

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

VITROCERÂMICAS DE SILICATO DE LÍTIO COM GRADIENTES
MICROESTRUTURAIS – SIMULAÇÕES E EXPERIMENTOS

Thalia Delmondes de Souza

São Carlos - SP
2022

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

VITROCERÂMICAS DE SILICATO DE LÍTIO COM GRADIENTES
MICROESTRUTURAIS - SIMULAÇÕES E EXPERIMENTOS

Thalia Delmondes de Souza

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

Orientador: Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto

Coorientadora: Dra. Laís Dantas Silva

Agência Financiadora: CAPES

Processos: 88887.512570/2020-00 e 88887.600980/2021-00

São Carlos - SP
2022

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Hozana e Luiz, a meu irmão Thalyson e a meu esposo Leonardo.
A meus avós, Francisca, Antônio, Izabel (*in memoriam*) e Valmir, pela linda e marcante passagem em minha vida.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Cariri
(2020)



Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Thalia Delmondes de Souza, realizada em 08/08/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto (UFSCar)

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues (UFSCar)

Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira (USP)

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, em primeiro lugar, a Deus, pela força e coragem durante esta longa caminhada. Por ter me dado saúde e força para superar todas as dificuldades ao longo da vida.

À minha família, que sempre acreditou em mim e não mediu esforços para me ajudar nos momentos difíceis e me incentivar a seguir adiante. Obrigada, Hozana Delmondes (mãe), Luiz Esmerino (pai) e Thalyson Delmondes (irmão).

A meu marido Leonardo Alves, por estar junto a mim nos momentos mais difíceis dessa longa jornada, pela paciência nos momentos de estresse e por nunca ter desistido de mim.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto e Dra. Lais Dantas Silva, pela enorme paciência, amizade, dedicação e apoio durante o convívio ao longo da realização dos trabalhos, que me proporcionaram elevada carga de conhecimento e habilidades.

À Lais, Lorena, Helena, Geovana e Beatriz pelo apoio e parceria no desenvolvimento e discussões deste trabalho no LaMaV.

Gostaria de agradecer ainda o apoio de Carlos Eduardo de Meo, que nos forneceu todo conhecimento e a concreta realização das simulações computacionais.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processos nºs 88887.512570/2020-00 e 88887.600980/2021-00.

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

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP processo no. 2013/07793-6, meus agradecimentos pelo apoio financeiro por meio do custeio de materiais e revisão para melhor desenvolvimento do trabalho.

“Dê o primeiro passo, que o chão, Deus coloca”

(Julio Gonçalves)

RESUMO

A microestrutura das vitrocerâmicas (VCs) depende de sua composição química e história térmica, desde o resfriamento do vidro precursor até os tratamentos térmicos. Na produção de vidros, a taxa de resfriamento na superfície é bem maior que no centro, possibilitando o surgimento de núcleos cristalinos nas partes centrais que causam heterogeneidades microestruturais na VC. Ademais, durante os tratamentos térmicos, gradientes de temperatura surgem em amostras relativamente espessas ou grandes e, conseqüentemente, obter-se-á microestruturas com número e tamanhos de cristais diferentes ao longo da peça, acarretando deterioração das propriedades mecânicas. Neste trabalho, foram preparadas amostras vítreas baseadas no sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ para avaliar os efeitos de diferentes tamanhos de amostras no surgimento de gradientes térmicos nas duas etapas de obtenção das VCs (resfriamento e tratamentos térmicos). A troca de calor nessas etapas e os gradientes térmicos gerados foram simulados numericamente e analisado o impacto desses gradientes na microestrutura e nas propriedades mecânicas das VCs. Para tanto, o líquido formador de vidro foi vertido em moldes de cobre e aço inox 304 e, a partir de um tratamento térmico de crescimento de cristais e análise por Microscopia Óptica, foi avaliada a existência de gradientes microestruturais causados por núcleos formados no resfriamento. Após tratamento térmico de nucleação e crescimento, amostras de cada molde foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, Flexão Biaxial e Difração de Raios-X. Os resultados indicaram que um aumento no tamanho do molde e do vidro produzido leva ao surgimento de núcleos cristalinos no interior da peça durante o resfriamento. No entanto, após os tratamentos térmicos de nucleação e crescimento de cristais, a existência dessa pré-nucleação não ocasiona heterogeneidades significativas na VC. Por outro lado, tratamentos térmicos em amostras com 14 x 45 mm (diâmetro x altura), promovem gradientes térmicos significativos e a existência de gradientes microestruturais, reduzindo suas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Vitrocerâmica; Dissilicato de lítio; Gradiente térmico; Microestrutura; Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

LITHIUM SILICATE GLASS CERAMICS WITH MICROSTRUCTURAL GRADIENTS - SIMULATIONS AND EXPERIMENTS

The microstructure of glass-ceramics (GCs) depends on their chemical composition and thermal history, from the cooling of the precursor glass to the heat treatments. In glass production, the cooling rate on the surface is much higher than in the center, allowing the appearance of crystal nuclei in the central parts that cause microstructural heterogeneities in the GC. Furthermore, during the heat treatments, temperature gradients appear in relatively thick or large samples and, consequently, microstructures with different numbers and sizes of crystals will be obtained along the part, causing deterioration of its mechanical properties. In this work, vitreous samples based on the $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ system were prepared to evaluate the effects of different sample sizes on the appearance of thermal gradients along the two stages of obtaining GCs (cooling and thermal treatments). The heat exchange in these steps and the thermal gradients generated were numerically simulated and the impact of these gradients on the microstructure and mechanical properties of the GCs was analyzed. For that, the glass-forming liquid was poured into copper and 304 stainless steel molds and, from a thermal treatment of crystal growth and optical microscopy analysis, the existence of microstructural gradients caused by nuclei formed in the cooling was evaluated. After nucleation and growth heat treatment, samples from each mold were analyzed by Scanning Electron Microscopy, Biaxial Bending and X-Ray Diffraction. The results indicated that an increase in the size of the mold and the glass produced leads to the appearance of crystalline nuclei inside the part during cooling. However, after the heat treatments of nucleation and crystal growth, the existence of pre-nucleation does not cause significant heterogeneities in the GC. On the other hand, heat treatments in samples with 14 x 45 mm (diameter x height), promote significant thermal gradients and the existence of microstructural gradients, reducing their mechanical properties.

Keywords: Glass ceramic; Lithium disilicate; Thermal gradient; Microstructure; Mechanical properties.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Vitrocerâmicas	5
2.1.1 Nucleação e crescimento de cristais	6
2.2 Vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio.....	7
2.3 Microestrutura e relação com as propriedades	11
2.4 Gradiente térmico e seu impacto na microestrutura	12
.....	17
2.5 Simulações numéricas	17
3 OBJETIVOS.....	19
3.1 Objetivos específicos	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 Preparação do vidro.....	22
4.2 Preparação das amostras	23
4.3 Controle microestrutural	24
4.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	24
4.3.2 Curva qualitativa de Nucleação de Cristais	25
4.3.3 Desenvolvimento da Microestrutura	25
4.4 Caracterização das vitrocerâmicas	28
4.4.1 Microscopia Óptica (MO).....	28
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	29
4.4.3 Difração de Raios X (DRX).....	30

4.5 Caracterizações Físico-mecânicas.....	30
4.5.1 Densidade	30
4.5.2 Resistência à flexão (teste do pistão sobre três esferas)	31
4.6 Análise estatística	31
4.7 Simulações Numéricas de Transferência de Calor	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Estudo 1.....	37
5.1.1 Validação e simulação de troca de calor durante o resfriamento	37
5.1.2 Controle microestrutural e caracterização das fases.....	46
5.1.3 Efeito do gradiente térmico de resfriamento na microestrutura de vitrocerâmicas	49
5.2 Estudo 2	54
5.2.1 Controle microestrutural e caracterização das fases.....	54
5.2.2 Simulação de troca de calor durante os tratamentos térmicos.....	56
5.2.3 Gradientes de microestrutura gerados a partir dos tratamentos térmicos.....	61
5.2.4 Influência dos gradientes de microestrutura nas propriedades mecânicas	69
6 CONCLUSÕES	73
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	75
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
APÊNDICE A.....	85
APÊNDICE B.....	87

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 4.1 - Propriedades utilizadas na simulação numérica	34
Tabela 5.1 - Tamanhos de cristais de todas as regiões das vitrocerâmicas tratadas em diferentes modos para esta etapa de estudo	66

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Transição de vidro para vitrocerâmica: (a) formação de núcleos, (b) crescimento de cristais e (c) microestrutura de uma vitrocerâmica [11]......	6
Figura 2.2 - Mapa de palavras-chave cuja ocorrência é igual ou maior a 15. O tamanho da bolha e da palavra indica a frequência de ocorrência do termo.	8
Figura 2.3 - Diagrama esquemático da formação de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio usando P_2O_5 como agente nucleante. Adaptado de [11]......	10
Figura 2.4 - Fotomicrografias de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio (a) revelando a presença de cristais aciculares [55] e (b) a propagação intergranular de uma fissura pela matriz vítrea, desviando-se dos cristais [56].	11
Figura 2.5 - Distribuição e evolução do perfil de temperatura simulado em 15 s após a moldagem de um BMG. Adaptado de [67]......	13
Figura 2.6 - Distribuição de temperatura simulada para amostras vítreas de 3 mm de espessura (a)-(b) e de 8 mm de espessura (c)-(d), com diferentes tempos de resfriamento [20].	14
Figura 2.7 - Relação entre a temperatura central do vidro com diferentes espessuras e o tempo de resfriamento. Adaptado de [20].	15
Figura 2.8 - Padrão de aquecimento em forno convencional [68].	16
Figura 4.1 – Procedimento experimental e caracterização.....	21
Figura 4.2 - Moldes de (a) cobre 7 x 33, (b) cobre 14 x 45 e (c) aço inoxidável 304 14 x 45 (diâmetro x altura, em mm).....	23
Figura 4.3 – Divisão das regiões ao longo da altura do cilindro para obtenção de vitrocerâmicas por tratamento térmico de estágio único para a etapa 1.	26
Figura 4.4 - Divisão das regiões ao longo da altura do cilindro para as vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico de nucleação e crescimento para a etapa 2.	28
Figura 4.5 - Regiões de análise para caracterização da microestrutura via Microscopia Óptica.....	29
Figura 4.6 - Modelo tridimensional e malha.....	33
Figura 4.7 - Condutividade térmica efetiva do vidro em relação à temperatura.	35

Figura 5.1 – Posicionamento do termopar durante as medidas de distribuição de temperatura com o tempo.	37
Figura 5.2 – Variação da temperatura com o tempo em um ponto no interior dos moldes, medidas realizadas experimentalmente e simuladas para o resfriamento das amostras vítreas MA14, MC14 e MC7.....	38
Figura 5.3 - Micrografias das paredes internas dos moldes de (a) aço inoxidável 304 e (b) cobre.	40
Figura 5.4 - Distribuição de temperaturas durante o resfriamento simuladas para os moldes de aço inoxidável 304 (14 mm de diâmetro) e cobre (14 e 7 mm de diâmetro) nos tempos de experimento de 10, 20, 30 e 40 s.	42
Figura 5.5 - Distribuição de temperaturas durante o resfriamento simuladas para as amostras MA14, MC14 e MC7 nos tempos de experimento de 10, 20, 30 e 40 s.	45
Figura 5.6 - Curva de DSC do vidro em estudo. As temperaturas de transição vítrea e de cristalização estão indicadas pelas setas.....	47
Figura 5.7 - Micrografias obtidas para o vidro MC14 cristalizado a partir de tratamentos isotérmicos (forno pré-aquecido) a 625 °C por (a) 30, (b) 45, (c) 60 e (d) 90 min, respectivamente.	48
Figura 5.8 - Padrão de DRX da vitrocerâmica obtida com tratamento de crescimento por 45 minutos a 625 °C.	49
Figura 5.9 - Micrografias do centro das regiões superior, central e inferior das vitrocerâmicas MA14-1, MC14-1 e MC7-1 após tratamento isotérmico em 645 °C por 45 min.	50
Figura 5.10 - Fração cristalizada no centro e borda das amostras localizadas nas regiões superior, central e inferior das vitrocerâmicas MA14-1, MC14-1 e MC7-1. Nível de significância * $p < 0,01$, ** $p < 0,001$	51
Figura 5.11 - Quantificação da fração cristalizada nas regiões superior, central e inferior das amostras MA14-1 e MC14-1 por diferentes técnicas: (a) microscopia óptica e (b) difração de raios X.....	53
Figura 5.12 - (a) Curvas de DSC em função da temperatura (taxa de aquecimento de 10 °C/min) do vidro precursor MC14 e amostras nucleadas em diferentes temperaturas (446 - 476 °C) e (b) curva de nucleação qualitativa:	

inverso da temperatura de pico de cristalização ($1/T_P$) em função da temperatura de nucleação para o vidro. A linha serve como um guia visual.....	55
Figura 5.13 – (a) Micrografia ótica e (b) difratograma de raios X obtidos a partir da amostra MC14 tratada termicamente a 456 °C por 24 h e 800 °C por 15 min.	56
Figura 5.14 – Esquema ilustrativo do ciclo térmico realizado para os tratamentos de nucleação e crescimento.....	57
Figura 5.15 - Distribuição de temperaturas durante o aquecimento no tratamento térmico simuladas para as amostras de 14 x 2 mm (a e b) e 14 x 45 mm (c e d) com taxa de 30 °C/min.	58
Figura 5.16 - Distribuição de temperaturas durante o resfriamento no tratamento térmico simuladas para as amostras de 14 x 45 mm com taxa de 30 e 10 °C/min.	60
Figura 5.17 - Microestrutura (MO) das vitrocerâmicas MC7-2: Tratada Cortada (a)-(c) e Tratada Inteira (d)-(f), analisando a parte central das amostras em diferentes regiões do cilindro.....	62
Figura 5.18 - Microestrutura das vitrocerâmicas MA14-2 (Tratada Inteira e Tratada Cortada) e MC14-2 (Tratada Inteira e Tratada Cortada) para a parte central das amostras em diferentes regiões do cilindro.	64
Figura 5.19 - Microestrutura das vitrocerâmicas MA14-2 e MC14-2 tratadas inteiras, para a parte central e borda da amostra retirada da região central dos cilindros.	65
Figura 5.20 - Percentagem das fases de diferentes regiões das vitrocerâmicas MA14-2, MC14-2 e MC7-2 sob diferentes modos de tratamento térmico das amostras cilíndricas (Tratadas inteiras e Tratadas cortadas).....	68
Figura 5.21 – Medidas de resistência à fratura biaxial nas diferentes regiões das vitrocerâmicas MA14-2 e MC14-2 tratadas inteiras ou cortadas. Nível de significância * $p < 0.01$, ** $p < 0.001$	70
Figura 5.22 - Distribuição de Weibull e probabilidade de falha das vitrocerâmicas: (a) MA14-2 tratada inteira, (b) MA14-2 tratada cortada, (c) MC14-2 tratada inteira e (d) MC14-2 tratada cortada.	71

Figura A.1 - Padrões de DRX e Refinamentos de Rietveld da mistura da vitrocerâmica MA14-1 com alumina (Al_2O_3) respectivos às regiões (a) superior, (b) central e (c) inferior.....	85
Figura A.2 - Padrões de DRX e Refinamentos de Rietveld da mistura da vitrocerâmica MC14-1 com alumina (Al_2O_3) respectivos às regiões (a) superior, (b) central e (c) inferior.....	86
Figura B.1 - Padrões de DRX e Refinamentos de Rietveld da vitrocerâmica MA14-2 tratada cortada misturada com alumina (Al_2O_3) respectivos às regiões (a) superior, (b) central e (c) inferior.....	87
Figura B.2 - Padrões de DRX e Refinamentos de Rietveld da vitrocerâmica MA14-2 tratada inteira misturada com alumina (Al_2O_3) respectivos às regiões (a) superior, (b) central e (c) inferior.	88
Figura B.3 - Padrões de DRX e Refinamentos de Rietveld da vitrocerâmica MC14-2 tratada cortada misturada com alumina (Al_2O_3) respectivos às regiões (a) superior, (b) central e (c) inferior.....	89
Figura B.4 - Padrões de DRX e Refinamentos de Rietveld da vitrocerâmica MC14-2 tratada inteira misturada com alumina (Al_2O_3) respectivos às regiões (a) superior, (b) central e (c) inferior.	90
Figura B.5 - Padrões de DRX e Refinamentos de Rietveld da vitrocerâmica MC7-2 tratada cortada misturada com alumina (Al_2O_3) respectivos às regiões (a) superior, (b) central e (c) inferior.	91
Figura B.6 - Padrões de DRX e Refinamentos de Rietveld da vitrocerâmica MC7-2 tratada inteira misturada com alumina (Al_2O_3) respectivos às regiões (a) superior, (b) central e (c) inferior.	92

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de variância
CAD	Desenho assistido por computador
CAM	Manufatura assistida por computador
CCD	Dispositivo de carga acoplada
DEMa	Departamento de engenharia de materiais
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória (do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
FEG	Feixe eletrônico por emissão de campo
GOF	Qualidade de ajuste (do inglês <i>Goodness of Fit</i>)
h	Coefficiente de transferência de calor por convecção
HF	Ácido fluorídrico
ICSD	Banco de dados de estrutura cristalina de cristais inorgânicos (do inglês <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>)
ISO	Organização Internacional de Normalização (do inglês <i>International Organization for Standardization</i>)
JCPDS	Centro internacional de dados de difração (do inglês <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>)
LAMAV	Laboratório de materiais vítreos
LCE	Laboratório de caracterização estrutural
LS	Metassilicato de lítio
LS2	Dissilicato de lítio
m	Módulo de Weibull
MA14	Vidro produzido no molde de aço inoxidável (14 mm de diâmetro)
MC14	Vidro produzido no molde de cobre (14 mm de diâmetro)
MC7	Vidro produzido no molde de cobre (7 mm de diâmetro)
MA14-1	Vitrocerâmica produzida a partir do MA14 para a etapa de estudo 1
MC14-1	Vitrocerâmica produzida a partir do MC14 para a etapa de estudo 1
MC7-1	Vitrocerâmica produzida a partir do MC7 para a etapa de estudo 1
MA14-2	Vitrocerâmica produzida a partir do MA14 para a etapa de estudo 2

MC14-2	Vitrocerâmica produzida a partir do MC14 para a etapa de estudo 2
MC7-2	Vitrocerâmica produzida a partir do MC7 para a etapa de estudo 2
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
m_i	Massa da amostra imersa
MO	Microscopia óptica
m_s	Massa da amostra seca
m_u	Massa da amostra úmida
n	Índice de refração
p	Probabilidade de significância
P_F	Probabilidade de falha
SP	São Paulo
t	Tempo
TC	Tratada cortada
T_g	Temperatura de transição vítrea
TI	Tratada inteira
T_N	Temperatura de nucleação
T_p	Temperatura de pico de cristalização
T_{P1}	Temperatura de pico de cristalização 1
T_{P2}	Temperatura de pico de cristalização 2
T_x	Temperatura de início de cristalização
UFSCAR	Universidade Federal de São Carlos
USA	Estados Unidos da América
VCs	Vitrocerâmicas
ε	Emissividade
σ₀	Resistência característica de Weibull
T	Temperatura
ρ_{água}	Densidade da água
ρ	Densidade
σ	coeficiente de Stefan-Boltzmann
T_∞	Fonte de temperatura de radiação externa
T_{gas}	Temperatura do gás

C_p	Capacidade de calor
K_{eff}	Condutividade térmica efetiva
T_w	Temperatura da parede
k_{ross}	Condutividade térmica radiativa
β_{ross}	Coefficiente de extinção de Rosseland
X^2	Função resíduo

1 INTRODUÇÃO

Vitrocerâmicas com excelentes propriedades mecânicas, ópticas, químicas, elétricas e térmicas têm se destacado no mercado [1,2]. As vitrocerâmicas contêm uma ou mais fases cristalinas dispersas em uma matriz de vidro residual e são produzidas por meio da cristalização de vidros através de um tratamento térmico controlado que promove nucleação e crescimento de cristais [3–7]. As propriedades das vitrocerâmicas dependem de sua composição e dos tratamentos térmicos a que são submetidas [8], que podem resultar em diversas microestruturas. Os tratamentos térmicos permitem obter microestruturas desejadas e otimizar as propriedades do material, levando, por exemplo, a um aumento de sua resistência mecânica [9,10].

Uma das vitrocerâmicas que mais ganharam importância técnica e comercial em aplicações odontológicas tem como base o dissilicato de lítio. Além de estar entre as mais consumidas, é bastante empregada na pesquisa científica em próteses e restaurações dentárias, visto que possui tenacidade à fratura entre 2,8 e 3,5 MPa.m^{1/2}, resistência à flexão entre 300 e 400 MPa, assim como excelentes propriedades químicas e ópticas [11–13].

Esse material vitrocerâmico é obtido a partir de vidros do sistema binário SiO₂-Li₂O, com adições de K₂O, P₂O₅, Al₂O₃, ZrO₂, ZnO e MgO, entre outros [14,15]. Para esse sistema, é prevista a obtenção da fase cristalina dissilicato de lítio, Li₂Si₂O₅ (LS2), com formação da fase preliminar metassilicato de lítio, Li₂SiO₃ (LS). Dessa forma, durante o tratamento térmico, há uma transformação de fase do LS para o LS2, obtendo-se cristais aciculares “entrelaçados”, com alta razão de aspecto, que favorecem a deflexão de trincas através da fase vítrea residual no processo de fratura, conferindo alta resistência à fratura e tenacidade ao produto [11,16].

A microestrutura de vitrocerâmicas começa a ser definida no início de seu preparo, ou seja, desde a fusão e vitrificação do material precursor. Como é sabido, a taxa de resfriamento durante a formação do vidro desempenha um papel importante no comportamento da cristalização e na homogeneidade microestrutural das vitrocerâmicas [17]. Altas taxas de resfriamento restringem o rearranjo atômico durante o processo de formação do vidro, comparativamente

a uma taxa de resfriamento lenta que facilita esse rearranjo, podendo surgir alguns núcleos cristalinos na amostra [17,18]. Posteriormente, durante os tratamentos térmicos, esses núcleos pré-existentes começam a crescer, concomitante ao surgimento e crescimento de novos núcleos, havendo assim diferença de números e tamanhos dos cristais ao longo da peça, afetando a uniformidade microestrutural da vitrocerâmica.

A taxa de resfriamento do líquido é afetada pelo material do molde utilizado durante o processo de conformação, pois a difusividade térmica do material que constitui o molde pode alterar a capacidade de extração e transferência de calor do vidro durante o resfriamento, afetando a velocidade de resfriamento e o gradiente interno de temperatura do mesmo. Além do material do molde, o tamanho (espessura e comprimento) da amostra de vidro também influencia a velocidade de resfriamento e o gradiente de temperatura. Quanto maior sua espessura e comprimento, menor será a uniformidade de extração de calor pelo molde ao longo da peça, sendo o centro da amostra resfriado mais lentamente que as bordas, favorecendo o surgimento de núcleos cristalinos; portanto, maior será o grau de heterogeneidades microestruturais da peça após o tratamento térmico.

Além da taxa de resfriamento do vidro após a fusão em alta temperatura, as condições de tratamento térmico são um fator-chave para a fabricação de vitrocerâmicas com microestrutura homogênea. Visto que pode não haver uniformidade de temperatura em diferentes regiões do forno utilizado no tratamento térmico [19], quanto maior a amostra, maior será o gradiente de temperatura, não havendo assim uma distribuição homogênea no mesmo instante de tempo ao longo da amostra até que o corpo de prova atinja por inteiro a temperatura de tratamento.

Mesmo que a temperatura do forno seja uniforme, peças de vidros relativamente grandes deverão apresentar gradientes de temperatura ao longo de seção transversal. Durante o aquecimento, a superfície aquecerá antes que o interior da amostra, dado que estará em contato direto com a atmosfera do forno e, durante o resfriamento, a superfície resfriará mais rapidamente. Nesse

período de tempo, os gradientes de temperaturas gerados podem resultar em diferentes tamanhos e números de cristais ao longo da seção da vitrocerâmica.

No entanto, investigações sistemáticas como a de Mengxuan *et al.* [20] que considerem e avaliem gradientes térmicos durante o processo de desenvolvimento e produção de vitrocerâmicas relativamente grandes são escassas. Nessa perspectiva, este trabalho avaliou os efeitos de dois materiais de moldes cilíndricos (aço inox 304 e cobre) com difusividades térmicas distintas e seus tamanhos (7 e 14 mm de diâmetro) na capacidade de transferência de calor do vidro para o molde. Em seguida, estudou-se a microestrutura de diferentes regiões da amostra, da borda ao centro na seção transversal e ao longo de todo o cilindro tratado termicamente. Analisou-se, também, as heterogeneidades microestruturais originadas a partir de gradientes térmicos gerados durante o aquecimento e o resfriamento, no decurso dos tratamentos térmicos de amostras. A microestrutura resultante foi correlacionada com as propriedades mecânicas das vitrocerâmicas obtidas, verificando-se especialmente a influência dos gradientes microestruturais. Este trabalho adotou o método de elementos finitos, utilizando o software ANSYS, para simular a evolução da temperatura durante o resfriamento e formação do vidro e dos subsequentes tratamentos térmicos. Realizaram-se diferentes experimentos com diferentes espessuras de vidro, para determinar a influência da taxa de resfriamento e do tratamento térmico posterior na geração de gradientes microestruturais das vitrocerâmicas obtidas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Vitrocerâmicas

A definição de vitrocerâmicas vem sofrendo alterações ao longo do tempo. Atualmente, segundo Deubener *et al.* [7] uma vitrocerâmica é definida como um material inorgânico, não metálico, que contém pelo menos um tipo de fase cristalina e um vidro residual, e são preparados por cristalização controlada de vidros por meio de diferentes métodos de processamento. Sendo assim, formatos complexos podem ser obtidos via processos tradicionais de produção de vidros, seja pela conformação ao verter o líquido no molde desejado, seja por usinagem após a cristalização de fases cristalinas usináveis [21,22]. Esses materiais possuem diversas características próprias que se sobressaem em relação às observadas tanto em vidros, como em outros materiais cerâmicos, assim como em outras classes de materiais, como metais e polímeros [11,23]. De particular importância para muitas aplicações, pode-se citar: ausência de porosidade, microestrutura de alta uniformidade, pequena alteração de volume durante a obtenção da vitrocerâmica em relação ao vidro precursor e combinação de múltiplas fases que possibilitam o ajuste de propriedades e um largo intervalo de valores [21,22,24].

A microestrutura afeta todas as propriedades físicas e químicas [11,25,26]. As propriedades mecânicas dependem de características microestruturais como morfologia, tamanho e fração cristalina [27,28]. Por exemplo, de acordo com Martins *et al.* [29], uma alta fração cristalina está diretamente associada a melhorias apreciáveis das propriedades mecânicas por causa da limitação na propagação de trincas.

Sendo assim, de maneira versátil, uma infinidade de vitrocerâmicas diferentes podem ser produzidas por meio da combinação de diversas fases cristalinas e vítreas residuais, garantindo propriedades favoráveis às várias aplicações. Essas incluem aplicações domésticas (como utensílios e superfícies de cozimento), biomédicas, de construção civil, eletrônicas, ópticas, odontológicas, e outras [3,30–32].

2.1.1 Nucleação e crescimento de cristais

A cristalização é geralmente feita em duas etapas de tratamento térmico, promovendo a nucleação e o crescimento da(s) fase(s) desejada(s), Figura 2.1. Assim, pode-se controlar o número de cristais controlando-se o tempo na temperatura de nucleação, e o tamanho dos grãos cristalinos e a fração da fase cristalina no tratamento de crescimento [27].

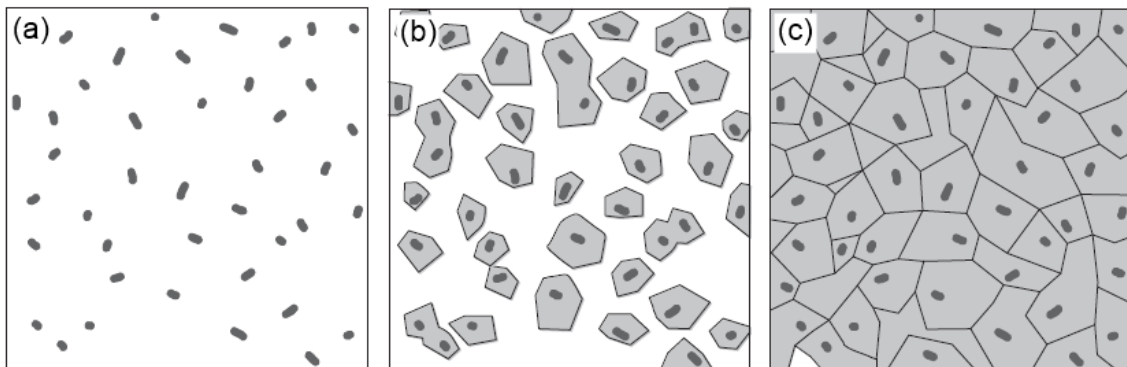


Figura 2.1 - Transição de vidro para vitrocerâmica: (a) formação de núcleos, (b) crescimento de cristais e (c) microestrutura de uma vitrocerâmica [11].

O processo de nucleação é dividido em duas categorias: homogênea e heterogênea. A nucleação homogênea ocorre no volume do material, com a mesma probabilidade para qualquer elemento e de maneira aleatória, pois envolve o rearranjo estrutural preliminar. Já a nucleação heterogênea, que ocorre com maior frequência que a anterior, desenvolve-se a partir de sítios preferenciais, como interfaces pré-existentes, núcleos de fases previamente formados, defeitos, ou outros [33–35].

A segunda etapa, o crescimento, acontece pela união dos átomos na superfície do núcleo cristalino formado, levando ao aumento de seu volume [32,35,36].

Tendo como base essas duas etapas previamente explanadas, uma vitrocerâmica pode ser obtida com tratamento térmico seguindo duas rotas: tratamento térmico único de crescimento de cristais, ou duplo de nucleação e crescimento em sequência. O tratamento único é realizado quando as curvas de

nucleação e crescimento se sobrepõem, sendo, portanto, fenômenos simultâneos, e/ou quando já existem núcleos pré-existentes originados em processos anteriores ao tratamento térmico ou durante o aquecimento em um tratamento não-isotérmico. O tratamento térmico duplo, em geral, visa controlar a cristalização se as curvas de nucleação e crescimento estiverem separadas. Esse tratamento sucede por dois patamares de temperatura: o primeiro para nuclear os cristais e o segundo visando o crescimento deles [37].

As propriedades e as aplicações das vitrocerâmicas dependem principalmente de três fatores: composição do vidro de origem, agentes nucleantes inseridos e tratamento térmico [22,31,38], que controlam a fração volumétrica dos cristais, seus tipos e distribuição de tamanho na microestrutura [39].

2.2 Vitrocerâmicas à base de dissilicato de lítio

As vitrocerâmicas têm um extenso histórico de aplicação na odontologia e, atualmente, a vitrocerâmica de dissilicato de lítio é a mais popular nesta área em razão de suas propriedades versáteis, obtidas através da nucleação e crescimento controlados, como, por exemplo, alta resistência química, biocompatibilidade, boa capacidade de cristalização, qualidade estética, translucidez e, principalmente, resistência mecânica [11,13,28,40].

Os estudos sobre esta vitrocerâmica constituem uma parte importante da pesquisa em próteses e restaurações odontológicas [11,12]. Nos últimos 10 anos, foram publicados 468 artigos envolvendo vitrocerâmicas de dissilicato de lítio. Esta informação foi obtida na base de dados Web of Science (Clarivate Analytics) aplicando-se os descritores “*lithium disilicate AND glass ceramic*” em 16 de setembro de 2021.

Uma análise bibliométrica desses artigos (Figura 2.2) utilizando a visualização por similaridade para mapear os termos mais recorrentes nas palavras-chave por meio do software VOSviewer com base na ocorrência dos itens analisados mostrou que os termos (excetuando-se *lithium disilicate* e *glass-ceramic* utilizados na pesquisa) *strength*, *zirconia*, *fracture strength*, *mechanical*

properties, crowns, microstructure, flexural strength e *ceramics* são os que possuem maior frequência em ordem decrescente de ocorrência.

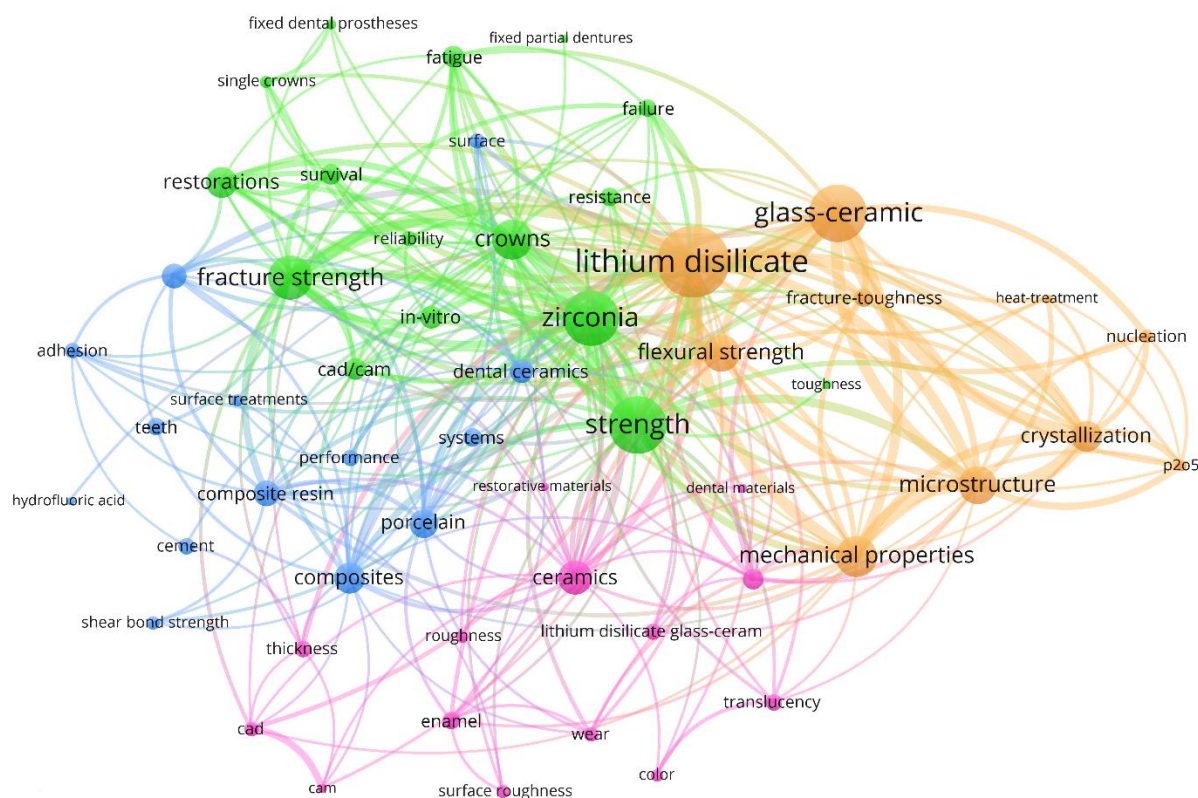


Figura 2.2 - Mapa de palavras-chave cuja ocorrência é igual ou maior a 15. O tamanho da bolha e da palavra indica a frequência de ocorrência do termo.

A Figura 2.2 mostra uma divisão por cores (verde, laranja, azul e rosa) de grupos de palavras-chave que possuem maior proximidade e afinidade, onde cada uma delas é denominada *cluster*. Cada termo deste mapa é representado por um círculo e a proximidade entre eles revela seu grau de relação - quanto mais próximos, mais relacionados. As linhas indicam a conexão entre os termos e a espessura denota sua força de ligação. Além disso, pode-se constatar que o *cluster* com maior força de ligação é o laranja; portanto, as seguintes palavras-chave: *lithium disilicate, glass-ceramic, flexural strength, mechanical properties, microstructure, crystallization, fracture-toughness, nucleation, P₂O₅, dental materials, heat-treatment*.

Estudos sobre esse *cluster* mostram o desenvolvimento de novas vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com resistências aprimoradas para aplicações dentárias [41,42]; investigações acerca da formação de fase cristalina e relação com a microestrutura e propriedades mecânicas [14]; o efeito dos parâmetros do tratamento térmico na formação e decomposição da fase intermediária LS em LS2, como nos tamanhos dos cristais e sua relação com a resistência ao desgaste e as propriedades mecânicas [43–46]; impacto da adição de agentes nucleantes e dopantes na cristalização e resistência química, e melhora no desempenho mecânico [11,42,47,48].

É importante destacar que, apesar da facilidade de nucleação e cristalização interna [49], as propriedades das vitrocerâmicas provenientes desta composição vítrea ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$) possuem atributos desfavoráveis no tocante às propriedades mecânicas e químicas - fatores que podem ser resolvidos com a adição de outros componentes a esse sistema, demonstrando capacidade para aplicações tanto funcionais como estruturais [16].

As fases cristalinas fundamentalmente formadas no sistema silicato de lítio na preparação de vitrocerâmicas são o LS e o LS2 [50]. Os óxidos adicionados a esse sistema, principalmente o óxido de fósforo (P_2O_5), contribuem para a separação de fases, permitindo que se obtenha o LS como fase intermediária para obtenção do LS2 [51]. O P_2O_5 é um dos agentes nucleantes apropriados para esse sistema e, com efeito, é o mais utilizado para esse fim. Esse reagente facilita a cristalização volumétrica dos vidros à base de dissilicato de lítio e, de acordo com Hallmann, Ulmer & Kern [25], está associado ao controle da fração volumétrica cristalina do LS2 baseado no precursor LS e permite desenvolver vitrocerâmicas com propriedades estéticas e mecânicas superiores.

Assim, James & McMillan [52] detectaram a formação primária de uma fase contendo lítio antes da cristalização das fases majoritárias, sugerida como sendo fosfato de lítio (Li_3PO_4). A Figura 2.3 ilustra de maneira clara o processo de nucleação heterogênea por intermédio de fases amorfas, desde a cristalização do LS até a formação do LS2.

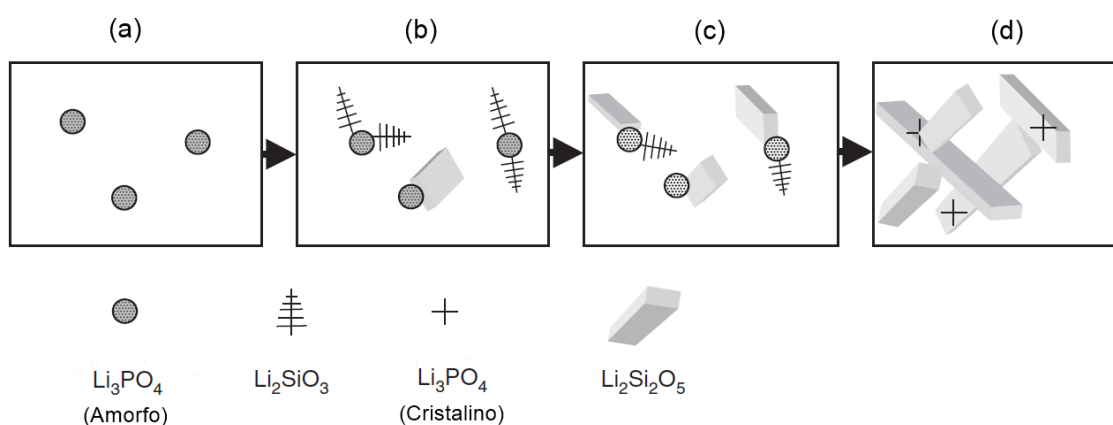


Figura 2.3 - Diagrama esquemático da formação de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio usando P_2O_5 como agente nucleante. Adaptado de [11].

Após o processo inicial de síntese do vidro, o material passa por um tratamento térmico em torno da temperatura de transição vítrea (T_g) de modo a controlar o número de núcleos (Figura 2.3(a)). Segundo alguns autores [25,44,53], essa nucleação é induzida na interface entre o fosfato de lítio amorfo e a matriz vítrea e, posteriormente, passa por um estágio de crescimento da fase LS entre 530 e 700 °C (Figura 2.3(b)). O LS é considerado uma fase com menor resistência mecânica que é consumido para formar a fase LS2 [25]. Esse estágio preliminar de cristalização é essencial para materiais odontológicos, visto que o metassilicato de lítio pode ser facilmente fresado, o que é importante para o processamento por meio da tecnologia de CAD/CAM, sem desgaste prejudicial das brocas [13,25,54].

Em temperaturas acima de 700 °C, num segundo estágio de crescimento, o LS passa por transição de fase, concomitantemente, o teor da fase cristalina LS2 aumenta (Figura 2.3(c)). Tal procedimento ocorre conforme a seguinte equação de reação no estado sólido: Li_2SiO_3 (cristal) + SiO_2 (vidro) \rightarrow $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (cristal) [25,55]. Isso dá origem a uma microestrutura com morfologia acicular (Figura 2.3(d)) com elevada razão de aspecto (“agulhas” de 1 - 10 μm), que aliada a uma alta fração cristalizada permite que os cristais permaneçam entrelaçados, impedindo a propagação de trincas, resultando no aumento da resistência à flexão das vitrocerâmicas [26,56].

2.3 Microestrutura e relação com as propriedades

A morfologia ou o tipo de fase cristalina influenciam de forma significativa o valor da resistência alcançada pelo material [57]. Em concordância, pesquisadores citam que a alta resistência mecânica dessas vitrocerâmicas ocorre em razão da associação da microestrutura entrelaçada, “*interlocking structure*”, e da morfologia dos cristais (acicular ou placas), associada a uma alta cristalinidade. Isso impede a propagação de trincas, resultando no aumento da resistência à flexão e tenacidade dessas vitrocerâmicas [58–60]. Dessa forma, como mostrado na Figura 2.4(a)-(b), essa microestrutura induz a deflexão de trincas que propagam pela fase vítrea residual, de forma intergranular durante o processo de fratura [11].

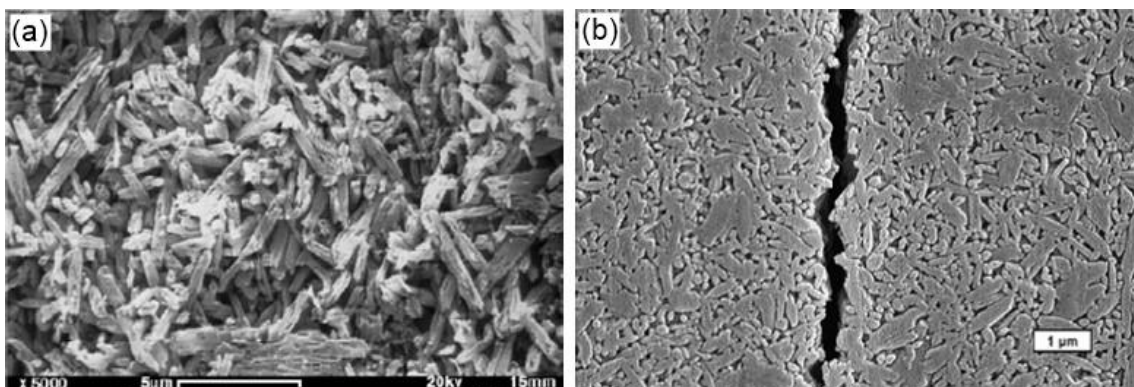


Figura 2.4 - Fotomicrografias de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio (a) revelando a presença de cristais aciculares [55] e (b) a propagação intergranular de uma fissura pela matriz vítrea, desviando-se dos cristais [56].

Essas vitrocerâmicas possuem resistência à flexão entre 300 e 400 MPa [21]. Li *et al.* [61] observaram que essa propriedade depende do tamanho dos cristais de LS2, que pode ser controlado com o aumento da temperatura ou tempo na etapa de seu crescimento. Segundo esses pesquisadores, a resistência à flexão das vitrocerâmicas apresenta relação não somente com a tensão residual devida à incompatibilidade dos coeficientes de expansão térmica da fase cristalina e da matriz vítrea, mas também com a morfologia dos cristais.

As vitrocerâmicas de dissilicato de lítio possuem fração cristalizada entre 50 e 80% [62]. Serbena *et al.* [62] evidenciaram que, em uma amostra de dissilicato de lítio com fração cristalizada de 32%, a deflexão da trinca é claramente ligada à mudança no caminho da mesma quando esta encontra um cristal, e torna-se mais significativa conforme a fração cristalizada aumenta.

2.4 Gradiente térmico e seu impacto na microestrutura

Como supramencionado, uma vitrocerâmica é produzida a partir de um vidro precursor, e este é normalmente processado por fusão e conformação com o uso de moldes metálicos. Dependendo do processo de conformação e da geometria da peça a ser produzida, é possível utilizar diferentes materiais na construção do molde [63].

A uniformidade da estrutura da vitrocerâmica depende do processo de formação do vidro, e o fenômeno de resfriamento rápido resulta essencialmente da velocidade na qual a extração de calor ocorre, que dependerá da capacidade de condução de calor pelo molde durante a moldagem. As propriedades térmicas do material do molde, como a condutividade e a difusividade térmica, afetam tanto a estrutura da peça vitrificada quanto suas propriedades [64]. Dependendo da difusividade térmica do material do molde, ou seja, da capacidade de extração e transferência de calor através dele, e das dimensões da peça, o resfriamento do vidro ocorrerá com maior ou menor intensidade.

A taxa de resfriamento é uma variável importante, pois afeta a intensidade do gradiente térmico no líquido formador do vidro. O gradiente é definido pela diferença de temperatura ao longo da direção entre a fração vitrificada na superfície e no interior da peça, ainda no estado líquido super-resfriado, e é influenciado pela velocidade de resfriamento, espessura do material e sua difusividade térmica. Ele induz uma vitrificação não uniforme ao longo do tempo, visto que a temperatura diminui mais rapidamente na superfície em contato com o molde do que na região central [65,66].

Yang *et al.* [67] simularam os perfis de temperatura das regiões (topo, centro e fundo) de uma amostra de 15 mm de espessura em 15 s após o preenchimento em molde de cobre, ilustrando o fenômeno durante o processo

de resfriamento de um vidro metálico (*bulk metallic glass*, BMG) (Figura 2.5). No instante em que o líquido fundido é vertido, ele entra em contato com as paredes frias do molde, dando início à extração de calor e ao surgimento de gradientes térmicos.

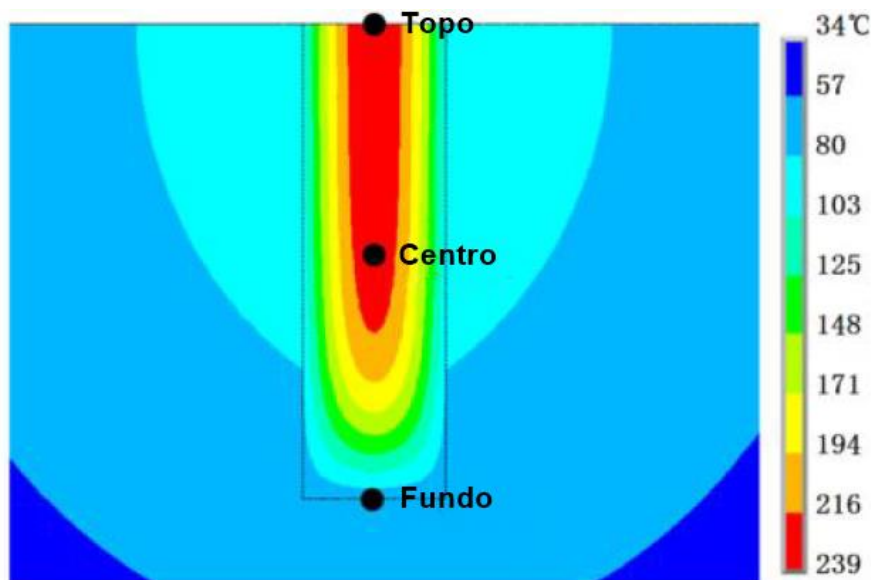


Figura 2.5 - Distribuição e evolução do perfil de temperatura simulado em 15 s após a moldagem de um BMG. Adaptado de [67].

Esses gradientes podem gerar núcleos cristalinos em vidros, dado que algumas regiões permanecem em temperaturas onde a taxa de nucleação é máxima por um período maior, até que seja alcançada uma uniformidade de temperatura ao longo da peça. Durante os tratamentos térmicos de nucleação e crescimento que são feitos posteriormente, esses núcleos iniciais tendem a crescer enquanto outros serão formados, impactando a uniformidade da microestrutura, pois haverá uma diferença de números e tamanhos de cristais ao longo da vitrocerâmica, ou seja, um gradiente microestrutural.

Cabe ressaltar que, em amostras menores, os gradientes térmicos são menos significativos e, conseqüentemente, menor a chance de desencadear heterogeneidades microestruturais, como ilustrado no estudo realizado por Li *et al.* [20], que avaliou o efeito da taxa de resfriamento do vidro na cristalização e microestrutura de uma vitrocerâmica de oxifluoreto. Nos experimentos, o líquido fundido foi vertido e prensado entre duas placas de aço inoxidável, obtendo-se

dois vidros com espessuras de 3 e 8 mm, respectivamente. Esses autores constataram por análise de elementos finitos (Figura 2.6) que, durante o resfriamento, o centro da amostra vítrea de 8 mm de espessura permaneceu mais tempo acima da temperatura de máxima nucleação da composição investigada ($\approx 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), estando propenso à nucleação prévia aos tratamentos térmicos convencionais de nucleação e crescimento. Essa diferença resultou em uma distinção na morfologia dos cristais e da microestrutura da vitrocerâmica. A Figura 2.7 mostra a relação entre a temperatura do centro do vidro com 3 e 8 mm de espessura e o tempo de resfriamento.

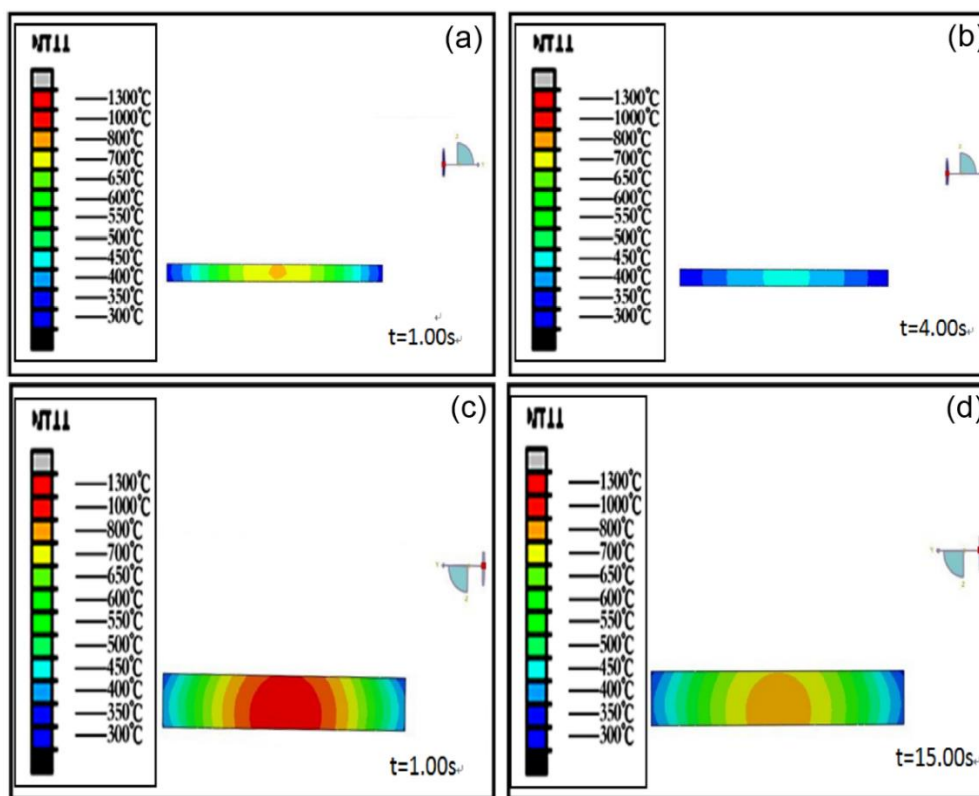


Figura 2.6 - Distribuição de temperatura simulada para amostras vítreas de 3 mm de espessura (a)-(b) e de 8 mm de espessura (c)-(d), com diferentes tempos de resfriamento [20].

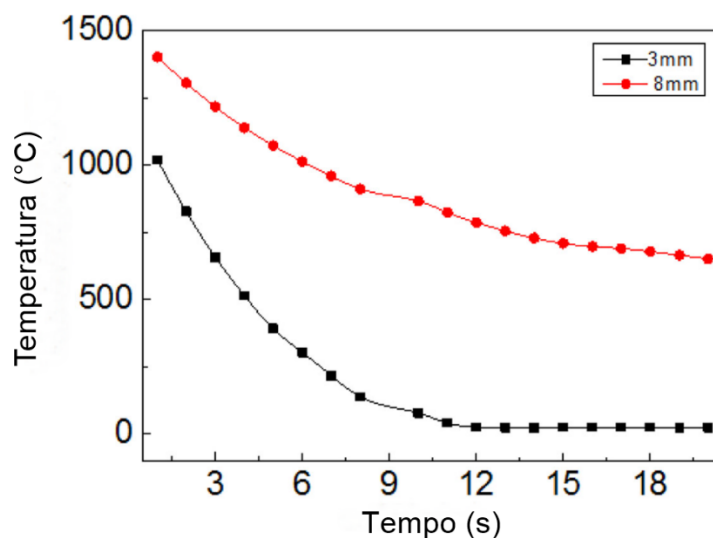


Figura 2.7 - Relação entre a temperatura central do vidro com diferentes espessuras e o tempo de resfriamento. Adaptado de [20].

O gradiente microestrutural também pode resultar da falta de homogeneidade de temperatura em diferentes regiões dos fornos para tratamentos térmicos [19]. Além disso, mesmo em condições de homogeneidade de temperatura do forno, como somente a superfície da amostra está em contato com a atmosfera do forno durante o aquecimento, não existe uma distribuição homogênea de temperatura ao longo da seção transversal da amostra em todos os instantes do processo, ou seja, distintas regiões da peça apresentam diferentes temperaturas, resultando em um fluxo de calor, Figura 2.8 [68]. Este fluxo prossegue até a homogeneização da temperatura no interior do sólido. O tempo necessário para isso ocorrer depende de inúmeras variáveis, como tamanho, geometria e propriedades térmicas inerentes ao material submetido ao tratamento [68,69]. Estas mesmas variáveis influenciam quando se inicia o resfriamento no forno de tratamento térmico; a temperatura na superfície decresce mais rapidamente que a temperatura no interior da amostra, trazendo gradientes térmicos e, conseqüentemente, de microestrutura.

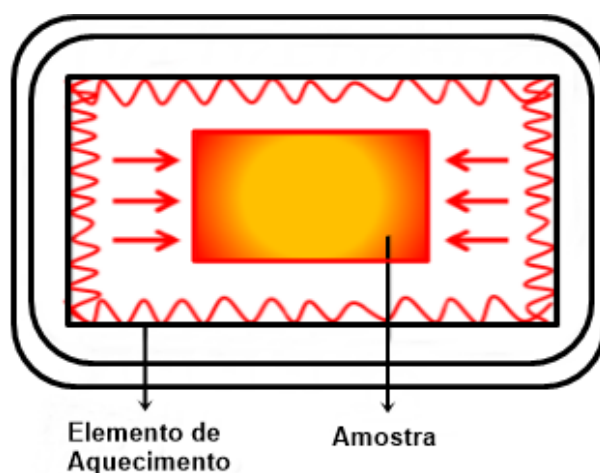


Figura 2.8 - Padrão de aquecimento em forno convencional [68].

Em outro estudo, Romminger & Godofredo [68] concluíram que o aumento do tamanho de peças metálicas causa um aumento do tempo necessário para a homogeneização da temperatura durante os tratamentos térmicos e que, no início destes, os gradientes térmicos no interior da peça alcançam valores máximos, para então decair e alcançar valores praticamente insignificantes, isto depois de um tempo relativamente longo, até a homogeneização da temperatura. Pode-se entender que quanto maior o tamanho da amostra, maior esse gradiente, sendo mais difícil evitar a heterogeneidade da microestrutura de vitrocerâmicas.

Wisniewski *et al.* [70] observaram a existência de gradientes de microestrutura em vitrocerâmicas preparadas a partir da composição $24\text{Bi}_2\text{O}_3-40\text{TiO}_2-10\text{SiO}_2-10\text{Nd}_2\text{O}_3-16\text{Al}_2\text{O}_3$. Durante os experimentos, o líquido fundido foi resfriado rapidamente entre dois blocos de cobre e uma parte dessa amostra foi submetida a tratamento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h; ambas as amostras apresentaram gradientes. A Figura 2.9(a) ilustra o gradiente de microestrutura formado na peça durante o resfriamento e a Figura 2.9(b) mostra a diferença de tamanhos dos cristais no topo da amostra em relação aos que se concentram no seu interior, após o tratamento térmico.

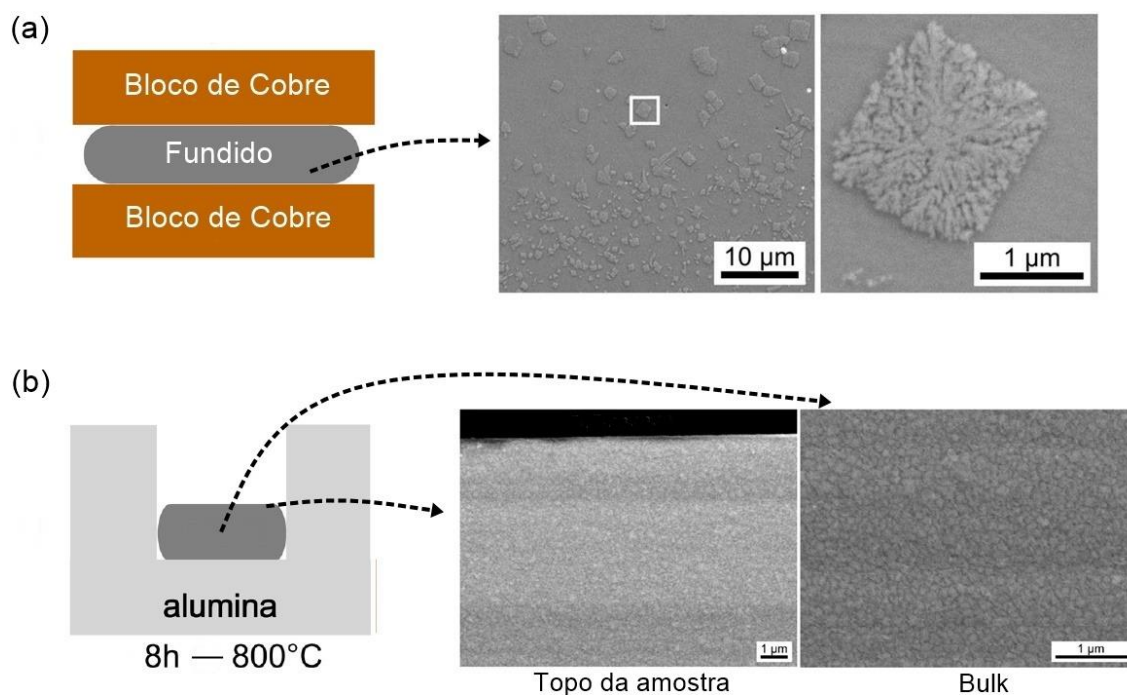


Figura 2.9 – Micrografias de MEV ilustrando a microestrutura na vitrocerâmica após procedimentos de: (a) Resfriamento do fundido e (b) Após tratamento térmico da mesma em 800 °C por 8 h. Adaptado de [70].

2.5 Simulações numéricas

Para o presente trabalho, o problema estudado inclui a etapa de resfriamento do vidro durante a vitrificação e, posteriormente, o aquecimento e resfriamento no forno de tratamento térmico para obtenção da vitrocerâmica. O aspecto envolvido para sua simulação é a transferência de calor e para representar este problema é necessário um modelo físico matemático, o mais simples possível que apresente a precisão desejável.

A simulação numérica de troca de calor é uma ferramenta flexível e eficiente para visualizar diretamente a variação de temperatura no líquido durante a conformação, e durante o aquecimento e resfriamento de amostras de vidro nos tratamentos térmicos subsequentes, podendo trazer um entendimento acerca das possíveis mudanças de microestrutura das vitrocerâmicas. É um método utilizado para solucionar numerosos problemas da engenharia, pois proporciona a compreensão e avaliação de fenômenos envolvidos de maneira rápida e menos dispendiosa comparada a métodos experimentais. A simulação

numérica e a parte prática experimental dos estudos se complementam, permitindo, ao primeiro, extrapolar e estudar diferentes situações do mesmo problema, e, ao segundo, validar o funcionamento do primeiro em casos particulares [71].

Os métodos numéricos fornecem as soluções somente em pontos discretos dentro dos limites de contorno do problema e oferecem apenas uma aproximação para a solução exata, o que pode introduzir erros na solução, sendo necessário saber como estimar e minimizar essas incertezas. Esses métodos são amplamente utilizados para determinar a distribuição de temperatura e o fluxo de calor em meios com geometrias complexas ou condições de contorno e propriedades térmicas dependentes do tempo como é o caso de simulações das etapas de produção de vitrocerâmicas. Vários métodos estão disponíveis para a discretização das equações de transferência de calor. Entre eles se encontra, as abordagens dos elementos finitos [72]. Este método consiste em dividir um domínio (contínuo) em subdomínios, chamados elementos finitos, os quais são interligados entre si através de nós, formando uma malha, a qual pode ser colocada em incontáveis configurações diferentes, permitindo modelar formas complexas e a flexibilidade nas condições de contorno [73].

Com base no exposto, faz-se relevante a investigação da influência de gradientes térmicos durante a conformação e tratamento térmico de vidros, na heterogeneidade microestrutural de vitrocerâmicas e seu efeito nas propriedades mecânicas. Apesar de gradientes microestruturais de vitrocerâmicas terem sido observados por alguns (poucos) autores, não há relatos que abordem o desenvolvimento da microestrutura desde a fusão até os tratamentos térmicos que antecedem a aplicação, principalmente no que diz respeito ao acompanhamento de cada etapa de fabricação da vitrocerâmica por simulações numéricas de transferência de calor por elementos finitos e à comparação com dados experimentais.

3 OBJETIVOS

O principal objetivo deste projeto é avaliar os efeitos da difusividade térmica de dois materiais distintos (aço inoxidável 304 e cobre) de moldes na capacidade de transferência de calor do líquido super-resfriado e na microestrutura das vitrocerâmicas resultantes, procurando entender as causas e minimizar gradientes de temperatura e microestrutura. Além disso, também se objetiva analisar os gradientes térmicos e microestruturais induzidos durante as etapas de nucleação e crescimento de cristais, e seus efeitos na resistência à flexão das vitrocerâmicas. Por fim, pretende-se comparar os resultados experimentais com as previsões de uma simulação numérica por elementos finitos nas mesmas condições.

3.1 Objetivos específicos

- I. Verificar experimentalmente o efeito do gradiente térmico formado durante o resfriamento do líquido na microestrutura das vitrocerâmicas desenvolvidas a partir de diferentes materiais e tamanhos de moldes; e
- II. Determinar o efeito do gradiente térmico durante os tratamentos térmicos de cristalização na microestrutura e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas de vitrocerâmicas tratadas com diferentes tamanhos de amostras.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as etapas de preparação de amostras, caracterização e experimentação físico-mecânica dos materiais vítreos e vitrocerâmicos deste trabalho foram realizadas utilizando materiais e equipamentos pertencentes ao Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) do DEMa/UFSCar.

A Figura 4.1 resume a metodologia e caracterizações adotadas neste trabalho. Mais detalhes sobre cada etapa são abordados nos próximos tópicos.

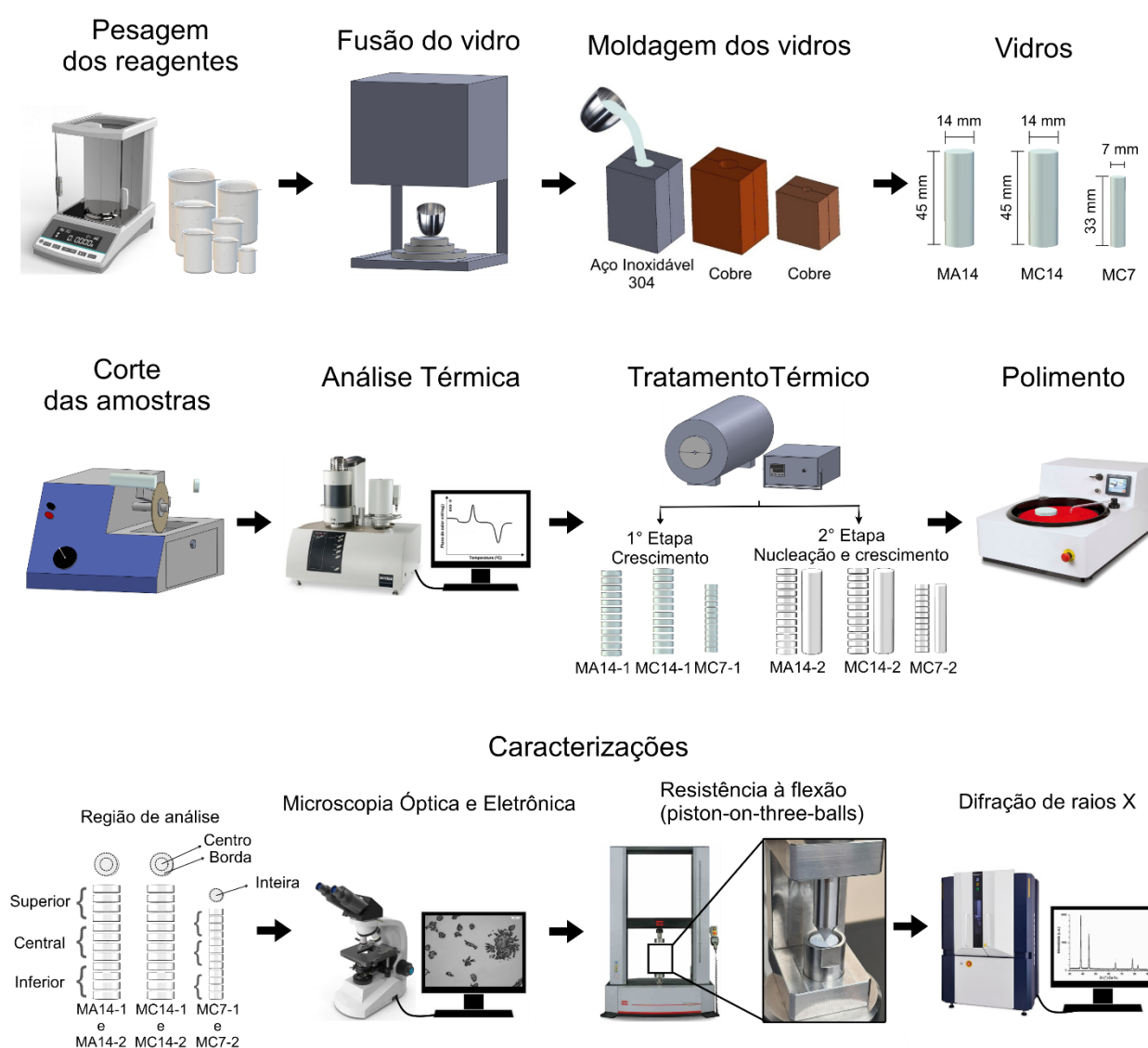


Figura 4.1 – Procedimento experimental e caracterização.

4.1 Preparação do vidro

A composição do vidro precursor foi obtida pela mistura dos seguintes reagentes de alta pureza: Li_2CO_3 (Sigma Aldrich, 99.99%), SiO_2 (Zetasil, 99%), SrCO_3 (Sigma Aldrich, 99%), Al_2O_3 (Alfa Aesar, 99%), TiO_2 (Sigma Aldrich, 99%), ZrO_2 (Alfa Aesar, 99.7%), CaCO_3 (Sigma Aldrich, 99.95%), ZnO (Sigma Aldrich, 99%), K_2CO_3 (Sigma Aldrich, 99%), BaCO_3 (Sigma Aldrich, 99.98%), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Sigma Aldrich, 98%) e H_3BO_3 (Sigma Aldrich, 98%). Os reagentes foram pesados em balança analítica (Chyo JEX-200) com precisão de quatro casas decimais e homogeneizados em moinho planetário (Fritsch Pulverisette 6) por 1 h, com rotação de 250 rpm em um jarro de ágata contendo 50 bolas de 10 mm do mesmo material para garantir maximizar a homogeneização da mistura.

Em seguida, o lote de cerca de 300 g do vidro foi preparado fundindo os reagentes em um cadinho de platina utilizando-se um forno elétrico (Deltech Inc., DT-33-RS-812C, Denver, Colorado, USA) a 1.270 °C por 4 h. Para melhor homogeneidade química, o líquido foi vertido em placa metálica, fragmentada e refundida três vezes.

As amostras do vidro foram obtidas em três diferentes moldes cilíndricos, Figura 4.2: dois de 14 mm de diâmetro x 45 mm de altura (aço inoxidável 304 e cobre) e um de 7 mm de diâmetro x 33 mm de altura (cobre); doravante as respectivas amostras vítreas moldadas nesses moldes são nomeadas MA14, MC14 e MC7. Os materiais dos moldes foram selecionados buscando-se uma grande diferença de difusividade térmica (aço inoxidável 304 = $3,8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [74] e cobre = $9,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [75]), para que as velocidades de troca de calor do vidro fundido com o molde fossem distintas. Além disso, os diferentes tamanhos de molde foram escolhidos para se determinar a influência das dimensões das peças produzidas nos gradientes térmicos durante o resfriamento. Uma bomba de vácuo de diafragma (Gast manufacturing DOA-707-AA) foi acoplada embaixo do molde de cobre de 7 mm de diâmetro para auxiliar seu preenchimento pelo fundido.

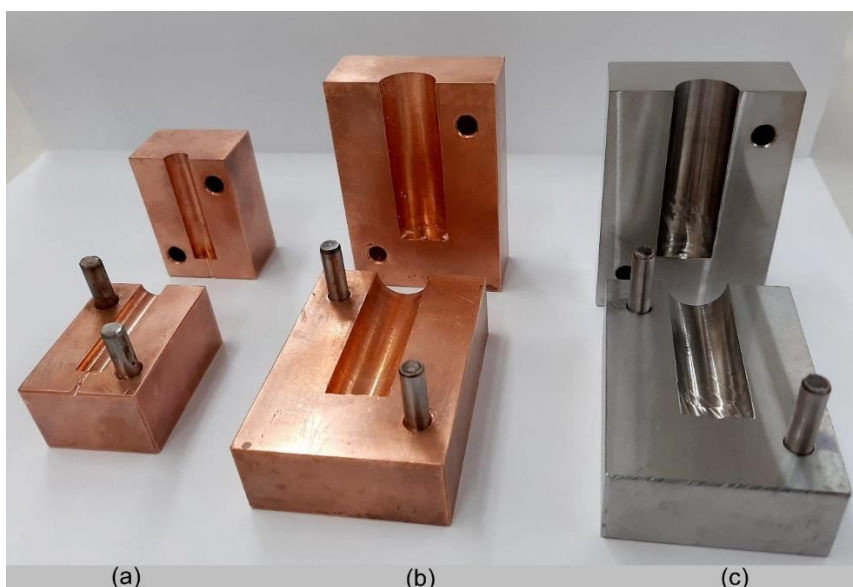


Figura 4.2 - Moldes de (a) cobre 7 x 33, (b) cobre 14 x 45 e (c) aço inoxidável 304 14 x 45 (diâmetro x altura, em mm).

Esse procedimento foi seguido por recozimento do vidro em forno mufla à ~50 °C abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) durante 2 h para eliminar tensões residuais e, em seguida, resfriamento lento até a temperatura ambiente a 2 °C/min. Com isso, permitiu-se que o material fosse manuseado, cortado e desbastado para a preparação das amostras, sem fraturar.

4.2 Preparação das amostras

A partir dos cilindros vítreos recozidos, amostras de 2 mm de espessura foram obtidas para cada molde a uma velocidade lenta em uma cortadeira (Buehler – Isomet Low Speed Saw) com um micrômetro acoplado para aferição das dimensões desejadas e disco diamantado que, durante as rotações, utiliza água como fluido de corte. Os discos de vidro assim obtidos foram tratados termicamente e utilizados para caracterização por calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), e ensaios de resistência à flexão.

Para a análise de DSC, utilizou-se amostras monolíticas do vidro de cerca de 30 mg. Com base nos resultados, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos e, posteriormente, analisadas por MO e MEV. Para essa

finalidade, cada corpo de prova foi polido com lixas de carbetto de silício com granulação de 320 - 1200 mesh, seguido de polimento de grau ótico em tecido de veludo em politriz da Mille com uso de suspensão aquosa de óxido de cério (CeO_2). Adicionalmente, as amostras foram atacadas com ácido fluorídrico (HF) 10% durante 10 s (em cada superfície) para remover preferencialmente o vidro que envolve os cristais e possibilitar a visualização ao microscópio.

Para identificar as fases por DRX, as amostras tratadas termicamente foram moídas em almofariz de ágata, obtendo-se pós finos com partículas $<22 \mu\text{m}$ (#500). Logo após realizou-se a mistura dos pós com padrão de alumina para quantificação da % de fase amorfa, contida nas vitrocerâmicas, por meio de refinamento de Rietveld.

Por fim, visando caracterizar as propriedades mecânicas das vitrocerâmicas, amostras de 2 mm cortadas a partir das peças de 14 mm de diâmetro x 45 mm de espessura foram desbastadas até a lixa de 1200 mesh, em ambos os lados, com o intuito de se obter faces paralelas até que atingissem a dimensão prescrita pela norma ISO 6872 [76]: $1,2 \pm 0,2 \text{ mm}$. Em seguida, finalizou-se o acabamento superficial utilizando-se uma suspensão de diamante $<15 \mu\text{m}$.

4.3 Controle microestrutural

4.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras foram inicialmente caracterizadas de modo a obter a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperaturas de início e de pico de cristalização (T_x e T_p). Além disso, os resultados obtidos foram utilizados para o planejamento dos tratamentos térmicos.

As medidas foram realizadas em um calorímetro exploratório diferencial DSC (Netzsch, modelo 404 Cell) em atmosfera ambiente. Utilizaram-se cadinhos de platina e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de $1.200 \text{ }^\circ\text{C}$. Obtidas as curvas, estas foram analisadas através do software Proteus®.

4.3.2 Curva qualitativa de Nucleação de Cristais

A curva qualitativa de nucleação de cristais visa a determinação da temperatura da taxa de nucleação máxima. A obtenção desta temperatura é indispensável para se obter vitrocerâmicas com alta fração cristalizada. Essa metodologia foi proposta por Ray e Day [77,78] e parte do pressuposto de que a concentração dos núcleos é inversamente proporcional à temperatura de pico de cristalização (T_p).

O procedimento consistiu na escolha de temperaturas em torno da T_g , posto que é conhecido que nesta região ocorre a taxa máxima de nucleação de materiais vítreos. Em seguida, efetuaram-se tratamentos isotérmicos em diferentes amostras, com tempos constantes e nas temperaturas previamente escolhidas. Por fim, as amostras tratadas passaram por ensaios de DSC em uma mesma taxa de aquecimento (10 °C/min), desde a temperatura ambiente até a observação do pico de cristalização, para o qual foi determinada a T_p .

Os valores de T_p assim obtidos foram utilizados na construção do gráfico $1/T_p$ vs. T_n , que apresenta um comportamento análogo ao da curva de nucleação de cristais em função da temperatura obtida pelo método tradicional. Portanto, esse processo permite identificar a temperatura onde a taxa de nucleação atinge seu máximo. Essa temperatura foi utilizada no tratamento térmico para obtenção das vitrocerâmicas para os ensaios de resistência à flexão.

4.3.3 Desenvolvimento da Microestrutura

Os tratamentos térmicos para a obtenção das amostras cristalizadas controladamente foram realizados em forno elétrico horizontal, cujas temperaturas são monitoradas por termopares do tipo K (cromel-alumel) previamente calibrados utilizando água e gelo como referência para o zero grau (0 °C), com estabilidade térmica de $\pm 1\text{ °C}$. A partir da aferição de temperaturas ao longo do forno, as amostras foram posicionadas no local de menor variação de temperatura de modo a minimizar erros.

O planejamento dos tratamentos se deu com base nos dados obtidos por DSC. As temperaturas de tratamento variaram conforme o objetivo a ser estudado:

- **Etapa 1**

Nesta etapa, foi efetuado um tratamento térmico de estágio único de crescimento de cristais, em torno da T_x definida anteriormente por DSC, a fim de se obter uma microestrutura que permita revelar os cristais pré-nucleados ao verter o líquido fundido no molde de aço inox ou cobre, e os eventuais gradientes microestruturais gerados a partir dessa pré-nucleação.

Para esses tratamentos, a amostra foi inserida no forno a uma temperatura preestabelecida e devidamente conferida com o intuito de evitar a formação de novos núcleos durante o aquecimento não-isotérmico. Após o tempo de tratamento térmico, a amostra foi retirada do forno e coberta com manta térmica para minimizar choques térmicos.

Nesta primeira etapa, amostras com 2 mm de espessura foram tratadas uma a uma para garantir o rápido aquecimento e minimizar o gradiente térmico no interior das peças. Os corpos de prova foram retirados a partir das regiões superior, central e inferior de um cilindro vítreo produzido para cada molde. As vitrocerâmicas produzidas para esta etapa nos moldes de aço inoxidável 304 de 14 mm de diâmetro, cobre de 14 mm de diâmetro e cobre 7 mm de diâmetro foram nomeadas MA14-1, MC14-1 e MC7-1, respectivamente, como ilustrado na Figura 4.3.

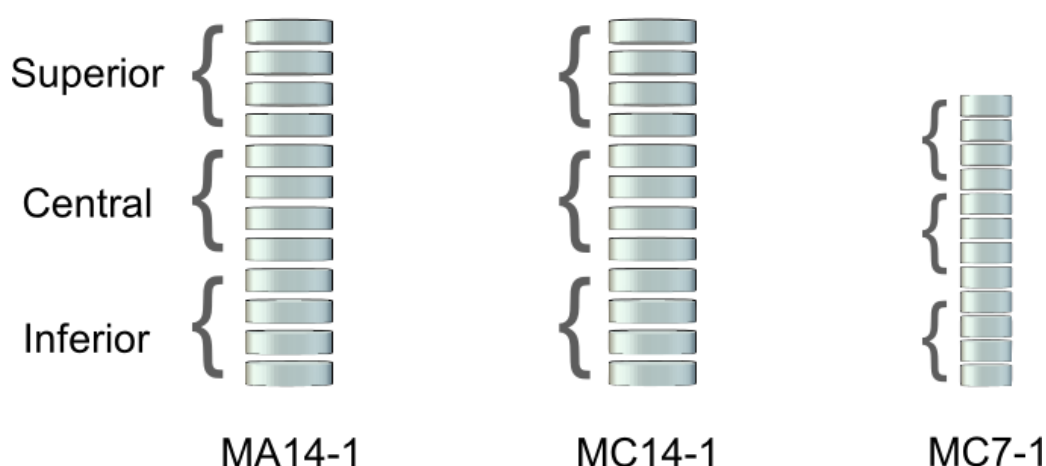


Figura 4.3 – Divisão das regiões ao longo da altura do cilindro para obtenção de vitrocerâmicas por tratamento térmico de estágio único para a etapa 1.

- **Etapa 2**

Esta segunda etapa foi realizada a fim de verificar a influência de possíveis gradientes de microestrutura gerados a partir dos tratamentos térmicos, nas propriedades mecânicas em amostras tratadas com diferentes tamanhos e vertidas em moldes diferentes (diferentes taxas de resfriamento durante a fusão). Assim, para atingir o melhor controle microestrutural da vitrocerâmica, que contemple fração cristalizada relativamente alta e cristais aciculares, foram realizados dois estágios de tratamento térmico nas amostras: um de nucleação e outro de crescimento de cristais. No primeiro, a temperatura escolhida correspondeu à temperatura de máxima taxa de nucleação do vidro. O segundo tratamento foi realizado com a finalidade de crescer os núcleos previamente formados, com tamanho e fração cristalizada, para proporcionar uma microestrutura com boas propriedades mecânicas.

Este segundo tratamento é normalmente realizado no início do pico de cristalização, identificado via DSC. Entretanto, a temperatura escolhida para o segundo tratamento térmico foi acima da T_x , com o objetivo de se obter cristais aciculares.

Os tratamentos térmicos descritos foram realizados com taxa de aquecimento e resfriamento de 30 °C/min até a temperatura ambiente, mantendo a 465 °C por 24 h para nucleação e a 800 °C por 15 min para o crescimento de cristais. Nesta etapa, os tratamentos térmicos foram feitos em uma amostra cilíndrica inteira e em cada amostra de 2 mm cortada de outro cilindro para um mesmo molde, sempre subdividindo-as em regiões superior, central e inferior. As vitrocerâmicas produzidas nos moldes de aço inoxidável 304 de 14 mm de diâmetro, cobre de 14 mm de diâmetro e cobre 7 mm de diâmetro foram nomeadas MA14-2, MC14-2 e MC7-2, respectivamente. Para as duas primeiras, foram tratadas amostras em duplicata para se obter uma quantidade representativa de amostras para posterior realização de ensaio de resistência à flexão, totalizando quatro amostras cilíndricas para cada: duas tratadas inteiras (TI) e duas tratadas cortadas (TC), como ilustrado na Figura 4.4.

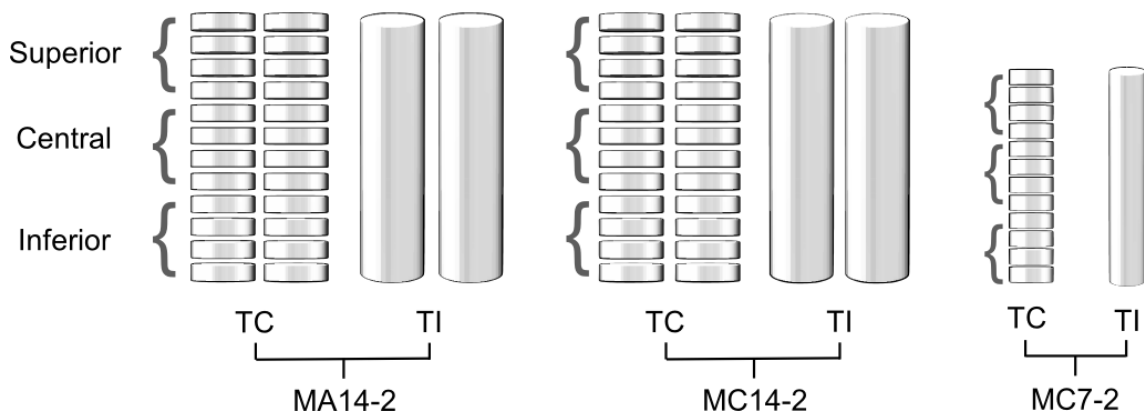


Figura 4.4 - Divisão das regiões ao longo da altura do cilindro para as vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico de nucleação e crescimento para a etapa 2.

4.4 Caracterização das vitrocerâmicas

4.4.1 Microscopia Óptica (MO)

Visando caracterizar a microestrutura, quantificar a fração cristalizada e medir o tamanho dos cristais das vitrocerâmicas, foi utilizada a Microscopia Óptica (MO). A análise das vitrocerâmicas tratadas termicamente seguiram a divisão dos cilindros em regiões superior, central e inferior. Para as amostras da etapa 1 (Figura 4.3), utilizou-se um aumento de 5x, e cada espécime retirado dessas regiões foi examinado na direção transversal (parte central e borda), exceto para a MC7-1, que possui uma área menor, e com este aumento foi possível analisá-la por completo, como ilustra a Figura 4.5. Para as amostras da etapa 2 (Figura 4.4), utilizou-se um aumento de 50x, assim também foi possível analisar a borda e o centro da MC7-2, como ilustra a Figura 4.5.

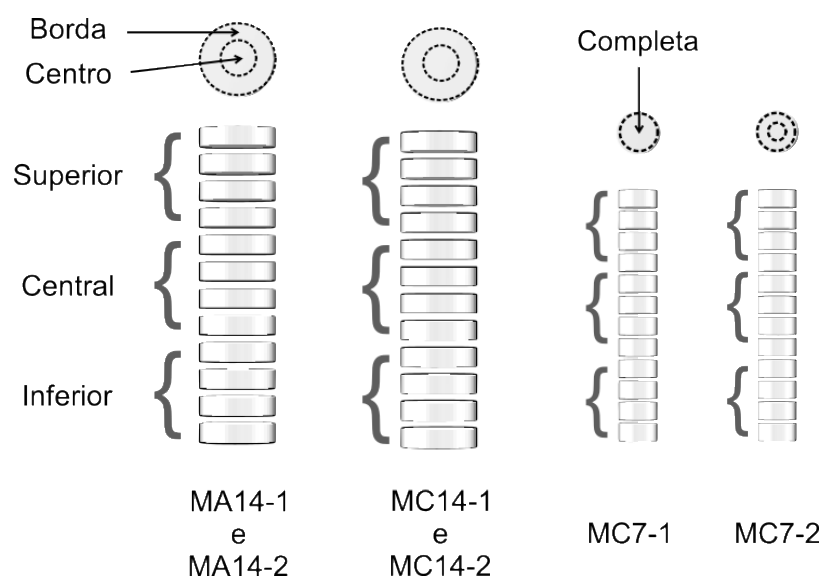


Figura 4.5 - Regiões de análise para caracterização da microestrutura via Microscopia Óptica.

Para tanto, as imagens foram obtidas com o microscópio óptico Nikon Eclipse LV100N POL/DS (Nikon, Japan), utilizando-se aumentos de até 150x no modo de luz refletida. Esse equipamento possui câmera de aquisição de imagens CCD (Dispositivo de Carga Acoplada), que foram posteriormente tratadas com o software livre ImageJ.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada por permitir uma melhor visualização dos cristais da microestrutura das vitrocerâmicas que passaram por tratamentos de nucleação e crescimento, mais especificamente as amostras MA14-2 e MC14-2, tratadas inteiras e cortadas. Essas amostras também foram analisadas nas suas regiões superior, central e inferior, e na seção transversal (centro e borda). Para tanto, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura FEG Philips (XL-30) do laboratório de caracterização estrutural (LCE-DEMa/UFSCar). Os espécimes foram recobertos com uma fina camada de Au em metalizadora (QUORUM Q 150R ES) por 40 s, o que possibilitou a verificação da geometria e tamanho dos cristais presentes.

4.4.3 Difração de Raios X (DRX)

A caracterização das fases resultantes dos tratamentos térmicos foi realizada empregando-se a técnica de difração de raios X (DRX). O equipamento utilizado foi o difratômetro Rigaku Ultima IV, modelo RINT2200, com radiação Cu-K α ($\lambda_{Cu}=1,5418 \text{ \AA}$), no modo *step-scan*. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ de 10 a 80° aplicando-se passo angular de 0,02° com 1 s de contagem por ponto e cerca de 100 mg de pó da amostra moída.

As fases presentes foram determinadas por comparação entre os difratogramas obtidos experimentalmente e a base de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) utilizando o software *Crystallographica Search Match*. Os refinamentos das estruturas cristalinas foram realizados pelo método de Rietveld utilizando-se uma contagem de 6 s. O software GSAS – II foi utilizado para realizar a análise quantitativa das fases.

4.5 Caracterizações Físico-mecânicas

4.5.1 Densidade

A densidade foi determinada através do teste de densidade por imersão, que considera o princípio de Arquimedes, utilizando-se uma balança analítica digital (Mettler Toledo AX204) com quatro casas decimais. Três amostras do vidro passaram por medidas de massa sob várias condições, obtendo-se, na balança, a massa seca (m_s), a massa da amostra imersa em água (m_i) e a massa úmida ou saturada em água (m_u). Para materiais vítreos sem poros, considera-se $m_s = m_u$.

A partir dos dados levantados, foi possível calcular a densidade através da equação (4.1) [32], onde, além dos parâmetros supracitados, também é utilizada a densidade da água ($\rho_{\text{água}}$). O valor obtido ao final representa a média aritmética de três amostras do vidro produzido. Esse dado foi utilizado como um dos parâmetros de entrada necessários para simulação numérica de troca de calor.

$$\rho = \frac{m_s}{m_u - m_i} \rho_{\text{água}} \quad (4.1)$$

4.5.2 Resistência à flexão (teste do pistão sobre três esferas)

A resistência à flexão biaxial foi medida usando-se o teste de pistão sobre três esferas, conduzido ao ar, à temperatura ambiente de aproximadamente 23 °C e umidade de 37%. Esse teste foi realizado de acordo com as instruções descritas na norma ISO 6872 [76]. O arranjo do ensaio utiliza como apoio três esferas de aço inoxidável, posicionadas a 120° uma da outra, sobre um círculo de apoio, com diâmetros de 10 mm. Os corpos de prova foram posicionados concentricamente sobre os apoios e a carga foi, então, aplicada com um pistão de extremidade plana, com diâmetro de 1,4 mm, sobre o centro dos corpos de prova. O arranjo foi instalado em uma máquina de testes universal (MTS Criterion™ Modelo 43). A velocidade do carregamento utilizada foi de 1,0 mm/min.

As amostras foram preparadas na forma de discos de aproximadamente 1,2 mm de espessura e 14 mm de diâmetro, de regiões específicas do cilindro (superior, central e inferior), de modo a avaliar a influência do gradiente térmico durante os tratamentos térmicos na microestrutura e, conseqüentemente, na resistência à flexão. Os cálculos foram realizados de acordo com a norma ISO 6872 [76]. Foram utilizadas 10 amostras de cada região dos cilindros tratados inteiros e cortados para realização dos ensaios mecânicos.

4.6 Análise estatística

A análise comparativa entre os valores médios de fração cristalizada e de resistência à flexão das vitrocerâmicas foi realizada por meio da análise de variância (ANOVA) e do teste de Tukey com nível de significância de 0,05.

Também foi realizada a estatística de Weibull para os resultados de resistência à flexão, a partir de 30 amostras correspondentes às três regiões do corpo de prova para as vitrocerâmicas MA14-2 e MC14-2 tratadas inteiras e cortadas. Utilizando-se os procedimentos descritos pela norma ISO 6872 [76], foram calculados os parâmetros módulo de Weibull (m) e resistência característica de Weibull (σ_0). O módulo de Weibull descreve a forma da distribuição de resistência como uma função da probabilidade de falha (P_F) - quanto menor o módulo, mais largo o espalhamento dos dados. Já a resistência

característica de Weibull é a resistência quando a probabilidade de falha é de 63,2% para um ensaio e configuração de carga particulares.

4.7 Simulações Numéricas de Transferência de Calor

Para compreender a distribuição da temperatura nos moldes durante o resfriamento, foram realizadas simulações numéricas de transferência de calor para o processo de vitrificação de vidros. Para tanto, o software de análise de elementos finitos amplamente utilizado na literatura, ANSYS® FLUENT, versão 19.1, foi utilizado em parceria com Carlos Eduardo de Meo, que elaborou as simulações a partir da geometria dos moldes confeccionados para a síntese dos vidros deste trabalho.

A análise de elementos finitos é dividida em três procedimentos. Primeiramente, o modelo designado é construído e as propriedades dos materiais são aplicadas aos modelos; em seguida, os parâmetros das condições de contorno são adicionados e o modelo matemático com as diferentes condições é carregado; por fim, os dados são obtidos e analisados.

O modelo geométrico e a malha foram criados com auxílio do software Ansys Design Modeler and Meshing. Os desenhos geométricos das peças para essa finalidade foram os dos moldes de cobre e aço inoxidável 304, cujos materiais foram considerados homogêneos e isotrópicos. A geometria e a malha são apresentadas na Figura 4.6. Uma malha hexaédrica híbrida com um total de 974.563 elementos foi empregada. Uma análise transiente foi conduzida usando-se um passo de tempo de 0,5 segundos de um tempo total de simulação de 40 s. O resíduo da equação de energia foi definido como 10^{-7} e cerca de 20 iterações foram necessárias para cada convergência de passo de tempo.

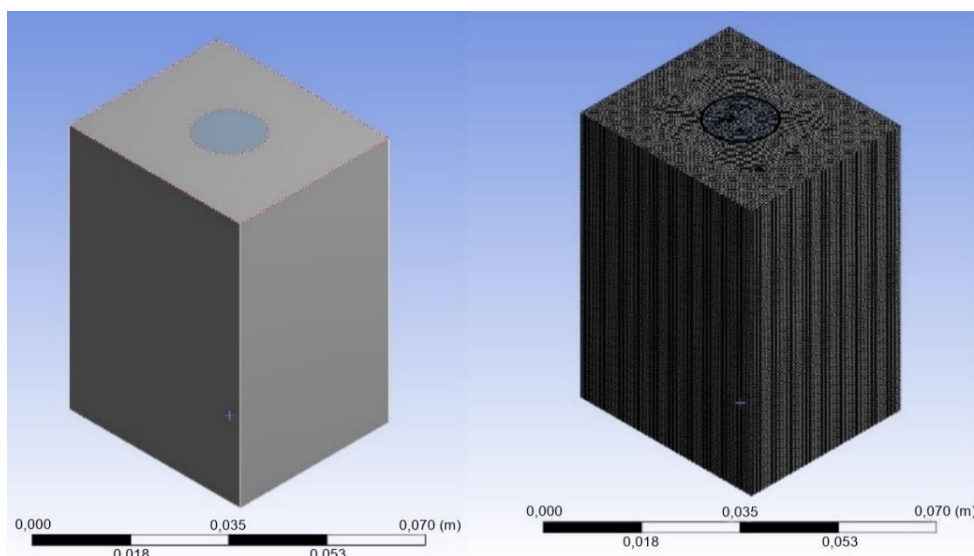


Figura 4.6 - Modelo tridimensional e malha.

O modelo matemático do molde e do vidro fundido foi baseado na resolução da equação tridimensional de energia (4.2).

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = K_{eff} \nabla^2 T, \quad (4.2)$$

onde ρ é a densidade, C_p é a capacidade de calor e K_{eff} é a condutividade térmica efetiva, que desempenha um papel importante no transporte geral de calor e na fusão de vidros.

A transferência de calor em vidros pode ser descrita por dois mecanismos principais: condução e radiação. Durante a fusão de vidros em alta temperatura, a radiação é o principal mecanismo de condutividade e, à medida que a temperatura diminui durante a solidificação, a condutividade por fônons se torna mais proeminente no transporte de calor. A transferência de calor por convecção é significativa principalmente em materiais porosos; assim, por causa da alta viscosidade do líquido fundido, essa componente pode ser desconsiderada.

Por outro lado, a transferência de calor na interface vidro-molde é bastante complexa, apresentando diferentes configurações. Dessa forma, considerou-se essa variação nas formulações matemática e física. De acordo com Peres, Siqueira e Garcia [79], o tratamento mais usual para este contato é feito por meio de formulações empíricas cujos parâmetros são ajustados pelo confronto

(comparação direta) com as curvas de resfriamento. Dessa forma, as curvas da temperatura externa do molde e do vidro durante o resfriamento em função do tempo foram obtidas experimentalmente por medições diretas usando-se um termopar tipo K (cromel-alumel) e um multímetro digital Minipa, modelo ET-2800.

A amostra de vidro foi analisada como um sólido usando-se as propriedades térmicas do vidro soda-lime-silica encontradas na literatura. Em razão das dificuldades em encontrar uma condutividade térmica confiável em altas temperaturas, o modelo de Rosseland foi empregado para a condutividade térmica radiativa. A condutividade térmica radiativa de Rosseland foi calculada através da equação (4.3).

$$k_{ross} = \frac{16 \sigma n^2 T^3}{3 \beta_{ross}}, \quad (4.3)$$

onde k_{ross} é a condutividade térmica radiativa, σ é o coeficiente de Stefan-Boltzmann, n é o índice de refração e β_{ross} é o coeficiente de extinção de Rosseland que explica os fenômenos de absorção e espalhamento. Na modelagem de transferência de calor em vidros, o espalhamento é normalmente desprezado. Na condutividade térmica total do vidro, a contribuição por fônons foi extraída do estudo de Kingery, Bowen & Uhlmann [6], enquanto a contribuição por fótons foi retirada da investigação de Choudhary *et al.* [80].

As propriedades do vidro e dos materiais dos moldes empregadas na simulação numérica estão resumidas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Propriedades utilizadas na simulação numérica

Material	Condutividade térmica (W/m.K)	Densidade (kg/m³)	Calor específico (J/kg.K)
Vidro	Vide Fig. 4.7	2.180	1.796
Aço inoxidável 304	16	7.850	530
Cobre	380	8.960	390

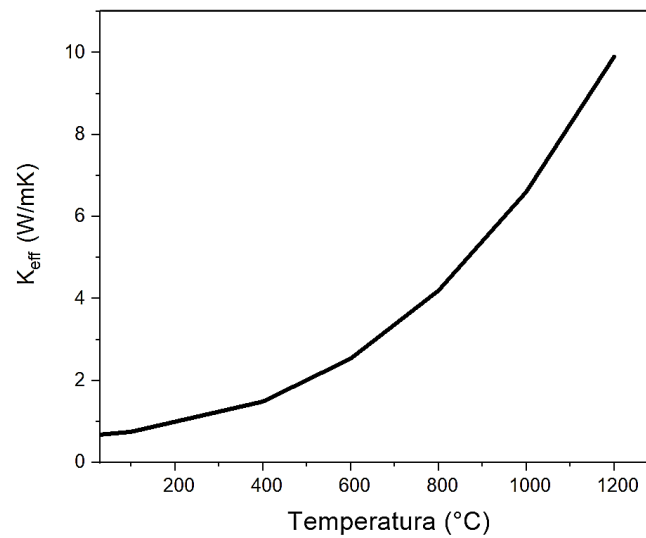


Figura 4.7 - Condutividade térmica efetiva do vidro em relação à temperatura.

As perdas externas de transferência de calor foram modeladas conforme a equação 4.4.

$$q = h(T_w - T_{gas}) + \varepsilon\sigma(T_\infty^4 - T_w^4), \quad (4.4)$$

onde q é o fluxo de calor, h é o coeficiente de transferência de calor por convecção, T_w é a temperatura da parede, T_{gas} é a temperatura do gás e T_∞ é a fonte de temperatura de radiação externa. Nas superfícies livres do molde, foi empregado um coeficiente de transferência de calor por convecção $h = 20 \text{ W/m}^2\text{K}$. Na superfície de vidro livre (parte superior), foi empregada uma condição de contorno térmica mista com emissividade $\varepsilon = 0,8$ e $h = 20 \text{ W/m}^2\text{K}$ [81]. As temperaturas circundantes foram $T_{gas} = 310 \text{ K}$ e $T_\infty = 300 \text{ K}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo 1

5.1.1 Validação e simulação de troca de calor durante o resfriamento

Experimentos de resfriamento do vidro nos diferentes moldes foram realizados de modo a validar as simulações numéricas. Visto que é possível determinar experimentalmente o perfil de temperatura do molde e do líquido ao verter o líquido fundido (na posição onde o termopar é inserido), essa é uma forma de se ter confiabilidade nas simulações realizadas.

A Figura 5.1 ilustra a maneira e a posição, no início dos experimentos, onde o termopar foi inserido para avaliar os perfis de temperatura do líquido fundido e da parte externa dos moldes durante a moldagem. O termopar foi fixado na metade do diâmetro e altura dos moldes (7 x 22,5 mm para os moldes com 14 mm de diâmetro e 45 mm de altura; 3,5 x 16,5 mm para o molde com 7 mm de diâmetro e 33 mm de altura) para todas as medidas de perfil de temperatura da região externa dos moldes. Já para as medidas do perfil de temperatura do líquido, o termopar foi posicionado na região interna do molde o mais próximo possível do centro de sua abertura, sem tocar nas paredes.

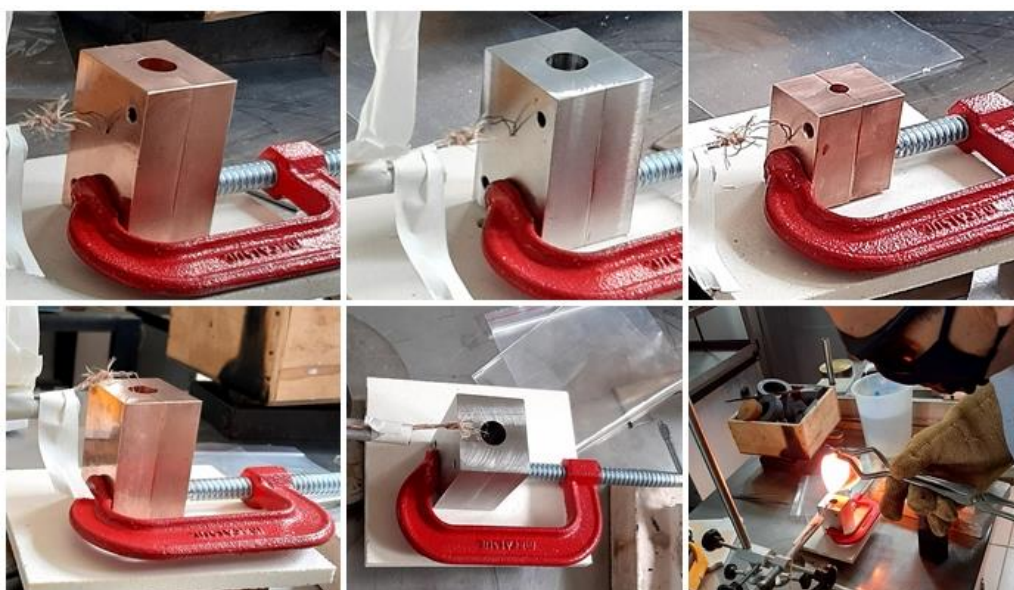


Figura 5.1 – Posicionamento do termopar durante as medidas de distribuição de temperatura com o tempo.

A Figura 5.2 apresenta os resultados dos experimentos de resfriamento das amostras vítreas MA14, MC14 e MC7, assim como as curvas simuladas usando-se o software Ansys. Observou-se um bom ajuste entre as curvas simuladas e as experimentais. Sendo assim, as simulações se mostraram válidas e descreveram os dados experimentais durante a etapa de resfriamento, estando aptas a descrever o processo de troca térmica.

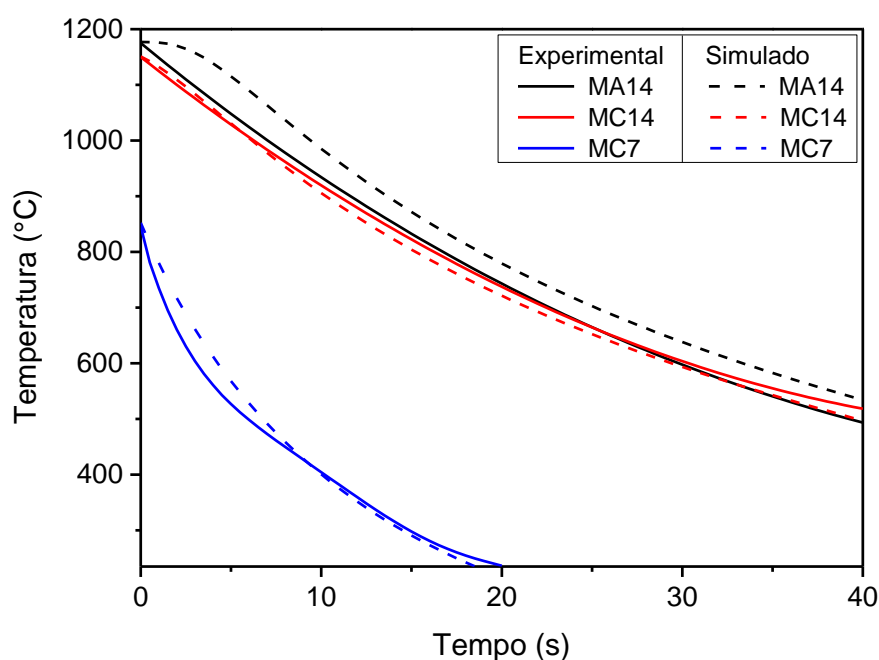


Figura 5.2 – Variação da temperatura com o tempo em um ponto no interior dos moldes, medidas realizadas experimentalmente e simuladas para o resfriamento das amostras vítreas MA14, MC14 e MC7.

Ressalta-se que o líquido fundido foi retirado do forno de fusão a uma temperatura de 1270 °C, e a temperatura de início das medidas do perfil de resfriamento (~1150 °C) se refere ao momento em que o vidro é vertido no molde. Além disso, a menor temperatura de início do experimento observada para o MC7 (~850 °C) resultou dos poucos segundos a mais que o líquido fundido permaneceu fora do forno até o adequado posicionamento do cadinho de platina ao verter na abertura do molde de cobre de 7 mm.

Os resultados dos perfis de temperatura simulados numericamente (linhas tracejadas, Figura 5.2) demonstram que, para a curva referente ao vidro MA14

vertido em molde de aço inox 304 com 14 mm de diâmetro x 45 mm de altura, há um atraso no resfriamento em comparação com a amostra MC14 vertida em molde de cobre com mesmo diâmetro e comprimento. A explicação para essa discrepância está relacionada com a menor difusividade térmica do aço ($3,8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [75]) em relação ao cobre ($9,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [74]) e a consequente menor capacidade de transferência de calor do líquido super-resfriado para o molde. Em relação à amostra MC7 vertida em um molde de cobre de 7 mm de diâmetro e 33 mm de altura, são produzidos coeficientes de transferência de calor mais altos do que nas amostras anteriores (que são maiores), tendo um resfriamento ainda mais rápido, reduzindo pela metade o tempo necessário de permanência no molde. Essas observações corroboram com as distribuições de temperatura no centro de um vidro durante o resfriamento obtidas por Mengxuan *et al.* [20] em amostras de dois diferentes tamanhos.

Os perfis de temperatura obtidos experimentalmente (linhas contínuas, Figura 5.2) mostram um comportamento discrepante do que foi relatado anteriormente a partir da simulação numérica para as amostras MA14 e MC14. Nesse caso, são obtidos resultados semelhantes entre as curvas no início do preenchimento do líquido nos moldes de aço inox e cobre e, para um tempo de 25 s, as curvas se cruzam e ilustram um maior resfriamento do MA14 em molde de aço inox 304. Uma possível explicação para esse comportamento é a diferença de rugosidade entre as cavidades internas dos moldes resultante do processo de usinagem durante sua fabricação. A Figura 5.3 mostra micrografias da superfície interna das cavidades do molde de aço inox 304 e do molde de cobre, onde se observam reentrâncias mais profundas no molde de cobre em razão de sua maior ductilidade, que permite facilmente a remoção do material pela broca.

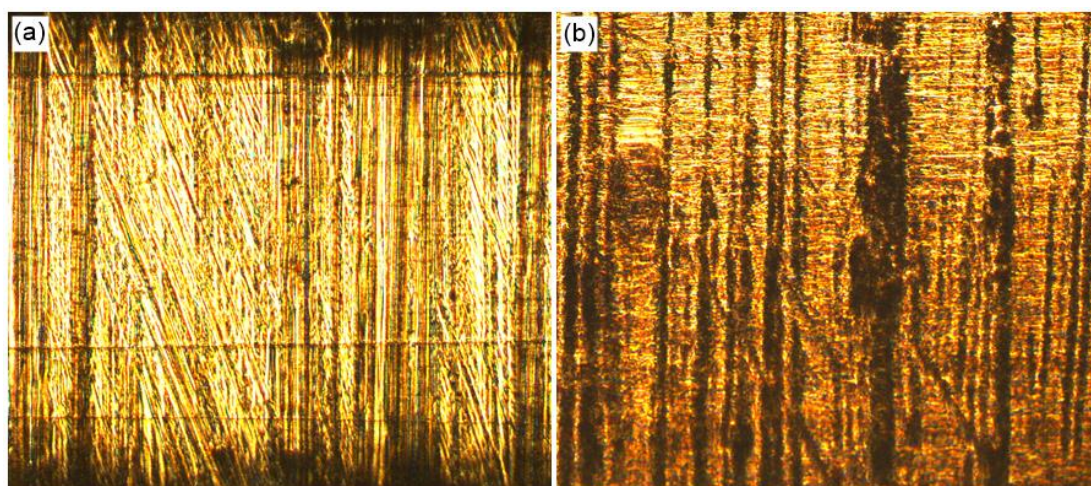


Figura 5.3 - Micrografias das paredes internas dos moldes de (a) aço inoxidável 304 e (b) cobre.

Dessa maneira, o líquido fundido não entra em contato com a totalidade da superfície do cobre em razão de sua elevada viscosidade, assim apresenta uma maior resistência térmica. Tal fator é significativo para o processo de resfriamento; no entanto, ele não foi considerado nas condições de contorno das simulações numéricas. Um segundo fator, considerando as propriedades dos materiais do molde apresentados na Tabela 4.1, é que, embora o cobre seja mais denso que o aço inox 304, seu calor específico (quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura do material em 1 °C) é menor e, conseqüentemente, com o transcorrer do tempo do experimento, o cobre perde continuamente a capacidade de extração de calor do vidro.

Além desses fatores, uma “resistência de contato” se desenvolve em consequência de mecanismos associados à interação do vidro com o molde: contração do vidro e expansão do molde, criando uma resistência térmica à passagem do calor em direção ao molde, onde, provavelmente, essa resistência térmica na interface vidro/molde varia com o tempo, sendo desconsiderada nas condições de contorno das simulações numéricas.

As Figuras 5.4 e 5.5 ilustram a variação de temperatura no resfriamento dos moldes e do vidro durante a conformação. A escala de cores em cada figura varia de azul-escuro, para a temperatura mais baixa, à vermelho-escuro, para a temperatura mais alta. Essas simulações foram realizadas considerando-se um

tempo de até 40 s para os moldes com 14 mm de diâmetro e até 20 s para o molde de 7 mm de diâmetro, pois esses são os tempos aproximados para que o vidro permaneça no molde sem que haja propagação de trincas, antes de seguir para o recozimento.

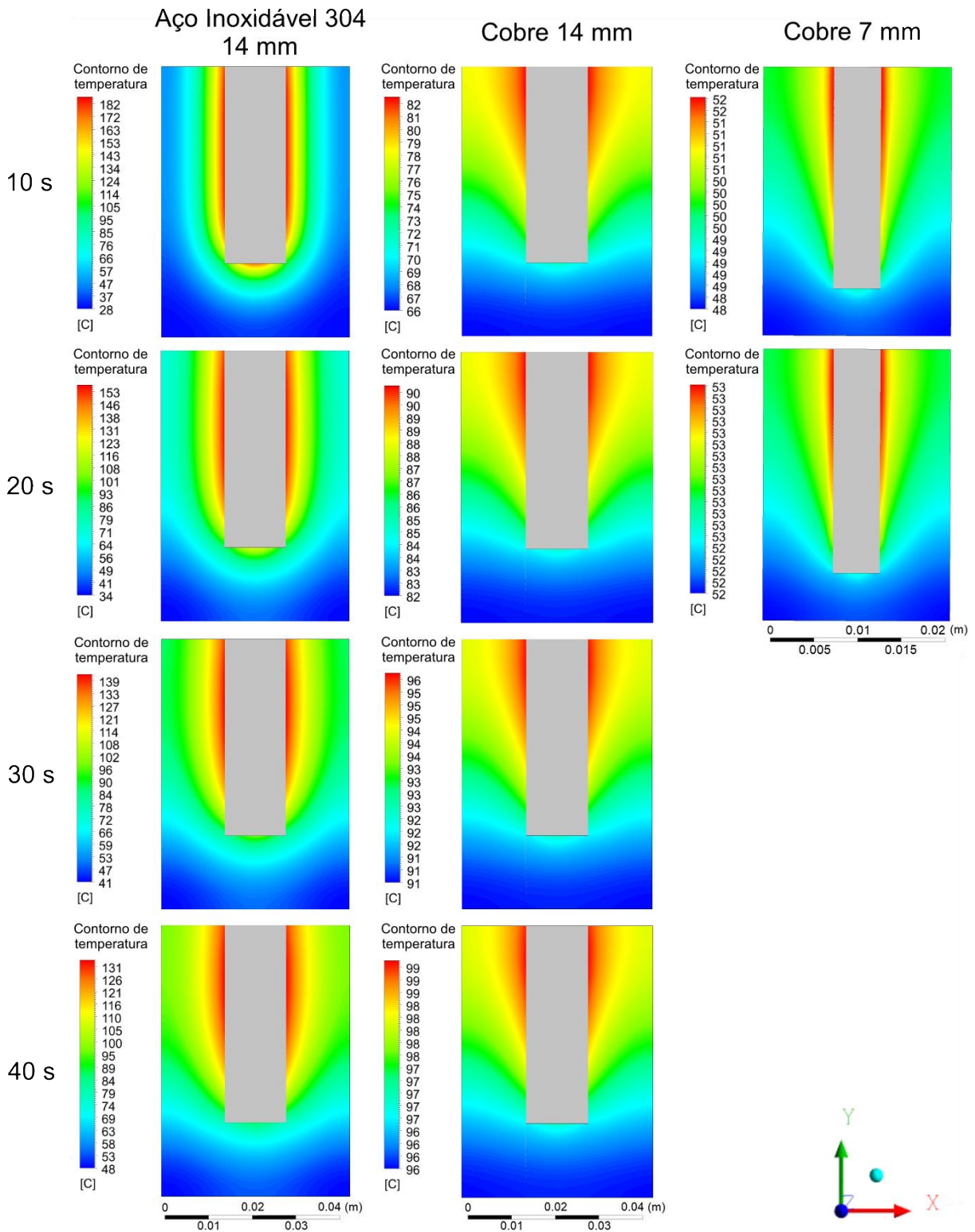


Figura 5.4 - Distribuição de temperaturas durante o resfriamento simuladas para os moldes de aço inoxidável 304 (14 mm de diâmetro) e cobre (14 e 7 mm de diâmetro) nos tempos de experimento de 10, 20, 30 e 40 s.

A comparação entre os moldes na Figura 5.4 mostra que a distribuição de calor ao longo da espessura e altura do molde de cobre de 14 mm de diâmetro é rápida e ocorre desde o início da conformação e, para um tempo de 20 segundos, já é observada grande uniformidade de temperatura desde a região superior até a inferior, diferindo em apenas 8 °C, e essa diferença diminui com o tempo. A distribuição de temperatura pelo molde de aço é baixa no início da conformação e tende a aumentar com o tempo. Ao contrário do cobre 14 mm, o aço inoxidável 304 apresenta menor uniformidade de temperatura ao longo do molde, mantendo maiores gradientes de temperatura ao longo da espessura e apresentando uma diferença de temperatura mais acentuada entre as regiões superior e inferior, diferindo em aproximadamente 38 °C. Dessa forma, há diferença na extração de calor do vidro entre as regiões (com maior extração de calor do vidro na região mais fria do molde, ou seja, região inferior). Esta diferença de distribuição de calor ao longo dos moldes de 14 mm ocorre por causa da discrepância entre as difusidades térmicas dos materiais ($9,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [74] para o cobre e $3,8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [75] para o aço). Portanto, a troca de calor (aquecimento e resfriamento) ao longo do molde de cobre acontece mais rapidamente que no de aço, propiciando maior perda de calor na superfície do vidro no início da conformação e menor eficiência de extração de calor no decorrer do experimento, já que o molde tende a aquecer.

Em relação ao molde de cobre de 7 mm de diâmetro, a temperatura permanece praticamente a mesma desde o início do experimento, não sendo tão efetiva na transferência de calor do vidro para o molde. Isto ocorre por conta da camada de vidro que resfria rapidamente na superfície interna do molde, que atua como um isolante térmico.

A distribuição das temperaturas simuladas para os vidros MA14, MC14 e MC7 ilustrada na Figura 5.5 mostra um resfriamento assimétrico do líquido fundido, ou seja, surge um gradiente térmico radial através do diâmetro da peça, onde a parte em contato com o molde resfria muito mais rapidamente que a parte central, como esperado, pois há uma troca térmica mais intensa nestas áreas. Essa informação é de grande importância, dado que poderá ocorrer formação de núcleos na região central durante o resfriamento caso o vidro permaneça por um

longo período em temperaturas que favorecem a nucleação e/ou crescimento de cristais.

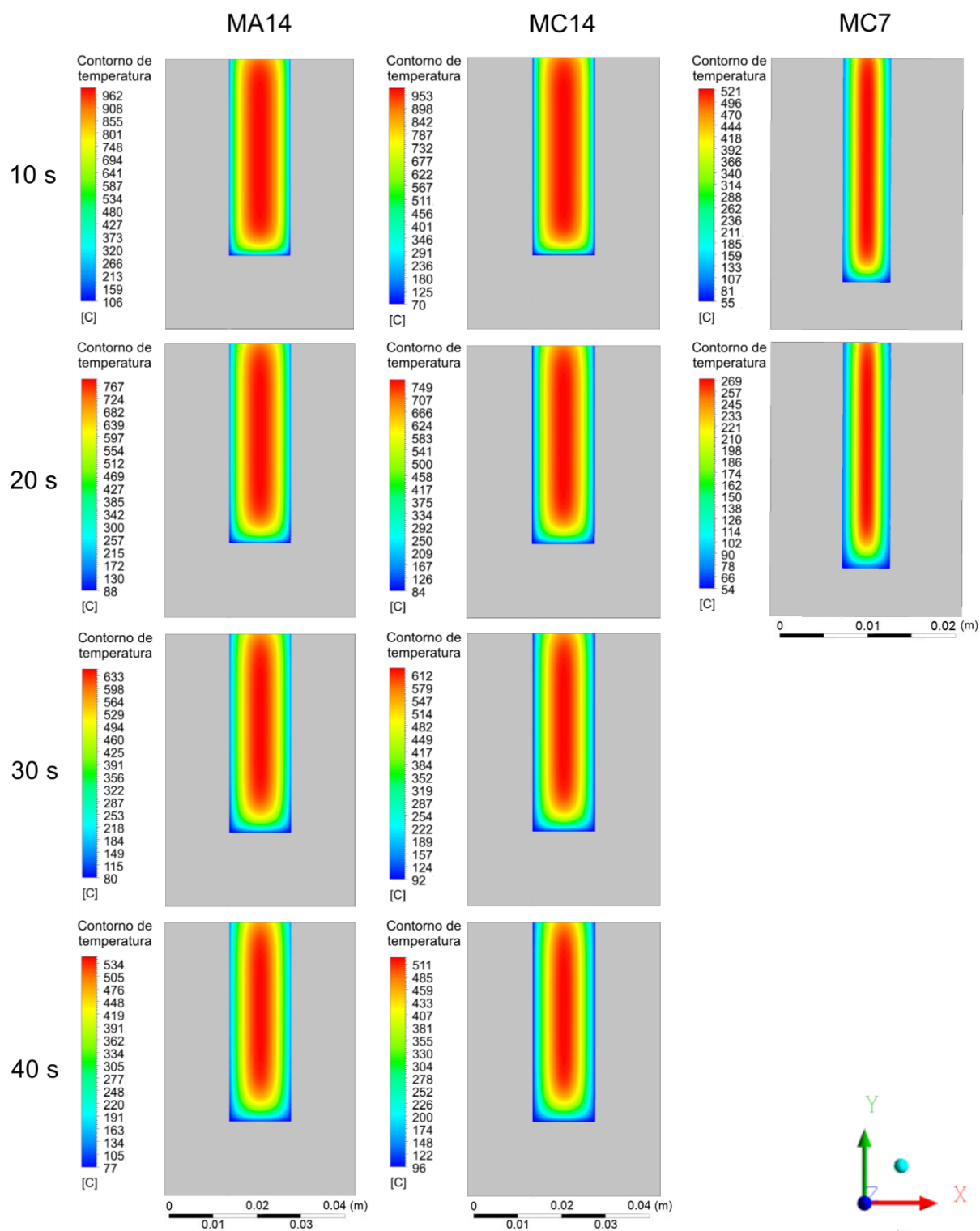


Figura 5.5 - Distribuição de temperaturas durante o resfriamento simuladas para as amostras MA14, MC14 e MC7 nos tempos de experimento de 10, 20, 30 e 40 s.

Conforme as simulações numéricas para os vidros produzidos nos moldes de 14 mm de diâmetro, o vidro MC14 resfria mais rapidamente do que o MA14 por causa da maior transferência de calor do líquido fundido. No tempo de retirada da amostra do molde, 40 s após o líquido fundido ser vertido, a parte central do vidro MC14 atinge 511 °C, enquanto a mesma parte do vidro MA14 no mesmo instante de tempo apresenta temperatura superior, 534 °C, havendo, portanto, uma diferença de aproximadamente 20 °C na mesma região entre as amostras preparadas no molde de aço inox e no molde de cobre. Já o molde de cobre de 7 mm de diâmetro, em razão de seu menor tamanho, produz um vidro, MC7, com altíssima taxa de resfriamento, havendo uma redução drástica na possibilidade de formação de núcleos na etapa de moldagem. O tempo de permanência no molde não ultrapassa 20 s, e o vidro é retirado do molde com aproximadamente 270 °C no centro da amostra.

Embora as simulações indiquem que a amostra MA14 seja retirada do molde com temperatura maior que a do MC14 após 40 s, os valores experimentais do perfil de temperatura na região central para ambos os materiais (ilustrado na Figura 5.2(b)) demonstram o inverso (493 °C no MA14 e 518 °C no MC14), como resultado da diferença de rugosidade dos materiais dos moldes.

5.1.2 Controle microestrutural e caracterização das fases

A Figura 5.6 mostra a curva de DSC, empregada para determinar as temperaturas características, obtida para a amostra vítrea monolítica. A temperatura de transição vítrea (T_g) é 456 °C (*onset*) e o início de cristalização (T_x) é 660 °C (*onset*), e dois picos de cristalização (T_{P1} e T_{P2}) são observados: o primeiro a 700 °C e o segundo a 765 °C. Isso pode ser um indício da cristalização de diferentes fases no material [82].

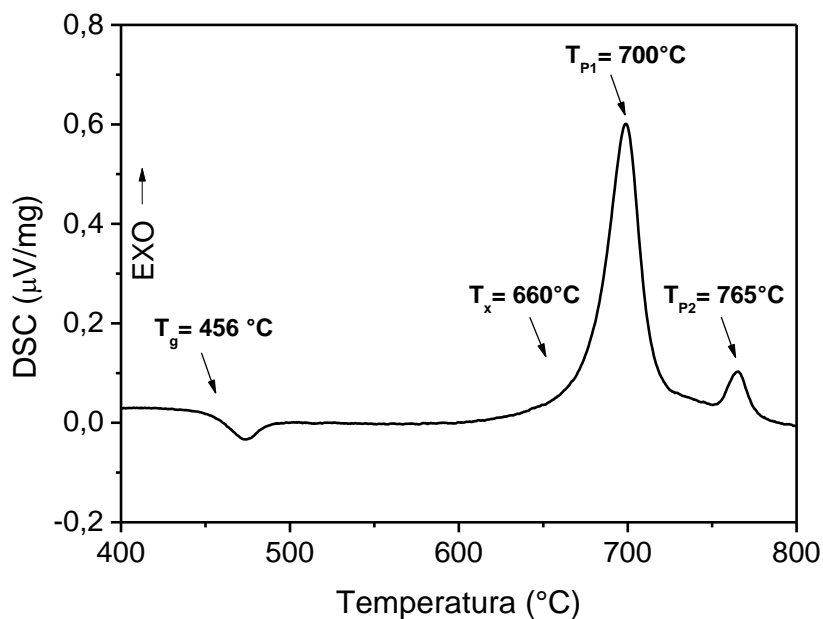


Figura 5.6 - Curva de DSC do vidro em estudo. As temperaturas de transição vítrea e de cristalização estão indicadas pelas setas.

A partir do conhecimento da temperatura de início de pico de cristalização (T_x), foram realizados vários ensaios de tratamento térmico de crescimento em forno pré-aquecido para evitar nucleação adicional, visando determinar apenas a fração de cristais crescidos a partir dos núcleos pré-formados durante o resfriamento na preparação do vidro. A otimização da microestrutura foi obtida por microscopia óptica (MO), adequando-se ao limite de detecção da técnica a fim de possibilitar a quantificação da fração cristalizada. Dessa maneira, a temperatura de 625 °C foi escolhida para realização do tratamento de crescimento. A Figura 5.7 apresenta as microestruturas obtidas à 625 °C para os tempos de 30, 45, 60 e 90 min. Nessa figura, é possível observar duas fases bem distintas: uma região clara atribuída à fase vítrea residual e outra escura referente à fase cristalina.

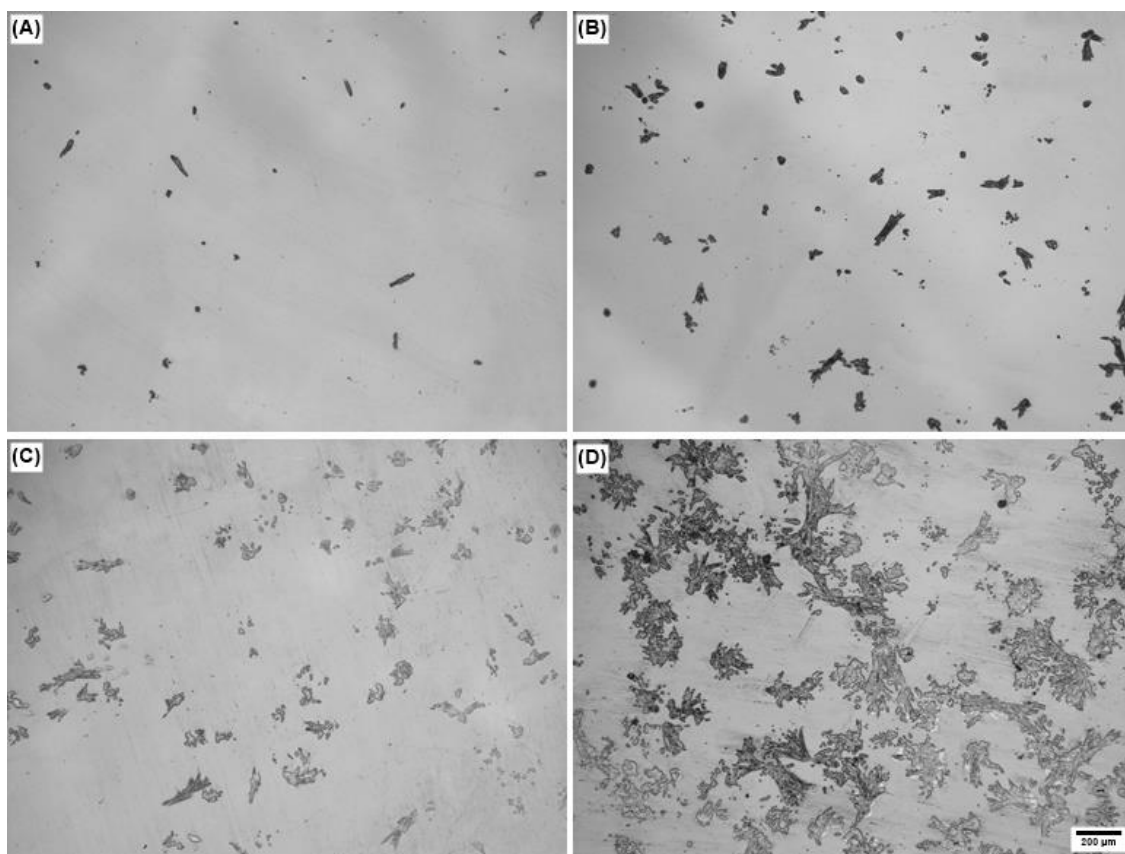


Figura 5.7 - Micrografias obtidas para o vidro MC14 cristalizado a partir de tratamentos isotérmicos (forno pré-aquecido) a 625 °C por (a) 30, (b) 45, (c) 60 e (d) 90 min, respectivamente.

Em relação aos tamanhos dos cristais, é possível observar que eles não possuem dimensões uniformes e, para tempos maiores de tratamento térmico, torna-se cada vez mais difícil obter um tamanho médio de cristais. Um dos aspectos dessas amostras é a presença de alguns cristais de tamanhos muito superiores aos dos outros cristais. Essa heterogeneidade dos tamanhos dos cristais pode ter sido desencadeada por um processo de nucleação ocorrido em etapas anteriores aos tratamentos térmicos. Além disso, a morfologia dos cristais é irregular e, por vezes, eles estão muito próximos uns dos outros, trazendo grande dificuldade quando o intuito é a contagem do número de cristais para revelar eventuais gradientes de microestrutura. Sendo assim, a quantificação da fração cristalina foi determinada na amostra tratada em 625 °C por 45 min (Figura 5.7(b)), dado que nessa amostra os cristais se apresentaram com um contraste mais nítido em relação à matriz vítrea.

A amostra tratada em 625 °C por 45 min foi submetida à análise de difração de raios X (DRX) para identificação das fases - o resultado é mostrado na Figura 5.8. O padrão confirma a presença de metassilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ - ICSD 100402) como única fase cristalina detectada, além de fase amorfa (vítrea) indicada pelo halo amorfo bem definido (2θ entre 10° e 40°).

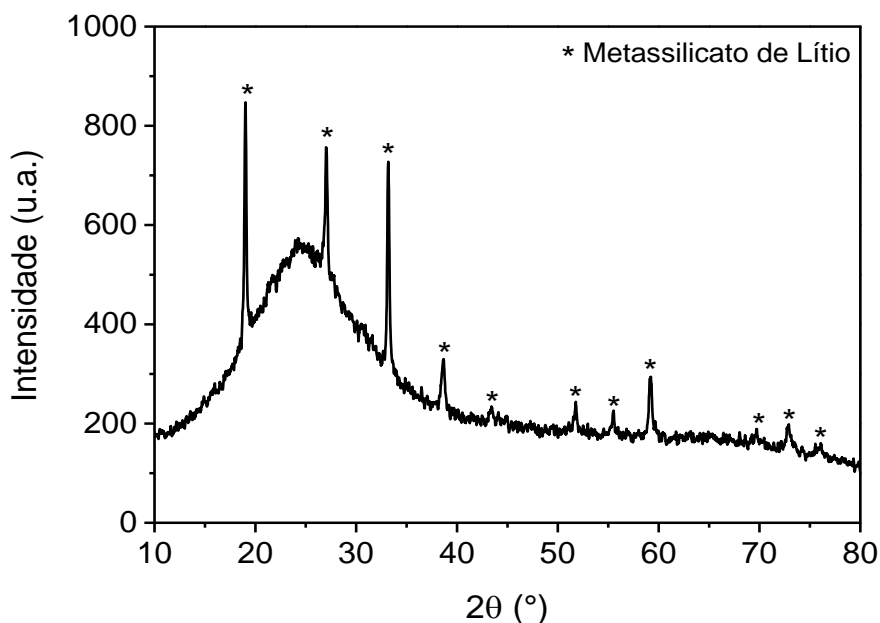


Figura 5.8 - Padrão de DRX da vitrocerâmica obtida com tratamento de crescimento por 45 minutos a 625 °C.

5.1.3 Efeito do gradiente térmico de resfriamento na microestrutura de vitrocerâmicas

A existência de possíveis gradientes microestruturais no interior dos corpos de prova e a influência do tipo e tamanho do molde utilizado na etapa de resfriamento foram avaliadas por meio da quantificação da fração cristalizada obtida por MO. Os aspectos microestruturais das vitrocerâmicas MA14-1, MC14-1 e MC7-1 nas regiões superior, central e inferior da parte central de cada amostra cilíndrica são ilustrados na Figura 5.9.

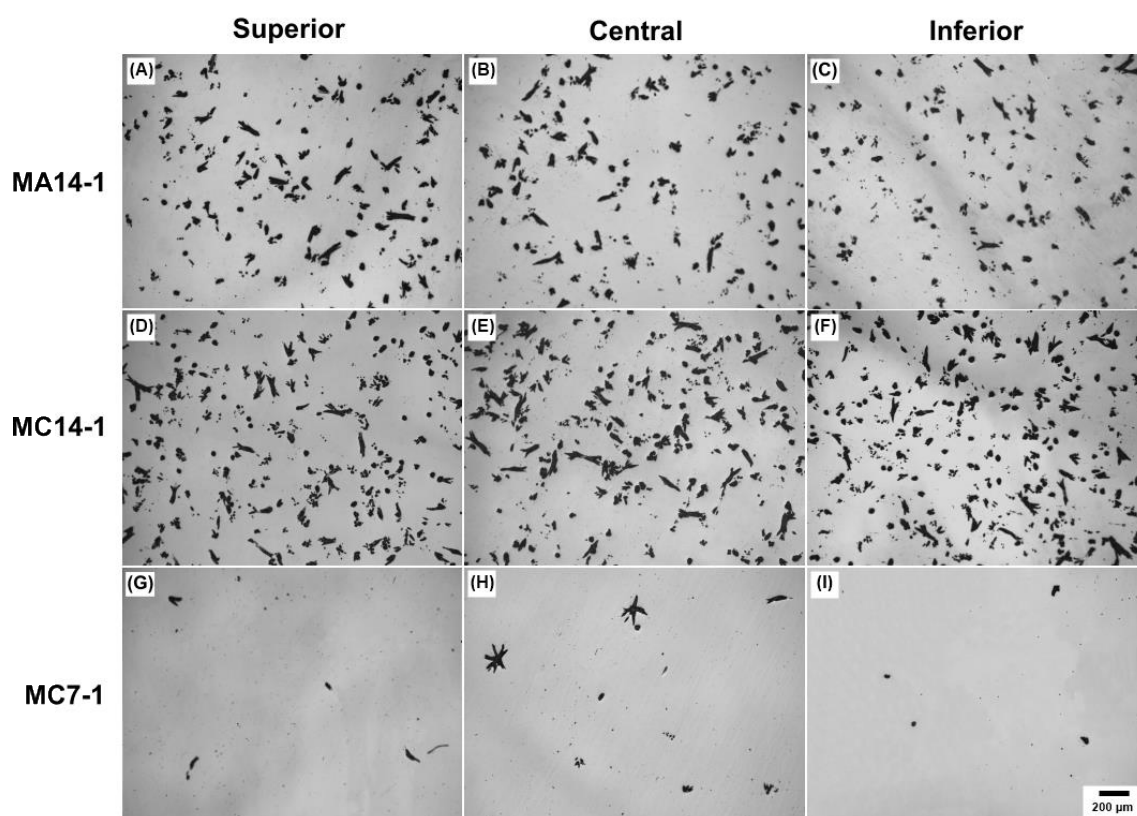


Figura 5.9 - Micrografias do centro das regiões superior, central e inferior das vitrocerâmicas MA14-1, MC14-1 e MC7-1 após tratamento isotérmico em 645 °C por 45 min.

A microestrutura típica do metassilicato de lítio, composta de cristais quase equiaxiais com baixa razão de aspecto (razão entre a largura e a altura), é nitidamente identificada na Figura 5.9. O metassilicato de lítio é mais facilmente dissolvido em HF do que a matriz de sílica vítrea; logo, quando atacado, deixa vazios nas micrografias que refletem a microestrutura dos cristais [83]. Além disso, observa-se fase amorfa típica de materiais vítreos, em concordância com o halo amorfo identificado na análise de DRX, além de os cristais se mostrarem bem distribuídos. Ainda na Figura 5.9, nota-se que há um aumento da fração cristalizada quando o diâmetro das amostras aumenta de 7 para 14 mm. Em relação às amostras de 14 mm de diâmetro, o MC14-1 possui maior quantidade de cristais do que a MA14-1. Analisando-se visualmente, todos os espécimes vitrocerâmicos não apresentaram diferenças microestruturais entre regiões diferentes do mesmo cilindro (superior, central e inferior).

Em termos quantitativos, os valores da fração cristalizada obtida por MO para as regiões superior, central e inferior do cilindro para cada vitrocerâmica, bem como para a borda e o centro do cilindro nas amostras MA14-1 e MC14-1, são apresentados na Figura 5.10.

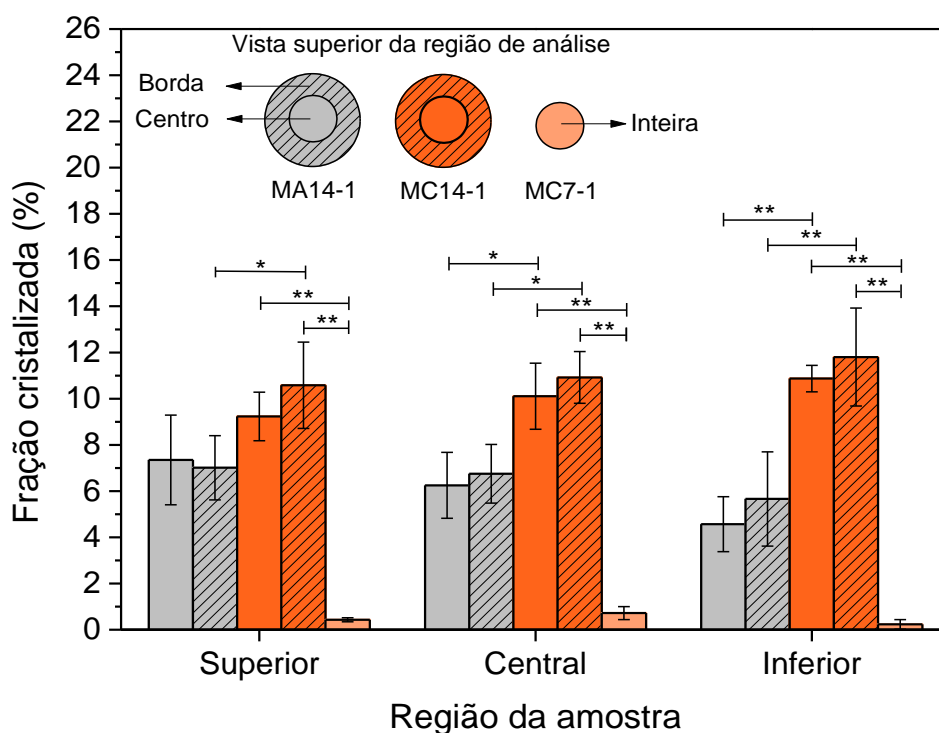


Figura 5.10 - Fração cristalizada no centro e borda das amostras localizadas nas regiões superior, central e inferior das vitrocerâmicas MA14-1, MC14-1 e MC7-1. Nível de significância * $p < 0,01$, ** $p < 0,001$.

No geral, para as amostras MA14-1 e MC14-1, a comparação entre borda e centro, além da comparação entre regiões superior, central e inferior de cada uma evidenciou não haver diferença estatística na fração volumétrica cristalizada, a um nível de significância de 5% ($p < 0,05$), muito embora as médias apresentem uma leve tendência de queda para a amostra MA14-1 percorrendo-se as regiões superior, central e inferior, nessa ordem. Essa tendência de menor fração cristalizada para a região inferior da vitrocerâmica MA14-1 pode ser resultado da maior extração de calor nessa região do vidro MA14 no molde de aço inox 304, conforme observado nas simulações numéricas (Figura 5.4) para

o resfriamento durante a conformação, proveniente de uma menor quantidade de núcleos.

Ainda na Figura 5.10, confrontando-se as quantificações de fração cristalizada obtidas para as vitrocerâmicas com 14 mm de diâmetro, originadas de vidros produzidos em moldes de diferentes materiais, observa-se diferença estatística entre as regiões, principalmente nas regiões central e inferior ($p < 0,01$ e $p < 0,001$, respectivamente), sendo que o MC14-1 apresenta maior fração cristalizada que o MA14-1 em todas as regiões ($6,3 \pm 1,1\%$ e $10,4 \pm 1,1\%$, respectivamente). Esses resultados vão de encontro com os dados experimentais de perfis de temperatura de resfriamento dos vidros precursores, Figura 5.2(b). A esse respeito, essa figura ilustra que, experimentalmente, quando os vidros são retirados dos moldes após 40 s, a amostra MA14 está a $511\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto o MC14 está a $534\text{ }^{\circ}\text{C}$, ou seja, uma diferença superior a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por consequência, as duas amostras demandam tempos diferentes para que a temperatura fora da região de nucleação em torno de T_g , $456\text{ }^{\circ}\text{C}$, se estabilize e alcance a temperatura de recozimento ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$). Assim, o MC14 que saiu do molde com temperatura mais elevada, permanece por maior tempo propenso a nucleação. Durante o tratamento de crescimento subsequente, a amostra MC14, que possui maior número de núcleos pré-existentes, permite o crescimento de uma quantidade maior de cristais e, assim, uma vitrocerâmica com maior fração cristalizada (MC14-1) é obtida.

A diminuição do diâmetro de 14 para 7 mm das amostras vítreas preparadas em moldes de cobre leva a uma queda significativa na fração cristalizada da vitrocerâmica MC7-1, $0,4 \pm 0,3\%$ ($p < 0,001$), resultado da taxa de resfriamento alta que favoreceu uma queda rápida da temperatura do vidro, passando um tempo muito pequeno em temperaturas que favorecem a nucleação e crescimento de cristais e reduzindo drasticamente o surgimento de nucleação inicial em seu interior ou superfície antes dos tratamentos térmicos. Assim, esse resultado é consistente com a análise de elementos finitos dos vidros para tamanhos diferentes do molde de cobre. Ademais, nessa vitrocerâmica não houve diferença significativa na fração cristalizada para as regiões superior, central e inferior, a um nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

A fração cristalizada das amostras também foi determinada por DRX usando-se refinamento de Rietveld, exceto para a amostra MC7-1, que, por conta da pequena fração cristalina observada por MO, está abaixo do limite de detecção da técnica (fração volumétrica >5% [84]). Essa técnica foi utilizada para certificar os valores de fração cristalizada obtidos por MO, dado que os cristais observados nas micrografias se apresentaram bastante irregulares, o que pode trazer erros de quantificação resultantes da dificuldade de delineamento das fases. Uma comparação entre as frações cristalizadas das regiões superior, central e inferior das amostras MA14-1 e MC14-1 determinadas por MO e certificadas por refinamento de Rietveld é apresentada na Figura 5.11.

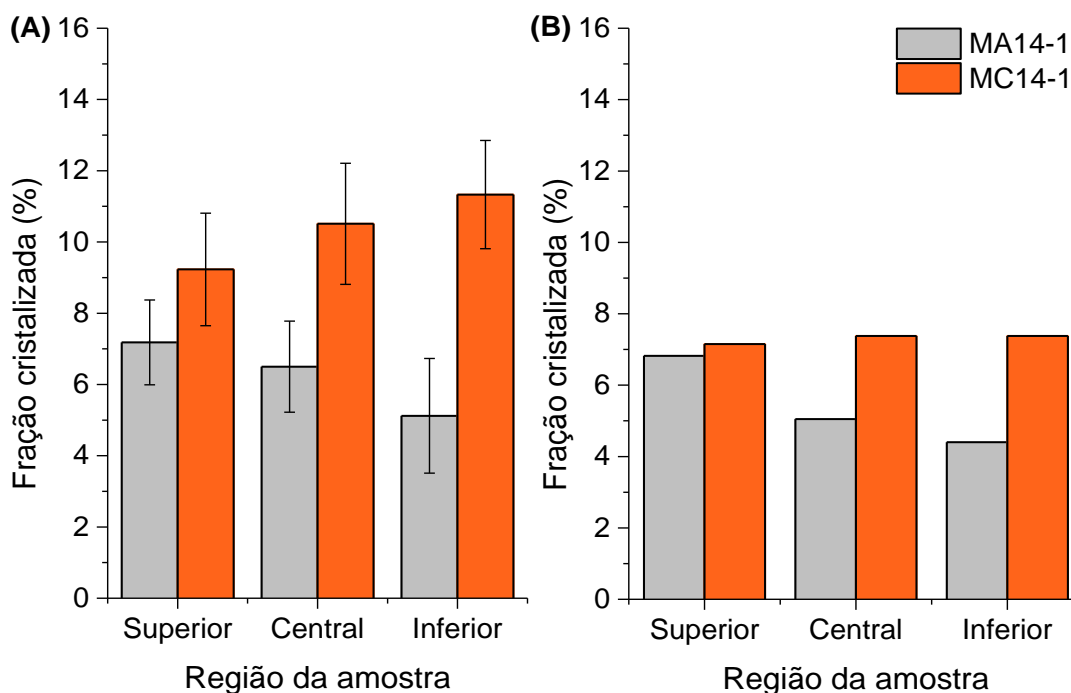


Figura 5.11 - Quantificação da fração cristalizada nas regiões superior, central e inferior das amostras MA14-1 e MC14-1 por diferentes técnicas: (a) microscopia óptica e (b) difração de raios X.

Os difratogramas de raio X das diferentes regiões estudadas nas amostras, com a indexação dos picos, resíduo gerado (relação entre as intensidades calculadas matematicamente e as intensidades observadas no

difratograma experimental - função resíduo, χ^2) e qualidade de ajuste (“goodness of fit”, GOF) constam no APÊNDICE A.

No geral, os resultados de fração cristalizada obtidos por refinamento de Rietveld para o MA14-1 e o MC14-1 seguiram a mesma tendência observada na quantificação obtida por MO, percorrendo as regiões superior, central e inferior. Entretanto, a quantidade de fase cristalina para todas as regiões das amostras analisadas foi menor que os resultados de microscopia. Essa divergência de resultados entre técnicas possivelmente provém de certa quantidade de fase vítrea residual que pode estar presente nos contornos de grão da fase cristalina, e que não pode ser determinada por MO por causa da limitação intrínseca dessa técnica. Esse mesma diferença foi reportada numa vitrocerâmica de dissilicato de bário por Zanotto & James [85], que determinaram as frações cristalizadas por MO e DRX, e por Araújo *et al.* [86], que caracterizaram e quantificaram a fase amorfa por DRX e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

5.2 Estudo 2

5.2.1 Controle microestrutural e caracterização das fases

Análises de DSC foram conduzidas para determinar a curva qualitativa de nucleação de cristais. Os picos de cristalização para cada temperatura de nucleação, necessários à sua construção, foram extraídos das respectivas curvas de DSC, Figura 5.12(a). A análise da curva qualitativa de nucleação de cristais (Figura 5.12(b)) indica que a temperatura de máxima nucleação é coincidente com a T_g , ou seja, ~ 456 °C. Essa temperatura é próxima à que foi utilizada por Daguno *et al.* [82] em uma composição baseada no sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ($T_g \sim 450$ °C). O conhecimento da temperatura onde a taxa de nucleação é máxima é fundamental para se atingir uma estrutura cristalina uniforme, com alta fração cristalizada, e adaptar-se as propriedades mecânicas das vitrocerâmicas em relação ao número e tamanho dos cristais [87].

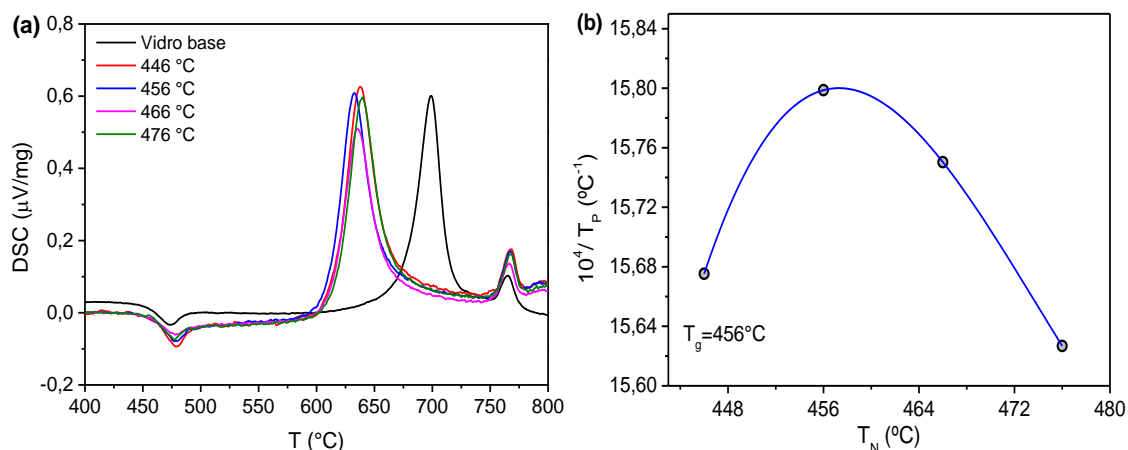


Figura 5.12 - (a) Curvas de DSC em função da temperatura (taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) do vidro precursor MC14 e amostras nucleadas em diferentes temperaturas (446 - 476 $^{\circ}\text{C}$) e (b) curva de nucleação qualitativa: inverso da temperatura de pico de cristalização ($1/T_p$) em função da temperatura de nucleação para o vidro. A linha serve como um guia visual.

A partir do resultado acima, algumas amostras foram nucleadas à 456 $^{\circ}\text{C}$ por 24 h, e o crescimento dos cristais nas diferentes amostras, a partir de estudos prévios, foi realizado em várias temperaturas para verificar a morfologia, a fim de possibilitar a determinação da influência de gradientes de microestrutura na resistência à flexão e de atingir o melhor controle microestrutural da vitrocerâmica, contendo alta fração cristalizada e cristais aciculares, que favorecem melhores propriedades mecânicas. A temperatura de crescimento de cristais foi escolhida com base na DSC executada a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Figura 5.6), na faixa de 700 a 800 $^{\circ}\text{C}$, em torno das temperaturas de pico de cristalização (T_{P1} e T_{P2}).

O tratamento térmico otimizado estabelecido para obtenção da vitrocerâmica desta etapa de estudo utilizou as seguintes condições: nucleação em temperatura de 456 $^{\circ}\text{C}$ durante 24 h e de 800 $^{\circ}\text{C}$ por 15 min para crescimento dos cristais a uma taxa de aquecimento de 30 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Os aspectos microestruturais resultantes são mostrados na Figura 5.13a e a Figura 5.13b apresenta o resultado da DRX.

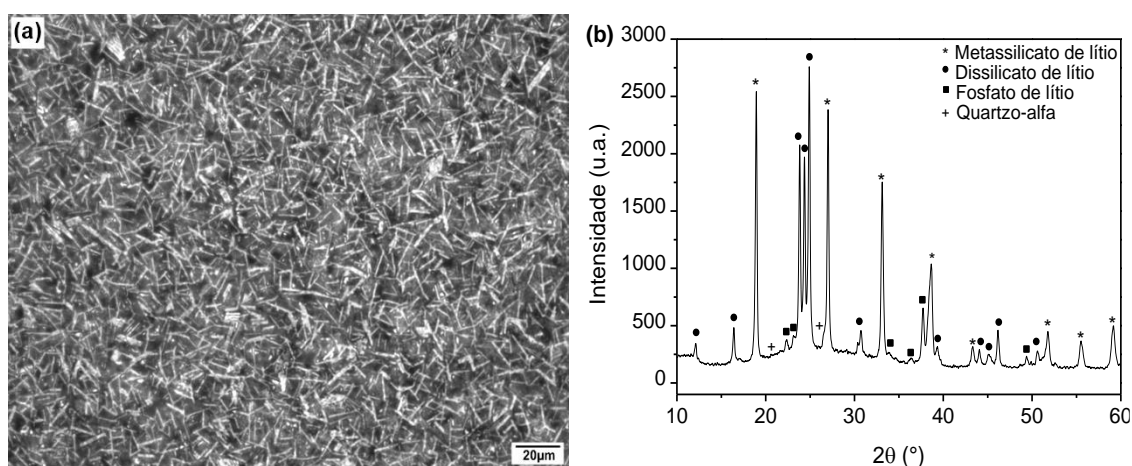


Figura 5.13 – (a) Micrografia ótica e (b) difratograma de raios X obtidos a partir da amostra MC14 tratada termicamente a 456 °C por 24 h e 800 °C por 15 min.

A micrografia dessa amostra evidencia a presença de cristais alongados, característicos da fase dissilicato de lítio, interligados na matriz vítrea, com dimensões uniformes e orientados aleatoriamente. Os cristais aciculares entrelaçados e bem distribuídos podem garantir boas propriedades mecânicas. A análise qualitativa das fases indica que a amostra é composta principalmente das fases dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ – ICSD 15414) e metassilicato de lítio (Li_2SiO_3 – ICSD 100402), além de indicar em menor intensidade a presença de fosfato de lítio (Li_3PO_4 – ICSD 50058) e quartzo-alfa (SiO_2 – ICSD 174).

Uma vez em posse desses dados, iniciou-se as simulações numéricas de troca de calor durante os tratamentos térmicos e, posteriormente, realizou-se os tratamentos térmicos a fim de verificar a existência de heterogeneidades microestruturais nas vitrocerâmicas e sua influência nas propriedades mecânicas.

5.2.2 Simulação de troca de calor durante os tratamentos térmicos

O tratamento térmico de duplo estágio realizado nesta etapa é esboçado esquematicamente na Figura 5.14. Este esquema ilustra a programação do ciclo de temperatura inserida no controlador do forno, em contraste com uma aproximação das condições reais nas quais ocorre o tratamento térmico. Observa-se que ambas as situações seguem de maneira análoga durante o

aquecimento; entretanto, durante o resfriamento, o sistema de arrefecimento do forno horizontal não atende às condições programadas de taxa de resfriamento (30 °C/min). Consequentemente, a queda de temperatura acontece mais lentamente, com uma taxa de aproximadamente 10 °C/min, dado esse medido experimentalmente para a faixa de temperatura onde o crescimento de cristais é favorável (800-660 °C).

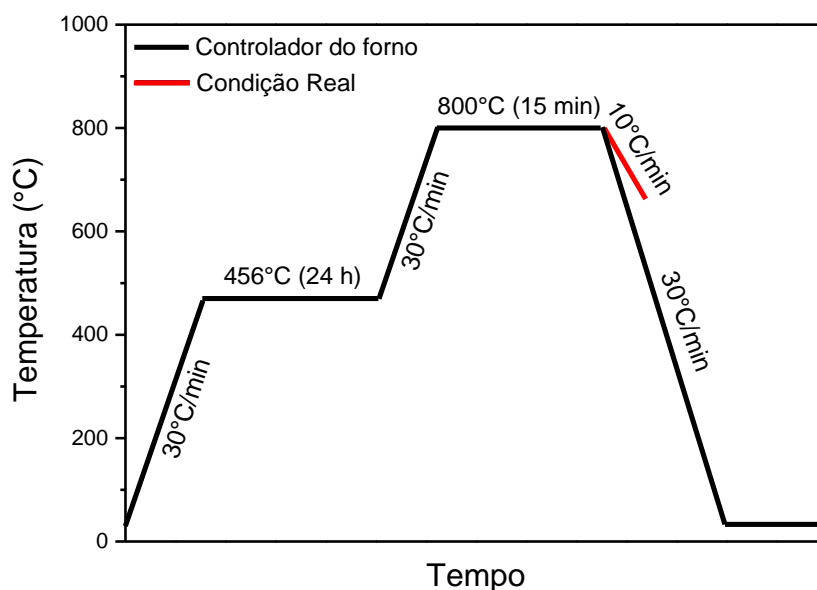


Figura 5.14 – Esquema ilustrativo do ciclo térmico realizado para os tratamentos de nucleação e crescimento.

Baseado nas condições de tratamento térmico, realizaram-se simulações numéricas para o aquecimento e o resfriamento por convecção natural das amostras em função do seu tamanho. Inicialmente, o aquecimento foi realizado a uma taxa de 30 °C/min para as amostras com 14 mm de diâmetro e diferentes alturas (2 e 45 mm), como ilustrado na Figura 5.15. Vale ressaltar que nas simulações numéricas durante o tratamento térmico não foram considerados fenômenos como o *overshoot* na temperatura do forno no aquecimento.

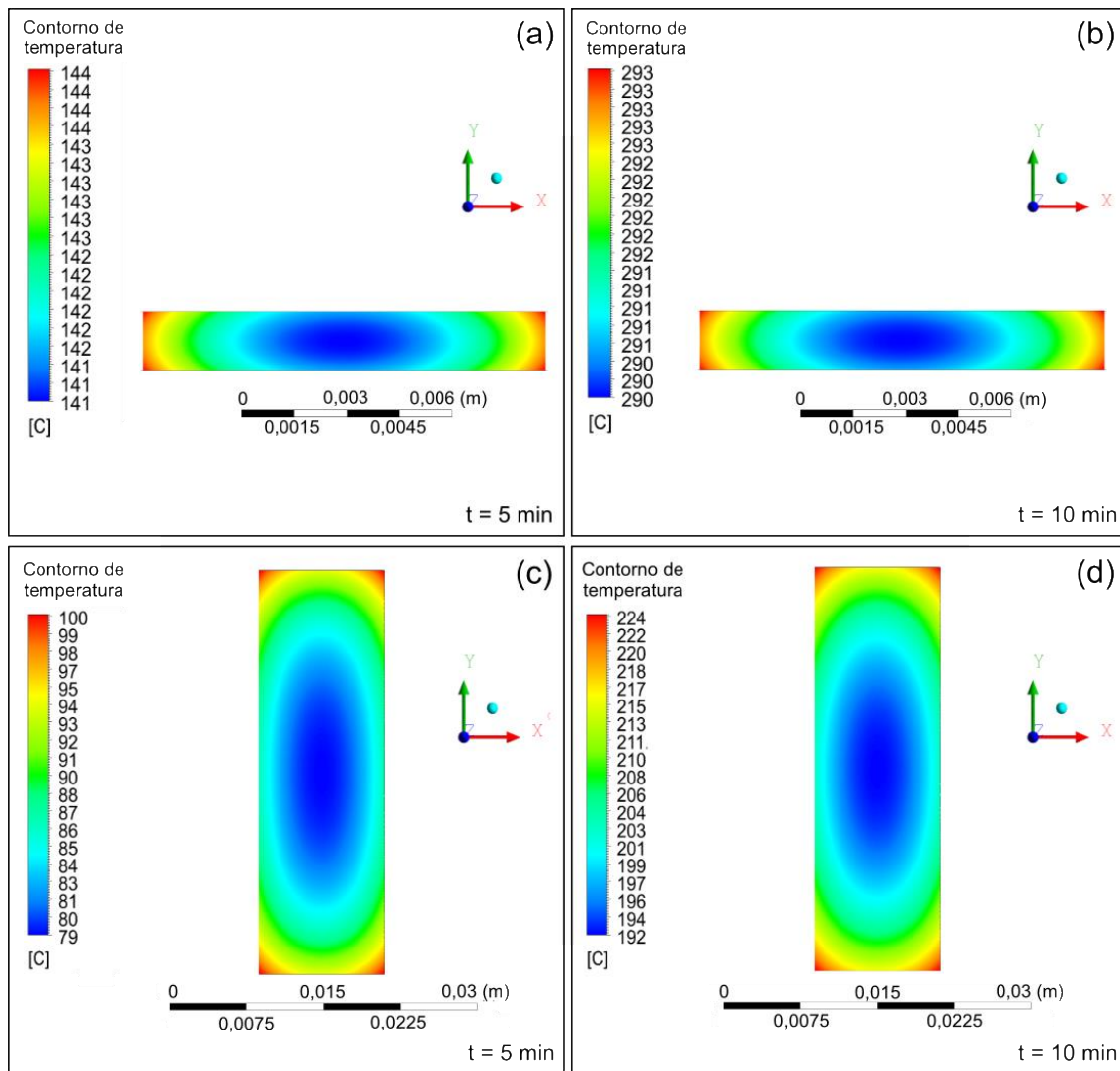


Figura 5.15 - Distribuição de temperaturas durante o aquecimento no tratamento térmico simuladas para as amostras de 14 x 2 mm (a e b) e 14 x 45 mm (c e d) com taxa de 30 °C/min.

Como pode ser observado na Figura 5.15, ao utilizar uma amostra de 45 mm de altura, há um gradiente térmico do centro para as bordas de até 31 °C nos primeiros 10 min de aquecimento do forno; enquanto, em amostras de apenas 2 mm de altura, esse gradiente é reduzido para apenas 3 °C. A uniformidade de temperatura ao longo da amostra de 14 x 45 mm é atingida após determinado tempo na isoterma de tratamento de nucleação, e o mesmo ocorre para o aquecimento e a estabilização da temperatura na isoterma de crescimento de cristais.

A amostra de 14 x 2 mm não apresenta gradientes significativos no aquecimento; logo, o comportamento será análogo durante o resfriamento. Sendo assim, realizaram-se simulações numéricas durante o resfriamento no tratamento térmico somente para a amostra de 14 x 45 mm, com diferentes taxas de resfriamento (30 e 10 °C/min) para um tempo de até 20 min. Os resultados são apresentados na Figura 5.16.

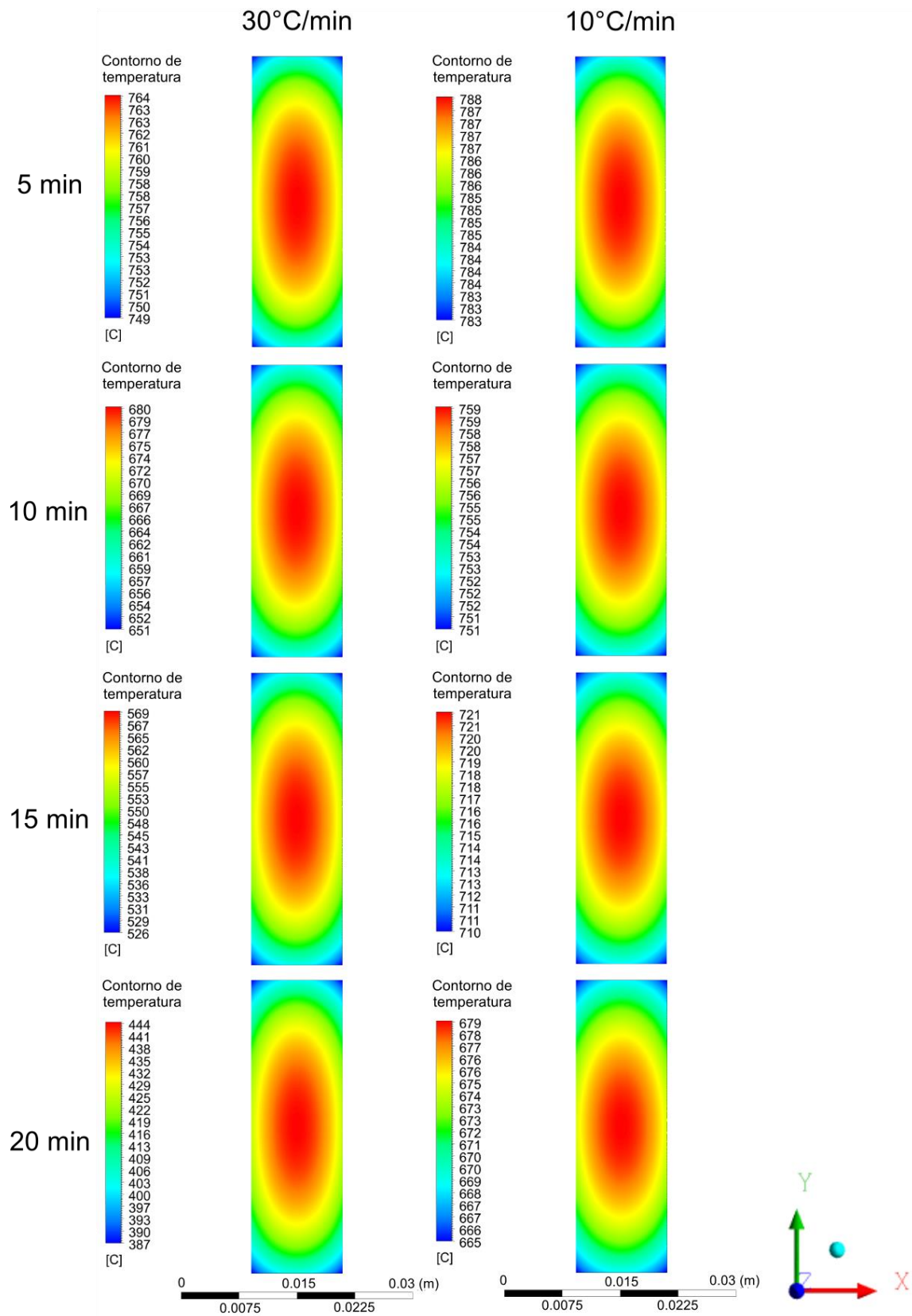


Figura 5.16 - Distribuição de temperaturas durante o resfriamento no tratamento térmico simuladas para as amostras de 14 x 45 mm com taxa de 30 e 10 °C/min.

Devido ao grande tamanho dessa amostra (45 mm de altura), uma taxa de resfriamento muito mais acentuada pode ser obtida perto da superfície do que no seu interior. Assim, uma amostra maior requer uma taxa de resfriamento mais rápida para evitar a continuidade do crescimento de cristais no decorrer do resfriamento, principalmente na região central da amostra, que apresenta maior dificuldade de dissipação de calor. Utilizando-se uma taxa de resfriamento de 30 °C/min, o tempo necessário para que a amostra atinja temperaturas abaixo da faixa de crescimento é pouco maior que 10 minutos, tendo em vista que, na simulação para esse tempo, a borda da amostra já atinge temperatura abaixo de 660 °C (T_x), mas seu centro apresenta temperatura de 680 °C, uma diferença aproximada de 20 °C. Ao contrário, as simulações numéricas de resfriamento para 10 °C/min (taxa real do forno, determinada na faixa de 800-660 °C) mostram que a amostra detém maior tempo de permanência em temperaturas favoráveis ao crescimento, pois foram necessários aproximadamente 20 minutos para que a amostra atingisse temperaturas abaixo da T_x . A Figura 5.16 mostra que esse valor condiz com o valor experimentalmente observado.

A incompatibilidade entre a taxa de resfriamento real alcançada pelo forno e a taxa de resfriamento necessária para evitar crescimento de cristais em amostras de 14 x 45 mm, durante o resfriamento, pode resultar em diferenças microestruturais nas vitrocerâmicas produzidas nessa dimensão.

5.2.3 Gradientes de microestrutura gerados a partir dos tratamentos térmicos

Como evidenciado no tópico anterior, amostras com tamanhos distintos exibem taxas de extração de calor diferentes ao longo da peça e, em espécimes relativamente grandes, a taxa de resfriamento diminui da borda para o centro. Portanto, neste tópico, discute-se a evolução da microestrutura em amostras com tamanhos distintos, analisando-se os tamanhos de cristais da borda para o centro de todas as regiões das vitrocerâmicas cilíndricas, nos patamares de tratamento térmico ilustrados na Figura 5.14. Dois cilindros vítreos de cada amostra foram tratados termicamente de duas maneiras: cilindro tratado inteiro (TI) e cilindro tratado cortado (TC).

A Figura 5.17 ilustra a microestrutura por MO da vitrocerâmica MC7-2, que foi tratada de duas maneiras: um cilindro no seu tamanho original, 7 mm de diâmetro por 33 mm de altura (TI), e outro dividido em várias amostras de 7 mm de diâmetro por 2 mm de altura (TC).

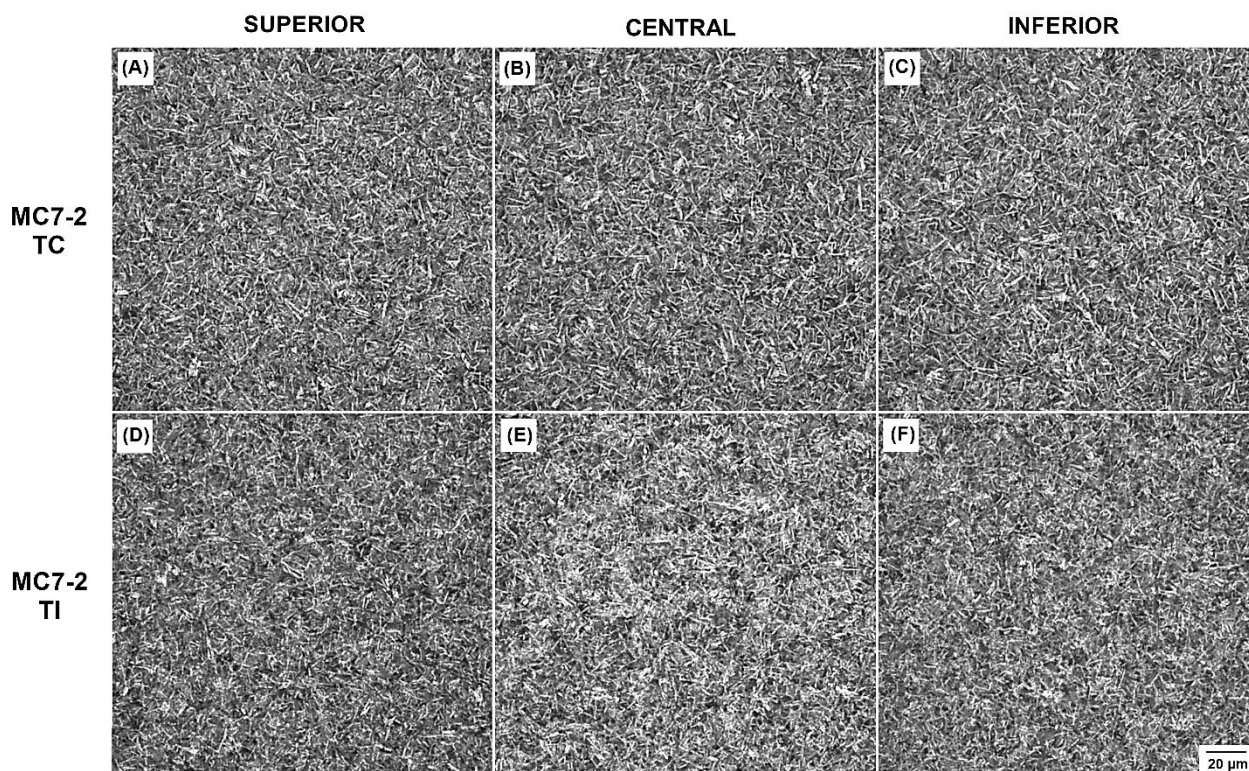


Figura 5.17 - Microestrutura (MO) das vitrocerâmicas MC7-2: Tratada Cortada (a)-(c) e Tratada Inteira (d)-(f), analisando a parte central das amostras em diferentes regiões do cilindro.

Observa-se que não há mudanças na microestrutura comparando-se a parte central de todas as regiões da mesma vitrocerâmica, nem diferenças visuais entre a vitrocerâmica MC7-2 tratada inteira ou tratada cortada, O que demonstra que a amostra com diâmetro de 7 mm por 33 de altura não foi exposta a gradientes térmicos significativos durante o tratamento térmico, suficientes para ocasionar heterogeneidades microestruturais.

As microestruturas das vitrocerâmicas MA14-2 e MC14-2 foram avaliadas por MEV, Figura 5.18, após serem tratadas em dois tamanhos, cilindro inteiro, com tamanho original de 14 de diâmetro por 45 de altura (TI), e cortado em várias

amostras de 14 mm de diâmetro por 2 mm de altura (TC). As microestruturas foram caracterizadas na parte central de cada peça retirada das regiões superior, central e inferior do cilindro.

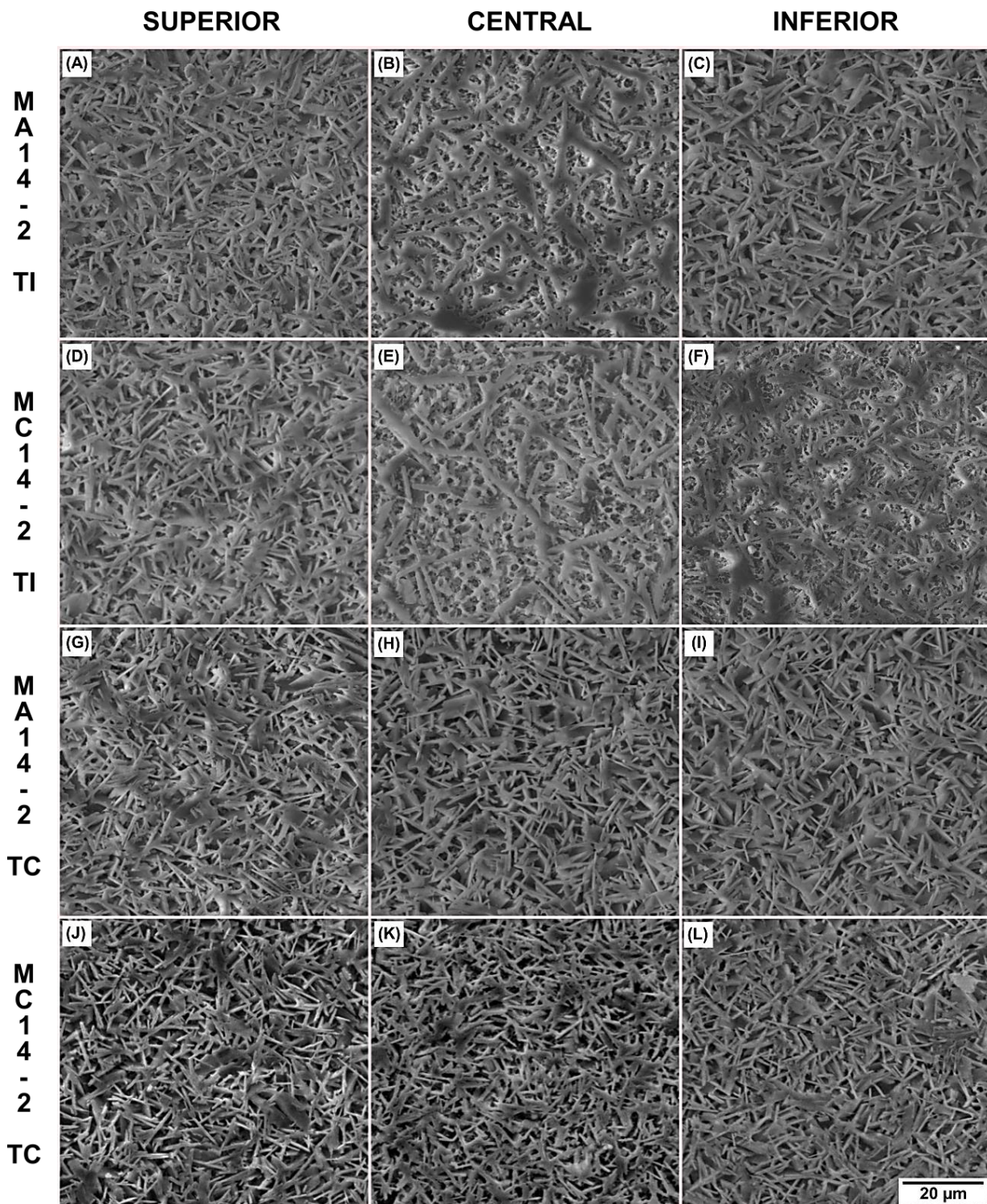


Figura 5.18 - Microestrutura das vitrocerâmicas MA14-2 (Tratada Inteira e Tratada Cortada) e MC14-2 (Tratada Inteira e Tratada Cortada) para a parte central das amostras em diferentes regiões do cilindro.

No geral, as micrografias das vitrocerâmicas com altura de 2 mm (TC) (Figuras 5.18 (g)-(l)) não mostram gradientes de microestrutura entre diferentes regiões da amostra, demonstrando uniformidade de distribuição e tamanho de cristais. Com relação às vitrocerâmicas tratadas inteiras (TI) (Figura 5.18 (a)-(f)), é possível observar que os cristais não possuem dimensões uniformes ao longo das regiões da vitrocerâmica. A região central das amostras cilíndricas apresentam cristais aciculares evidentemente maiores que aqueles das regiões superior e inferior, além de ser possível verificar e distinguir facilmente a distribuição e orientação anisotrópica dos cristais de dissilicato de lítio, e a rede do metassilicato de lítio na forma de malha, que também é encontrada no estudo de Alves *et al.* [88].

As microestruturas do centro do cilindro das vitrocerâmicas MA14-2 e MC14-2 foram analisadas contrastando-se a parte central e a borda, no intuito de verificar se também há um gradiente microestrutural na seção transversal. Os resultados são apresentados nas micrografias da Figura 5.19.

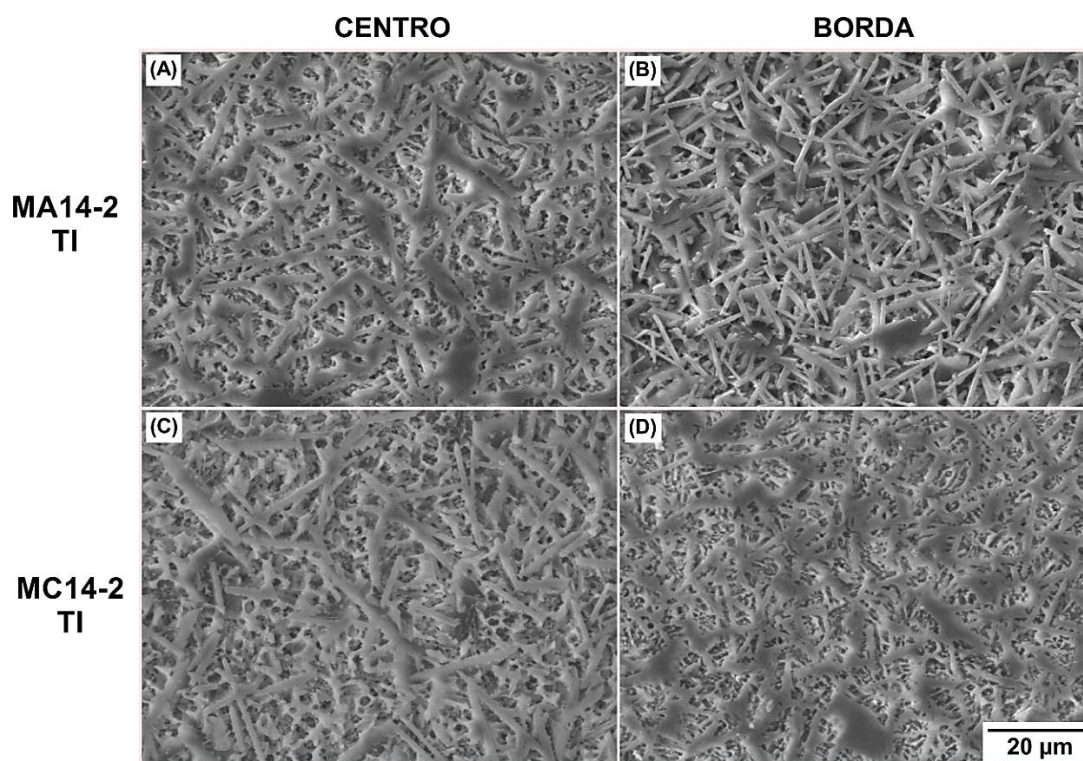


Figura 5.19 - Microestrutura das vitrocerâmicas MA14-2 e MC14-2 tratadas inteiras, para a parte central e borda da amostra retirada da região central dos cilindros.

Constata-se visualmente na Figura 5.19 que existe um gradiente microestrutural na seção transversal da região do centro dos cilindros tratados inteiros para ambas as vitrocerâmicas, ilustrando a existência de cristais menores nas bordas em comparação aos do centro. Na Tabela 5.1, estão dispostos quantitativamente os valores dos tamanhos dos cristais no centro e na borda de amostras de todas as regiões das vitrocerâmicas produzidas para esta etapa de estudo, nos dois diferentes modos de tratamento dos cilindros (TI e TC). Assim, é possível mensurar e comparar a discrepância nos tamanhos dos cristais.

Tabela 5.1 - Tamanhos de cristais em diferentes regiões das vitrocerâmicas obtidas por tratamentos em amostras inteiras (TI) ou cortadas (TC).

Vitrocerâmica	Modo de Tratamento	Tamanhos de cristais em diferentes regiões (μm)			
		Vertical Horizontal	Superior	Central	Inferior
MA14-2	TI	Centro	$10,3 \pm 1,1$	$14,7 \pm 1,9$	$9,8 \pm 0,8$
		Borda	$10,4 \pm 1,5$	$11,7 \pm 1,9$	$9,7 \pm 1,1$
	TC	Centro	$10,4 \pm 1,0$	$10,9 \pm 1,3$	$10,8 \pm 1,1$
		Borda	$10,9 \pm 1,1$	$11,2 \pm 0,9$	$10,8 \pm 0,9$
MC14-2	TI	Centro	$9,6 \pm 0,9$	$15,1 \pm 1,2$	$12,0 \pm 1,0$
		Borda	$9,9 \pm 1,2$	$12,2 \pm 1,3$	$12,0 \pm 1,2$
	TC	Centro	$11,2 \pm 0,9$	$10,8 \pm 1,1$	$11,0 \pm 1,3$
		Borda	$11,4 \pm 0,8$	$11,4 \pm 0,8$	$11,4 \pm 0,9$
MC7-2	TI	Centro	$10,5 \pm 1,0$	$10,5 \pm 0,9$	$10,8 \pm 0,9$
		Borda	$10,8 \pm 0,9$	$11,0 \pm 0,8$	$10,7 \pm 1,0$
	TC	Centro	$10,4 \pm 0,8$	$10,8 \pm 0,8$	$11,0 \pm 1,0$
		Borda	$10,9 \pm 0,9$	$11,1 \pm 1,1$	$10,8 \pm 0,9$

Em geral, verifica-se que os cristais de todas as vitrocerâmicas tratadas cortadas apresentam tamanho médio de aproximadamente $10 \mu\text{m}$, com máxima variação de $1,3 \mu\text{m}$, enquanto nas amostras tratadas inteiras, somente a MC7-2 permanece com os tamanhos de cristais uniformes para todas as regiões ($\approx 10 \mu\text{m}$). Para as vitrocerâmicas MA14-2 e MC14-2 tratadas inteiras, as regiões superior e inferior também apresentam tamanhos de cristais de $\sim 10 \mu\text{m}$. Como

já relatado, nas amostras extraídas da parte central do cilindro, os tamanhos de cristais variam de ~15 μm a ~10 μm , no centro e na borda do disco, respectivamente.

As diferenças microestruturais obtidas nas vitrocerâmicas que foram tratadas inteiras corroboram o comportamento ilustrado nas simulações numéricas da Figura 5.16, para uma taxa de resfriamento de aproximadamente 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, demonstrando que o centro do disco extraído da região central do cilindro permanece por mais tempo em temperaturas favoráveis ao crescimento durante o resfriamento, somando-se ao patamar de crescimento já estabelecido. Assim, gradientes térmicos significativos surgiram na amostra de 14 mm de diâmetro por 45 de altura durante o resfriamento, conseqüentemente resultando em gradientes microestruturais.

A Figura 5.20 apresenta a quantidade das fases das regiões superior, central e inferior das vitrocerâmicas MA14-2, MC14-2, MC7-2 tratadas inteiras ou cortadas, determinadas pelo refinamento de Rietveld. Os difratogramas do refinamento de Rietveld das diferentes regiões das amostras, incluindo a indexação dos picos, resíduo gerado (χ^2) e qualidade de ajuste (GOF) constam no APÊNDICE B.

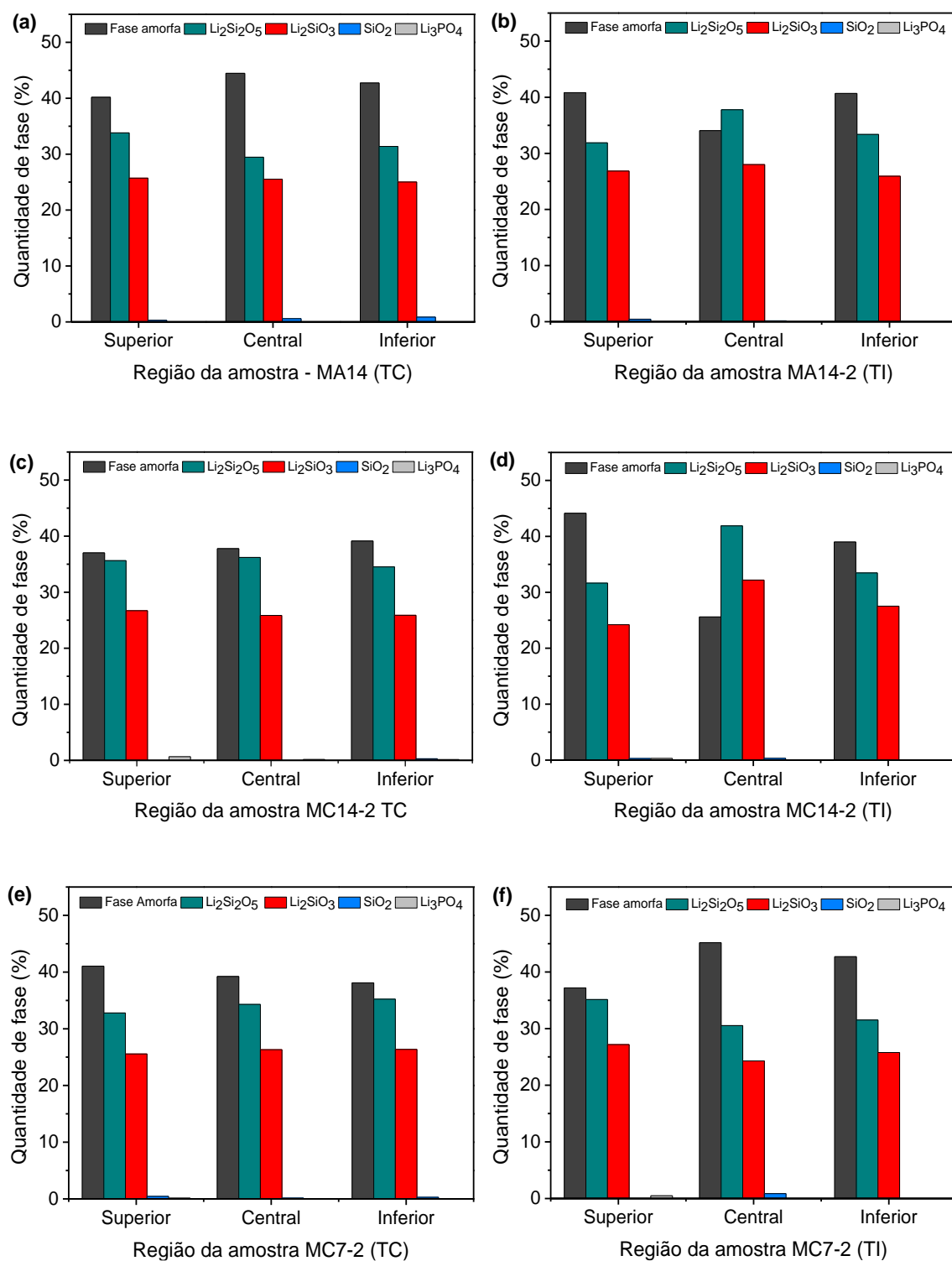


Figura 5.20 - Percentagem das fases de diferentes regiões das vitrocerâmicas MA14-2, MC14-2 e MC7-2 sob diferentes modos de tratamento térmico das amostras cilíndricas (Tratadas inteiras e Tratadas cortadas).

No geral, as fases cristalinas dissilicato (LS2) e metassilicato de lítio (LS) foram identificadas em todas as vitrocerâmicas, além da fase amorfa residual. Ademais, a fase cristalina LS2 sempre alcançou proporções maiores que a fase LS. As fases cristalinas fosfato de lítio e sílica, quando presentes, se apresentam em pequenas quantidades, entre 0,1 e 0,9% em volume.

Em todas as vitrocerâmicas tratadas cortadas (Figura 5.20(a),(c),(e)) e na vitrocerâmica MC7-2 tratada inteira (Figura 5.20(f)), as quantidades analisadas variaram pouco, apresentando quantidades de fase amorfa residual na faixa de 37-45%, enquanto a fração das fases LS2 e LS variou de 29-36% e 24-27%, respectivamente. Para as amostras MA14-2 e MC14-2 tratadas inteiras (Figura 5.20(b),(d)), as regiões superior e inferior apresentaram quantidades de fases nas faixas relatadas anteriormente. Entretanto, para a região central, onde se mostrou anteriormente o aumento de tamanho dos cristais de LS2 e a aparente rede de LS, as fases LS2 e LS apresentaram um aumento e, conseqüentemente, queda da quantidade de fase amorfa. Ainda nessa região, as frações para as vitrocerâmicas MA14-2 foram de 34, 37 e 28% para a fase amorfa, LS2 e LS, respectivamente. Já para o MC14-2, observou-se 25, 42 e 32%, respectivamente.

5.2.4 Influência dos gradientes de microestrutura nas propriedades mecânicas

A Figura 5.21 apresenta os resultados de resistência à flexão em diferentes regiões para as amostras MA14-2 e MC14-2 tratadas cortadas ou inteiras.

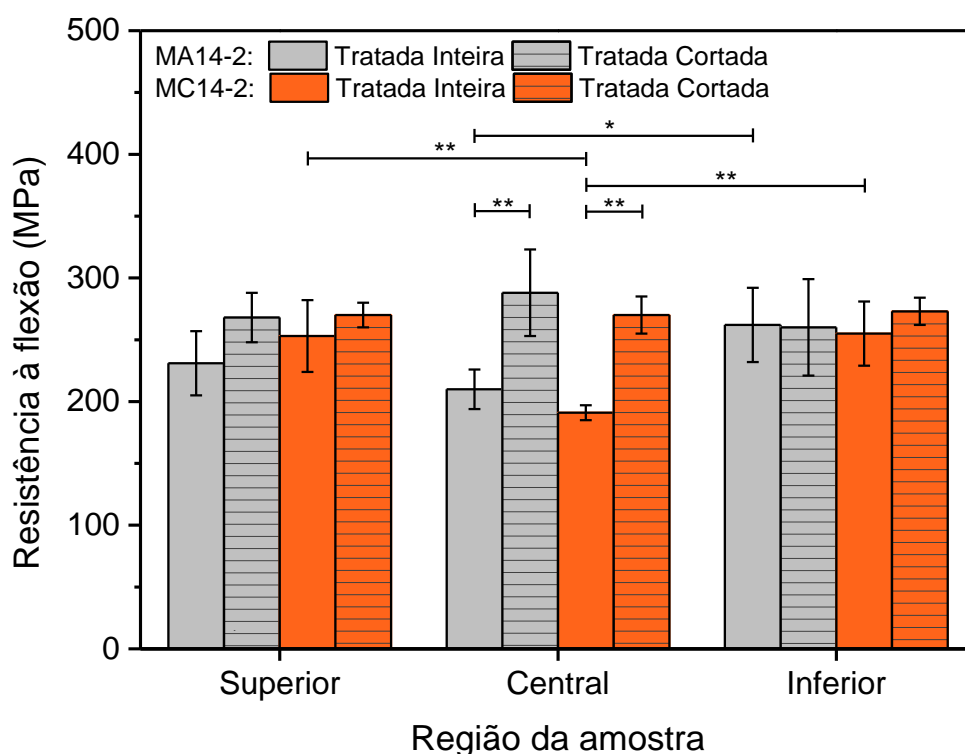


Figura 5.21 – Medidas de resistência à fratura biaxial nas diferentes regiões das vitrocerâmicas MA14-2 e MC14-2 tratadas inteiras ou cortadas. Nível de significância * $p < 0.01$, ** $p < 0.001$.

Nota-se que não há diferença significativa na resistência à flexão para as amostras MA14-2 e MC14-2 tratadas cortadas em qualquer das regiões: a resistência média à flexão situou-se em 272 ± 14 MPa e 271 ± 2 MPa, respectivamente. Entretanto, quando o tratamento foi realizado nos cilindros inteiros, houve diminuição da resistência à flexão das amostras da região central de ambas as vitrocerâmicas causada por mudanças microestruturais. Os seguintes valores foram obtidos para essas regiões: 210 ± 16 MPa para a MA14-2 e 191 ± 6 MPa para a MC14-2, as quais apresentam diferença significativa ($p < 0.001$) quando comparadas com as mesmas regiões das vitrocerâmicas tratadas cortadas. Ademais, a região central da vitrocerâmica MC14-2 tratada inteira também resistência mecânica significativamente diferente quando comparada com as regiões superior e inferior.

Esse resultado indica que os próprios cristais de LS2 na região central dessas vitrocerâmicas, com aproximadamente $15 \mu\text{m}$ de comprimento em seu

eixo maior, podem ter sido a causa da falha nos níveis baixos de resistência observados. Segundo Santos *et al.* [89], cristais grandes podem gerar microtrincas devido à liberação da energia elástica armazenada pela diferença dos coeficientes de expansão térmica do cristal e da matriz, quando o tamanho crítico mínimo de um cristal é alcançado. As melhores propriedades mecânicas encontradas pelos autores foram obtidas com um tamanho médio de cristal de metassilicato de lítio acicular de 8,5 μm .

A Figura 5.22 apresenta os resultados da análise de Weibull dos grupos amostrais estudados ($n=30$), considerando todo o cilindro como um grupo amostral, não diferindo as regiões superior, central e inferior.

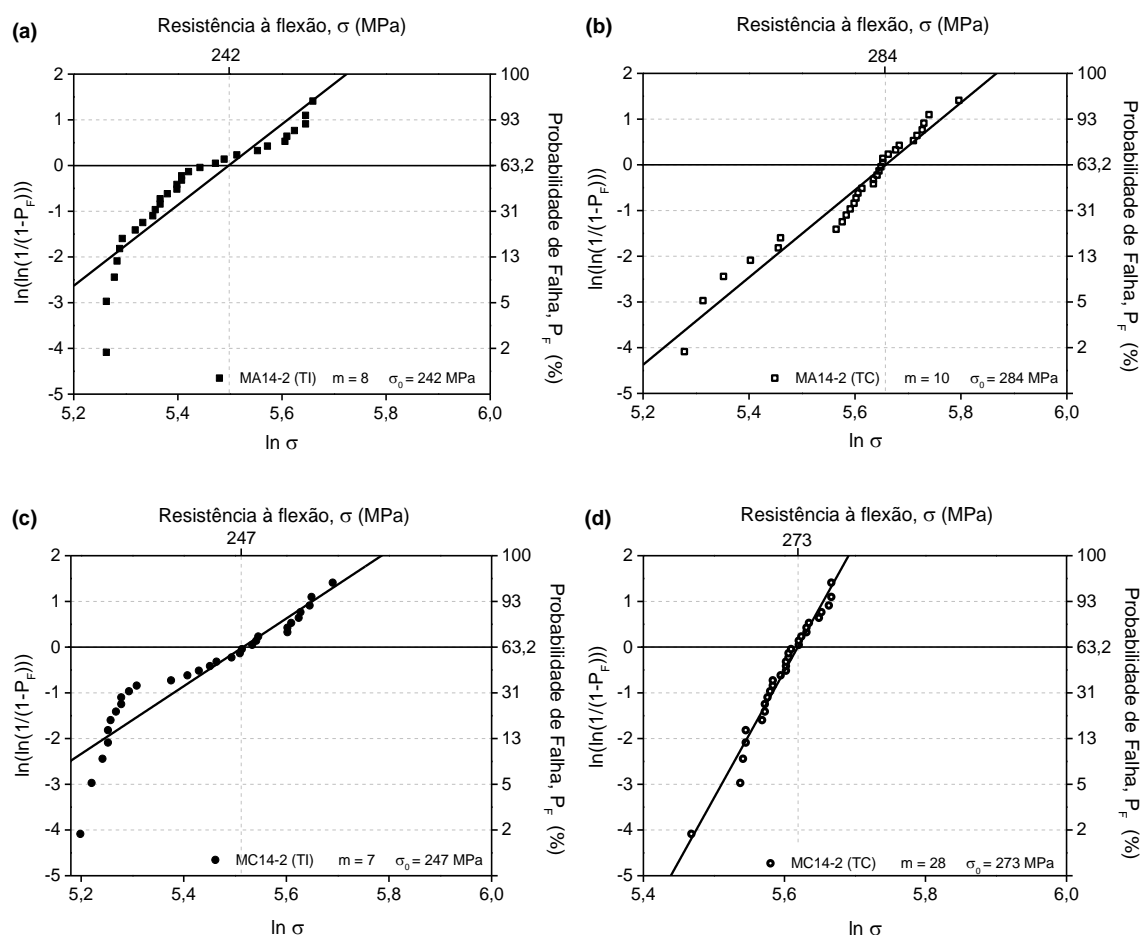


Figura 5.22 - Distribuição de Weibull e probabilidade de falha das vitrocerâmicas: (a) MA14-2 tratada inteira, (b) MA14-2 tratada cortada, (c) MC14-2 tratada inteira e (d) MC14-2 tratada cortada.

Os resultados indicam que as vitrocerâmicas MA14-2 e MC14-2 tratadas inteiras (TI) apresentam resistência característica de 242 e 247 MPa e módulo de Weibull de 8 e 7, respectivamente. Em relação ao tratamento térmico das amostras MA14-2 e MC14-2 tratadas cortadas (TC), as resistências características foram de 284 e 273 MPa e módulos de Weibull de 10 e 28, respectivamente. Assim, o tratamento térmico realizado com as amostras cortadas resultou em um aumento significativo da resistência característica de Weibull, representando aumentos de 17,4% e 10,5% para o MA14-2 e MC14-2, respectivamente, e, conjuntamente, o aumento do módulo de Weibull, ou seja, menor variabilidade dos dados e maior confiabilidade.

Comparando o módulo de Weibull das amostras tratadas cortadas, pode-se verificar que a MC14-2 possui um valor de módulo aproximadamente três vezes maior que a da MA14-2, ou seja, os resultados de resistência à flexão obtidos por essa última possuem maior variabilidade. Uma possível explicação para essa variabilidade é a diferença de extração de calor do molde em diferentes regiões do vidro precursor da vitrocerâmica, o MA14, durante a conformação, que levaram ao surgimento de diferentes quantidades de núcleos pré-formados e crescidos na etapa 1, como ilustra a Figura 5.11. Embora a análise estatística não mostrasse diferença significativa entre as regiões na fração cristalizada obtida por MO da amostra MA14-1, a difração de raios X confirmou a queda da fração cristalizada seguindo da região superior até a inferior. Sendo assim, a variabilidade dos resultados entre regiões pode ter causado o maior espalhamento dos resultados de resistência à flexão para a amostra MA14-2, consequentemente diminuindo o módulo de Weibull. Em contraposição, o molde de cobre extraiu calor do vidro precursor MC14 de maneira uniforme ao longo de toda a peça, dessa maneira não surgiram quantidades variáveis de núcleos nas diferentes regiões do vidro, que causasse heterogeneidade na microestrutura e variabilidade dos dados na resistência à flexão na vitrocerâmica MC14-2 tratada cortada.

6 CONCLUSÕES

A influência de gradientes térmicos durante a etapa de preparação do vidro, especificamente o resfriamento a partir do estado líquido, na formação de núcleos cristalinos e seu efeito na microestrutura de vitrocerâmicas foram verificados. Os gradientes térmicos nesta etapa alteraram a microestrutura das vitrocerâmicas e, para o mesmo tratamento térmico, diferentes frações cristalizadas foram observadas por microscopia óptica em vitrocerâmicas produzidas a partir de vidros vertidos em moldes fabricados com diferentes materiais e tamanhos.

Os experimentos evidenciaram que o uso do molde de cobre de 7 mm de diâmetro evitou quase completamente o surgimento de núcleos na etapa de resfriamento dos vidros MC7, em razão de sua elevada taxa de resfriamento ao longo de toda a peça. Assim, o tratamento de crescimento desses núcleos no desenvolvimento da vitrocerâmica MC7-1 levou a baixíssimas frações cristalizadas ($0,4 \pm 0,3\%$). Já nas vitrocerâmicas MA14-1 e MC14-1, fabricadas a partir dos líquidos vertidos em moldes de aço inox 304 e cobre de 14 mm de diâmetro, verificou-se maiores frações cristalizadas ($6,3 \pm 1,1\%$ e $10,4 \pm 1,1\%$, respectivamente). Isso aconteceu em decorrência do maior tempo que os líquidos permaneceram em temperaturas propícias à nucleação de cristais durante o resfriamento e, posteriormente, até as amostras serem retiradas dos moldes e atingissem a temperatura da mufla de recozimento. A maior fração cristalizada obtida no MC14-1 foi decorrente do maior número de núcleos formados no interior do vidro precursor, pois esse foi retirado do molde em temperaturas mais altas que o vidro obtido no molde de aço.

Quanto à influência de diferentes tamanhos de amostras no surgimento de gradientes térmicos durante o tratamento térmico, constatou-se que a vitrocerâmica MC7-2 tratada inteira (7 x 33 mm) não apresentou gradientes térmicos significativos e, conseqüentemente, sua microestrutura permaneceu uniforme em todas as regiões da peça, de acordo com a microestrutura obtida para a mesma amostra tratada cortada.

Ao longo das vitrocerâmicas de 14 mm x 45 mm (MA14-2 e MC14-2), houve um gradiente microestrutural ocasionado pela taxa de resfriamento

desigual durante o tratamento térmico. Da borda ao centro na região central da vitrocerâmica a microestrutura varia, pois menores taxas de resfriamento no centro das amostras resultam em cristais maiores. Em contraste, as mesmas vitrocerâmicas tratadas cortadas, com diâmetro de 14 mm e altura de 2 mm, não apresentam heterogeneidade microestrutural nessa região.

As caracterizações de DRX e MEV e as propriedades mecânicas demonstraram que a evolução das fases existentes nas vitrocerâmicas MA14-2 e MC14-2 e o tamanho dos cristais após a realização de tratamentos térmicos foram determinantes para as propriedades do material. Houve redução significativa da resistência à flexão de regiões das amostras tratadas inteiras que apresentaram gradiente de microestrutura. Desse modo, os maiores valores de módulo de Weibull foram encontrados para as amostras MA14-2 e MC14-2 tratadas cortadas porque essas apresentaram pequena variação na quantidade das fases e, portanto, mantiveram homogeneidade microestrutural, garantindo assim valores de resistência menos dispersos. Ademais, os seus valores de resistência à flexão também são superiores àqueles das amostras tratadas inteiras.

Por meio de simulação numérica utilizando-se a análise por elementos finitos das trocas térmicas durante as etapas de resfriamento dos vidros, e para os tratamentos térmicos subsequentes, foi possível obter uma boa concordância entre os comportamentos previstos e resultados experimentais. Uma análise do que influenciou a origem de gradientes microestruturais indicou que a maneira mais efetiva de evitá-los é promover o rápido resfriamento de toda peça (moldes menores) durante a produção do vidro. Portanto, controlar a uniformidade da temperatura durante o aquecimento e resfriamento nos tratamentos térmicos é a chave para preparar vitrocerâmicas com microestrutura uniforme e, conseqüentemente, garantir boas propriedades mecânicas.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- ✓ Realizar os procedimentos experimentais propostos e testados neste trabalho para estudar a influência de gradientes térmicos nas etapas de preparação em outras vitrocerâmicas;
- ✓ Aumentar a taxa de resfriamento do forno após o tratamento térmico (por exemplo: retirando a tampa do forno) das amostras relativamente grandes (14 mm de diâmetro e 45 mm de altura) e analisar suas microestruturas e propriedades mecânicas;
- ✓ Analisar o surgimento de núcleos durante o resfriamento na preparação do vidro, utilizando-se moldes dos dois materiais (cobre e aço inoxidável 304) internamente polidos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MUNDSTOCK, K. B. **Obtenção e caracterização de biovitrocerâmicas celulares do sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$** . 2010. 161 f. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - SC. 2010.
- [2] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Aplicações e Processamento das Cerâmicas. In: **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 9. ed. [s.l.] Rio de Janeiro: LTC, 2016. p. 551–584.
- [3] MONTAZERIAN, M.; ZANOTTO, E. D. Bioactive and inert dental glass-ceramics. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 105, n. 2, p. 619–639, 2017.
- [4] TORRES, F. J.; SOLA, E. R. DE; ALARCÓN, J. Effect of some additives on the development of spinel-based glass-ceramic glazes for floor-tiles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 30–32, p. 2453–2461, 2005.
- [5] KARAMBERI, A.; ORKOPOULOS, K.; MOUTSATSOU, A. Synthesis of glass-ceramics using glass cullet and vitrified industrial by-products. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2–3, p. 629–636, 2007.
- [6] KYNGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Microstructure of Ceramics. In: **Introduction to Ceramics**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 1975. p. 516–573.
- [7] DEUBENER, J. et al. Updated definition of glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 501, n. January, p. 3–10, 2018.
- [8] GREENWOOD, G. W. et al. Introduction. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 361, n. 1804, p. 405–407, 15 Mar. 2003.
- [9] BRAUN, S. E. **Efeito do grau de cristalização nas propriedades mecânicas de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio**. 2008. 82 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná. 2008.
- [10] BRAUN, S. E. et al. Influência da cristalização na dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura por indentação em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$). **Cerâmica**, v. 64, n. 370, p. 301–310, 2018.
- [11] HOLAND, W.; BEALL, G. H. **Glass-Ceramic Technology**. 3. ed. [s.l.] Wiley - The American Ceramic Society, 2019.
- [12] CHEN, Y. et al. Current status and research trends of lithium disilicate in dentistry: A bibliometric analysis. **Journal of Prosthetic Dentistry**, p. 1–11, 2020.
- [13] VALLERINI, B. F. **Influência dos tratamentos térmicos de nucleação na fração cristalina e morfologia dos cristais de dissilicato de lítio LaMaV CAD**

Influência dos tratamentos térmicos de nucleação na fração cristalina e morfologia dos cristais de dissilicato de lítio LaMaV. 2019. 68 f. Dissertação de Mestrado em reabilitação Oral, Faculdade de Odontologia - Universidade Estadual Paulista. Araraquara - SP. 2019.

[14] HUANG, S. et al. Crystalline phase formation, microstructure and mechanical properties of a lithium disilicate glass-ceramic. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 1, p. 251–257, 2013.

[15] ELSAKA, S. E.; ELNAGHY, A. M. Mechanical properties of zirconia reinforced lithium silicate glass-ceramic. **Dental Materials**, v. 32, n. 7, p. 908–914, 2016.

[16] SOARES, R. G. S. **Desenvolvimento de um biomaterial cerâmico baseado no sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ para restauração dentária.** 2012. 120 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Biomédica, Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade de Nova Lisboa. Lisboa. 2012.

[17] DONG, W. et al. Effect of glass cooling rate on the crystallization behavior and structure of lithium aluminosilicate glass-ceramics. **Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials**, v. 27, n. 4, p. 400–404, 2012.

[18] ZHANG, X. et al. Effect of cooling rate on the microstructure and mechanical properties of Zr-Cu based bulk metallic glasses. **Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Metal Materials and Engineering**, v. 44, n. 8, p. 2034–2037, 2015.

[19] SKONIESKI, A. F. O. et al. Heterogeneidade de temperaturas em fornos de nitretação a plasma. **Estudos Tecnológicos**, v. 4, p. 37–43, 2008.

[20] MENGXUAN, L. . et al. Effect of glass cooling rate on the crystallization behavior and structure of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaF}_2$ oxyfluoride glass-ceramics. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 22, n. 5, p. 504–509, 2021.

[21] SANTOS, F. A. **Vitrocerâmica à base de silicato de lítio para uso como material dentário utilizando casca de arroz como fonte alternativa de sílica.** 2013. 138 f. Tese de Doutorado em Ciência, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena. Lorena. 2013.

[22] JAMES, P. F. Glass Ceramics: New Compositions and Uses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 181, p. 1–15, 1995.

[23] DAVIS, M. J.; ZANOTTO, E. D. Glass-ceramics and realization of the unobtainable: Property combinations that push the envelope. **MRS Bulletin**, v. 42, n. 3, p. 195–199, 2017.

[24] JAMES, P. F. et al. Crystallisation of silicate and phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 219, p. 17–29, 1997.

[25] HALLMANN, L.; ULMER, P.; KERN, M. Effect of microstructure on the mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. **Journal of the**

Mechanical Behavior of Biomedical Materials, v. 82, p. 355–370, 2018.

[26] QUINN, J. B.; SUNDAR, V.; LLOYD, I. K. Influence of microstructure and chemistry on the fracture toughness of dental ceramics. **Dental Materials**, v. 19, n. 7, p. 603–611, 2003.

[27] SENK, M. V. **Efeito da Fração Cristalina e Tamanho de Cristal na Resistência Mecânica e Tenacidade à Fratura da Vitrocerâmica Dissilicato de Lítio**. 2017. 78 f. Dissertação de Mestrado em Ciências, Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta grossa. 2017.

[28] ÖZDEMİR, H.; ÖZDOĞAN, A. The effect of heat treatments applied to superstructure porcelain on the mechanical properties and microstructure of lithium disilicate glass ceramics. **Dental Materials Journal**, v. 37, n. 1, p. 24–32, 2018.

[29] MARTINS, L. M. et al. Comportamento biomecânico das cerâmicas odontológicas: revisão. Órgão oficial da associação Brasileira de cerâmica. **Cerâmica**, v. 56, p. 148–155, 2010.

[30] MONTAZERIAN, M.; SINGH, S. P.; ZANOTTO, E. D. An Analysis of glass-ceramic research and commercialization. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 94, n. 4, p. 30–35, 2015.

[31] MELIEGY, E.; VAN NOORT, R. EL. **Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications**. [s.l.] Springer, 2012.

[32] SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. [s.l.] New York: The royal Society of Chemistry, 2005.

[33] EROL, M. et al. Crystallization behaviour of glasses produced from fly ash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 16, p. 2835–2841, 2001.

[34] FOKIN, V. M. et al. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 26–27, p. 2681–2714, 2006.

[35] CADIOLI, L. P.; BAITILO, L. G. Materiais Cerâmicos: Um Estudo Sobre Vitrocerâmico. **Revista de ciências exatas e tecnologia**, v. IV, n. 4, p. 147–161, 2009.

[36] ARAUJO, E. B. Estudando Vidros por Meio de Análise Térmica Diferencial. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, n. 3, p. 359–362, 1998.

[37] SANTOS, R. M. L. **Vidros Cerâmicos Nanocristalinos Transparentes**. 2008. 90 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Instituto Superior Técnico - Universidade Técnica de Lisboa. 2008.

[38] SIMBA, B. G. **Caracterização da Vitrocerâmica de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ em Função do Tratamento Térmico e da Análise da Usinagem**. 2019. 190 f. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, Universidade Estadual Paulista. 2019.

- [39] HENCH, L. L. et al. Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 5, n. 6, p. 117–141, 1971.
- [40] CESAR, P. F. . et al. Relationship between fracture toughness and flexural strength in dental porcelains. **J Biomed Mater Res Appl Biomater**, v. 78(2), p. 265–273, 2006.
- [41] HUANG, S. et al. A novel high-strength lithium disilicate glass-ceramic featuring a highly intertwined microstructure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 3, p. 1083–1094, 2017.
- [42] MAGHOULI, G.; YEKTA, B. E. Effect of P₂O₅ on Crystallization Behavior and Chemical Resistance of Dental Glasses in the Li₂O-SiO₂-ZrO₂ System. **Iranian Journal of Materials Science & Engineering**, v. 15, n. 1, p. 17–23, 2018.
- [43] ZHANG, Z. et al. Effects of crystal refining on wear behaviors and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 81, n. February, p. 52–60, 2018.
- [44] SIMBA, B. G. et al. Mechanical properties of lithium metasilicate after short-term thermal treatments. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 98, n. June, p. 179–186, 2019.
- [45] ORTIZ, A. L. et al. Microstructural development during heat treatment of a commercially available dental-grade lithium disilicate glass-ceramic. **Dental Materials**, v. 35, n. 5, p. 697–708, 2019.
- [46] KAMNOY, M. et al. Effects of heat treatment temperature on microstructure and mechanical properties of lithium disilicate-based glass-ceramics. **Ceramics International**, v. 44, p. S121–S124, 2018.
- [47] KRAIPOK, A. et al. Investigation of phase formation and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramic doped CeO₂. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 561, n. December 2020, p. 120772, 2021.
- [48] SHAN, Z. et al. A new strengthening theory for improving the fracture strength of lithium disilicate glass-ceramics by introducing Rb or Cs ions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 481, n. September, p. 479–485, 2018.
- [49] JACQUIN, J. R.; TOMOZAWA, M. Crystallization of lithium metasilicate from lithium disilicate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 190, n. 3, p. 233–237, 1995.
- [50] MONTEDO, O. R. K. **Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituída por vitrocerâmico do sistema LZSA**. 2005. 147 f. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. 2005.
- [51] MARTINS, L. M. **Confiabilidade de coroas de dissilicato de lítio com diferentes espessuras sob fadiga**. 2011. 115 f. Tese de Doutorado em

Reabilitação Oral, Universidade de São Paulo - Faculdade de Odontologia de Bauru. 2011.

[52] JAMES, P. F.; MCMILLAN, P. W. Transmission electron microscopy of partially crystallized glasses. **Journal of Materials Science**, v. 6, p. 1345–1349, 1971.

[53] BISCHOFF, C. et al. 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**, v. 13, n. 10, p. 4540–4551, 2011.

[54] SOARES, P. C.; NASCENTE, P. A. P.; ZANOTTO, E. D. XPS study of lithium disilicate glass crystallisation. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 43, n. 3, p. 143–146, 2002.

[55] BURKE, H. . Dos cerámicas vítreas de última generación. p. 431–440, 2007.

[56] RAMOS, N. D. C. et al. Microstructure characterization and SCG of newly engineered dental ceramics. **Dental Materials**, v. 32, n. 7, p. 870–878, 2016.

[57] DITTMER, M. et al. Phase and microstructure formation and their influence on the strength of two types of glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 384, p. 55–60, 2014.

[58] DENRY, I.; HOLLOWAY, J. A. Ceramics for dental applications: A review. **Materials**, v. 3, n. 1, p. 351–368, 2010.

[59] APEL, E. et al. Phenomena and mechanisms of crack propagation in glass-ceramics. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 1, n. 4, p. 313–325, 2008.

[60] HÖLAND, W. et al. Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 38–39, p. 4041–4050, 2006.

[61] LI, D. et al. Effects of crystal size on the mechanical properties of a lithium disilicate glass-ceramic. **Materials Science and Engineering A**, v. 669, p. 332–339, 2016.

[62] SERBENA, F. C. et al. Crystallization toughening of a model glass-ceramic. **Acta Materialia**, v. 86, p. 216–228, 2015.

[63] GUESSER, W. L.; JR. D. C.; KLUGE, L. Moldes de ferro fundido para a produção de peças em vidro. In: **Fundição e Serviços**. [s.l: s.n.]. p. 78–89.

[64] PARIONA, M. M.; BIHUNA, E.; DAVANZO, E. P. Simulação numérica da transferência de calor em 3-D durante a solidificação do aço AISI 420 em moldes de areia e mulita. v. 9, n. 3, p. 23–34, 2003.

[65] FUKUSHIMA, K. A. **Comportamento de fadiga e perfis de tensões residuais de cerâmicas odontológicas**. 2015. 112 f. Tese de Doutorado em

Odontologia, Universidade de São Paulo. 2015.

[66] GOMES, R. C. F. **Caracterização térmica e mecânica de ligas hipoeutéticas de alumínio-níquel (Al-Ni)**. 2013. 89 f. Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais de Engenharia, Universidade de Brasília. 2013.

[67] YANG, G. N. et al. A study of cooling process in bulk metallic glasses fabrication. **AIP Advances**, v. 5, n. 11, p. 0–9, 2015.

[68] ROMMINGER, G. A.; GODOFREDO, J. A. **Análise da influência geométrica no tempo de homogeneização da temperatura de peças em forno de tratamento térmico**. 2014. 73 f. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Industrial Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2014.

[69] ALBERS, A. P. F. . et al. Medidas de difusividade térmica e sua relação com gradientes de temperatura em monoporosas. **Anais do 45° Congresso Brasileiro de Cerâmico**, 2001.

[70] WISNIEWSKI, W. et al. Growing Oriented Layers of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ in $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Glass-Ceramics by Melt Quenching. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 2–13, 2018.

[71] JAHN, T. G. **Levantamento de Dados Experimentais e Simulação Térmica de um Forno a Rolos a Gás Natural**. 2007. 95 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina. 2007.

[72] KREITH, F.; BOHN, S. **Princípios de transferência de calor**. São Paulo: [s.n.].

[73] GALERA, V. A. V. **Simulação da etapa de resfriamento da poliamida no processo de moldagem rotacional**. 2007. 119 f. Dissertação de mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa - Pr. 2007.

[74] BRANTSCHEN, S. M.; BANISH, R. M.; WESSLING, F. C. Determination of thermal diffusivity in a disk shaped sample using edge heating applications to Stainless Steel. **Review of Scientific Instruments**, v. 75, n. 9, p. 2869–2875, 2004.

[75] NETZSCH. **Cobre Puro - Difusividade Térmica**. Disponível em: <<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/br/materiais-aplicacoes/metais-ligas/cobre-puro-difusividade-termica/>>. Acesso em: 27 jul. 2021.

[76] **International Organization for Standard, ISO 6872:1995 (E): Dentistry - Ceramic materials**. , 2015. Disponível em: <<https://www.iso.org/standard/59936.html>>

[77] XU, X. J.; RAY, C. S.; DAY, D. E. Nucleation and Crystallization of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ Glass by Differential Thermal Analysis. **Journal of the American**

Ceramic Society, v. 74, n. 5, p. 909–914, 1991.

[78] RAY, C. S.; DAY, D. E. Determining the Nucleation Rate Curve for Lithium Disilicate Glass by Differential Thermal Analysis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 2, p. 439–442, 1990.

[79] PERES, M. D.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A. Macrostructural and microstructural development in Al-Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 381, n. 1–2, p. 168–181, 2004.

[80] CHOUDHARY, M. K. et al. Radiative heat transfer in processing of glass-forming melts. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 9, n. 2, p. 218–234, 2018.

[81] GOPALAKRISHNAN, S.; THESS, A. A simplified mathematical model of glass melt convection in a cold crucible induction melter. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 60, p. 142–152, 2012.

[82] DAGUANO, J. K. M. B. et al. Optimizing the microstructure of a new machinable bioactive glass-ceramic. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 122, n. July, p. 104695, 2021.

[83] ZHANG, P. et al. The crystallization and microstructure evolution of lithium disilicate-based glass-ceramic. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 392–393, p. 26–30, 2014.

[84] CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY DIFFRACTION**. Second ed. [s.l.] Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

[85] ZANOTTO, E. D.; JAMES, P. F. Experimental test of the general theory of transformation kinetics: Homogeneous nucleation in a $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 104, n. 1, p. 70–72, 1988.

[86] ARAUJO, M. C. C. et al. Residual glass and crystalline phases in a barium disilicate glass-ceramic. **Materials Characterization**, v. 110, p. 192–196, 2015.

[87] MOLLA, A. R. et al. Crystallization, mechanical, and optical properties of transparent, nanocrystalline gahnite glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 5, p. 1963–1975, 2017.

[88] ALVES, M. F. R. P. et al. Influence of heat-treatment protocols on mechanical behavior of lithium silicate dental ceramics. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 16, n. 5, p. 1920–1931, 2019.

[89] SANTOS, G. G. et al. Microstructure and mechanical properties of nucleant-free $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ glass-ceramics. **Acta Materialia**, v. 130, p. 347–360, 2017.

APÊNDICE A

Difratogramas e refinamentos de Rietveld para as vitrocerâmicas MA14-1 e MC14-1.

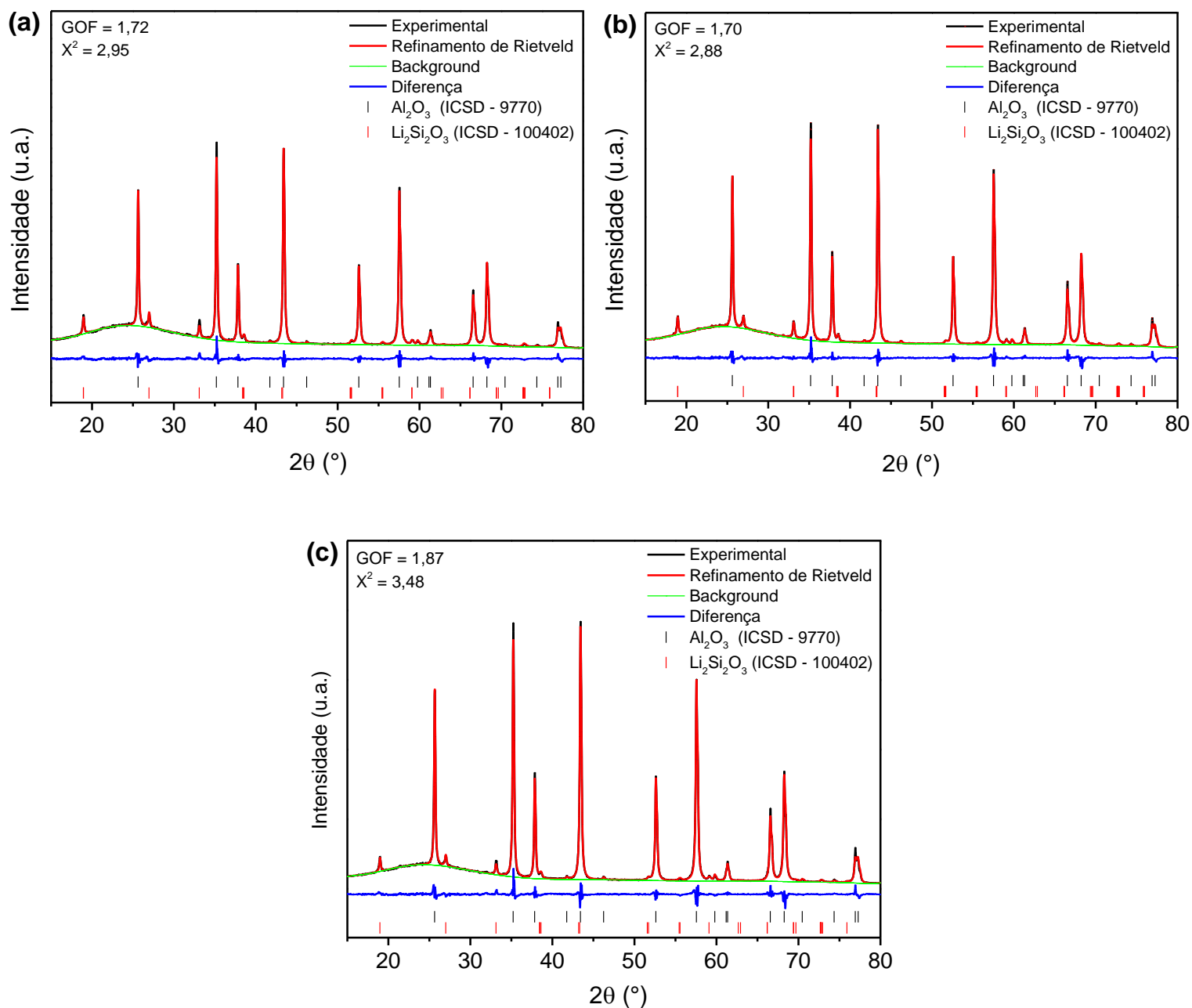


Figura A.1 - Padrões de DRX e Refinamentos de Rietveld da mistura da vitrocerâmica MA14-1 com alumina (Al_2O_3) respectivos às regiões (a) superior, (b) central e (c) inferior.

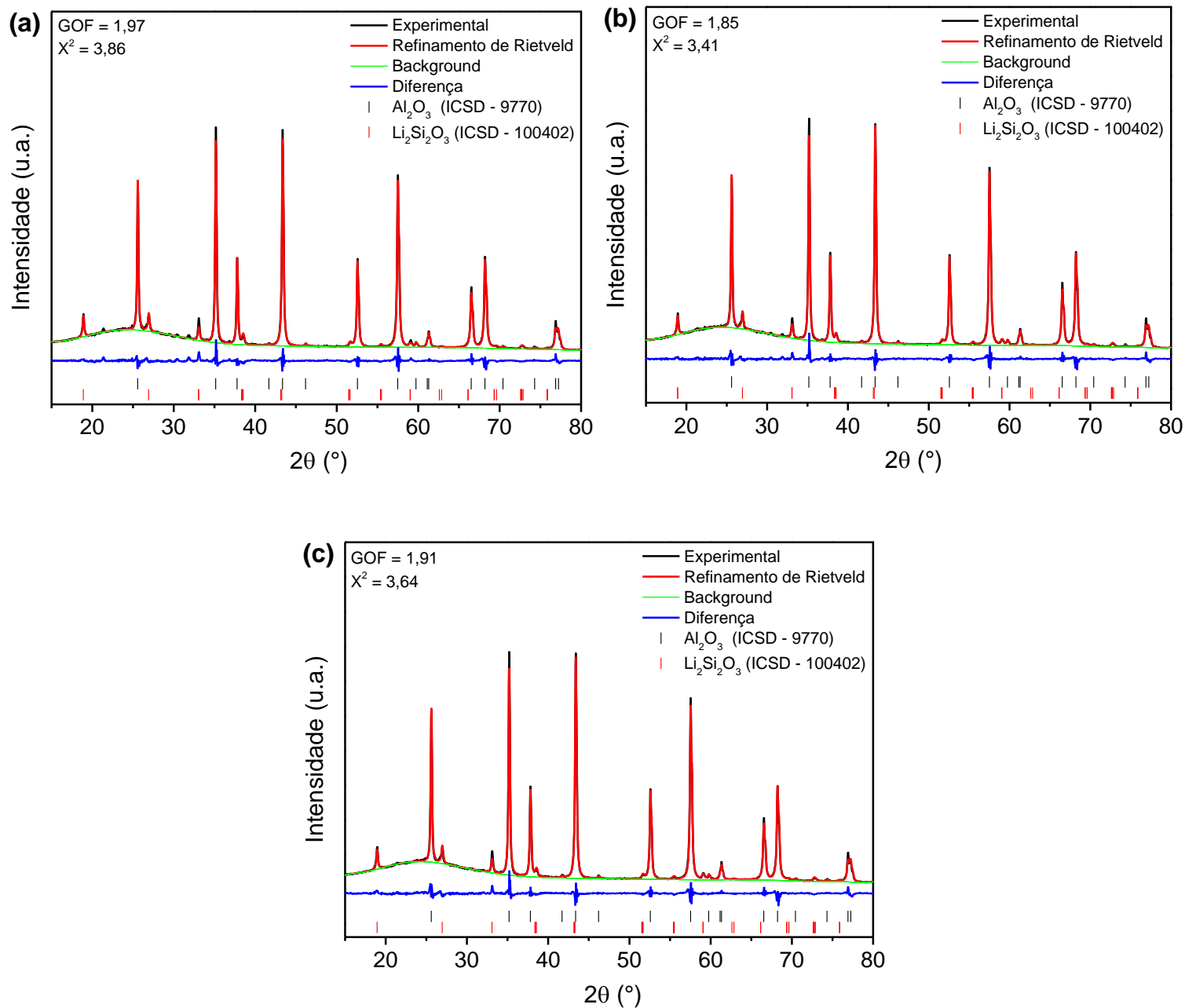


Figura A.2 - Padrões de DRX e Refinamentos de Rietveld da mistura da vitrocerâmica MC14-1 com alumina (Al_2O_3) respectivos às regiões (a) superior, (b) central e (c) inferior.

APÊNDICE B

Difratogramas e refinamentos de Rietveld para as vitrocerâmicas MA14-2, MC14-2 e MC7-2 com dois modos de tratamento térmico: tratadas inteiras e tratadas cortadas.

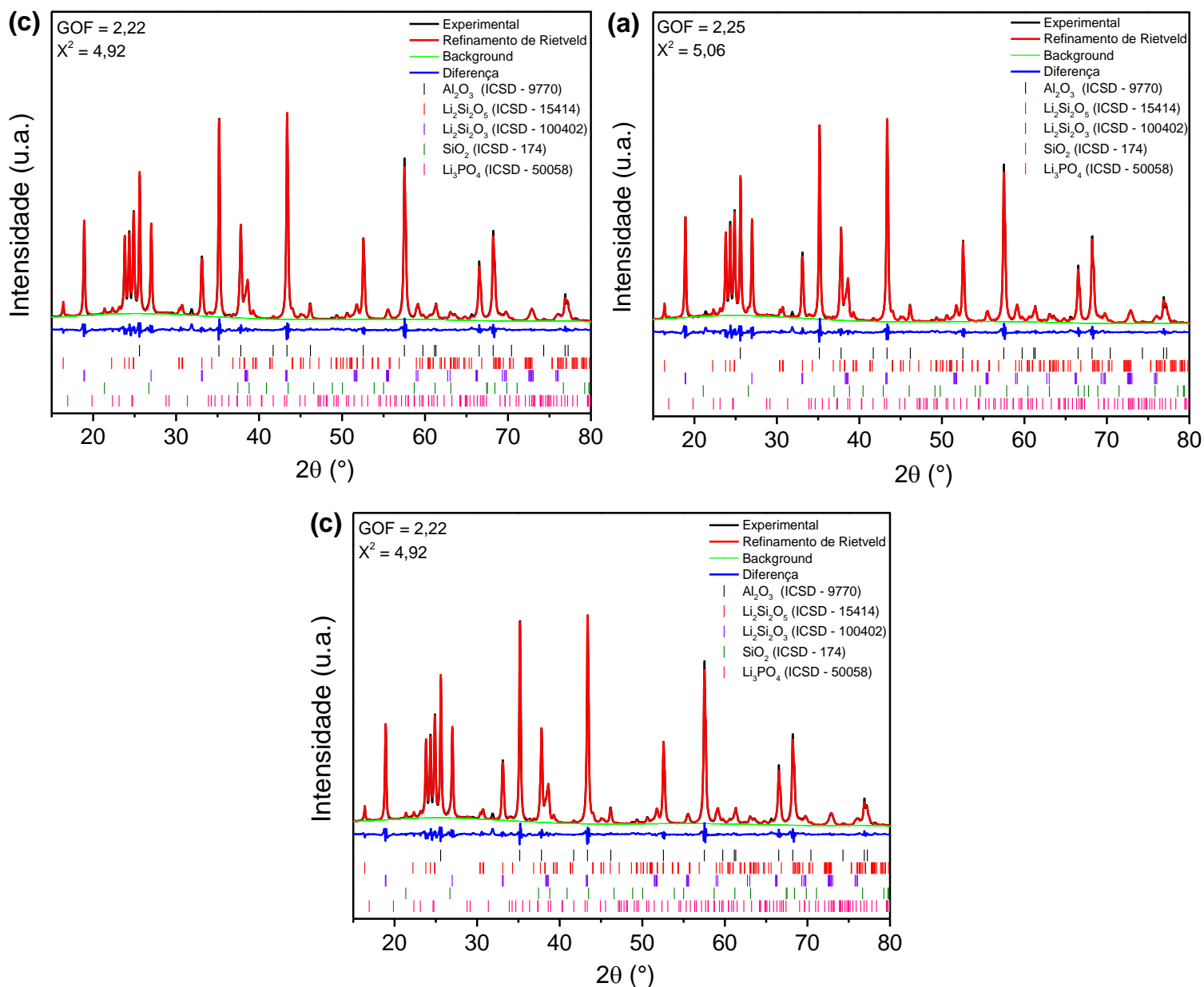


Figura B.1 - Padrões de DRX e Refinamentos de Rietveld da vitrocerâmica MA14-2 tratada cortada misturada com alumina (Al_2O_3) respectivos às regiões (a) superior, (b) central e (c) inferior.

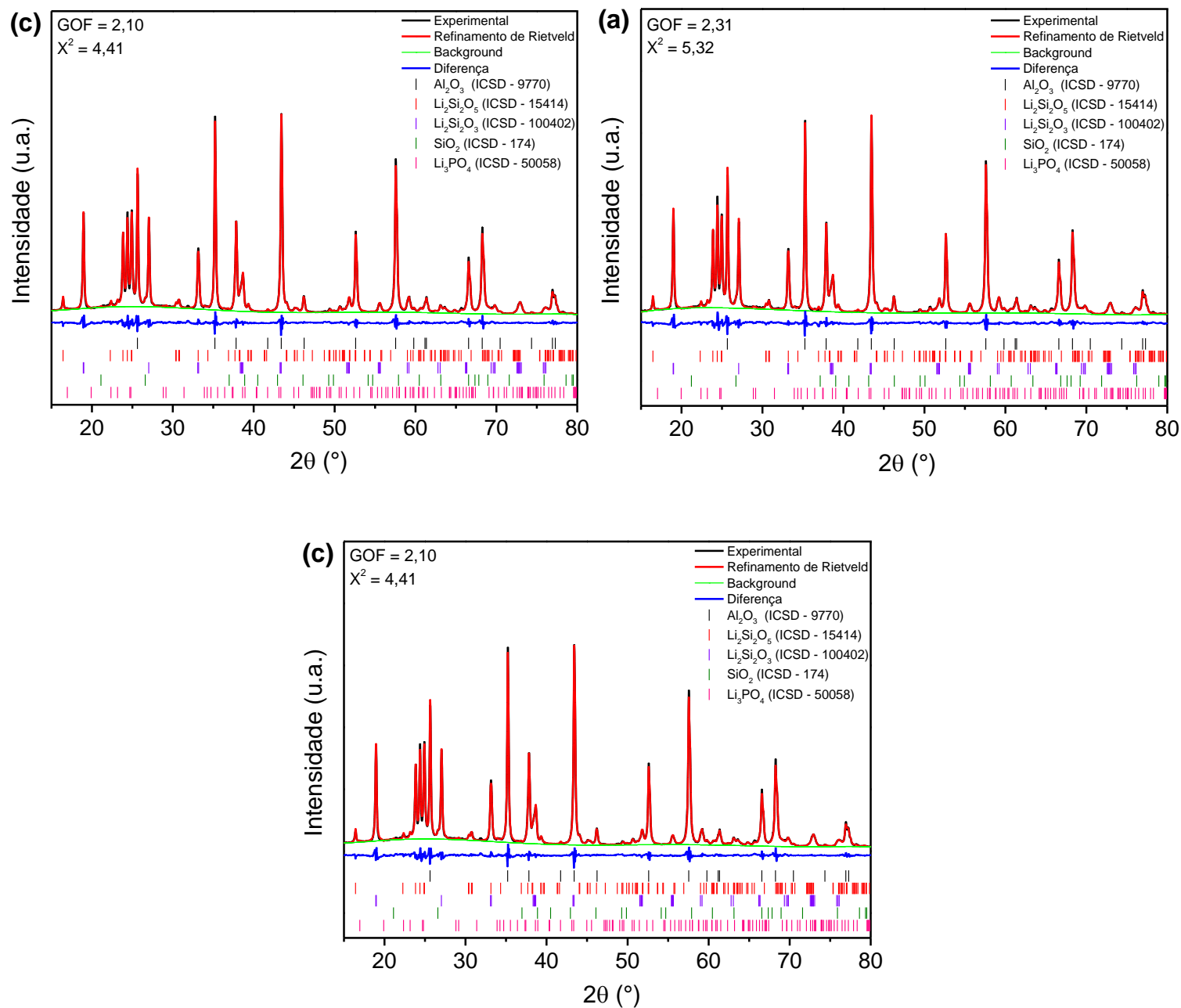


Figura B.2 - Padrões de DRX e Refinamentos de Rietveld da vitrocerâmica MA14-2 tratada inteira misturada com alumina (Al_2O_3) respectivos às regiões (a) superior, (b) central e (c) inferior.

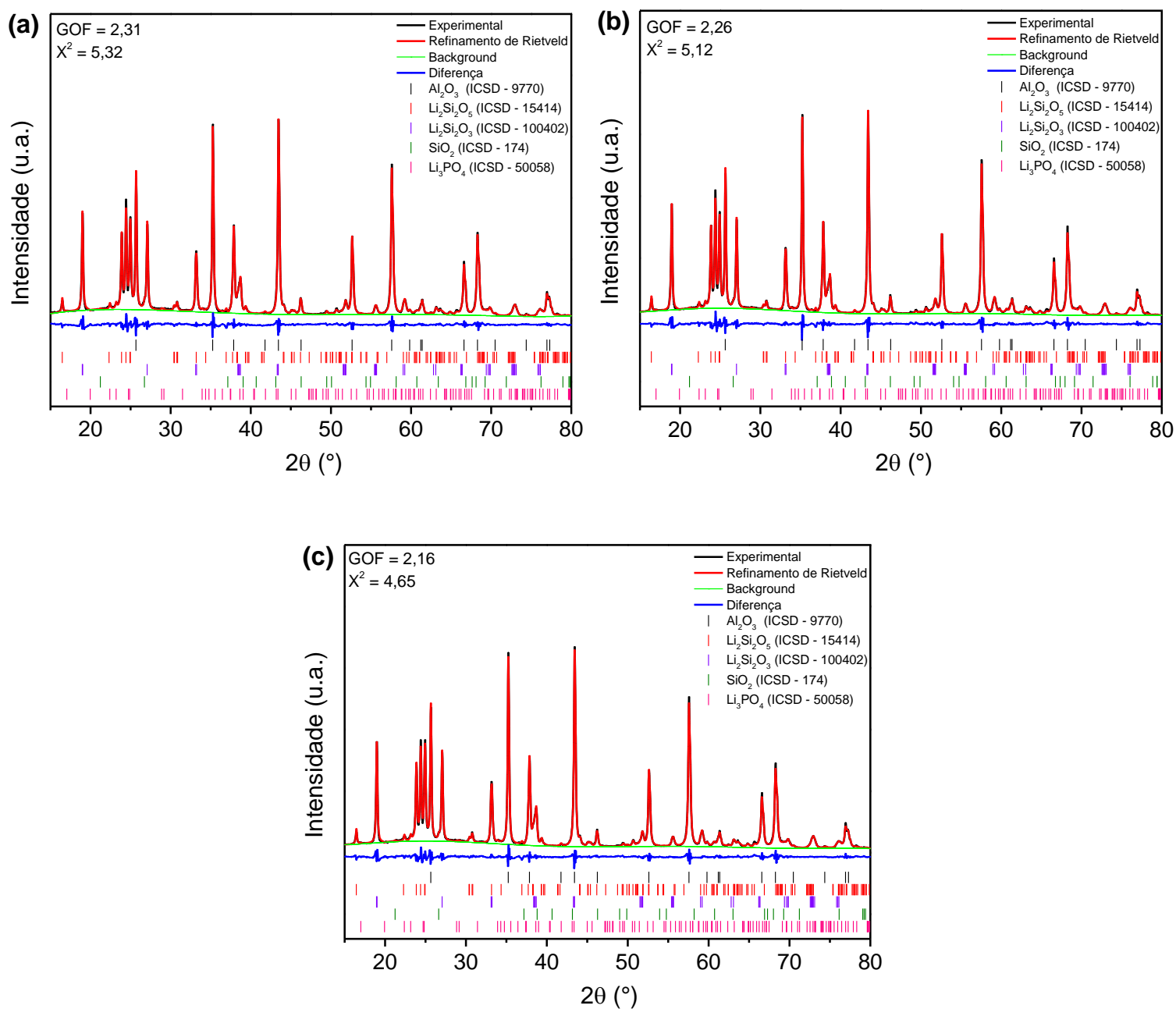


Figura B.3 - Padrões de DRX e Refinamentos de Rietveld da vitrocerâmica MC14-2 tratada cortada misturada com alumina (Al_2O_3) respectivos às regiões (a) superior, (b) central e (c) inferior.

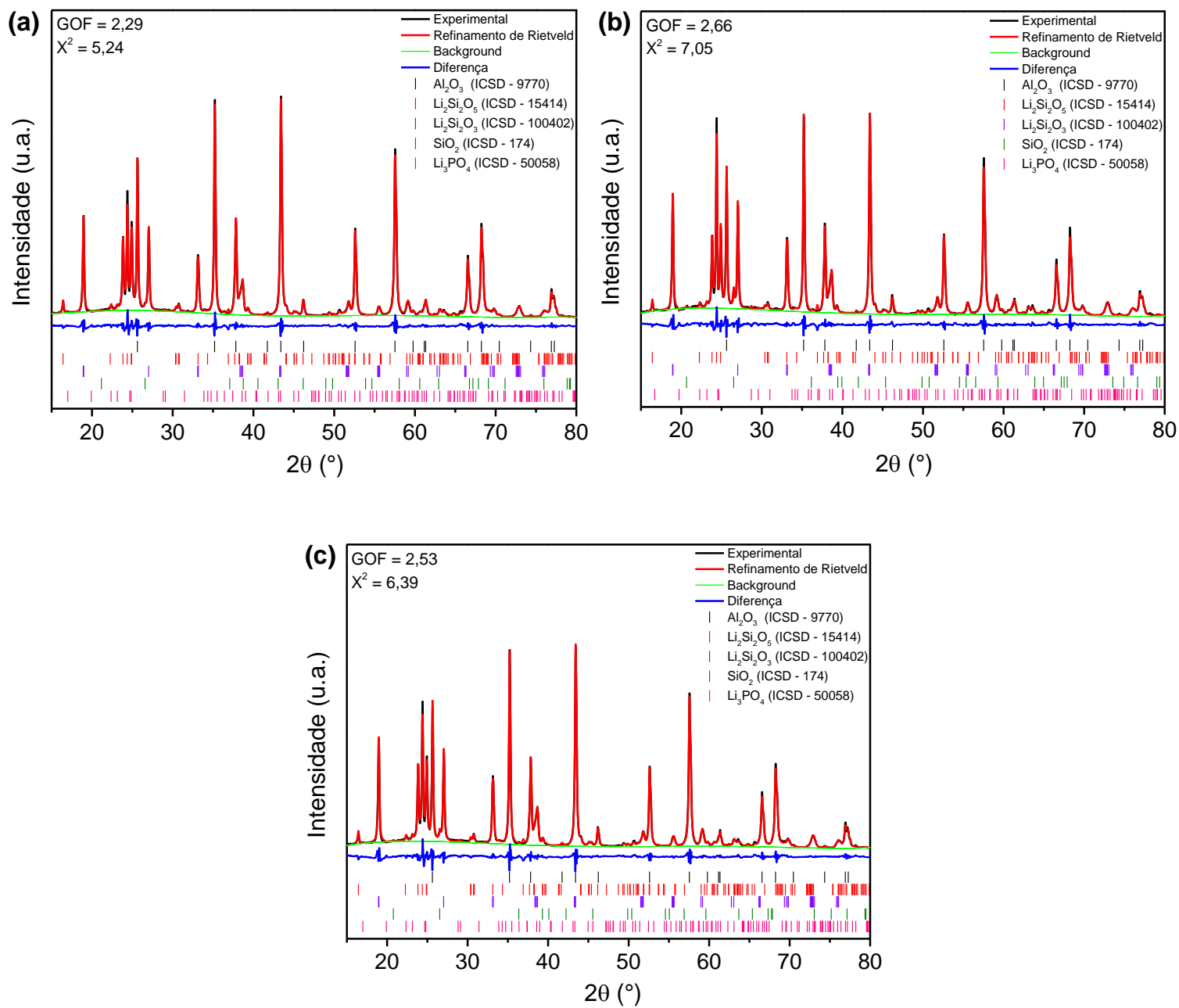


Figura B.4 - Padrões de DRX e Refinamentos de Rietveld da vitrocerâmica MC14-2 tratada inteira misturada com alumina (Al_2O_3) respectivos às regiões (a) superior, (b) central e (c) inferior.

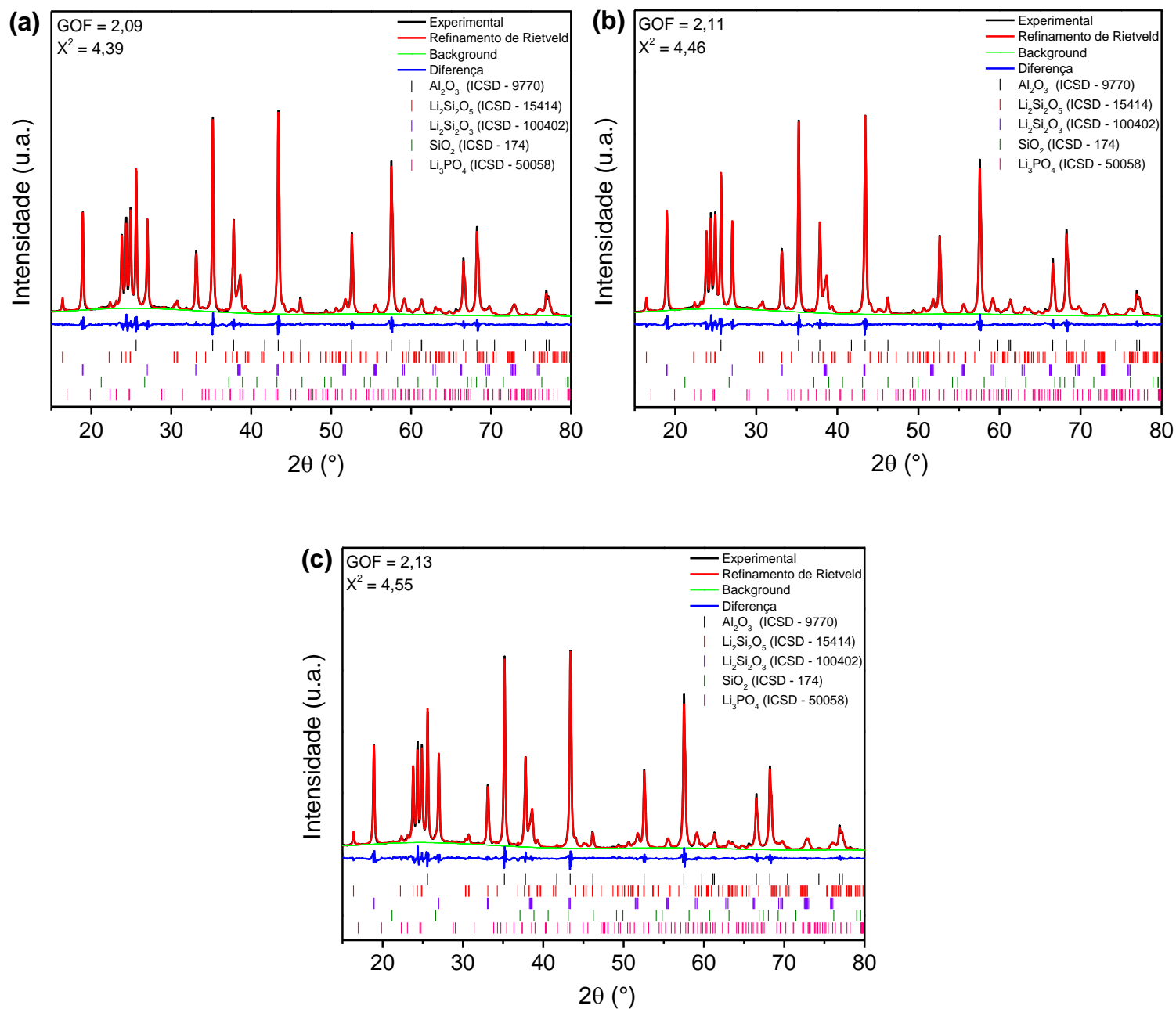


Figura B.5 - Padrões de DRX e Refinamentos de Rietveld da vitrocerâmica MC7-2 tratada cortada misturada com alumina (Al₂O₃) respectivos às regiões (a) superior, (b) central e (c) inferior.

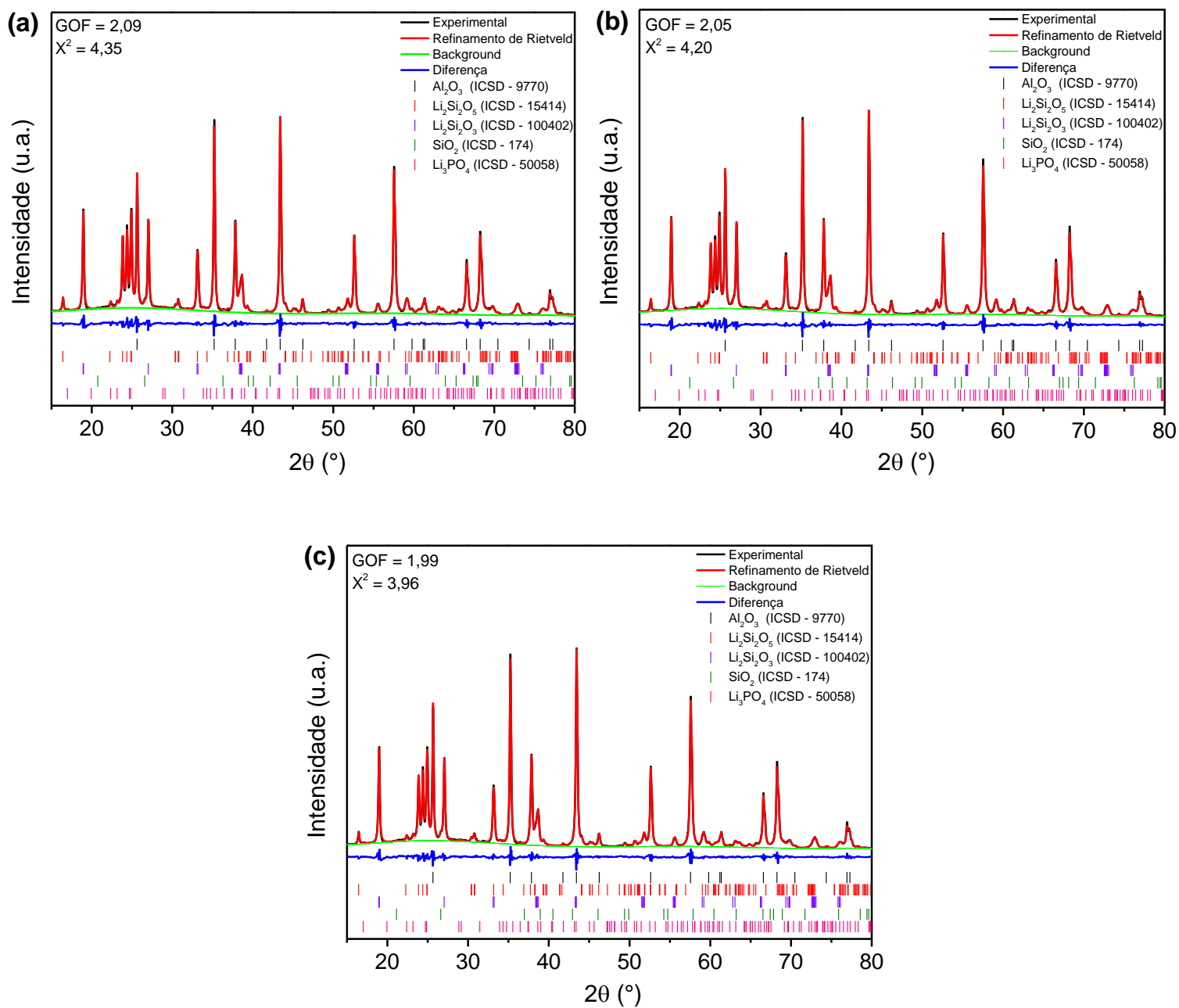


Figura B.6 - Padrões de DRX e Refinamentos de Rietveld da vitrocerâmica MC7-2 tratada inteira misturada com alumina (Al₂O₃) respectivos às regiões (a) superior, (b) central e (c) inferior.