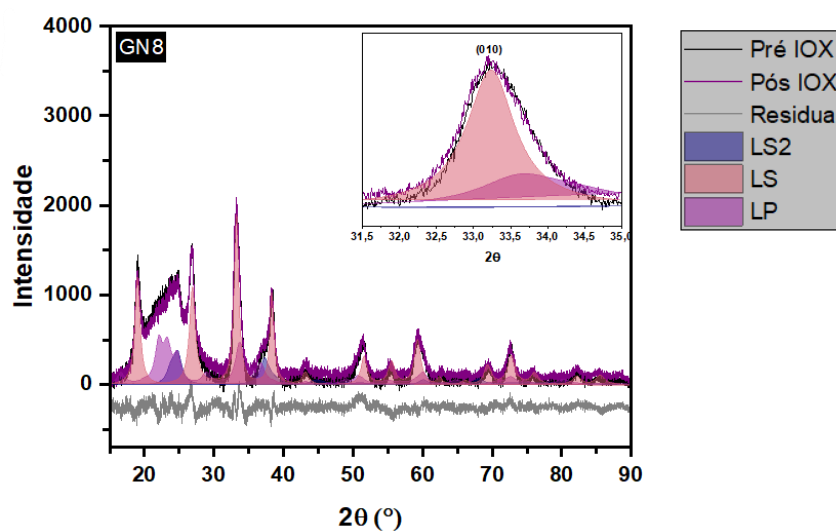


Figura 4-3: Quantificação das fases cristalinas das vitrocerâmicas com alta fração cristalizada antes e após o processo de troca iônica; a) GN8 e b) GN9;

Análises similares foram realizadas para as vitrocerâmicas GN8 e GN9 com baixa fração cristalizada. Os difratogramas das amostras antes e após o processo de troca iônica estão dispostas na

Figura 4-4.



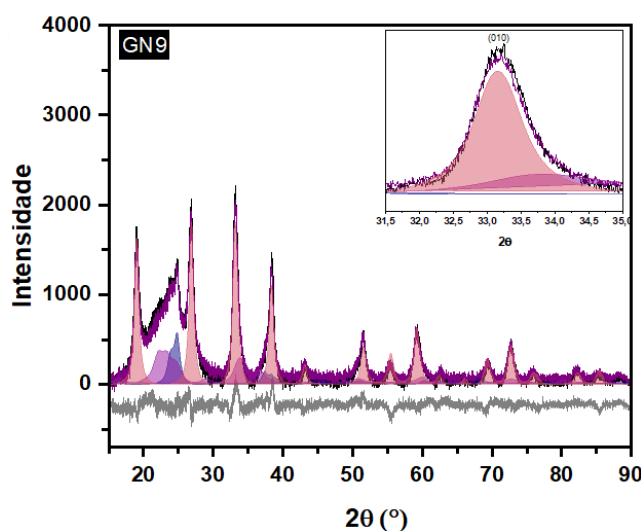


Figura 4-4: Difratomogramas das vitrocerâmicas GN8 e GN9 com baixa fração cristalizada. Os insets destacam as diferenças observadas nos padrões de difração antes e após o processo de troca iônica em relação ao pico principal da fase majoritária LS.

Esses difratogramas mostram predominantemente a presença da fase LS, além de um halo amorfo, indicando uma alta quantidade de vidro residual nessas amostras. Para a vitrocerâmica GN8, é possível observar um pequeno deslocamento dos picos da fase LS para ângulos menores. No entanto, esse comportamento não foi identificado na vitrocerâmica GN9, conforme detalhado na Figura 4-4. A variação (Δ) dos parâmetros de rede das fases LS2 e LS antes e depois da troca iônica mostra essa pequena expansão detectada para a fase LS. Por outro lado, os resultados relacionados a fase LS2 apresentaram valores dispersos devido à sua baixa fração nessas vitrocerâmicas, bem como a presença de uma banda amorfa na posição das principais reflexões desta fase, o que dificulta a obtenção dos parâmetros de rede por meio do refinamento de Rietveld.

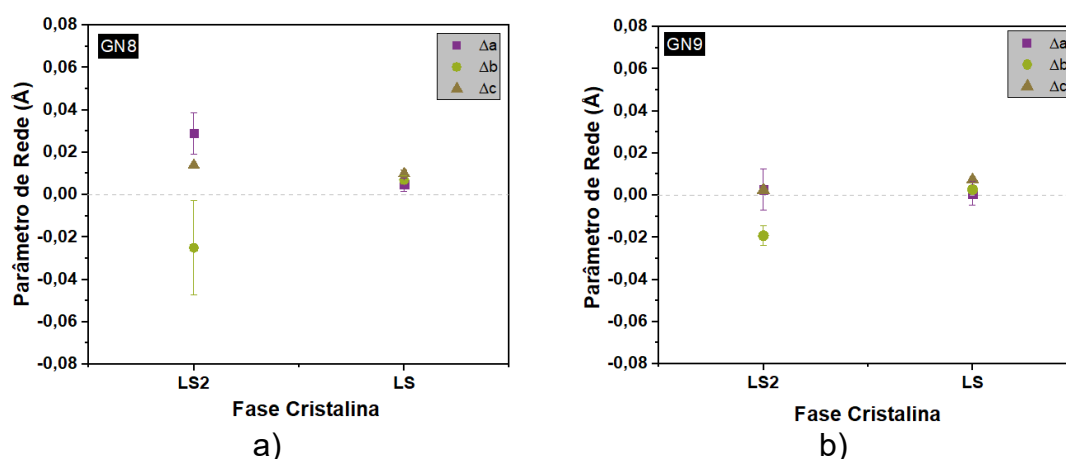


Figura 4-5: Variação dos parâmetros de rede das fases cristalinas LS2 e LS após o processo de troca iônica. Valores positivos indicam uma expansão da estrutura cristalina, enquanto valores negativos correspondem a uma contração.

A Figura 4-6 apresenta a quantificação das fases cristalinas nas vitrocerâmicas GN8 e GN9 com baixa fração cristalizada antes e após o tratamento de troca iônica.

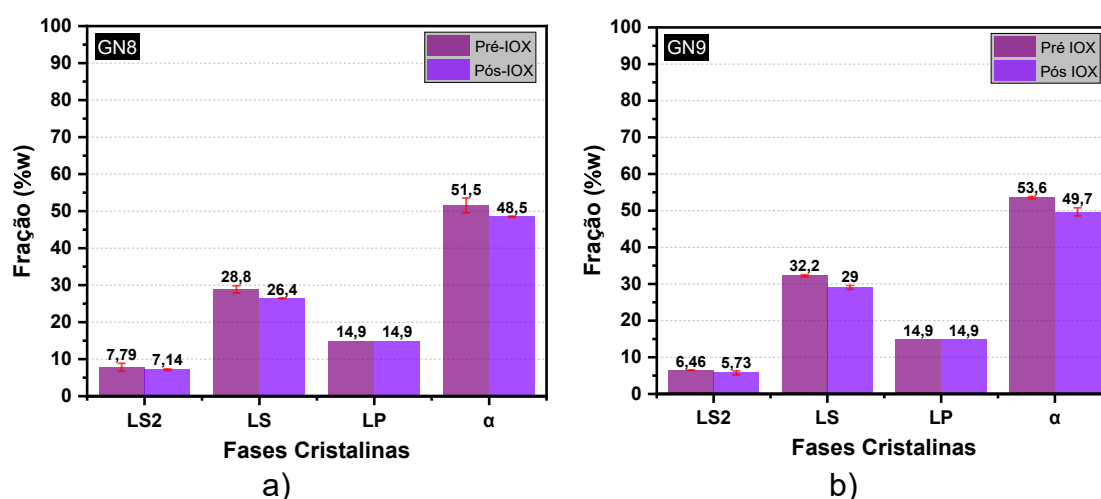


Figura 4-6: Quantificação das fases cristalinas das vitrocerâmicas com baixa fração cristalizada antes e após o processo de troca iônica; a) GN8 e b) GN9;

Após o tratamento de troca iônica, foi observada uma redução na fração cristalizada em ambas as vitrocerâmicas analisadas, o que permite concluir que o efeito da decristalização é mais evidente nas amostras com menor fração cristalizada. Esse comportamento é atribuído à predominância do metassilicato de lítio como fase majoritária, que, conforme os resultados, se mostrou a mais suscetível a esse efeito.

A **Figura 4-7** apresenta os valores de volume e densidade das fases presentes nas vitrocerâmicas GN8 e GN9 antes e após o processo de troca iônica.

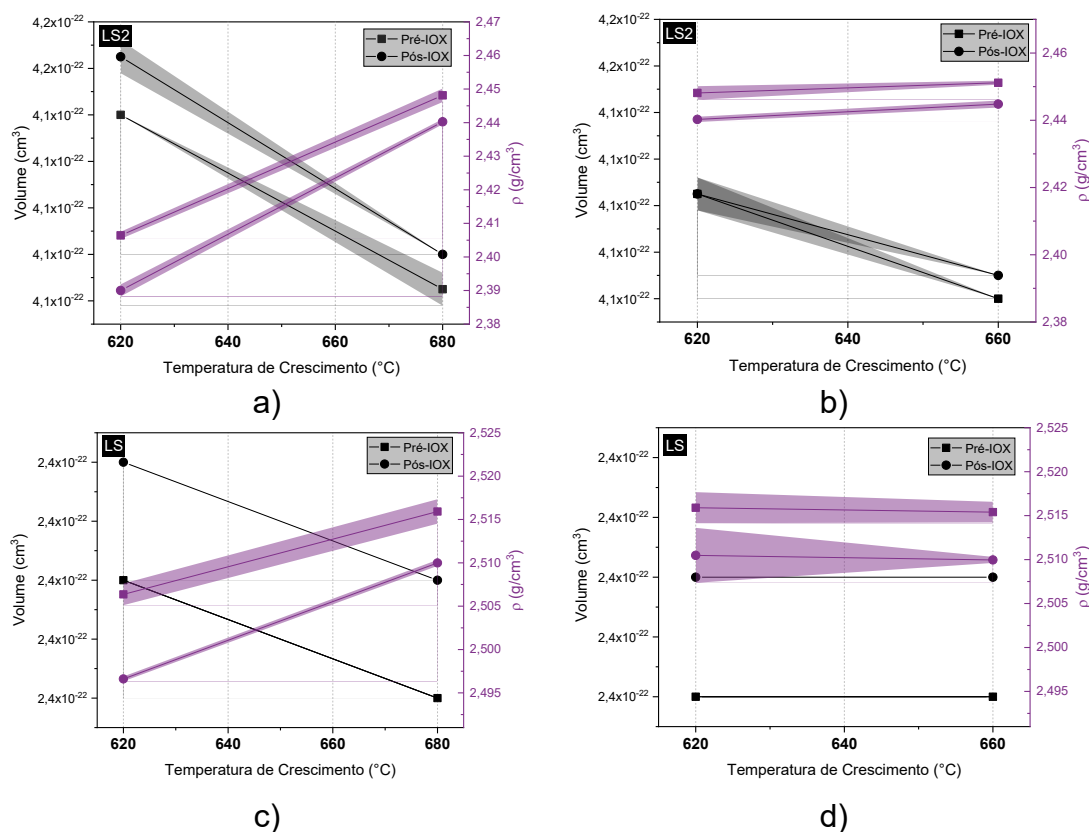


Figura 4-7: Valores de volume e densidade das fases LS2 e LS obtidos por meio do Refinamento Rietveld para as vitrocerâmicas GN8 e GN9 com diferentes frações cristalizadas. a) e c) GN8; b) e d) GN9;

Como esperado, a troca iônica gerou um pequeno aumento no volume dos cristais que, conseqüentemente, levou a redução na sua densidade para ambas as fases avaliadas. Este comportamento não variou com a mudança na fração cristalizada. Durante tratamentos não-isotérmicos em vitrocerâmica odontológica Obsidian®, ocorreu um rearranjo estrutural dentro das células unitárias da fase LS. Houve um aumento no parâmetro de rede a , enquanto os parâmetros b e c diminuíam com o aumento da temperatura de tratamento [169]. O mesmo foi observado para a vitrocerâmica GN8, que apresentou aumento no volume da célula unitária das fases LS2 e LS entre os tratamentos conduzidos a 620 $^{\circ}\text{C}$ e 680 $^{\circ}\text{C}$, comportamento que não foi observado na vitrocerâmica GN9.

A **Figura 4-8** a apresenta os espectros de ^7Li SATRAS NMR das amostras em estudo. No caso do isótopo de ^7Li , a transição central de Zeeman $m = \frac{1}{2} \leftrightarrow m = -\frac{1}{2}$ é pouco sensível as mudanças no ambiente local do átomo de Li ou ao seu número de coordenação, o que tipicamente dificulta interpretações estruturais devido à baixa resolução. No entanto, as transições satélite não-centrais podem ser mais sensíveis a mudanças estruturais locais, pois são influenciadas pela interação quadrupolar e, conseqüentemente, por variações no gradiente de campo elétrico (EFG) no local do núcleo. Recentemente, foi demonstrado [167] [170] que, ao realizar espectroscopia de diferença SATRAS em condições quantitativas — isto é, usando excitação não-seletiva e permitindo que o sistema de spins retorne ao estado de equilíbrio entre aquisições individuais — a fração de fases cristalinas contendo Li (β) pode ser determinada em vitrocerâmicas, pois o perfil de banda lateral de rotação de ^7Li em vidros é tipicamente muito mais amplo do que em materiais cristalinos.

A **Figura 4-8** a) ilustra o espectro do vidro-base que exhibe um perfil amplo de bandas laterais de rotação, com uma amplitude de cerca de 250 kHz, resultante das transições de Zeeman $|m| = \frac{1}{2} \leftrightarrow |m| = \frac{3}{2}$. A cristalização do GN8 a 620 °C (GN8_B) provoca mudanças sutis na forma da linha, enquanto o tratamento térmico a 680 °C (GN8_A) produz um espectro no qual os primeiros conjuntos de bandas laterais próximos à transição central se tornam mais evidentes. Os espectros de diferença SATRAS são mostrados na **Figura 4-8** b) e sugerem que aproximadamente 50% e 70% dos íons de Li estão presentes em fases cristalinas após os tratamentos térmicos de crescimento de cristais em 620 °C (GN8_B) e 680 °C (GN8_A), respectivamente. Esses valores estão em concordância qualitativa com os resultados da análise de Rietveld. Da mesma forma, a troca iônica parece reduzir ligeiramente β em cerca de 2% em ambas as vitrocerâmicas, embora as mudanças estejam próximas do erro experimental.

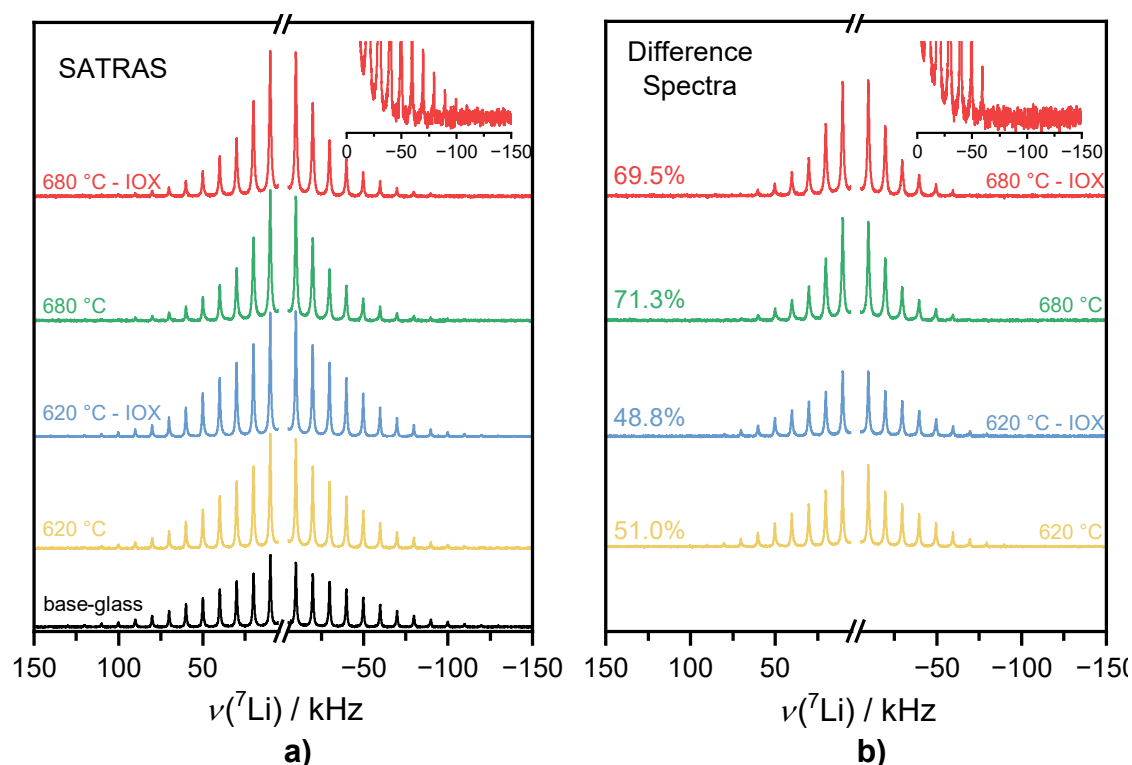


Figura 4-8: a) Espectros de ^7Li NMR SATRAS das amostras em estudo. B) Espectros de diferença SATRAS mostrando apenas o sinal de ^7Li em ambientes cristalinos. Os valores mostrados na figura representam as frações dos espectros de diferença integrados em comparação com o espectro completo de SATRAS.

A **Figura 4-9 a)** mostra os espectros não normalizados de transição central de ^{23}Na e MAS NMR de ^{31}P das amostras GN8 em estudo. O espectro de ^{23}Na MAS NMR do vidro-base exibe um pico alargado de forma assimétrica, característico de uma distribuição de parâmetros de interação quadrupolar em vidros. A forma da linha pode ser bem simulada usando um único componente no modelo de distribuição de Czjzek, resultando em um deslocamento químico isotrópico de -5,1 ppm e uma constante média de acoplamento quadrupolar de 2,4 MHz (ver também a Tabela 4-1). Curiosamente, a cristalização do vidro-base leva a um deslocamento descendente do pico após tratamento térmico a 620 °C (GN8_B) para -8,5 ppm, enquanto o tratamento térmico a 680 °C (GN8_A) resulta em um pequeno deslocamento ascendente para -4,6 ppm. A troca iônica aumenta significativamente a intensidade total do sinal sob condições de medição idênticas, destacando a introdução de íons Na^+ no material.

Amostra / Componente	$\delta_{\text{iso}}^{\text{CS}} /$ ppm (± 0.2)	FWHM / ppm (± 0.2)	Gauss/Lorentz ratio	$ \overline{C_Q} (\sigma) /$ MHz (± 0.1)	$f / \%$ (± 1)
^{23}Na					
Base glass	-5.1	17	1.0	2.4 (1.2)	
620°C	-8.5	18	1.0	2.6 (1.3)	
620-IOX					
1	-8.5	18	1.0	2.6 (1.3)	43
2	-0.7	20	1.0	1.6 (0.8)	57
680°C	-4.6	18	1.0	2.6 (1.3)	
680-IOX					
1	-4.6	18	1.0	2.6 (1.3)	43
2	5.0	20	1.0	2.2 (1.1)	57
^{31}P					
Base glass					
1	9.3	5.1	1.0	-	81
2	4.8	4.0	1.0	-	14
3	1.0	9.0	1.0	-	5
620°C					
1	10.5	2.4	0.8	-	78
2	4.8	4.0	1.0	-	9
3	1.0	9.0	1.0	-	9
4	7.6	1.8	1.0	-	4
620-IOX					
1	10.5	2.4	0.8	-	63
1'	10.4	1.1	0.6	-	23
2	4.8	4.0	1.0	-	5
3	1.0	9.0	1.0	-	6
4	7.6	1.8	1.0	-	3
680°C					
1	10.5	2.4	0.8	-	49
1'	10.4	1.1	0.6	-	41
2	4.8	4.0	1.0	-	4
3	1.0	9.0	1.0	-	4
4	7.6	1.8	1.0	-	2
680-IOX					
1	10.5	2.4	0.8	-	57
1'	10.4	1.1	0.6	-	32
2	4.8	4.0	1.0	-	5
3	1.0	9.0	1.0	-	3
4	7.6	1.8	1.0	-	3

A **Figura 4-9 b)** mostra os espectros de ^{31}P MAS NMR de todas as amostras estudadas. O vidro-base apresenta picos largos centrados em 9,3, 4,8 e 1,0 ppm, que foram bem ajustados por componentes gaussianas, todos correspondendo a unidades ortofosfato. Os diferentes deslocamentos químicos são provavelmente influenciados pelos diferentes cátions que compensam a carga dos átomos de oxigênio não ponteantes das unidades de fosfato, sendo o Li^+ o principal cátion presente. Portanto, atribuímos o sinal próximo a 9,3 ppm a

unidades de ortofosfato compensadas por íons Li^+ . O tratamento térmico do vidro-base a 620 °C resulta em um deslocamento positivo do sinal principal para cerca de 10,5 ppm e em um estreitamento significativo.

Além das contribuições de sinal próximas a 4,8 e 1,0 ppm, já presentes no vidro-base, foi necessário incluir um componente gaussiano próximo a 7,6 ppm para obter um bom ajuste. Com esses quatro componentes de sinal, todos os outros espectros puderam ser bem ajustados. No entanto, após o tratamento térmico a 680 °C e após a troca iônica, a característica principal do sinal torna-se significativamente mais estreita, e uma tentativa de ajuste usando um único componente Lorentziano não foi satisfatória. Para explicar essas mudanças de forma de linha, adicionamos outro componente (linhas sombreadas em azul escuro na **Figura 4-9** com uma proporção Gaussiana/Lorentziana ligeiramente menor, o qual atribuímos ao ortofosfato cristalino. No geral, os componentes vítreos (curvas sombreadas em vermelho e amarelo) presentes nas vitrocerâmicas produzidas a 620 °C estão significativamente reduzidos nas amostras produzidas pelo tratamento térmico a 680 °C, refletindo o menor grau de material residual vítreo nesses espécimes. Curiosamente, a troca iônica parece reduzir a quantidade de Li_3PO_4 cristalino no espécime tratado a 680 °C, o que pode ser explicado pela vitrificação de parte do Li_3PO_4 cristalino. Esta observação é consistente com a menor cristalinidade, ou seja, os valores de α e β , observados nos dados de Rietveld e de ^7Li SATRAS NMR. No entanto, esta atribuição permanece provisória.

4.5 Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste capítulo pode-se concluir que:

- O fenômeno de decristalização foi identificado nas vitrocerâmicas avaliadas durante o tratamento de troca iônica em 380°C por 2 horas.
- Os resultados de difração de raios X e Refinamento Rietveld mostraram que este efeito foi mais acentuado nas amostras com maior fração vítrea residual, sendo a fase de metassilicato de lítio a mais afetada.

- Os espectros de diferença SATRAS sugerem que aproximadamente 50% e 70% dos íons de Li estão presentes nas fases cristalinas após os tratamentos térmicos de crescimento de cristais em 620 °C (GN8_B) e 680 °C (GN8_A), respectivamente, o que corrobora qualitativamente com os resultados da análise de Rietveld. Da mesma forma, a troca iônica parece reduzir ligeiramente β em cerca de 2% em ambas as vitrocerâmicas.
- Em relação ao íon sódio, o sinal de ^{23}Na na vitrocerâmica com menor cristalinidade foi significativamente maior (5,1 vezes em comparação com o vidro-base) do que na vitrocerâmica produzida a 680 °C. Isso pode indicar que a troca iônica ocorre preferencialmente na fração vítrea residual.
- Curiosamente, a troca iônica parece reduzir a quantidade de Li_3PO_4 cristalino no espécime tratado a 680 °C, o que pode ser explicado pela vitrificação de parte do Li_3PO_4 cristalino. Esta observação é consistente com a menor cristalinidade, ou seja, os valores de α e β , observados nos dados de Rietveld e de ^7Li SATRAS NMR.

CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES

A produção de vitrocerâmicas transparentes é extremamente útil em aplicações tecnológicas que demandam alta transmitância e resistência mecânica elevada, como em displays de dispositivos móveis, vidros para proteção de placas solares, vidros balísticos, materiais odontológicos, entre outros. As vitrocerâmicas não estequiométricas à base de silicato de lítio têm sido cada vez mais utilizadas, especialmente na área odontológica. Essas vitrocerâmicas se destacam por uma combinação de propriedades, como baixa densidade, boa resistência mecânica, tenacidade à fratura e durabilidade química, o que as torna adequadas para diversas aplicações.

A obtenção desses materiais geralmente envolve tratamentos térmicos em duas etapas, com longos tempos de nucleação para formar um maior número de núcleos e, assim, evitar o crescimento excessivo dos cristais durante o tratamento de crescimento de cristais. Neste trabalho, foi possível avaliar a influência da adição de agentes de nucleação e do tempo de nucleação na obtenção de vitrocerâmicas transparentes de silicato de lítio com alta fração cristalizada e transmitância. Os resultados demonstraram que a adição de agentes de nucleação de forma complexa permitiu a formação de vitrocerâmicas transparentes com tempos de nucleação menores. Além disso, dependendo da composição, a presença desses componentes na frente de difusão impede o crescimento dos cristais, favorecendo a formação de uma microestrutura refinada, com cristais menores que o comprimento de onda da luz visível. A variação nos tempos de nucleação não demonstrou influência na microestrutura final, mas pode-se observar uma estabilização da fase de dissilicato de lítio em temperaturas mais baixas.

Para verificar se essas vitrocerâmicas poderiam ter sua resistência mecânica aumentada pelo processo de troca iônica e entender como a microestrutura desses materiais afetariam os resultados, tratamentos de tempera química foram realizados em vitrocerâmicas transparentes de silicato de lítio GN8 e GN9, com diferentes frações cristalizadas e diferentes composições do vidro residual, mantendo constante a proporção entre as fases

cristalinas presentes. Os resultados confirmaram a forte influência da microestrutura das vitrocerâmicas nos resultados de dureza, tensão residual e profundidade de camada trocada (DOL) após o processo de troca iônica. A vitrocerâmica GN8, com baixa fração cristalizada, apresentou maiores profundidades de penetração do íon sódio, uma vez que a quantidade de lítio disponível para troca na matriz vítrea é maior do que nas vitrocerâmicas com alta fração. No entanto, a presença de 0,4%mol de sódio no vidro residual não foi suficiente para evitar a elevada diferença no coeficiente de expansão térmica gerada entre a superfície e o interior da amostra, o que resultou na delaminação da camada trocada a partir de tratamentos em 2 horas.

Para a vitrocerâmica GN8 com alta fração cristalizada, não ocorreu o processo de delaminação, uma vez que a penetração do íon sódio foi reduzida devido a presença dos cristais que funcionam como obstáculos para sua difusão. Em banhos mistos, as vitrocerâmicas GN8 se comportaram de forma similar, a presença dos íons de potássio no banho não reduziu o DOL obtido no banho de sódio puro. Contudo, a difusividade dos íons sódio aumentou na superfície das vitrocerâmicas devido à presença de uma tensão residual de tração, a qual elevou a mobilidade desses íons. Outro fator importante foi a detecção dos íons potássio na superfície das amostras avaliadas por EDS, porém não foi possível avaliar se este conteúdo aumentou a tensão residual na superfície, estes valores podem ser obtidos usando o equipamento Surface stress meter SLP-2000 (Orihara). Também não houve o aumento nos valores de dureza com o tratamento em banho misto.

Já para a composição GN9, a vitrocerâmica com baixa fração cristalizada apresentou os melhores resultados de dureza, tensão residual e profundidade de camada trocada (DOL) quando comparada à vitrocerâmica com alta fração cristalizada. Esses resultados reforçam a hipótese de que, nesse sistema, a troca iônica ocorre predominantemente no vidro residual e está diretamente relacionada à quantidade de íons de lítio disponíveis na matriz vítrea. Outro ponto importante, detectado nos resultados avaliados, é a importância da composição do vidro residual nos resultados da troca iônica. Nesta composição, a remoção do zinco e a adição de 0,8%mol de Na_2O foi o suficiente para evitar

a delaminação da camada trocada, mantendo a tensão de compressão residual elevada ao longo dos tempos avaliados. É sabido que com o prolongamento do tratamento, as tensões residuais geradas na superfície podem relaxar significativamente, eliminando os efeitos de fortalecimento químico do processo de troca iônica. Os resultados em banho misto dessa composição se assemelharam aos obtidos na composição GN8, contudo, devido à ausência de uma tensão de tração residual, a difusividade dos íons sódio na superfície da vitrocerâmica foi diminuída, conforme o esperado para banhos mistos. Também não houve aumento dos valores de dureza em nenhuma das vitrocerâmicas com o tratamento em banho misto.

Os resultados de resistência ao risco indicaram que o processo de troca iônica inibiu a formação de trincas de Hertz e aumentou a carga crítica necessária para a formação de trincas radiais nas vitrocerâmicas GN8. Por outro lado, não foi observada uma variação significativa nos resultados para as vitrocerâmicas GN9. Finalmente, os resultados de resistência à flexão biaxial, obtidos através do teste piston-on-three-ball, mostraram um aumento significativo na resistência à flexão em todas as vitrocerâmicas avaliadas, com destaque para aquelas com baixa fração cristalizada, submetidas ao tratamento de troca iônica em banho de sódio puro a 380°C por 2 horas.

Com base no exposto acima, é possível observar que as vitrocerâmicas transparentes de silicato de lítio podem ter sua resistência mecânica melhorada pelo processo de troca iônica. No entanto, é importante avaliar como o efeito da decristalização pode interferir nesse aumento da resistência. O fenômeno de decristalização consiste no desaparecimento da fase cristalina nas camadas superficiais da vitrocerâmica quando submetidas ao tratamento de troca iônica. Mesmo com a formação da tensão de compressão residual, devido à diferença entre o tamanho dos íons trocados, a mudança na composição e microestrutura leva a mudanças nas propriedades da camada superficial. Este fenômeno é comum em sistema que cristalizam fases com lítio como o LS2 e o LAS. Os resultados mostraram que a decristalização ocorre, mesmo em tratamentos de troca iônica abaixo de T_g e em curtos períodos de tempo. Além disso, este fenômeno foi mais visível nas vitrocerâmicas com baixa fração cristalizada,

preferencialmente na fase metassilicato de lítio. Contudo, relacionando estes resultados com a resistência mecânica a flexão, a presença da decristalização não levou a diminuição dessas propriedades na vitrocerâmica GN8.

No geral, os resultados obtidos confirmam a possibilidade de desenvolvimento de novas composições de vitrocerâmicas transparentes de silicato de lítio com alta fração cristalizada e transmitância em tempos de nucleação reduzido, bem como a melhoria das suas propriedades mecânicas via troca iônica.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Embora este estudo tenha demonstrado que a microestrutura e a composição do vidro residual afetam as propriedades mecânicas e a profundidade de penetração iônica após a troca iônica, análises estruturais adicionais através das técnicas de Si-NMR e Raman são necessárias para compreender as causas dessas variações.

Avaliar a quantidade de fosfato de lítio cristalino nas vitrocerâmicas G6, G7 e G8 através de medidas de ^{31}P MAS NMR e Espectroscopia Raman.

Determinar diretamente o perfil de tensão residual da troca iônica $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$ através do polarímetro (SRP-1000, Orihara Industrial Co. LTD) ou Medidor de estresse fotoelástico de luz espalhada (Orihara Industrial Co. LTD).

Realizar ensaios de nanoindentação a fim de determinar as variações de dureza e módulo elástico, e analisar como processo de troca iônica influencia no comportamento viscoelástico desses materiais.

Efetuar experimentos de tenacidade a fratura usando o método *surface-crack-in-flexure* (SCF) - ASTM C1421-18 para entender a influência do processo de troca iônica nesses resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Gomez, X. Guo, G. Hu, N. J. Smith, Z. Tang, and C. Zhou, “Patterned ion-exchanged substrates and methods for making the same,” WO2016054349A1-, 2016
- [2] R. V. Roussev and V. M. Schneider, “Methods of characterizing ion-exchanged chemically strengthened glasses containing lithium,” WO2016196748A1, 2016
- [3] D. E. Baker, M. J. Dejneka, I. Dutta, R. M. Morena, and C. M. Smith, “LOW CRYSTALLINITY GLASS - CERAMICS,” US9878940B2, 2018
- [4] J. Amin, G. H. Beall, and C. M. Smith, “DURABLE GLASS CERAMIC COVER GLASS FOR ELECTRONIC DEVICES,” US9604871B2, 2017
- [5] J. Amin, G. H. Beall, and C. M. Smith, “DURABLE GLASS CERAMIC COVER GLASS FOR ELECTRONIC DEVICES,” 2020
- [6] “Transparent Lithium Glass-Ceramic material, production and use thereof,” US20130224493A1, 2013
- [7] G. Stockburger, “Corning Inc. glass technology used for new iPhone 12,” <https://www.mytwintiers.com/news-cat/corning-bureau/corning/corning-inc-glass-technology-used-for-new-iphone-12/>.
- [8] “<https://media.ford.com/content/fordmedia/fna/us/en/news/2015/12/15/industry-first-gorilla-glass-hybrid-windshield-on-all-new-ford-GT.html>.”
- [9] A. L. Mitchell and C. M. Smith, “Influence of composition and microstructure on transparency and diffusivity in ion-exchangeable spinel glass-ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 103, no. 9, pp. 4925–4938, Sep. 2020, doi: 10.1111/jace.17129.
- [10] D. K. Tagantsev, “Decrystallization of Glass-ceramics under Ion Exchange Diffusion,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 19, pp. 1555–1558, 1999.
- [11] A. A. Lipovskii, A. V. Redkov, A. A. Rtischeva, D. K. Tagantsev, and V. V. Zhurikhina, “Kinetics of ion-exchange-induced vitrification of glass-ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 102, no. 6, pp. 3426–3431, Jun. 2019, doi: 10.1111/jace.16253.

- [12] J. Deubener *et al.*, "Updated definition of glass-ceramics," *J Non Cryst Solids*, vol. 501, pp. 3–10, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033.
- [13] M. R. Cicconi *et al.*, "Nucleation mechanisms in a SiO₂-Li₂O-P₂O₅-ZrO₂ biomedical glass-ceramic: Insights on crystallisation, residual glasses and Zr⁴⁺ structural environment," *J Eur Ceram Soc*, vol. 42, no. 4, pp. 1762–1775, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.009.
- [14] L. S. A. Gallo, M. O. C. Villas Boas, A. C. M. Rodrigues, F. C. L. Melo, and E. D. Zanotto, "Transparent glass-ceramics for ballistic protection: Materials and challenges," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 3, pp. 3357–3372, May 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.05.006.
- [15] O. Savvova, G. Voronov, V. Topchy, and Y. Smyrnova, "Glass-ceramic materials on the lithium disilicate basis: Achievements and development prospects," *Chemistry and Chemical Technology*, vol. 12, no. 3, pp. 391–399, 2018, doi: 10.23939/chcht12.03.391.
- [16] O. V. Savvova, V. L. Topchy, O. V. Babich, and R. O. Belyakov, "Effect of the Structure of Lithium-Silicate Glasses on the Mechanical Properties of Transparent Glass-Ceramic Materials," *Strength of Materials*, vol. 50, no. 6, pp. 874–879, Nov. 2018, doi: 10.1007/s11223-019-00034-3.
- [17] L. Hallmann, P. Ulmer, and M. Kern, "Effect of microstructure on the mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics," Jun. 01, 2018, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.02.032.
- [18] F. C. Serbena, I. Mathias, C. E. Foerster, and E. D. Zanotto, "Crystallization toughening of a model glass-ceramic," *Acta Mater*, vol. 86, pp. 216–228, 2015, doi: 10.1016/j.actamat.2014.12.007.
- [19] V. O. Soares, F. C. Serbena, G. dos S. Oliveira, C. da Cruz, R. F. Muniz, and E. D. Zanotto, "Highly translucent nanostructured glass-ceramic," *Ceram Int*, vol. 47, no. 4, pp. 4707–4714, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.10.039.
- [20] G. H. Beall and D. A. Duke, "Transparent Glass-Ceramics," 1969.

- [21] Y. Bai, L. Peng, and Q. Zhu, "The preparation of the lithium disilicate glass-ceramic with high translucency," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 457, pp. 129–134, 2017.
- [22] S. P. Singh and A. D. Sontakke, "Transparent glass ceramics," *Crystals (Basel)*, vol. 11, no. 2, pp. 1–3, Feb. 2021, doi: 10.3390/CRYST11020156.
- [23] L. Raphael Rodrigues, M. Helena Ramírez Acosta, and E. Dutra Zanotto, "Recent crucial discoveries and perspectives on crystal nucleation in supercooled liquids and oxide glasses," *Prog Mater Sci*, p. 101185, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.pmatsci.2023.101185.
- [24] A. V. DeCeanne, L. R. Rodrigues, C. J. Wilkinson, J. C. Mauro, and E. D. Zanotto, "Examining the role of nucleating agents within glass-ceramic systems," Sep. 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121714.
- [25] W. Höland, V. Rheinberger, M. Schweiger, K. F. Kelton, and B. R. Haywood, "Control of nucleation in glass ceramics," in *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Royal Society, Mar. 2003, pp. 575–589. doi: 10.1098/rsta.2002.1152.
- [26] E. Kleebusch, C. Patzig, T. Höche, and C. Rüssel, "Effect of the concentrations of nucleating agents ZrO₂ and TiO₂ on the crystallization of Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ glass: an X-ray diffraction and TEM investigation," *J Mater Sci*, vol. 51, no. 22, pp. 10127–10138, Nov. 2016, doi: 10.1007/s10853-016-0241-9.
- [27] H. R. Fernandes, • Dilshat, U. Tulyaganov, and J. M. F. Ferreira, "The role of P₂O₅, TiO₂ and ZrO₂ as nucleating agents on microstructure and crystallization behaviour of lithium disilicate-based glass," *J Mater Sci*, vol. 48, pp. 765–773, 2013, doi: 10.1007/s10853-012-6793-4.
- [28] T. Zhang, Z. Zhang, J. Han, J. Wang, C. Liu, and J. Ruan, "The structure and properties of chemical strengthened transparent lithium disilicate glass ceramics with various P₂O₅ contents," *J Non Cryst Solids*, vol. 588, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121626.

- [29] M. Chavoutier *et al.*, “Effect of TiO₂ content on the crystallization and the color of (ZrO₂,TiO₂)-doped Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glasses,” *J Non Cryst Solids*, vol. 384, pp. 15–24, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.034.
- [30] A. Arvind, A. Sarkar, V. K. Shrikhande, A. K. Tyagi, and G. P. Kothiyal, “The effect of TiO₂ addition on the crystallization and phase formation in lithium aluminum silicate (LAS) glasses nucleated by P₂O₅,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, no. 11, pp. 2622–2627, 2008, doi: 10.1016/j.jpcs.2008.06.003.
- [31] P. Satyanarayana, A. V. Deshpande, V. K. Deshpande, and S. Singh, “Influence of ZrO₂ and P₂O₅ addition on phase formation, optical transmittance and microhardness in lithium disilicate based glass-ceramics,” *J Non Cryst Solids*, vol. 600, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.122023.
- [32] L. Han *et al.*, “Crystallization, structure and properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂ highly crystalline transparent glass-ceramics nucleated by multiple nucleating agents,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 38, no. 13, pp. 4533–4542, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.025.
- [33] J. Lubauer, R. Belli, A. Petschelt, M. R. Cicconi, K. Hurle, and U. Lohbauer, “Concurrent kinetics of crystallization and toughening in multicomponent biomedical SiO₂-Li₂O-P₂O₅-ZrO₂ glass-ceramics,” *J Non Cryst Solids*, vol. 554, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120607.
- [34] D. Whitehouse, *Glass: a short history*. Washington: Smithsonian Books, 1941.
- [35] E. D. Zanotto and J. C. Mauro, “The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate,” *J Non Cryst Solids*, vol. 471, pp. 490–495, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019.
- [36] D. R. Cassar and S. Carlos, “NUCLEAÇÃO, CRESCIMENTO DE CRISTAIS, RELAXAÇÃO E ESCOAMENTO VISCOSO EM VIDROS DE DIOPSÍDIO E DIBORATO DE LÍTIO,” 2014.

- [37] Q. Zheng *et al.*, "Understanding Glass through Differential Scanning Calorimetry," *Chemical Reviews*, vol. 119, pp. 7848–7939, May 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00510.
- [38] D. R. Cassar, "Crystallization Driving Force of Supercooled Oxide Liquids," *Int J Appl Glass Sci*, vol. 7, no. 3, pp. 262–269, 2016, doi: 10.1111/ijag.12218.
- [39] J. Deubener *et al.*, "Updated definition of glass-ceramics," *J Non Cryst Solids*, vol. 501, pp. 3–10, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033.
- [40] W. Höland and G. H. Beall, *Glass-ceramic technology*. Wiley, 2019. doi: 10.1002/9781119423737.
- [41] Edgar Dutra Zanotto, "A bright future for glass-ceramics," *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 89, no. 8, pp. 19–27, 2010.
- [42] S. Karthika, T. K. Radhakrishnan, and P. Kalaichelvi, "A Review of Classical and Nonclassical Nucleation Theories," *Cryst Growth Des*, vol. 16, no. 11, pp. 6663–6681, Nov. 2016, doi: 10.1021/acs.cgd.6b00794.
- [43] A. V. DeCeanne, L. R. Rodrigues, C. J. Wilkinson, J. C. Mauro, and E. D. Zanotto, "Examining the role of nucleating agents within glass-ceramic systems," Sep. 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121714.
- [44] L. Raphael Rodrigues, M. Helena Ramírez Acosta, and E. Dutra Zanotto, "Recent crucial discoveries and perspectives on crystal nucleation in supercooled liquids and oxide glasses," *Prog Mater Sci*, p. 101185, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.pmatsci.2023.101185.
- [45] E. D. Zanotto and M. Montazerian, "Dominant Effect of Heterogeneous Dynamics on Homogenous Crystal Nucleation in Supercooled Liquids," *Front Phys*, vol. 8, Feb. 2020, doi: 10.3389/fphy.2020.00020.
- [46] K. Thieme and C. Rüssel, "Nucleation inhibition despite lower glass viscosities? - Effect of the B₂O₃, Na₂O and K₂O addition on the crystallization behavior of lithium disilicate glasses," *Ceram Int*, vol. 43, no. 13, pp. 9644–9652, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.04.134.

- [47] D. R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, and L. Montagne, *From Glass to Crystal: Nucleation, Growth and Phase Separation From Research to Applications*, vol. 1. 2017.
- [48] L. Fu, H. Engqvist, and W. Xia, "Glass-Ceramics in Dentistry: A Review," *Materials*, vol. 13, no. 1049, 2020, doi: 10.3390/ma13051049.
- [49] S. P. Singh and A. D. Sontakke, "Transparent glass ceramics," *Crystals (Basel)*, vol. 11, no. 2, pp. 1–3, Feb. 2021, doi: 10.3390/CRYST11020156.
- [50] L. S. A. Gallo, M. O. C. Villas Boas, A. C. M. Rodrigues, F. C. L. Melo, and E. D. Zanotto, "Transparent glass-ceramics for ballistic protection: Materials and challenges," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 3, pp. 3357–3372, May 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.05.006.
- [51] A. Shearer, B. Hauke, M. Montazerian, and J. C. Mauro, "A critical review of infrared transparent oxide glasses," *Optical Materials: X*, vol. 20, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.omx.2023.100258.
- [52] G. H. Beall and D. A. Duke, "Transparent Glass-Ceramics," 1969.
- [53] O. V. Savvova, L. L. Bragina, D. V. Petrov, V. L. Topchii, and S. A. Ryabinin, "Technological Aspects of the Production of Optically Transparent Glass Ceramic Materials Based on Lithium-Silicate Glasses," *Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika)*, vol. 75, no. 3–4, pp. 127–132, Jul. 2018, doi: 10.1007/s10717-018-0041-6.
- [54] Y. Guo, J. Wang, J. Ruan, J. Han, J. Xie, and C. Liu, "Microstructure and ion-exchange properties of glass-ceramics containing ZnAl_2O_4 and β -quartz solid solution nanocrystals," *J Eur Ceram Soc*, vol. 41, no. 10, pp. 5331–5340, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.015.
- [55] L. Han *et al.*, "Crystallization, structure and properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ highly crystalline transparent glass-ceramics nucleated by multiple nucleating agents," *J Eur Ceram Soc*, vol. 38, no. 13, pp. 4533–4542, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.025.
- [56] T. Zhang, Z. Zhang, J. Han, J. Wang, C. Liu, and J. Ruan, "The structure and properties of chemical strengthened transparent lithium disilicate glass ceramics with various P_2O_5 contents," *J Non Cryst Solids*, vol. 588, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121626.

- [57] A. Kumar, A. Chakrabarti, M. S. Shekhawat, and A. R. Molla, "Transparent ultra-low expansion lithium aluminosilicate glass-ceramics: Crystallization kinetics, structural and optical properties," *Thermochim Acta*, vol. 676, pp. 155–163, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.tca.2019.04.006.
- [58] X. Zhang, J. Wang, and J. Han, "Crystallization kinetics, structural and mechanical properties of transparent lithium aluminosilicate glass-ceramics," *J Non Cryst Solids*, vol. 603, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.122113.
- [59] P. Satyanarayana, A. V. Deshpande, V. K. Deshpande, and S. Singh, "Influence of ZrO₂ and P₂O₅ addition on phase formation, optical transmittance and microhardness in lithium disilicate based glass-ceramics," *J Non Cryst Solids*, vol. 600, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.122023.
- [60] V. O. Soares, F. C. Serbena, G. dos S. Oliveira, C. da Cruz, R. F. Muniz, and E. D. Zanotto, "Highly translucent nanostructured glass-ceramic," *Ceram Int*, vol. 47, no. 4, pp. 4707–4714, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.10.039.
- [61] V. O. Soares, F. C. Serbena, I. Mathias, M. C. Crovace, and E. D. Zanotto, "New, tough and strong lithium metasilicate dental glass-ceramic," *Ceram Int*, vol. 47, no. 2, pp. 2793–2801, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.09.133.
- [62] J.-H. Phark DDS, S. Duarte Jr DDS, and C. Jin-Ho Phark, "Microstructural considerations for novel lithium disilicate glass ceramics: A review," 2022, doi: 10.1111/jerd.12864.
- [63] L. Hallmann, P. Ulmer, and M. Kern, "Effect of microstructure on the mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics," Jun. 01, 2018, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.02.032.
- [64] Z. Shan *et al.*, "Surface strengthening of lithium disilicate glass-ceramic by ion-exchange using Rb, Cs nitrates," *Ceram Int*, vol. 44, no. 11, pp. 12466–12471, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.04.037.
- [65] V. M. Fokin, E. D. Zanotto, J. W. P. Schmelzer, and O. V. Potapov, "New insights on the thermodynamic barrier for nucleation in glasses: The case

- of lithium disilicate,” in *Journal of Non-Crystalline Solids*, Jun. 2005, pp. 1491–1499. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.03.126.
- [66] D. Kim, H. J. Kim, and S. I. Yoo, “Effect of ZnO/K₂O ratio on the crystallization sequence and microstructure of lithium disilicate glass-ceramics,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 39, no. 15, pp. 5077–5085, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.032.
- [67] H. R. Fernandes, • Dilshat, U. Tulyaganov, and J. M. F. Ferreira, “The role of P₂O₅, TiO₂ and ZrO₂ as nucleating agents on microstructure and crystallization behaviour of lithium disilicate-based glass,” *J Mater Sci*, vol. 48, pp. 765–773, 2013, doi: 10.1007/s10853-012-6793-4.
- [68] F. Wang, J. Gao, H. Wang, and J. hua Chen, “Flexural strength and translucent characteristics of lithium disilicate glass-ceramics with different P₂O₅ content,” *Mater Des*, vol. 31, no. 7, pp. 3270–3274, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.matdes.2010.02.013.
- [69] Von J. E. Shelby, “Introduction to glass science and technology,” *Royal Society of Chemistry*, vol. 109, no. 22, p. 2637, 1997.
- [70] J. Lubauer, R. Belli, H. Peterlik, K. Hurle, and U. Lohbauer, “Grasping the Lithium hype: Insights into modern dental Lithium Silicate glass-ceramics,” *Dental Materials*, vol. 38, no. 1, pp. 318–322, 2022.
- [71] G. H. Beall, Q. Fu, and C. M. Smith, “US20160102010A1-High Strength Glass-Ceramics having petalite and lithium silicate structures”.
- [72] L. Ruth. Pincknwy, J.-Z. J. Zhang, and C. F. Cline, “TRANSPARENT GLASS-CERAMIC ARMOR,” US 7.875.561B1, Jan. 25, 2011
- [73] Z. Luo, J. Zhou, J. Li, C. Zhang, and A. Lu, “Effects of MO (M = Mg, Ca, Ba) on crystallization and flexural strength of semi-transparent lithium disilicate glass-ceramics,” 2011.
- [74] P. Zhang, X. Li, J. Yang, and S. Xu, “Effect of heat treatment on the microstructure and properties of lithium disilicate glass-ceramics,” *J Non Cryst Solids*, vol. 402, pp. 101–105, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.05.023.

- [75] A. Marotta, A. Buri, and F. Branda, "Nucleation in glass and differential thermal analysis," *Journal of Materials Science*, vol. 16, pp. 341–344, 1981.
- [76] A. Marotta, A. Buri, and F. Branda, "NUCLEATION AND CRYSTALLIZATION OF $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ GLASS - A DTA STUDY," *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 60, no. 3, pp. 354–354, Jan. 1981.
- [77] H. M. Rietveld, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures," 1969.
- [78] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J Mater Res*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, Jun. 1992, doi: 10.1557/jmr.1992.1564.
- [79] X. Yu *et al.*, "Unveiling the evolution of early phase separation induced by P_2O_5 for controlling crystallization in lithium disilicate glass system," *J Eur Ceram Soc*, vol. 43, no. 12, pp. 5381–5389, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.05.006.
- [80] P. K. Gupta, D. R. Cassar, and E. D. Zanotto, "On the variation of the maximum crystal nucleation rate temperature with glass transition temperature," *J Non Cryst Solids*, vol. 442, pp. 34–39, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.03.024.
- [81] C. S. Ray and D. E. Day, "An Analysis of Nucleation-Rate Type of Curves in Glass as Determined by Differential Thermal Analysis," *Journal of America Ceramic Society*, vol. 80, no. 12, pp. 3100–3108, 1997.
- [82] V. M. Fokin, A. A. Cabral, R. M. C. V. Reis, M. L. F. Nascimento, and E. D. Zanotto, "Critical assessment of DTA-DSC methods for the study of nucleation kinetics in glasses," *J Non Cryst Solids*, vol. 356, no. 6–8, pp. 358–367, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.038.
- [83] X. Liu, J. Zhou, S. Zhou, Y. Yue, and J. Qiu, "Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals," Aug. 01, 2018, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.pmatsci.2018.02.006.
- [84] J. Lubauer, R. Belli, A. Petschelt, M. R. Cicconi, K. Hurle, and U. Lohbauer, "Concurrent kinetics of crystallization and toughening in multicomponent

- biomedical SiO₂-Li₂O-P₂O₅-ZrO₂ glass-ceramics," *J Non Cryst Solids*, vol. 554, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120607.
- [85] S. Huang, P. Cao, Y. Li, Z. Huang, and W. Gao, "Nucleation and crystallization kinetics of a multicomponent lithium disilicate glass by in situ and real-time synchrotron X-ray diffraction," *Cryst Growth Des*, vol. 13, no. 9, pp. 4031–4038, Sep. 2013, doi: 10.1021/cg400835n.
- [86] C. Bischoff, H. Eckert, E. Apel, V. M. Rheinberger, and W. Höland, "Phase evolution in lithium disilicate glass-ceramics based on non-stoichiometric compositions of a multi-component system: Structural studies by ²⁹Si single and double resonance solid state NMR," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 10, pp. 4540–4551, Mar. 2011, doi: 10.1039/c0cp01440k.
- [87] Y. Iqbal, D. Holland, and P. F. James, "Crystal nucleation in P₂O₅-doped lithium disilicate glasses," 1999.
- [88] S. Huang, Z. Huang, W. Gao, and P. Cao, "Trace phase formation, crystallization kinetics and crystallographic evolution of a lithium disilicate glass probed by synchrotron XRD technique," *Sci Rep*, vol. 5, Mar. 2015, doi: 10.1038/srep09159.
- [89] M. R. Cicconi *et al.*, "Nucleation mechanisms in a SiO₂-Li₂O-P₂O₅-ZrO₂ biomedical glass-ceramic: Insights on crystallisation, residual glasses and Zr⁴⁺ structural environment," *J Eur Ceram Soc*, vol. 42, no. 4, pp. 1762–1775, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.009.
- [90] E. Apel, C. van't Hoen, V. Rheinberger, and W. Höland, "Influence of ZrO₂ on the crystallization and properties of lithium disilicate glass-ceramics derived from a multi-component system," *J Eur Ceram Soc*, vol. 27, no. 2–3, pp. 1571–1577, 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.103.
- [91] K. Thieme and C. Rüssel, "Nucleation inhibitors-The effect of small concentrations of Al₂O₃, La₂O₃ or TiO₂ on nucleation and crystallization of lithium disilicate," *J Eur Ceram Soc*, vol. 34, no. 15, pp. 3969–3979, 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.008.
- [92] Y. Iqbal, D. Holland, and P. F. James, "Crystal nucleation in P₂O₅-doped lithium disilicate glasses," 1999.

- [93] D. Ectors, F. Goetz-Neunhoffer, and J. Neubauer, "A generalized geometric approach to anisotropic peak broadening due to domain morphology," *J Appl Crystallogr*, vol. 48, no. 1, pp. 189–194, Feb. 2015, doi: 10.1107/S1600576714026557.
- [94] M. J. Heffernan, S. A. Aquilino, A. M. Diaz-Arnold, D. R. Haselton, C. M. Stanford, and M. A. Vargas, "Relative translucency of six all-ceramic systems. Part II: Core and veneer materials," *J Prosthet Dent*, vol. 88, no. 1, pp. 10–15, 2002.
- [95] S. Buchner, M. B. Pereira, and N. M. Balzaretti, "Behavior of the refractive index of lithium disilicate glass ceramic processed at high pressure and high temperature," *Opt Mater (Amst)*, vol. 34, no. 5, pp. 826–831, 2012, doi: 10.1016/j.optmat.2011.11.018.
- [96] H. H. Yudar, S. Pat, Ş. Korkmaz, S. Özen, and Z. Pat, "Surface and optical properties of transparent Li₃PO₄ thin films deposited by magnetron sputtering technique," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 19, pp. 14499–14503, Oct. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7313-8.
- [97] S. Andreev, "SCATTERING OF VISIBLE LIGHT BY GLASSES UNDERGOING PHASE SEPARATION AND HOMOGENIZATION," *J Non Cryst Solids*, vol. 30, pp. 99–126, 1978.
- [98] R. W. Hopper, "Stochastic Theory of Scattering from idealized spinodal structures II. Scattering in general and for the basic late stage model," *J Non Cryst Solids*, vol. 70, pp. 111–142, 1985.
- [99] M. M. Mahmoud, D. C. Folz, C. T. A. Suchicital, and D. E. Clark, "Estimate of the crystallization volume fraction in lithium disilicate glass-ceramics using Fourier transform infrared reflectance spectroscopy," *J Eur Ceram Soc*, vol. 35, no. 2, pp. 597–604, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.004.
- [100] K. Ariane, A. Tamayo, A. Chorfa, F. Rubio, and J. Rubio, "Effect of P₂O₅ and Al₂O₃ on crystallization, structure, microstructure and properties of Li₂O–MgO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂–ZrO₂ glass ceramics," *Boletín de la*

- Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, vol. 61, no. 2, pp. 146–159, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.bsecv.2020.08.004.
- [101] P. V. Campos, A. R. L. Albuquerque, R. S. Angélica, and S. P. A. Paz, “FTIR spectral signatures of amazon inorganic phosphates: Igneous, weathering, and biogenetic origin,” *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 251, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.saa.2021.119476.
- [102] N. Z. Zhang, M. Zhang, H. Y. Tang, L. Qin, and C. K. Cheng, “P2O5 enhances the bioactivity of lithium silicate glass ceramics via promoting phase transformation and forming Li₃PO₄,” *Ceram Int*, vol. 50, no. 8, pp. 13308–13317, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.01.243.
- [103] R. Gardon, “Thermal Tempering of Glass,” 1980, pp. 145–216. doi: 10.1016/b978-0-12-706705-6.50010-2.
- [104] J. H. Nielsen, K. Thiele, J. Schneider, and M. J. Meyland, “Compressive zone depth of thermally tempered glass,” *Constr Build Mater*, vol. 310, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.125238.
- [105] R. Gy, “Ion exchange for glass strengthening,” *Materials Science and Engineering B*, vol. 149, pp. 159–165, Nov. 2008.
- [106] A. K. Varshneya, “The physics of chemical strengthening of glass: Room for a new view,” *J Non Cryst Solids*, vol. 356, pp. 2289–2294, 2010.
- [107] S. Berneschi, G. C. Righini, S. Pelli, and C. Righini, “Towards a Glass New World: The Role of Ion-Exchange in Modern Technology,” *Appl.Sci.*, vol. 11, p. 4610, 2021, doi: 10.3390/app11104610.
- [108] S. Karlsson, B. Jonson, and C. Stålhandske, “The Technology of Chemical Glass Strengthening – A Review,” *European Journal of Glass Science and Technology Part A*, vol. 12, p. 969, 2010.
- [109] “DURABLE GLASS CERAMIC COVER GLASS FOR ELECTRONIC DEVICES_2017”.
- [110] “LOW CRYSTALLINITY GLASS - CERAMICS_2018”.
- [111] A. L. Mitchell and C. M. Smith, “Influence of composition and microstructure on transparency and diffusivity in ion-exchangeable spinel glass-ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 103, no. 9, pp. 4925–4938, Sep. 2020, doi: 10.1111/jace.17129.

- [112] S. S. Kistler, "Stresses in Glass Produced by Nonuniform Exchange of Monovalent Ions," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 45, pp. 59–68, 1962.
- [113] J. Acloque, P; Tochon, "Measurement of Mechanical Resistance of Glass after Reinforcement," in *Colloquium on Mechanical Strength of Glass and Ways of Improving It*, Florence, Sep. 1961.
- [114] A. K. Varshneya, "Chemical Strengthening of Glass: Lessons Learned and Yet To Be Learned," *Int J Appl Glass Sci*, vol. 1, no. 2, pp. 131–142, Jun. 2010, doi: 10.1111/j.2041-1294.2010.00010.x.
- [115] G. H. Beall, M. Comte, M. J. Dejneka, P. Marques, P. Pradeau, and C. Smith, "Ion-exchange in glass-ceramics," *Front Mater*, vol. 3, Aug. 2016, doi: 10.3389/fmats.2016.00041.
- [116] X. C. Li, M. Meng, D. Li, R. Wei, L. He, and S. F. Zhang, "Strengthening and toughening of a multi-component lithium disilicate glass-ceramic by ion-exchange," *J Eur Ceram Soc*, vol. 40, no. 13, pp. 4635–4646, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.075.
- [117] X. C. Li, D. Li, M. Meng, R. Wei, L. He, and S. F. Zhang, "Significant strengthening of a lithium disilicate glass by Li⁺/Na⁺ exchange at substantially lowered temperature," *Ceram Int*, vol. 45, no. 17, pp. 22665–22674, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.07.300.
- [118] G. Macrelli, A. Varshneya, and J. C. Mauro, "Ion Exchange in Silicate Glasses: Physics of Ion Concentration, Residual Stress, and Refractive Index Profiles".
- [119] M. D. Ingram, J. E. Davidson, A. M. Coats, E. I. Kamitsos, and J. Kapoutsis, "Origins of anomalous mixed-alkali effects in ion-exchanged glasses," *GLASS SCIENCE AND TECHNOLOGY-GLASTECHNISCHE BERICHTE*, vol. 73, no. 4, pp. 89–104, 2000.
- [120] A. R. Cooper and D. A. Krohn, "Strengthening of Glass Fibers II: Ion Exchange," *Journal of America Ceramic Society*, vol. 52, no. 12, pp. 665–669, 1969.
- [121] G. Macrelli, "Lecture Notes: Ion Exchange in Silicate Glasses: Kinetics, Mechanical and Optical Effects. Ion Exchange in Silicate Glass."

- [122] G. Macrelli, A. K. Varshneya, and J. C. Mauro, "Simulation of glass network evolution during chemical strengthening: Resolution of the subsurface compression maximum anomaly," *J Non Cryst Solids*, vol. 522, pp. 1–14, 2019.
- [123] A. K. Varshneya, G. A. Olson, P. K. Kreski, and P. K. Gupta, "Buildup and relaxation of stress in chemically strengthened glass," *J Non Cryst Solids*, vol. 427, pp. 91–97, 2015, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.07.037.
- [124] A. K. Varshneya, "Mechanical model to simulate buildup and relaxation of stress during glass chemical strengthening," *J Non Cryst Solids*, vol. 433, pp. 28–30, 2016, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.11.006.
- [125] G. Macrelli, "Lecture Notes: Ion Exchange in Silicate Glasses: Kinetics, Mechanical and Optical Effects. Ion Exchange in Silicate Glass."
- [126] M. Wang *et al.*, "Ion exchange strengthening and thermal expansion of glasses: Common origin and critical role of network connectivity," *J Non Cryst Solids*, vol. 455, pp. 70–74, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.10.027.
- [127] S. Karlsson, L. Wondraczek, S. Ali, and B. Jonson, "Trends in effective diffusion coefficients for ion-exchange strengthening of soda-lime-silicate glasses," *Front Mater*, vol. 4, Apr. 2017, doi: 10.3389/fmats.2017.00013.
- [128] I. W. Donald, "Review Methods for improving the mechanical properties of oxide glasses," *J. Mater. Sci*, vol. 24, pp. 4177–208, 1989.
- [129] I. W. Donald, M. J. C. Hill, B. L. Metcalfe, D. J. Gradley, and A. D. Bye, "The mechanical properties and fracture behaviour of some chemically strengthened silicate and borate glasses," *Journal of America Ceramic Society*, vol. 34, pp. 114–19, 1993.
- [130] H. Ni, "Compositional dependence of alkali diffusivity in silicate melts: Mixed alkali effect and pseudo-alkali effect," *American Mineralogist*, vol. 97, no. 1, pp. 70–79, 2012, doi: 10.2138/am.2012.3739.
- [131] V. V. ; Moiseev, T. V. ; Permyakova, and V. A. ; Zhabrev, "Monovalent-Divalent Ion Exchange in Glass," *J Non Cryst Solids*, vol. 2, pp. 531–539, 1982.

- [132] H. Sreenivasan *et al.*, “Field Strength of Network-Modifying Cation Dictates the Structure of (Na-Mg) Aluminosilicate Glasses,” *Front Mater*, vol. 7, Aug. 2020, doi: 10.3389/fmats.2020.00267.
- [133] R. K. Mishra, S. Thomas, and A. K. Zachariah, “Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial,” in *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*, Elsevier, 2017, pp. 383–405. doi: 10.1016/B978-0-323-46141-2.00012-2.
- [134] “Dentistry-Ceramic materials Art dentaire-Produits céramiques Copyright International Organization for Standardization Provided by IHS under license with ISO Not for Resale No reproduction or networking permitted without license from IHS COPYRIGHT PROTECTE,” 2008.
- [135] X. C. Li, M. Meng, D. Li, R. Wei, L. He, and S. F. Zhang, “Strong time-dependence for strengthening a lithium disilicate parent glass and the corresponding glass-ceramic by Li⁺/Na⁺ exchange,” *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 100, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jmbbm.2019.103394.
- [136] M. Fichoux, E. Burov, L. Cormier, E. Gouillart, and N. Trcera, “Influence of zirconium on cation mobilities in Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ melts: A multicomponent diffusion and XANES study,” *Geochim Cosmochim Acta*, vol. 270, pp. 394–408, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.gca.2019.12.006.
- [137] Y. Guo, Y. Lu, C. Liu, J. Wang, J. Han, and J. Ruan, “Effect of ZnAl₂O₄ crystallization on ion-exchange properties in aluminosilicate glass,” *J Alloys Compd*, vol. 851, p. 156891, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156891.
- [138] H. Ni, “Compositional dependence of alkali diffusivity in silicate melts: Mixed alkali effect and pseudo-alkali effect,” *American Mineralogist*, vol. 97, no. 1, pp. 70–79, 2012, doi: 10.2138/am.2012.3739.
- [139] I. W. Donald and M. J. C. Hill, “Preparation and mechanical behaviour of some chemically strengthened lithium magnesium alumino-silicate glasses,” 1988.
- [140] J. Shen and D. J. Green, “Prediction of stress profiles in ion exchanged glasses,” in *Journal of Non-Crystalline Solids*, Sep. 2004, pp. 79–87. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.026.

- [141] Y. Mu *et al.*, “Ion-exchange induced mechanical properties enhancement and microstructural modifications of transparent lithium aluminosilicate glass-ceramics,” *Ceram Int*, vol. 50, no. 9, pp. 14878–14883, 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.01.403.
- [142] S. Hödemann *et al.*, “Measurement of stress build-up of ion exchange strengthened lithium aluminosilicate glass,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 103, no. 4, pp. 2407–2420, Apr. 2020, doi: 10.1111/jace.16913.
- [143] G. Macrelli, “Thermodynamics and Kinetics of Silicate Glasses submitted to Binary Ion Exchange: Equilibrium Conditions and Interdiffusion Kinetics,” 2024.
- [144] A. K. Varsheneya and G. A. Dumais, “Influence of Externally Applied Stress on Kinetics of Ion Exchange in Glass,” *Journal of American Ceramic Society*, vol. 68, pp. 165–166, Jun. 1985.
- [145] W. Zheng *et al.*, “Chemical strengthening of lithium aluminosilicate glass-ceramic with different crystallinity,” *J Non Cryst Solids*, vol. 598, p. 121940, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121940.
- [146] T. Rouxel, J. il Jang, and U. Ramamurty, “Indentation of glasses,” Aug. 01, 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.pmatsci.2021.100834.
- [147] K. D. Vargheese, A. Tandia, and J. C. Mauro, “Molecular dynamics simulations of ion-exchanged glass,” *J Non Cryst Solids*, vol. 403, pp. 107–112, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.07.025.
- [148] K. O. Kese, Z. C. Li, and B. Bergman, “Influence of residual stress on elastic modulus and hardness of soda-lime glass measured by nanoindentation,” *J Mater Res*, vol. 19, no. 10, pp. 3109–3119, Oct. 2004, doi: 10.1557/JMR.2004.0404.
- [149] A. Tandia, K. D. Vargheese, and J. C. Mauro, “Elasticity of ion stuffing in chemically strengthened glass,” *J Non Cryst Solids*, vol. 358, no. 12–13, pp. 1569–1574, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.04.021.
- [150] G. Scannell, L. Huang, and T. Rouxel, “Elastic properties and indentation cracking behavior of Na₂O-TiO₂-SiO₂ glasses,” *J Non Cryst Solids*, vol. 429, pp. 129–142, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.09.011.

- [151] “11D_Gross”.
- [152] X. Li *et al.*, “Elastic-plastic deformation in ion-exchanged aluminosilicate glass by loading rate dependent nanoindentation,” *J Non Cryst Solids*, vol. 491, pp. 79–88, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.003.
- [153] A. Talimian, R. Limbach, D. Galusek, and L. Wondraczek, “Hardness and scratch resistance of chemically strengthened alkali-borosilicate thin glass,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 107, no. 8, pp. 5212–5223, Aug. 2024, doi: 10.1111/jace.19804.
- [154] G. Macrelli, N. Özben, A. C. Kayaalp, M. Çelikbilek Ersundu, and İ. Sökmen, “Stress in ion exchanged soda-lime silicate and sodium aluminosilicate glasses: Experimental and theoretical comparison,” *Int J Appl Glass Sci*, vol. 11, no. 4, pp. 730–742, Oct. 2020, doi: 10.1111/ijag.15787.
- [155] V. Tyagi and A. K. Varshneya, “Measurement of progressive stress buildup during ion exchange in alkali aluminosilicate glass,” *J Non Cryst Solids*, vol. 238, pp. 186–, 1998.
- [156] “11D_Gross”.
- [157] S. Kasimuthumaniyan, N. N. Gosvami, and N. M. A. Krishnan, “Towards understanding the scratchability in functional glasses,” Aug. 01, 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.04.233.
- [158] J. Schneider, S. Schula, and W. P. Weinhold, “Characterisation of the scratch resistance of annealed and tempered architectural glass,” in *Thin Solid Films*, Apr. 2012, pp. 4190–4198. doi: 10.1016/j.tsf.2011.04.104.
- [159] D. Martogi, S. A. Mahgoub, A. Noshadravan, and S. Abedi, “Estimating mode II fracture energy of rocks using the scratch test and phase field modeling,” *Acta Geotech*, vol. 19, no. 6, pp. 3751–3767, Jun. 2024, doi: 10.1007/s11440-023-02104-y.
- [160] S. Karlsson, *Modification of float glass surfaces by ion exchange*. Linnaeus University Press, 2012.
- [161] D. K. Tagantsev, “Modeling of Reactive Diffusion in Glass-Ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, no. 12, pp. 3775–3781, Dec. 2015, doi: 10.1111/jace.13827.

- [162] A. A. Lipovskii, A. V. Redkov, A. A. Rtischeva, D. K. Tagantsev, and V. V. Zhurikhina, "Kinetics of ion-exchange-induced vitrification of glass-ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 102, no. 6, pp. 3426–3431, Jun. 2019, doi: 10.1111/jace.16253.
- [163] K. Łączka, K. Cholewa-Kowalska, M. Ćroda, J. Rysz, M. M. Marzec, and M. Łączka, "Glass-ceramics of LAS (Li₂O-Al₂O₃-SiO₂) system enhanced by ion-exchange in KNO₃ salt bath," *J Non Cryst Solids*, vol. 428, pp. 90–97, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.003.
- [164] W. Zheng *et al.*, "Chemical strengthening of lithium aluminosilicate glass-ceramic with different crystallinity," *J Non Cryst Solids*, vol. 598, p. 121940, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2022.121940.
- [165] X. C. Li, M. Meng, D. Li, R. Wei, L. He, and S. F. Zhang, "Strengthening and toughening of a multi-component lithium disilicate glass-ceramic by ion-exchange," *J Eur Ceram Soc*, vol. 40, no. 13, pp. 4635–4646, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.075.
- [166] C. Yatongchai, "STRENGTHENING OF Li₂O-SiO₂ TRANSPARENT GLASS-CERAMICS BY ION EXCHANGE."
- [167] H. Bradtmüller, Q. Zheng, H. Eckert, and E. D. Zanotto, "Quantitative structural characterization of LiNbO₃-SiO₂ glass-ceramics by multinuclear solid-state NMR," *J Non Cryst Solids*, vol. 641, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2024.123096.
- [168] L. D. Silva *et al.*, "Exploring new machinable, strong lithium metasilicate-based glass-ceramics for dental applications," *Ceram Int*, vol. 50, no. 17, pp. 31335–31344, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.05.437.
- [169] J. Lubauer *et al.*, "Toughening by revitrification of Li₂SiO₃ crystals in Obsidian® dental glass-ceramic," *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 124, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jmbbm.2021.104739.
- [170] H. Bradtmüller, A. Gaddam, H. Eckert, and E. D. Zanotto, "Structural rearrangements during sub-T_g relaxation and nucleation in lithium disilicate glass revealed by a solid-state NMR and MD strategy," *Acta Mater*, vol. 240, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.actamat.2022.118318.

- [171] X. Xue and J. F. Stebbins, “ ^{23}Na NMR Chemical Shifts and Local Na Coordination Environments in Silicate Crystals, Melts and Glasses,” *Phys Chem Minerals*, vol. 20, pp. 297–307, 1993.

APÊNDICE 1

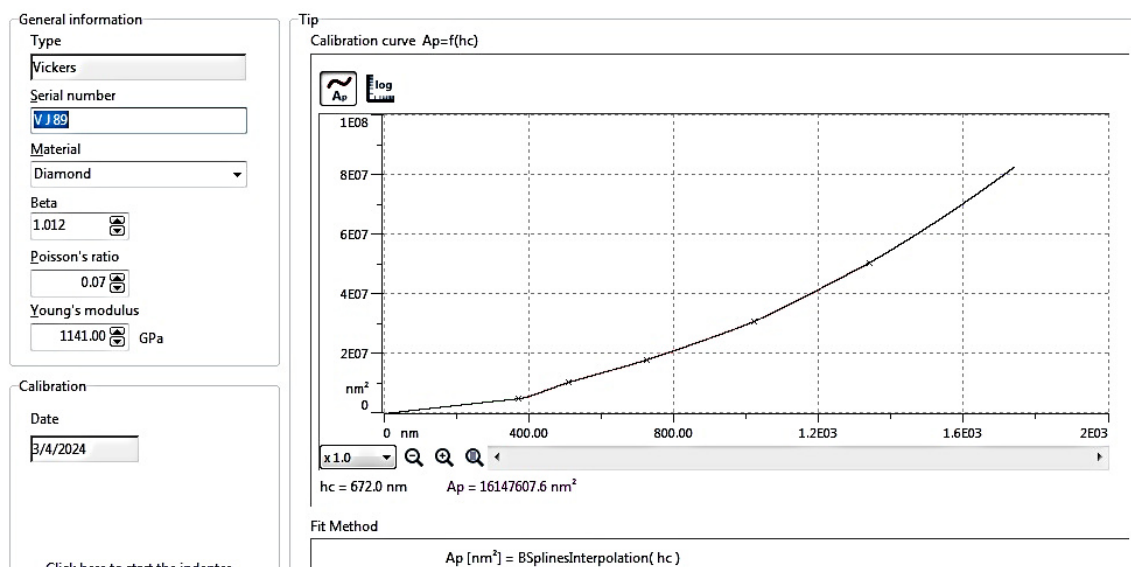


Figura A-1-1: Curva de calibração do indentador Vickers – V-J89 – usado nas medidas de dureza e módulo elástico via indentação instrumentada.

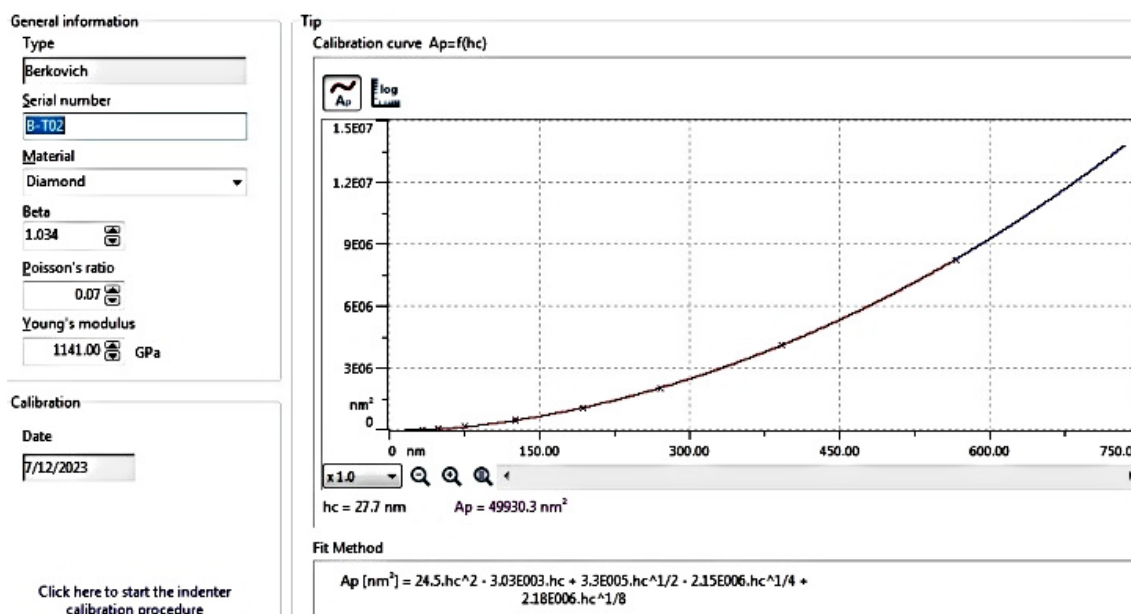


Figura A-1-2: Curva de calibração do indentador Berkovich – B-T02 – usado nas medidas de nanodureza via indentação instrumentada.

Tabela A-1: Módulo de Poisson das vitrocerâmicas em estudo obtido por meio do equipamento 5077PR Square Wave Pulser/Receiver Pulse Eco – AROTEC com transdutor de onda longitudinal – V202-RM 6mm – 10 MHz com Delay Line e glicerina como gel de acoplamento e transdutor de onda transversal – V156-RM 6mm – 5MHz sem Delay Line com Couplant D – Arotec como gel de acoplamento.

Vitrocerâmica	V_L [cm/us]	V_T [cm/us]	ν
G6	0,6248	0,3690	0,232
G7	0,6305	0,3749	0,226
G8	0,6247	0,3726	0,224
GN8	0,6300	0,3758	0,223
GN9	0,6316	0,3744	0,229
M2	-	-	0,220

V_L : Velocidade Longitudinal; V_T : Velocidade Transversal

APÊNDICE 2

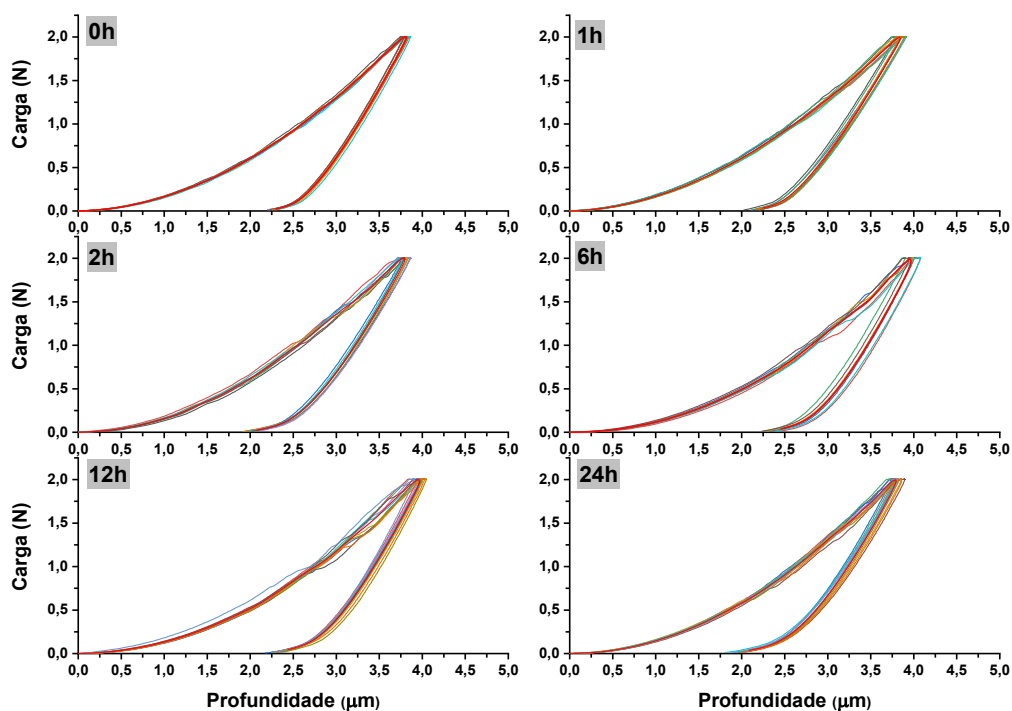


Figura A-2-1: Curvas carga-deslocamento das indentações nas vitrocerâmicas GN8-A tratadas em diferentes tempos em banho de nitrato de sódio fundido em 380°C. A curva em vermelho corresponde à média das indentações.

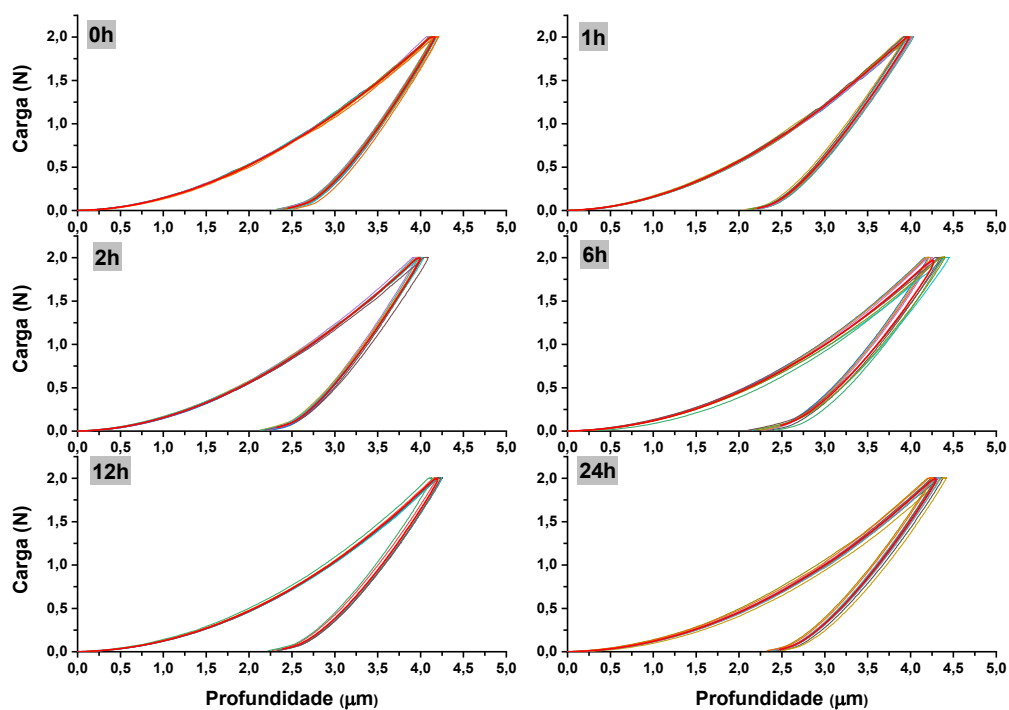


Figura A-2-2: Curvas carga-deslocamento das indentações nas vitrocerâmicas GN8-B tratadas em diferentes tempos em banho de nitrato de sódio fundido em 380°C. A curva em vermelho corresponde à média das indentações.

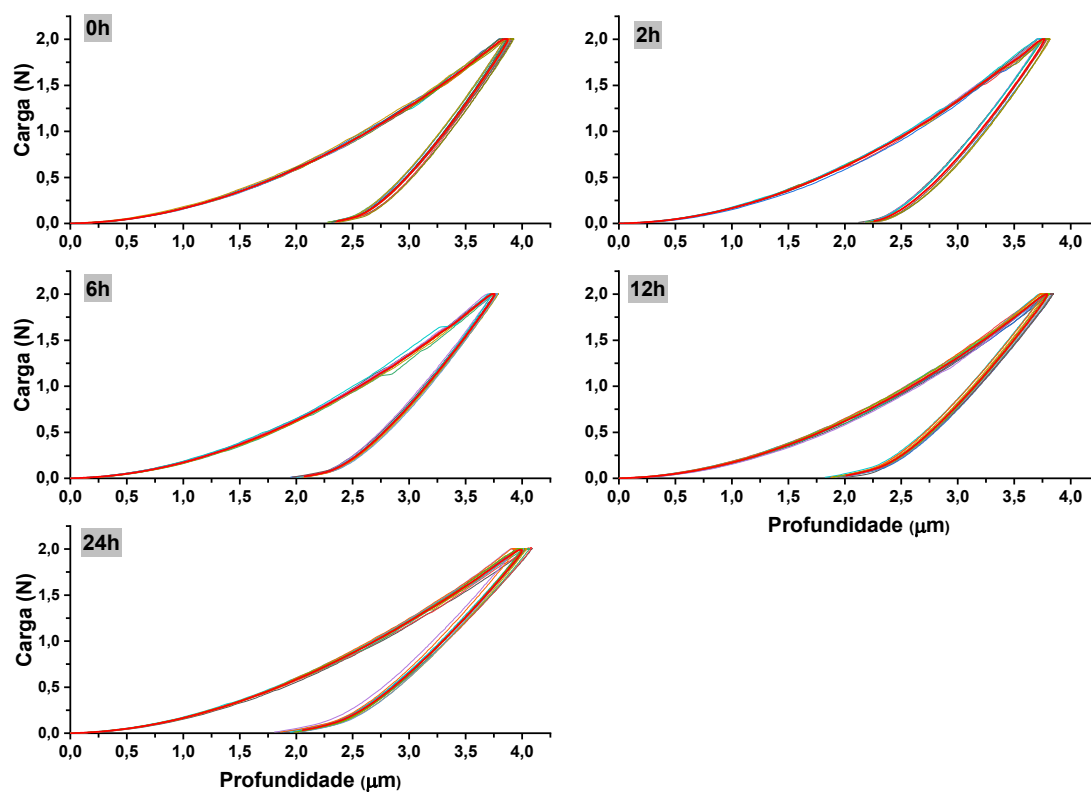


Figura A-2-3: Curvas carga-deslocamento das indentações nas vitrocerâmicas GN9-A tratadas em diferentes tempos em banho de nitrato de sódio fundido em 380°C. A curva em vermelho corresponde à média das indentações.

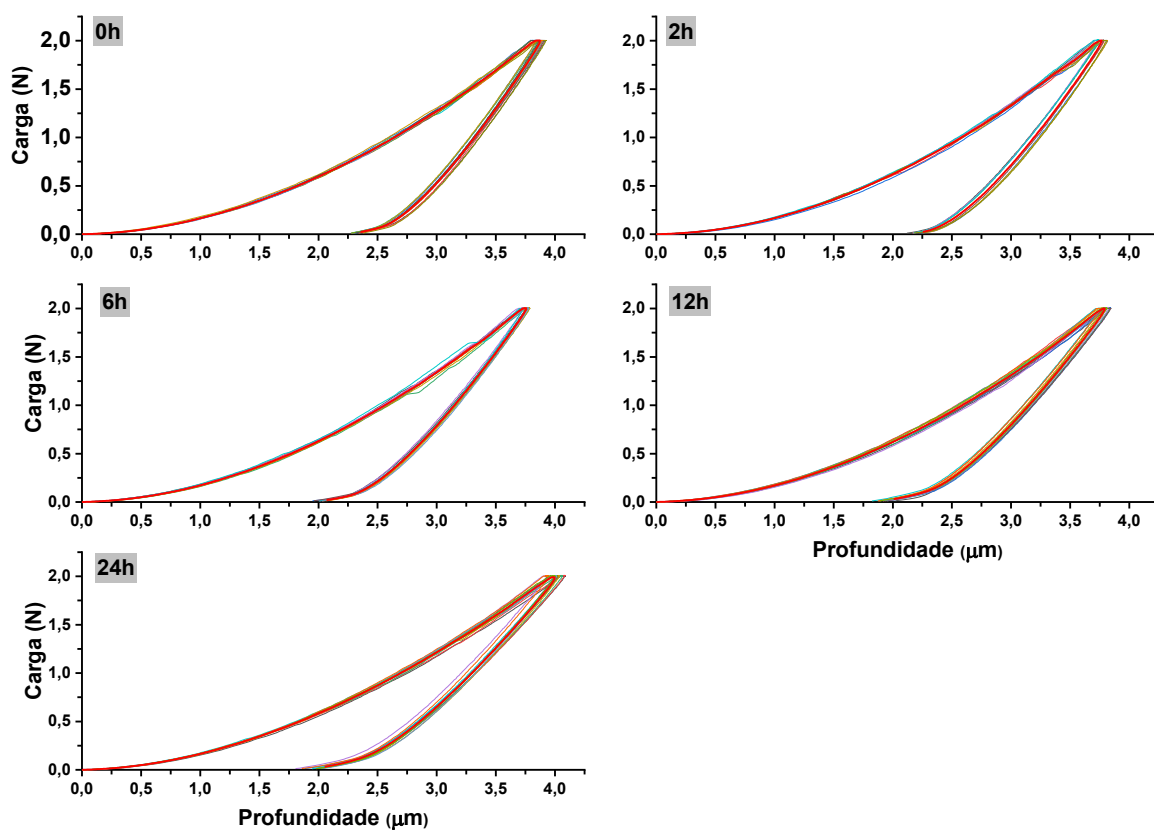


Figura A-2-4: Curvas carga-deslocamento das indentações nas vitrocerâmicas GN9-B tratadas em diferentes tempos em banho de nitrato de sódio fundido em 380°C. A curva em vermelho corresponde à média das indentações.