

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Engenharia de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Crescimento Super e Subcrítico de Trincas em Vidros e Vitrocerâmicos
Analisado Via Indentação

Bruno Poletto Rodrigues

São Carlos
2012

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Engenharia de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Crescimento Super e Subcrítico de Trincas em Vidros e Vitrocerâmicos
Analisado Via Indentação

Bruno Poletto Rodrigues

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

Orientador: Dr. Edgar Dutra Zanotto

Agência Financiadora: FAPESP Processo 2010/04595-0

São Carlos
2012

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

R696cs Rodrigues, Bruno Poletto.
 Crescimento super e subcrítico de trincas em vidros e
 vitrocerâmicos analisado via indentação / Bruno Poletto
 Rodrigues. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
 110 f.

 Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
 Carlos, 2012.

 1. Vidro. 2. Propriedades mecânicas. 3. Vitro-cerâmicos.
 4. Indentação. I. Título.

CDD: 620.144 (20ª)

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação à minha mãe, Beatriz, que é a pessoa mais teimosa e corajosa que eu conheço.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2009)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

BRUNO POLETTO RODRIGUES

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 02 DE JULHO DE 2012

BANCA EXAMINADORA:



Edgar Dutra Zanotto

Orientador

Universidade Federal de São Carlos



Claudemiro Bolfarini

Universidade Federal de São Carlos



Ervino Carlos Ziemath

Universidade Estadual de São Paulo

Agradecimentos

É difícil escrever os agradecimentos, pois todo mundo que eu conheço e tive contato nesse período é parcialmente responsável por ter me ajudado durante o mestrado.

Agradeço ao Prof. Edgar Zanotto pela orientação e conjuntamente com a Prof^a. Ana Cândida Rodrigues e o Prof. Oscar Peitl por proporcionarem ao LaMaV uma estrutura e um ambiente únicos.

Agradeço à FAPESP pelo apoio financeiro concedido ao projeto.

Agradeço a todos os amigos do LaMaV, os novos, os velhos e os que já não estão mais entre nós, mas espalhados em laboratórios ao redor do mundo. Pessoas como o Daniel e o Leonardo, companheiros de graduação, IC e pós-graduação; veteranos do laboratório como o Murilo, o Helder, o Edu, o Márcio, o Cristian, a Vivi, o Guilherme, o Bode, a Lu, o Vladimir, o José Luis, o Gustavo e o Zé; e todos que apareceram depois que eu já estava por aqui, a Mariana, a Anne, a Ju, O Cabra, o Cléver, o Barca, a Gisele... e infinitos alunos de iniciação científica que vieram e foram nesse meio tempo.

Agradeço a todos os amigos e companheiros de graduação, tanto os que continuaram em São Carlos nessa vida boa de estudante, quanto aos que resolveram entrar de cabeça no mundo adulto dos empregados.

Agradeço também a uns quatro que, mesmo concentrados na grande conurbação Capivari-Monte Mor, estarão sempre comigo.

Agradeço aos meus pais, Alexandre e M^a Beatriz e à minha irmã Julinana por serem a melhor família. Ever.

Por último mas não menos importante, agradeço à Bruna, que tem me ajudado sobrehumanamente por tanto tempo. Não há ninguém melhor de se ter ao lado.

Resumo

Nesta dissertação quantificamos propriedades que possam descrever melhor o comportamento mecânico de diferentes vidros e vitrocerâmicos do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ após a implantação no corpo humano, baseados na composição do Biosilicato® anteriormente desenvolvido no LaMaV-UFSCar. Tentamos analisar variáveis como o n (parâmetro de susceptibilidade do material ao meio, derivado de experimentos de crescimento subcrítico de trincas), K_0 (K_{I0} , K_{SCC} ou K_{th} , fator de concentração de tensão abaixo do qual não ocorre o crescimento subcrítico de trincas) e levantar a Curva-R (aumento da tenacidade à fratura do material com o aumento do comprimento da trinca). Os métodos experimentais utilizados são baseados na resposta do material à indentação Vickers, seja acompanhando o tamanho das trincas, analisando estatisticamente o número de trincas nucleadas ou rompendo corpos de prova indentados em ensaios de flexão em quatro pontos. Essas técnicas tem a grande vantagem de serem muito econômicas tanto em relação ao tempo de preparação das amostras quanto em relação à quantidade de amostras necessárias. Os resultados experimentais foram, sempre que possível, comparados com dados da literatura e sua validade foi amplamente discutida. A partir dos resultados experimentais obtidos é possível concluir que os métodos testados não geram resultados válidos e coerentes para o conjunto de materiais e condições testados, contribuindo para o lado negativo da discussão que existe na literatura.

**Super and Subcritical Crack Growth in Bioglasses and Glass-ceramics
Analyzed Via Indentation**

ABSTRACT

In this dissertation we quantified properties that may better describe the mechanical behaviour of different glasses and glass-ceramics of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ system, based on the Biosilicate® chemical composition developed by LaMaV-UFSCar, after implantation in the human body. We tried to analyse variables such as n (the stress-corrosion susceptibility coefficient, derived from subcritical crack growth experiments), K_0 (K_{I0} , K_{SCC} or K_{th} , the threshold stress intensity factor below which no subcritical crack growth occurs), and to characterize the R-Curve (the increase in fracture toughness as the cracks increase in length). The experimental methods utilized are based on the materials response to Vickers indentation, whether by following the crack length, statistically analyzing the number of nucleated cracks or breaking indented samples on four point bending testing. These techniques pose the great advantage of being very economic in respect of time needed to prepare the samples and in respect of the number of samples used. The experimental results were, whenever possible, compared with literature data and their validity broadly discussed. From the experimental data it is possible to conclude that the tested methods do not generate valid and coherent results concerning the materials and conditions tested, contributing to the con side of a discussion very present on the literature.

Publicações

Apresentações orais:

- Cassar, D. R., Rodrigues, B. P., Zanotto, E. D.; *Glass relaxation well below T_g observed by three experimental techniques*, IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, Curitiba, 2012.

Apresentações em pôster:

- Rodrigues, B. P., Crovace, M. C., Peitl, O., Zanotto, E. D.; *Hidroxiapatite formation on Biosilicate® based glasses and glass-ceramics*, 6 Congresso Latino-Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, Gramado, Brasil, 2010.
- Rodrigues, B. P., Crovace, M. C., Peitl, O., Zanotto, E. D.; *On the formation of a secondary crystalline phase in Biosilicate®*, XXII International Congress on Glass, Salvador, Brasil, 2010.
- Rodrigues, B. P., Zanotto, E. D., Peitl, O.; *Indentation based subcritical crack growth estimates in several glasses*, 5 International Workshop on Flow and Fracture of Advanced Glasses, St. Malo, França, 2011.
- Rodrigues, B. P., Zanotto, E. D.; *Weibull analysis of indentation threshold load and indentation toughness in bioactive glass and glassceramics*, 10 International Symposium on Crystallization in Glasses and Liquids, Goslar, Alemanha, 2012.

Artigos publicados em revistas internacionais:

- Rodrigues, B. P., Zanotto, E. D.; *Evaluation of the Guided Random Parameterization Method for Critical Cooling Rate Calculations*, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 358, p. 2626–2634, 2012.

Índice de Assuntos

Banca Examinadora	i
Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Publicações	ix
Índice de Assuntos	xii
Índice de Tabelas	xiii
Índice de Figuras	xix
Símbolos e Abreviações	xxi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Cristalização e Caracterização Microestrutural	3
2.2 Biovitrocerâmicas	4
2.3 Fadiga Estática em Biomateriais	6
2.4 Sobre o Método de Indentação	12
2.5 Medidas do Parâmetro de Susceptibilidade do Material ao Meio .	19
2.6 Medidas de Tenacidade à Fratura a Partir de Microindentação Vick- ers	21
2.7 Medidas de Curva-R	27
2.8 Crítica à Medida de Tenacidade à Fratura por Indentação	30
3 Materiais e Métodos	33
3.1 Preparação das Amostras	33
3.2 Tratamentos Térmicos	33

3.3	Medições e Análise de Dados	34
3.4	Microscopia Ótica	34
3.5	Ensaio de Microdureza	35
3.6	Levantamento da Curva-R	35
4	Resultados Experimentais	37
4.1	Cristalização do Biosilicato®	37
4.2	Ensaio de Microdureza	38
4.3	Medida do Parâmetro de Susceptibilidade do Material ao Meio . .	39
4.4	Medida de Tenacidade à Fratura por Indentação	41
4.5	Levantamento da Curva-R	41
5	Discussão	53
5.1	Cristalização do Biosilicato®	53
5.2	Ensaio de Microdureza	59
5.3	Medida do Parâmetro de Susceptibilidade do Material ao Meio . .	70
5.4	Medida de Tenacidade à Fratura Por Indentação	81
5.5	Levantamento da Curva-R	93
6	Conclusões	95
7	Sugestões para Trabalhos Futuros	97
8	Referências Bibliográficas	99
	Apêndice A	109

Índice de Tabelas

2.2.1 Subdivisões dos biomateriais.	4
4.1.1 Amostras cristalizadas preparadas neste trabalho.	37
4.1.2 Tratamentos térmicos executados para cristalização do Biosilicato®. 38	
4.1.3 Parâmetros microestruturais das vitrocerâmicas preparadas. . . .	39
4.2.1 Valores de microdureza e das constantes do modelo PSR (equação (2.4.5)) para os materiais testados.	42
4.3.1 Resumo da análise de fadiga estática para os materiais estudados.	43
4.4.1 K_c calculado pela Equação (2.6.3).	44
4.4.2 K_c calculado pela Equação (2.6.4) com $H = 200\text{HV}$	45
4.4.3 K_c calculado pela Equação (2.6.4) com $H = H_0$	46
4.4.4 K_c calculado pela Equação (2.6.5) com $H = 200\text{HV}$	47
4.4.5 K_c calculado pela Equação (2.6.5) com $H = H_0$	48
4.4.6 Resultados da análise estatística de Weibull de dois parâmetros.	49
4.4.7 Resultados da análise estatística de Weibull de três parâmetros. .	50
4.5.1 Resultados dos ensaios de flexão em quatro pontos.	51
5.1.1 Comparação das taxas de nucleação homogênea e de crescimento de cristais para este trabalho e os valores da literatura.	53

Índice de Figuras

2.2.1	Reatividade relativa das subclassificações de biomateriais implantados no corpo humano (adaptado de [20]).	5
2.3.1	Resistência mecânica de um corpo de prova em função do tamanho do maior defeito presente, com $K_{c2} > K_{c1}$ (adaptado de [23]). . .	7
2.3.2	Curva típica de $v - K$ (adaptado de [25]). A curva é composta por três regiões distintas: Nas regiões I e III a velocidade de crescimento da trinca depende fortemente de K_I (carga aplicada e tamanho do maior defeito), enquanto na região II a velocidade é praticamente independente de K_I , mas fortemente dependente do meio. A região I é de grande interesse por poder se parametrizada e, para alguns materiais, apresenta um valor limite K_{I0} . A região III se encontra muito próxima de K_{IC} e compreende a fratura do material.	8
2.3.3	Gráfico de $V - K$ construído por Kocer e Collins [28], mostrando claramente o efeito de diferentes concentrações de água na fadiga estática de vidro de janela, assim como a existência de um fator de concentração de tensão limite, abaixo do qual a velocidade de crescimento das trincas é desprezível.	10
2.3.4	Sequência de reação que descreve o mecanismo de fadiga estática pelo modelo de Michalske e Freiman (adaptado de [30]).	11
2.4.1	Representação esquemática de um gráfico de carga por deslocamento para um ensaio de indentação, onde P_{max} é a carga máxima aplicada, S é a rigidez de contato ($S = \frac{\partial P}{\partial h}$), h_{mas} é o deslocamento máximo da cabeça de indentação e h_f é o deslocamento final, que corresponde à profundidade da impressão residual (adaptado de [37]).	15

2.4.2	Secções isométricas das morfologias de trincas mais comumente observadas em materiais após indentação (adaptado de [38]). As morfologias A e D são normalmente as maiores trincas em uma dada indentação, enquanto das trincas Lateriais geralmente aparecem quando se aplica uma carga de indentação excessiva [39].	16
2.4.3	Micrografias mostrando as diferenças nos padrões de trincamento presentes entre vidros normais (a, c) e anômalos (b, d) sob indentação Vickers ($P = 32.9\text{ N}$). O vidro "normal" é um borosilicato rico em álcalis, enquanto o vidro "anômalo" é um borosilicato comercial (adaptado de [44]).	17
2.4.4	Esquema do gráfico de $P/d \times d$ com as constantes do Modelo PSR indicadas.	18
2.5.1	Gráfico de $\ln c \times \ln t$ para vidro de janela ao ar. As medições foram realizadas em quatro cargas diferentes (14.71, 19.61, 24.52 e 29.47 N) [8].	20
2.5.2	Esquema de uma curva de tempo até a fratura (adaptado de [23]).	21
2.6.1	Esquema de uma indentação feita em um material frágil (adaptado de [60]).	23
2.6.2	Esquema do perfil de abertura das trincas em uma indentação. Em a) vemos uma representação da indentação com as trincas; enquanto em b) temos o esquema da abertura de duas trincas. Adaptado de [10].	25
2.7.1	Representação gráfica das condições de propagação instável de trinca para duas tensões $\sigma_1 > \sigma_2$ (adaptado de [23]).	28
2.7.2	Representação dos comportamentos de curva-R plana e crescente. 29	
2.7.3	Gráfico representando o comportamento da curva-R de diversas cerâmicas e vitrocerâmicos (adaptado de [71]).	31
4.3.1	Gráfico de $\ln c \times \ln t$ ilustrando as variáveis de interesse.	40
5.1.1	Número de cristais por unidade de volume em função do tempo de tratamento térmico para as amostras de BSP4 cristalizadas.	54
5.1.2	Tamanho do maior cristal medido em função do tempo de tratamento térmico para as amostras de BSP4 cristalizadas.	55

5.1.3	Relação entre a fração cristalina teórica, calculada a partir de dados da literatura [16, 72] e a fração cristalina experimental das amostras de BSP4. Ver Tabela 4.1.2.	56
5.1.4	Taxa de nucleação homogênea máxima para vidros de composição similar ao Biosilicato® em função da quantidade de P_2O_5 presente nos vidros. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos.	58
5.2.1	Fotos de indentações nos vidros testados: a. CM2S indentado a 100 gf; b. CAS indentado a 100 gf; c. BSP4 indentado a 300 gf; e d. SLS indentado a 500 gf.	60
5.2.2	Dureza superficial em função da carga de indentação para o vidro SLS.	61
5.2.3	Dureza superficial Vickers medida a 200 gf dos sistemas vítreos testados em função de seu módulo elástico.	62
5.2.4	Parâmetros do modelo PSR em função do módulo elástico dos sistemas vítreos testados.	63
5.2.5	Dureza superficial das amostras parcialmente cristalizadas em função de sua fração cristalina. As linhas contínuas representam a dureza superficial do vidro base e seu desvio padrão.	65
5.2.6	Dureza superficial das amostras parcialmente cristalizadas (mantendo o número de cristais no volume constante) em função do raio médio dos cristais. A reta tracejada indica a média dos valores apresentados (≈ 5.8 GPa) e as linhas contínuas a dureza superficial do vidro base e seu desvio padrão.	66
5.2.7	Dureza superficial das amostras parcialmente cristalizadas (mantendo o raio dos cristais constante) em função da densidade volumétrica de cristais. A reta tracejada indica a média dos valores apresentados (≈ 5.9 GPa) e as linhas contínuas a dureza superficial do vidro base e seu desvio padrão.	67
5.2.8	Dureza superficial das amostras parcialmente cristalizadas em função da densidade volumétrica de cristais e do raio médio dos cristais mantendo a fração cristalina constante. As retas tracejada e pontilhada são somente guias para os olhos.	68
5.2.9	Parâmetros do modelo PSR em função do inverso da distância média entre cristais. As setas indicam os valores para o vidro base BSP4.	69

5.3.1	Parâmetros de susceptibilidade do material ao meio e tempo de saturação em função do número médio de oxigênios não-ponteantes por tetraedro de silício (de acordo com as regras de Stevels) para os vidros testados.	71
5.3.2	Tempo de saturação da trinca em função do módulo elástico dos vidros estudados.	72
5.3.3	Tempo de saturação da trinca em função do recíproco da distância média entre cristais para os vitrocerâmicos baseados no Biosilicato®.	73
5.3.4	l_0 e l_{inf} em função do recíproco da distância média entre cristais para as amostras parcialmente cristalizadas.	74
5.3.5	Parâmetros de susceptibilidade do material ao meio em função do recíproco da distância média entre cristais para as amostras parcialmente cristalizadas.	75
5.3.6	Gráfico do logaritmo natural do tamanho da trinca em função da carga de indentação com tempo de crescimento de trinca $t = 120$ s para os vidros SLS e BSP4.	77
5.3.7	Micrografia por Microscopia Eletrônica de Varredura da secção transversal do vidro SLS indentado com carga de 200 gf.	78
5.3.8	Tamanho de trinca relativo (c/l_{inf}) em função do tempo relativo (t/t_{inf}), onde t_{inf} é o tempo em que a trinca atinge o tamanho l_{inf}	80
5.4.1	Tenacidade à indentação calculada por três equações diferentes em função do tamanho da trinca, considerando $H = 200$ HV.	82
5.4.2	Tenacidade à indentação relativa em função da densidade de cristais nas amostras parcialmente cristalizadas.	83
5.4.3	Tenacidade à indentação relativa em função do raio médio dos cristais presentes nas amostras parcialmente cristalizadas.	84
5.4.4	Tenacidade à indentação relativa em função do recíproco da distância média entre cristais nas amostras parcialmente cristalizadas.	85
5.4.5	Relação entre o coeficiente de correlação de Pearson r para que a variação tenha significância de $\alpha^* = 0.01$ em função do tamanho amostral e os coeficientes obtidos das Figuras 5.4.2 a 5.4.4.	86
5.4.6	Tenacidade à indentação relativa em função da densidade de cristais nas amostras parcialmente cristalizadas.	87
5.4.7	Tenacidade à indentação relativa em função do raio médio dos cristais presentes nas amostras parcialmente cristalizadas.	88

5.4.8	Tenacidade à indentação relativa em função do recíproco da distância média entre cristais nas amostras parcialmente cristalizadas. . . .	89
5.4.9	Módulo de Weibull calculado pela análise de 3 parâmetros em função do módulo de Weibull calculado pela análise de 2 parâmetros. . . .	90
5.4.10	Parâmetro de normalização (associado à resistência intrínseca do material [68]) calculado pela análise de 3 parâmetros em função do parâmetro de normalização calculado pela análise de 2 parâmetros. . . .	91
5.4.11	Carga crítica calculada pela análise de 3 parâmetros em função da carga crítica calculada pela análise de 2 parâmetros.	92
5.5.1	Logaritmo da resistência à flexão das amostras de SLS em função do logaritmo da carga de indentação aplicada. A linha tracejada representa o ajuste linear dos dados experimentais e a linha contínua representa o coeficiente angular esperado para amostras com Curva-R plana.	94

Símbolos e Abreviações

a — Tamanho característico de um defeito presente em um material. Equivale à metade do comprimento total se o defeito estiver no interior do material e ao comprimento total se o defeito for superficial — $[m]$;

a^* — Tamanho crítico de defeito para fratura frágil do material — $[m]$;

a'^* — Tamanho crítico do defeito para fratura frágil após interação da trinca com a microestrutura do material. $a'^* > a^*$ — $[m]$;

A — Constante da Lei de Paris (Eq. (2.3.2)) — $[m^{\frac{3n+2}{2}} \cdot N^{-n} \cdot s^{-1}]$;

A^* — Constante da Lei de Paris modificada (Eq. (2.3.2)) — $[m \cdot s^{-1}]$;

A_{dep} — Constante do modelo de Deformação Elástica/Plástica (Eq. (2.4.4)) — $[N \cdot m^{-2}]$;

A_{hk} — Constante da aproximação de Hays e Kendall (Eq. (2.4.3)) — $[N \cdot m^{-2}]$;

A_m — Constante da Lei de Meyer (Eq. (2.4.2)) — $[N \cdot m^{\eta}]$;

BSP4 — Vidro do Biosilicato®;

c — Tamanho extendido da trinca, que é a soma do comprimento da trinca com metade da diagonal da indentação ($l + d = c$) — $[m]$;

CAS — Vidro de aluminato de cálcio;

CM2S — Vidro de diopsídio;

COD — "Crack Opening Displacement" ou Perfil de Abertura da Trinca;

d — Metade da diagonal da indentação residual — $[m]$;

\bar{d} — Distância média entre cristais — $[m]$;

d_0 — Parâmetro que corrige a diagonal da indentação residual no modelo de Deformação Elástica/Plástica — $[m]$;

E — Módulo elástico em tensão plana ou Módulo de Young — $[N \cdot m^{-2}]$;

E — Integral elíptica incompleta;

E — Integral elíptica completa;

E' — Módulo elástico em deformação plana — $[N \cdot m^{-2}]$;

$E_{cristal}$ — Módulo elástico do material 100% cristalino — $[N \cdot m^{-2}]$;

E_{matriz} — Módulo elástico do vidro — $[N \cdot m^{-2}]$;

E_{vc} — Módulo elástico da vitrocerâmica calculado pela Lei das Misturas (Eq. (4.1.1)) — $[N \cdot m^{-2}]$;

F — Fator geométrico da equação de De Hoff e Rhines (Eq. (2.1.1)), igual a 1 para cristais cúbicos e $2/\pi$ para cristais esféricos;

F — Integral elíptica incompleta;

F_0 — Parâmetro de normalização — $[N]$;

F_a — Carga aplicada — $[N]$;

F_u — Carga limite abaixo da qual a probabilidade de falha é nula — $[N]$;

gf — Grama-força, unidade de força equivalente a 0.009801 N;

G — Taxa de liberação de energia elástica armazenada no material — $[N \cdot m^{-1}]$;

G_c — Taxa crítica de liberação de energia elástica armazenada — $[N \cdot m^{-1}]$;

H_0 — Dureza independente da carga no modelo de Resistência Proporcional da Amostra — $[N \cdot m^{-2}]$;

h_f — Deslocamento final da cabeça do indentador, correspondente à profundidade da impressão residual — $[m]$;

h_{mas} — Deslocamento máximo da cabeça do indentador — $[m]$;

H_P — Constante de não-linearidade do modelo de Resistência Proporcional da Amostra — $[N \cdot m^{-1}]$;

HCA — Hidróxycarbonatoapatita $Ca_5(PO_4CO_3)_3(OH)$;

HV — Dureza superficial Vickers — $[N \cdot m^{-2}]$;

I — Taxa de nucleação homogênea — $[m^{-3} \cdot s^{-1}]$;

IB_{50} — Índice de bioatividade *in vivo* — $[s]$;

ISE — "Indentation Size Effect" ou Efeito do Tamanho da Indentação;

k — Constante do material (Eq. (2.7.3)) — $[N \cdot m^{-\frac{3-2w}{2}}]$;

k_{gj} — Constante da equação de Gupta e Jubb (Eq. (2.5.1));

\mathbf{K} — Integral elíptica completa;

K_0 — Fator de concentração de tensão limite abaixo do qual não é observado o crescimento subcrítico de trincas — $[N \cdot m^{-3/2}]$;

K_c — Tenacidade à indentação — $[N \cdot m^{-3/2}]$;

K_b — Fator de concentração de tensão residual devido ao ensaio de flexão de quatro pontos (Eq. (2.7.5)) — $[N \cdot m^{-3/2}]$;

K_{I0} — Fator de concentração de tensão limite abaixo do qual não é observado o crescimento subcrítico de trincas — $[N \cdot m^{-3/2}]$;

K_{IC} — Tenacidade à fratura — $[N \cdot m^{-3/2}]$;

K_r — Fator de concentração de tensão residual devido às indentações — $[N \cdot m^{-3/2}]$;

- K_R — Fator de concentração de tensão em função da extensão da trinca (Eq. (2.7.3)) — $[N \cdot m^{-3/2}]$;
- K_{th} — Fator de concentração de tensão limite abaixo do qual não é observado o crescimento subcrítico de trincas — $[N \cdot m^{-3/2}]$;
- K_{tip} — Fator de concentração de tensão na ponta da trinca — $[N \cdot m^{-3/2}]$;
- K_{total} — Fator de concentração de tensão efetivo na ponta da trinca — $[N \cdot m^{3/2}]$;
- K_{SCC} — Fator de concentração de tensão limite abaixo do qual não é observado o crescimento subcrítico de trincas — $[N \cdot m^{-3/2}]$;
- l_0 — Comprimento inicial da trinca — $[m]$;
- l_{inf} — Comprimento final da trinca — $[m]$;
- m — Módulo de Weibull;
- n — Parâmetro de susceptibilidade do material ao meio;
- n_c — Número de cristais na amostra;
- n_N — n -ésimo resultado em um conjunto de tamanho total N ;
- N — Tamanho total de um conjunto de dados experimentais;
- N_s — Densidade de cristais por unidade de superfície — $[m^{-2}]$;
- N_v — Densidade de cristais por unidade de volume — $[m^{-3}]$;
- P — Carga de indentação — $[N]$;
- P_c — Carga crítica para nucleação de trincas, equivalente a 50% de probabilidade de nucleação — $[N]$;
- P_f — Probabilidade de falha;
- P_{max} — Carga máxima aplicada durante a indentação — $[N]$;
- PMMA — Poli metil-meta-acrilato;
- PLA — Poli ácido-lático;
- PSR — "Proportional Specimen Resistance" ou Modelo da Resistência Proporcional da Amostra;
- r — coeficiente de correlação de Pearson;
- R — Resistência do material à propagação de trincas — $[N \cdot m^{-1}]$;
- \bar{R} — Raio médio dos cristais — $[m]$;
- S — Rigidez de contato material/indentador — $[N \cdot m^{-1}]$;
- S_f — Tensão de ruptura do material em ensaio de flexão em quatro pontos — $[N \cdot m^{-2}]$;
- SLS — Vidro de janela;
- T_g — Temperatura de transição vítrea — $[K]$;
- t_{isat} — Tempo para que a trinca atinja seu tamanho máximo (l_{inf}) — $[s]$;

TCP — Fosfato tricálcico;

u — Taxa de crescimento de cristais — $[m \cdot s^{-1}]$;

v — Velocidade de crescimento da trinca — $[m \cdot s^{-1}]$;

VIF — "Vickers Indentation Fracture Toughness Test" ou Teste de Tenacidade à Fratura via Indentação Vickers;

Y — Constante geométrica da trinca (Eq. (2.7.5));

w — Constante do material (Eq. (2.7.3)) que indica seu comportamento em relação à Curva-R. Se $w = 0$, o material apresenta Curva-R plana;

W — Carga limite para o aparecimento das impressões residuais de indentação (Eq. (2.4.3)) — $[N]$;

α — Fração cristalizada;

α^{**} — Significância estatística de 0.01;

β — Constante empírica (Eq. (2.6.13)) igual a 1.6×10^4 para indentadores Vickers e Berkovich — $[m^4 \cdot N^{-2}]$;

χ_r — Constante (Eq. (2.6.1)) relacionada à tensão residual gerada pela indentação e igual a 0.0752;

δ_{total} — Abertura do perfil da trinca (Eq. (2.6.6)) — $[m]$

Φ — Constante (Eqs.(2.6.3), (2.6.4) e (2.6.5)) de valor aproximadamente igual a 3 para materiais cerâmicos;

γ_{eff} — Energia efetiva necessária para criar duas superfícies — $[J \cdot m^{-2}]$;

η — Constante da Lei de Meyer (Eq. (2.4.2)). Se $\eta < 2$, então o material apresenta o Efeito Reverso do Tamanho de Indentação. Se $\eta = 2$ a dureza superficial é constante e se $\eta > 2$ o material apresenta ISE;

μ — Constante do material (Eq. (2.7.9));

ρ — Constante do material (Eq. (2.7.6));

σ_f — Tensão de ruptura em flexão — $[N \cdot m^2]$;

ν — Razão de Poisson;

ξ — Constante do material (Eq. (2.7.6));

ξ_V^R — Constante geométrica para indentação Vickers (Eq. (2.6.2)), igual a 0.0016.

1 Introdução

As potenciais aplicações biológicas de vitrocerâmicas baseadas em vidros bioativos (tal qual o Bioglass®45S5, desenvolvido por L. L. Hench em 1969) são inúmeras, e despertaram grande interesse desde seus primeiros passos, dados Brömer *et al.*, Vogel e Hölland, e Kokubo *et al.* nas décadas de 70 e 80 [1]. O principal objetivo seria aliar a bioatividade dos vidros com o design microestrutural permitido pelos vitrocerâmicos, gerando implantes que primem tanto por suas propriedades biológicas quanto por suas propriedades mecânicas, que geralmente são o fator limitante na aplicabilidade dos materiais cerâmicos. Dentre estes, o Biosilicato®, desenvolvido no Laboratório de Materiais Vítreos do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LaMaV/DEMa/UFSCar) em parceria com pesquisadores da USP [2, 3], aparece como uma alternativa aos produtos atuais por conseguir aliar uma bioatividade comparável à do Bioglass®45S5 mesmo com frações cristalizadas elevadas (o que poderia, em princípio, elevar suas propriedades mecânicas).

As técnicas de medida de dureza superficial por indentação surgiram como alternativas mais econômicas para a avaliação de tratamentos superficiais em ligas metálicas. Em seguida essas técnicas se difundiram para outras áreas, encontrando nas cerâmicas um ramo bastante profíco. Desde os trabalhos de Palmqvist [4] em carbeto de tungstênio na década de 50, tem se acompanhado o tamanho das trincas que aparecem nos cantos da indentação gerada por cabeças de indentação de contato agudo ("*sharp indenters*" [5] — dentre os quais o mais utilizado é o Vickers, mas também compreende o Knoop, e Berkovich e o *Cube corner*). A partir dos trabalhos de Evans e Charles [6] na década de 70, o tamanho das trincas passou a ser associado à tenacidade à fratura (K_{IC}) do material. Por ser uma técnica muito conveniente para medir o K_{IC} , por ser não-destrutiva e econômica em termos de tempo e de material utilizado [7], ela se tornou bastante popular. Com tamanho interesse gerado pelos métodos de indentação, diferentes técnicas passaram a se basear nelas. Ao longo da década de 80, Gupta e Jubb [8] derivaram uma maneira de se obter o parâmetro de susceptibilidade do material ao meio (n), enquanto Krause Jr. [9] desenvolveu um método para a obtenção da curva-R. Mas recentemente, en-

quanto novas técnicas continuam a ser desenvolvidas, como a medida dos perfis de abertura das trincas por Fett *et al.* [10], ou a análise por estatística de Weibull da nucleação das trincas por Mikowski *et al.* [11]; a associação direta entre o tamanho das trincas e a tenacidade à fratura do material tem estado sob constante ataque [7, 12–15], resultando principalmente na substituição do K_{IC} nas publicações recentes pela tenacidade do material à indentação, K_c .

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Cristalização e Caracterização Microestrutural

Seguindo a metodologia de Peitl *et al.* [16] para o estudo e controle da cristalização em vidros, as vitrocerâmicas foram preparadas seguindo dois tratamentos térmicos isotérmicos: o primeiro a uma temperatura perto de T_g para nuclear um certo número de cristais, e um segundo, a uma temperatura superior, para desenvolver os cristais nucleados anteriormente. O número de cristais por unidade de volume foi estimado a partir da contagem do número de cristais por unidade de superfície (N_s) em micrografias utilizando a equação de De Hoff e Rhines (equações (2.1.1) e (2.1.2))

$$N_v = N_s \cdot F \cdot Z \quad (2.1.1)$$

onde N_v é o número de cristais por unidade de volume, N_s o número de cristais por unidade de área, F o fator geométrico dos cristais e Z é dado por:

$$Z = \frac{\sum \frac{1}{2\bar{R}}}{n_c} \quad (2.1.2)$$

onde \bar{R} é o raio médio dos cristais e n_c o número de cristais medidos.

A partir das mesmas micrografias a distribuição do tamanho de cristais pode ser calculada, o que em conjunto com o número de cristais por unidade de volume torna possível o cálculo da fração cristalizada teórica para cada tratamento térmico, de acordo com a equação de Johnson-Mehl-Avrami-Komolgorov (JMAK, equação (2.1.3)):

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi N_v \bar{R}^3}{3}\right) \quad (2.1.3)$$

onde α é a fração volumétrica cristalizada.

Sabendo a fração cristalina e o raio médio dos cristais, é possível calcular a distância média entre as superfícies dos cristais de acordo com a seguinte equação estereológica [17, 18]:

$$\bar{d} = 4\bar{R} \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot \sqrt{\frac{2}{3\alpha}} \quad (2.1.4)$$

Essa metodologia permite estudar a resposta do material às mudanças induzidas em propriedades de interesse (dureza superficial, tenacidade à indentação,

parâmetro de susceptibilidade do material ao meio) em função da fração cristalizada, variando ou o número de cristais no volume ou o raio dos cristais e mantendo o outro constante, ou então variando ambos mantendo a fração cristalizada constante.

2.2 Biovitrocerâmicas

Graças ao desenvolvimento do Bioglass®45S5 por L. L. Hench, desde a década de 70 grande interesse tem se voltado para a área de biomateriais vítreos e, mais tarde, vitrocerâmicos. Existem diversas definições do que é um biomaterial, mas todas podem ser resumidas em "Biomateriais são materiais sintéticos usados para substituir parte de um sistema vivo ou para atuar em contato íntimo com tecidos vivos" [19]. Os biomateriais são classificados em três subgrupos principais, de acordo com o efeito do meio biológico no material e do efeito do material sobre os tecidos vizinhos, exemplificado na Tabela 2.2.1. O comportamento *in vivo* das diferentes subclasses está exemplificado na Figura 2.2.1.

Tabela 2.2.1: Subdivisões dos biomateriais.

Inertes	Ex: Alumina, Zircônia, ligas de Titânio, cimentos de PMMA
Bioativos	Ex: Hidróxipapatita, biovidros, biovitrocerâmicas
Reabsorvíveis	Ex: Fosfato tricálcico (TCP), poli-ácido lático (PLA)

O índice de bioatividade IB_{50} é o tempo necessário para que 50% da superfície do biomaterial se encontre ligada ao tecido vizinho. Em geral esse teste é feito em ossos de ratos ou coelhos, o que torna o ensaio caro e demorado. Kokubo *et al.* propuseram [21] um teste *in vitro*, onde uma amostra é imersa em uma solução que simula a composição química do plasma sanguíneo e mantida na temperatura fisiológica, e afirmaram que a bioatividade de um material pode ser aferida observando o aparecimento de uma camada de hidróxicarbonatoapatita (HCA) na superfície da amostra. O processo de formação da HCA ocorre em cinco etapas, através da seguinte sequência de reações [22]:

- i. Lixiviação dos íons Na^+ da superfície do material e sua substituição por íons H_3O^+ provenientes da solução;
- ii. A etapa i. promove uma elevação no pH local da solução devido ao au-

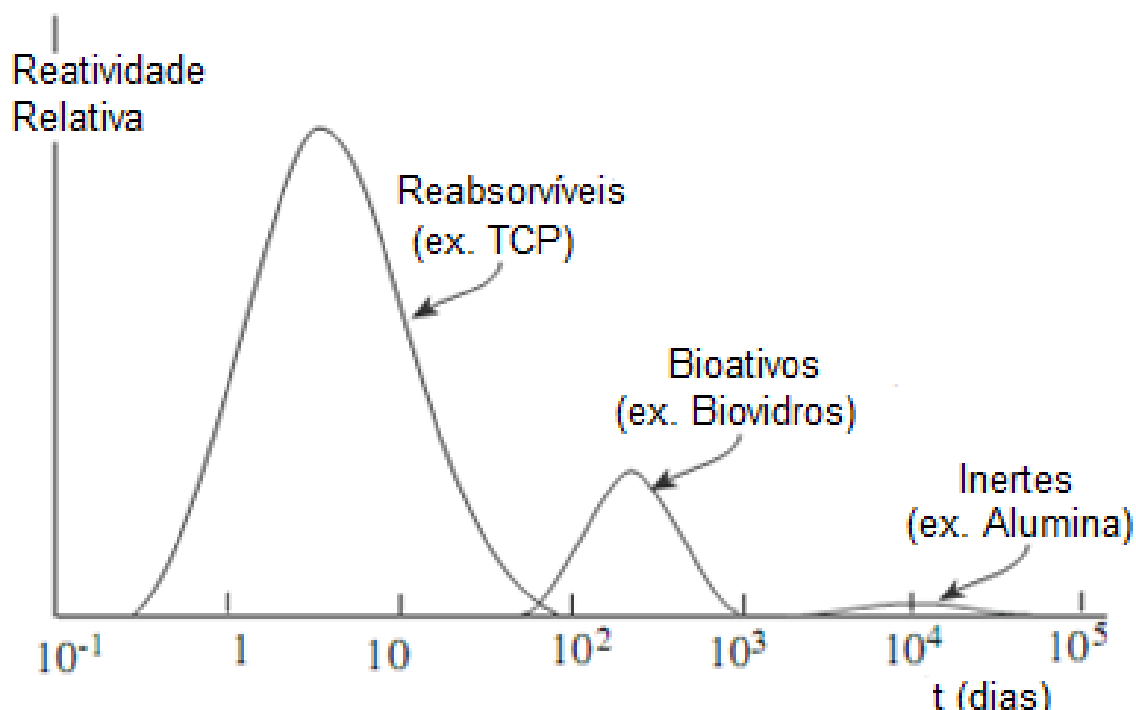


Figura 2.2.1: Reatividade relativa das subclassificações de biomateriais implantados no corpo humano (adaptado de [20]).

mento na concentração de OH^- , que provoca a ruptura das ligações Si-O-Si e a sílica é liberada na solução na forma de Si(OH)_4 ;

- iii. Se o pH local for menor que 9.5 ocorre a condensação da Si(OH)_4 na superfície da amostra, repolimerizando e formando uma camada de sílica-gel;
- iv. A estrutura aberta da sílica-gel permite que a troca iônica entre o biovidro e a solução continue ocorrendo. Íons cálcio e fósforo se difundem através da camada de sílica-gel e reagem com os íons cálcio e fosfato presentes na solução, formando uma camada de fosfato de cálcio (CaP) amorfo;
- v. Ao aumentar sua espessura, a camada de fosfato de cálcio amorfo passa a incorporar íons hidroxila e carbonato, iniciando a cristalização da hidróxicarbonatoapatita.

O Bioglass®45S5 apresenta a importante propriedade de ao ser inserido no corpo humano criar uma interface de ligação forte e estável com o tecido ósseo ou até mesmo com tecidos moles, como cartilagens. Essa ligação evita o encapsulamento por tecido fibroso, resposta padrão do corpo contra materiais

estranhos e que compromete a estabilidade do implante [1]. Além de sua bioatividade, o módulo elástico dos biovidros se situa na faixa de 45 a 60 GPa, próxima a do osso cortical (25 – 30 GPa), minimizando assim o problema de blindagem de tensão ("*stress shielding*"), que causa fragilização óssea em torno do implante se o módulo elástico do material implantado for muito superior ao osseo. Apesar disso, sua baixa resistência à fratura (variando entre 40 e 60 MPa), baixa tenacidade à fratura (em torno de $0.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) e a curva-R plana limitam seu uso a implantes que não sejam de sustentação ("*load bearing*").

Nesse contexto começaram a ser desenvolvidos bio-vitrocerâmicos — obtidos através da cristalização controlada de certos biovidros que, em geral, sacrificavam parte de sua bioatividade em troca de propriedades mecânicas superiores. Os primeiros vitrocerâmicos bioativos foram desenvolvidos durante a década de 70 por Brömer *et al.* e são comercializados com a marca Ceravital®. Nos dez anos seguintes surgiram outras bio-vitrocerâmicas, principalmente as Bioverit®I e II (por Vogel e Hölland) e a Cerabone®A-W (por Kokubo *et al.*) [1]. Em um esforço para reunir a bioatividade dos biovidros com as melhores propriedades mecânicas oferecidas pelos bio-vitrocerâmicas, foi desenvolvida e posteriormente patenteada por pesquisadores do Laboratório de Materiais Vítreos do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos uma vitrocerâmica totalmente cristalina e altamente bioativa, denominada Biosilicato®.

2.3 Fadiga Estática em Biomateriais

Outro parâmetro de grande importância para a aplicação de biomateriais frágeis em implantes de longo prazo é a deterioração das propriedades mecânicas sob carga com o passar do tempo. O interior do corpo humano é um ambiente desafiador para os biomateriais em geral [19]. Os efeitos do ataque químico pelo plasma sanguíneo, pelas células e as tensões mecânicas às quais o implante está sujeito iniciam processos de fadiga estática e dinâmica. Considerando a rigidez mecânica característica dos materiais cerâmicos, a resposta do implante biocerâmico às solicitações mecânicas não se dá por fluência ou deformação plástica, mas sim pela criação e propagação de defeitos microestruturais [19], levando à redução de sua resistência mecânica, como exemplificado na Figura 2.3.1, e afetando diretamente o tempo de vida esperado do implante. Isso sig-

nifica que para implantes cerâmicos a questão não é se ele irá falhar, mas quando irá falhar.

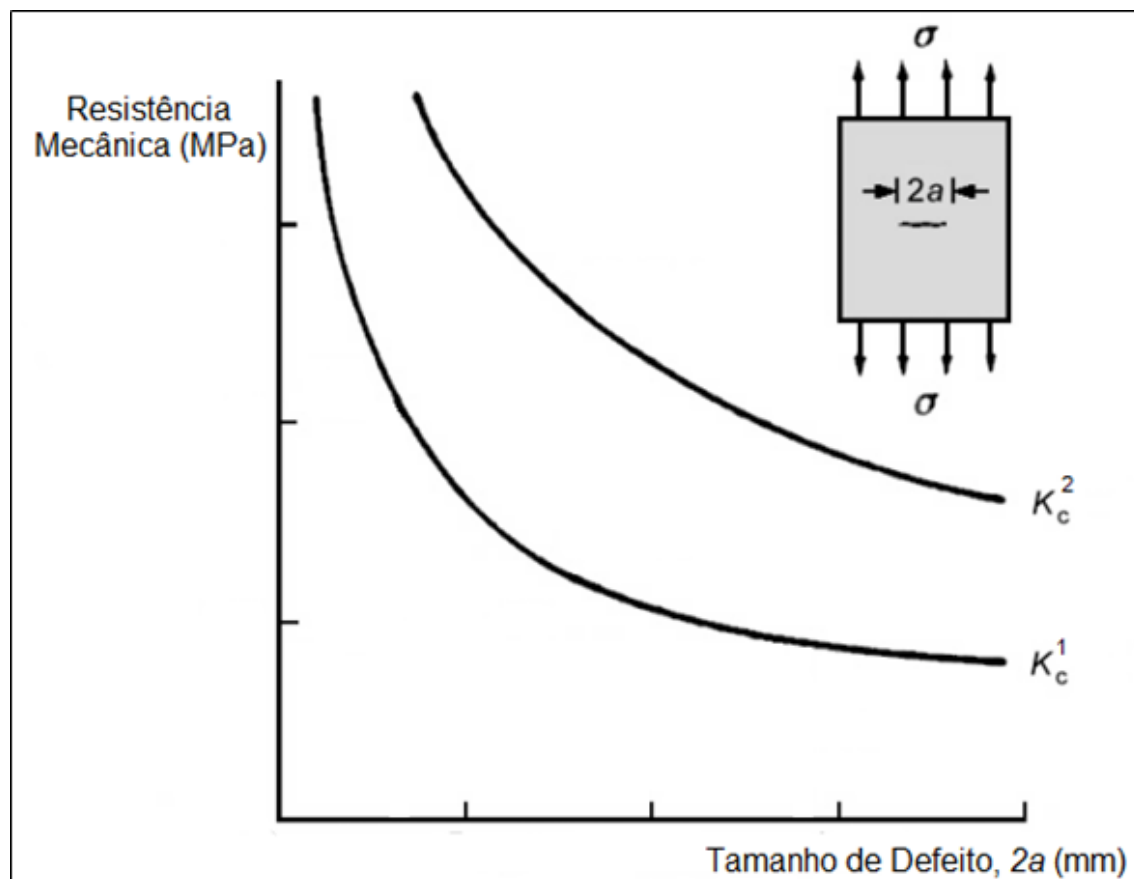


Figura 2.3.1: Resistência mecânica de um corpo de prova em função do tamanho do maior defeito presente, com $K_{c2} > K_{c1}$ (adaptado de [23]).

Mesmo se os defeitos presentes forem menores que o tamanho crítico (ou seja, o tamanho que, dada a carga aplicada, levaria à fratura frágil do implante), se o material se encontra tensionado e em um ambiente quimicamente reativo, os defeitos podem crescer devido à fadiga estática [24]. A fadiga estática é um fenômeno que resulta na degradação das propriedades mecânicas de um material, causado pelo crescimento de trincas devido ao ataque químico preferencial do meio nas pontas das trincas que se encontram tensionadas (porém a tensão aplicada é inferior à tensão de fratura). É um processo diferente da fadiga dinâmica, na qual a redução das propriedades mecânicas se dá pela ciclagem das tensões aplicadas.

A taxa de crescimento de uma trinca é uma função do fator de concentração

de tensão na ponta das mesmas (K_{tip}) e do meio no qual o material se encontra (ver Figura 2.3.2). Para as biocerâmicas esse fenômeno é especialmente crítico pois o corpo humano é um ambiente bastante agressivo, o que levará à fratura do implante algum tempo após a implantação, mesmo se a carga aplicada for relativamente baixa.

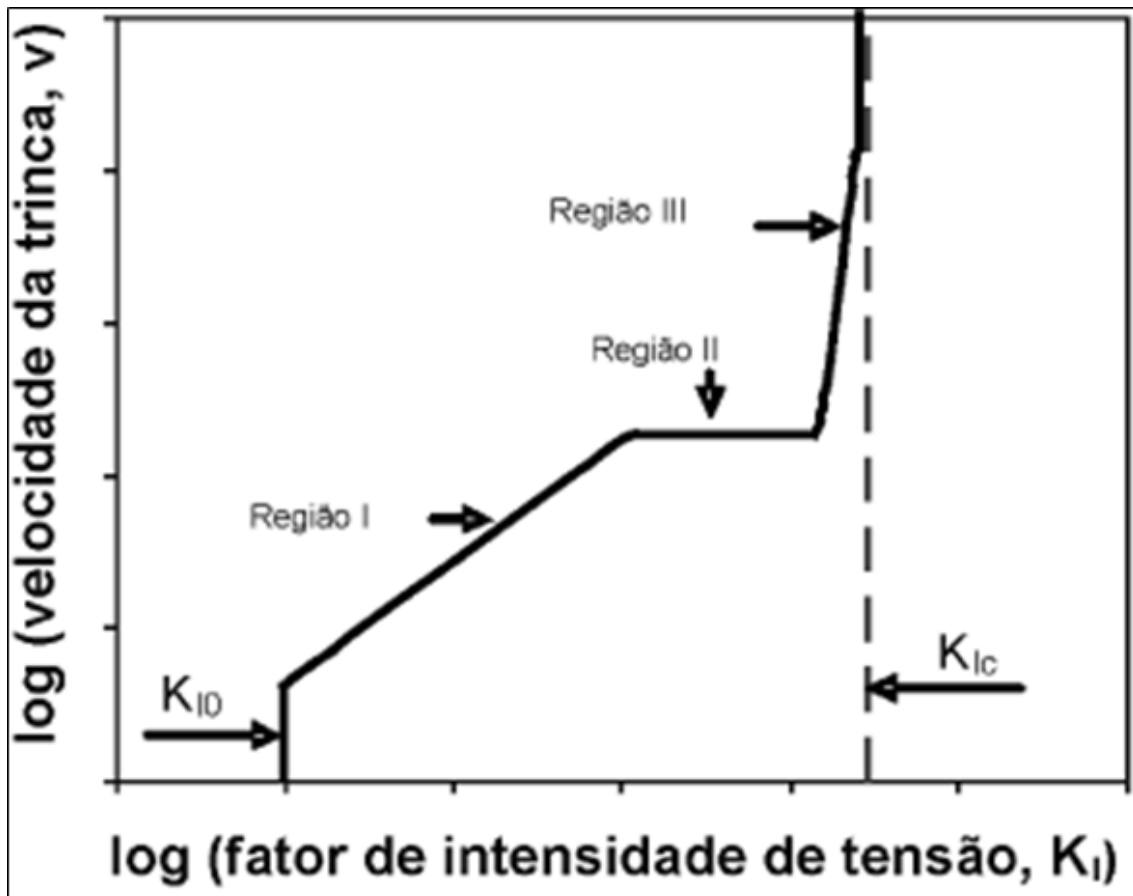


Figura 2.3.2: Curva típica de $v - K$ (adaptado de [25]). A curva é composta por três regiões distintas: Nas regiões I e III a velocidade de crescimento da trinca depende fortemente de K_I (carga aplicada e tamanho do maior defeito), enquanto na região II a velocidade é praticamente independente de K_I , mas fortemente dependente do meio. A região I é de grande interesse por poder ser parametrizada e, para alguns materiais, apresenta um valor limite K_{I0} . A região III se encontra muito próxima de K_{IC} e compreende a fratura do material.

Quando sujeita à fadiga estática na região I, a taxa de crescimento da trinca

(v) é relacionada somente ao fator de concentração de tensão K_I , portanto:

$$v = \frac{\partial a}{\partial t} = f(K_I) \quad (2.3.1)$$

onde v é a taxa de crescimento da trinca, a é o tamanho da trinca e t o tempo.

A região I do gráfico $\log v \times \log K_I$ pode ser expressa por uma reta correspondente à seguinte lei das potências, também conhecida como Lei de Paris [26]:

$$v = A \cdot K_I^n = A^* \cdot \left(\frac{K_I}{K_{IC}} \right)^n \quad (2.3.2)$$

Onde os parâmetros A , A^* e n dependem do material, da temperatura e do meio. Wiederhorn foi pioneiro nessa área, e seus estudos com vidro de janela [27] serviram de base para o estabelecimento das relações entre a velocidade de crescimento da trinca e o fator de concentração de tensão, além de ajudar a estabelecer o efeito do ambiente nos gráficos de $v - K$. Como ilustrado na Figura 2.3.3, quanto maior a concentração de água no meio, maior a velocidade de crescimento das trincas para fatores de concentração de tensão abaixo de K_{IC} para vidro de janela.

O efeito da água na fadiga estática foi explicado por Michalske *et al.* [29, 30] com um modelo baseado na interação entre as moléculas de água com as ligações Si–O–Si da rede vítrea. É uma reação que ocorre em três passos (ilustrados na Figura 2.3.4):

1. Uma molécula de água é adsorvida por uma ligação Si–O–Si tensionada na ponta de uma trinca quando há interação entre o par de elétrons livres do oxigênio da molécula de água e o silício e há a formação de uma ponte de hidrogênio entre um próton e o oxigênio ponteante;
2. As ligações Si–O e O–H são rompidas, formando dois grupos silanol fracamente ligados por uma ponte de hidrogênio;
3. A ligação fraca O–H–O é rompida, gerando dois grupos Si–OH superficiais.

O modelo de Michalske e Freiman foi desenvolvido para explicar a interação da água com a rede de vidros de sílica sob tensão. Michalske e Bunker [30] demonstraram que este modelo pode ser generalizado para a interação das ligações Si–O–Si com qualquer molécula que compartilhe três características:

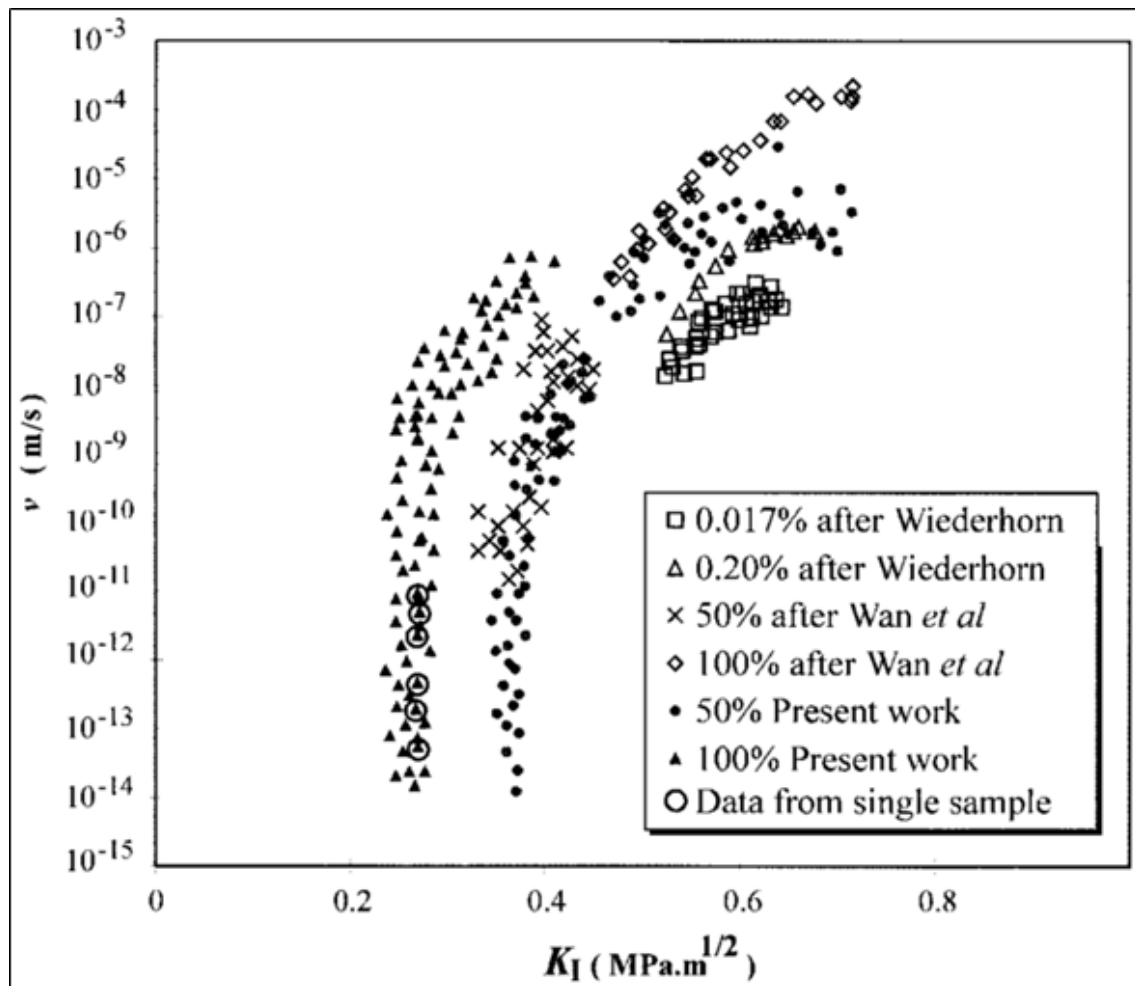


Figura 2.3.3: Gráfico de $V - K$ construído por Kocer e Collins [28], mostrando claramente o efeito de diferentes concentrações de água na fadiga estática de vidro de janela, assim como a existência de um fator de concentração de tensão limite, abaixo do qual a velocidade de crescimento das trincas é desprezível.

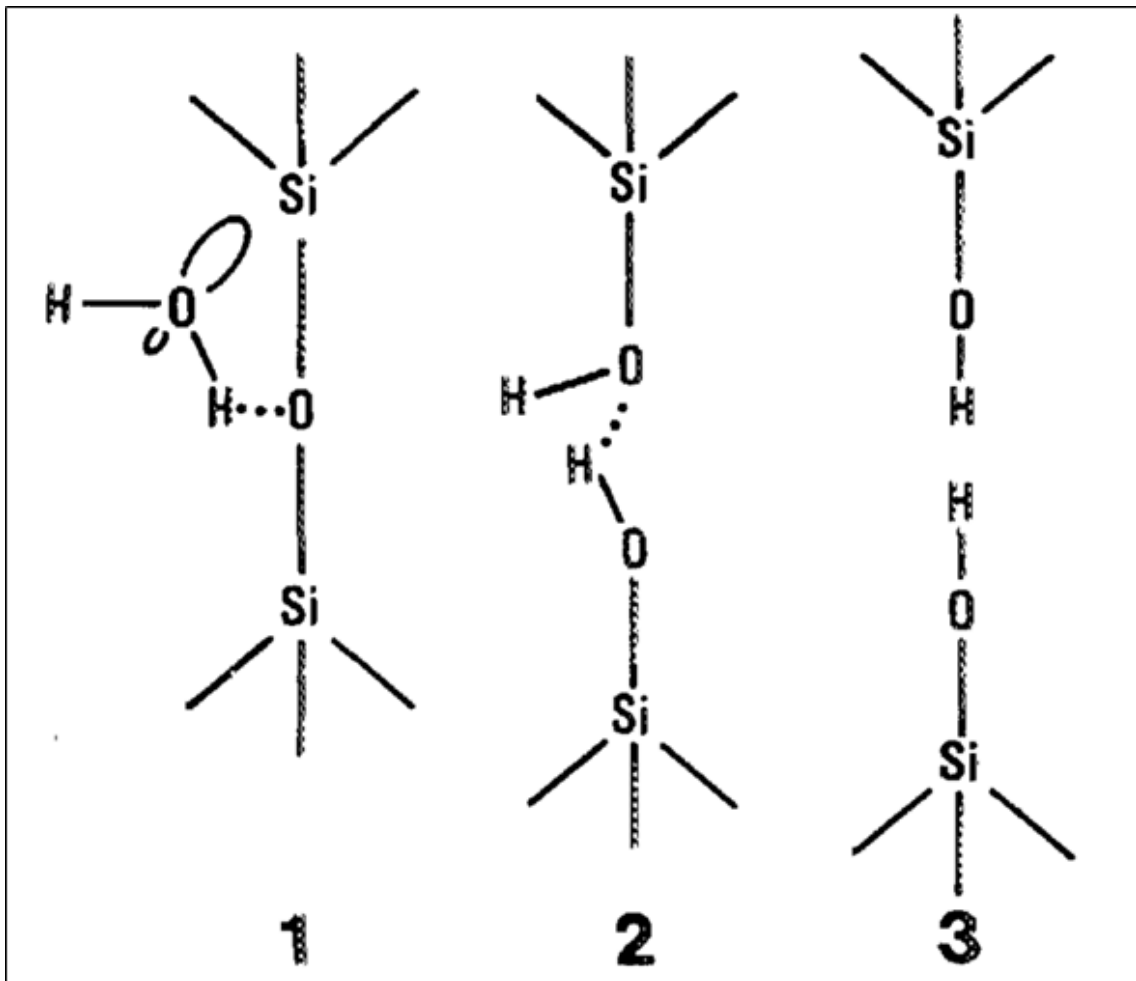


Figura 2.3.4: Sequência de reação que descreve o mecanismo de fadiga estática pelo modelo de Michalske e Freiman (adaptado de [30]).

- i. tenha pelo menos um par de elétrons livres (não-ligantes), ou seja, uma Base de Lewis;
- ii. seja capaz de doar pelo menos um próton, i.e., um Ácido de Brønsted; e,
- iii. a distância entre os sítios ácido e básico seja da ordem da distância de ligação Si–O de 0.16 nm.

É interessante notar que em certos casos, como em vidros tensionados abaixo de um certo valor do fator de concentração de tensão K_{I0} (também denominado K_{th} , K_{SCC} , ou ainda K_0 , quando medido por indentação, analogamente ao K_c), o crescimento subcrítico não é mais detectado [25] (ver Figura 2.3.3) para uma dada combinação material–temperatura–meio. Para vidros de soda-cal-sílica, como o vidro de janela, esse limite foi determinado por Kocer e Collins [28] na temperatura ambiente e atmosfera com 50% de umidade e meio aquoso, obtendo valores de 0.37 e 0.26 MPa.m^{1/2}, respectivamente.

O comportamento de defeitos microestruturais em materiais vítreos em meio aquoso sob tensão não se resume à fadiga estática. Doremus [31] descreve uma sequência de mecanismos que entram em ação em uma interface vidro/meio aquoso. Em ordem cinética, eles são:

- i. troca iônica entre álcalis presentes no vidro com o íon hidroxônio do meio;
- ii. reação das moléculas de água com a estrutura do vidro pelo mecanismo de Michalske e Freiman;
- iii. difusão de água molecular para dentro da estrutura do vidro; e,
- iv. a formação de uma ou mais camadas de reação da interface.

Esses mecanismos contribuem para a descrição do comportamento de um material vítreo solicitado subcriticamente em um ambiente reativo, portanto sofrendo fadiga estática [32].

2.4 Sobre o Método de Indentação

O ensaio de dureza superficial por indentação é uma das maneiras convencionais de se investigar as propriedades mecânicas de pequenos volumes dos materiais. O procedimento padrão de um teste de dureza envolve a aplicação de

uma certa carga em uma cabeça indentadora de geometria fixa na superfície da amostra e medindo, com a ajuda de um microscópio, as dimensões da indentação residual [33]. Na área de cerâmicas, as publicações sobre dureza se concentram sobre os ensaios Vickers, Knoop e Berkovich; sendo que somente o ensaio de dureza Vickers totaliza cerca de 60% dos valores disponíveis na literatura, com cargas aplicadas variando de 2 a 9.8 N (o chamado intervalo de microdureza), enquanto para cerâmicas de elevada dureza e tenacidade à fratura, os valores possam chegar a até 98 N. A dureza Vickers de um material é calculada em função da carga aplicada e do tamanho da impressão residual, de acordo com a equação (2.4.1):

$$HV = \frac{2 \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right) \cdot P}{(2d)^2} \quad (2.4.1)$$

onde HV é a dureza superficial Vickers, P a carga de indentação e d a diagonal da indentação residual.

Um ensaio de indentação realizado em um material em temperatura ambiente gera uma resposta mecânica que é extremamente dependente do tipo de material utilizado. No caso dos vidros inorgânicos, essa resposta mecânica é uma associação de três comportamentos diferentes:

- Deformação elástica, que é recuperada no ciclo de descarga do indentador;
- Deformação inelástica, que envolve deformação permanente tanto por Densificação quanto por Cisalhamento;
- Fratura.

Experimentalmente esses comportamentos podem ser observados em um gráfico de carga aplicada por deslocamento da cabeça de indentação, esquematizado na Figura 2.4.1. A partir da análise gráfica é possível obter as quantidades relativas de energia distribuídas para cada componente [34]. O balanço entre a energia dissipada e a energia recuperada em um ensaio de indentação é dependente de um grande número de variáveis, como a composição química dos vidros, sua estrutura, estado da superfície, carga aplicada, geometria do indentador e o meio. Todas essas variáveis também influenciam qual mecanismo de deformação inelástica prevalece e qual morfologia de trinca se desenvolverá se houver fratura. São possíveis várias morfologias de trinca (ver Figura 2.4.2). As impressões residuais são proporcionais à energia recuperada pelo material, embora essa recuperação elástica seja anisotrópica, como demonstrado

por Yoshida *et al.* [35] ao comparar as impressões residuais de indentações Vickers antes e após recozimento das amostras. Essa anisotropia é um indicativo do modo de deformação plástica predominante. Para o vidro de janela o centro da indentação é deformado por densificação enquanto as bordas são deformadas por cisalhamento [36].

Arora *et al.* [40] descreveram que certos vidros, denominados "anômalos" (como sílica vítrea e borosilicatos em geral), apresentam como principal mecanismo de deformação durante indentação a densificação; enquanto os vidros que têm como principal mecanismo de deformação o cisalhamento são denominados "normais" (nessa categoria estão a maioria dos vidros silicatos, incluindo o vidro de janela). Estudos posteriores por Rouxel *et al.* [41–43] demonstraram a importância da Razão de Poisson (ν) na descrição da estrutura do vidro e como esta afeta a deformação inelástica durante a indentação. Na temperatura ambiente, os vidros normais tendem a gerar trincas radiais quando submetidos a ensaios de indentação de contato agudo, enquanto os vidros anômalos apresentam trincas tipo cone (ver Figura 2.4.3). Todos os vidros tendem a apresentar trincas tipo cone em temperaturas elevadas ou quando indentados com indentadores de contato obtuso ("*blunt contact*" — como Brinell e Rockwell).

Outro efeito que deve ser levado em conta ao se utilizar métodos de indentação na caracterização de uma material é a dependência dos valores de dureza em função da carga de indentação aplicada, denominada Efeito de Tamanho de Indentação ("*Indentation Size Effect*" — ISE), cuja origem ainda é bastante debatida na literatura [45–49]. Existem diversos modelos experimentais que buscam explicar esse comportamento: a lei de Meyer (equação (2.4.2)), a aproximação de Hays e Kendall (equação (2.4.3)), o modelo de Deformação Elástica/Plástica (equação (2.4.4)) e o modelo de Resistência Proporcional da Amostra (equação (2.4.5)).

$$HV = A_m \cdot (2d)^{\eta-2} \quad (2.4.2)$$

$$HV = A_{hk} + \frac{W}{(2d)^2} \quad (2.4.3)$$

$$HV = A_{dep} \cdot \left(1 + \frac{d_0}{d}\right) \quad (2.4.4)$$

$$HV = H_0 + \frac{H_P}{2d} \quad (2.4.5)$$

onde A_m , η , A_{hk} , W , A_{dep} , d_0 , H_0 e H_P são constantes do material.

Dentre os modelos citados somente o modelo de Resistência Proporcional da Amostra ("*Proportional Specimen Resistance*" — PSR) descreve a ISE para

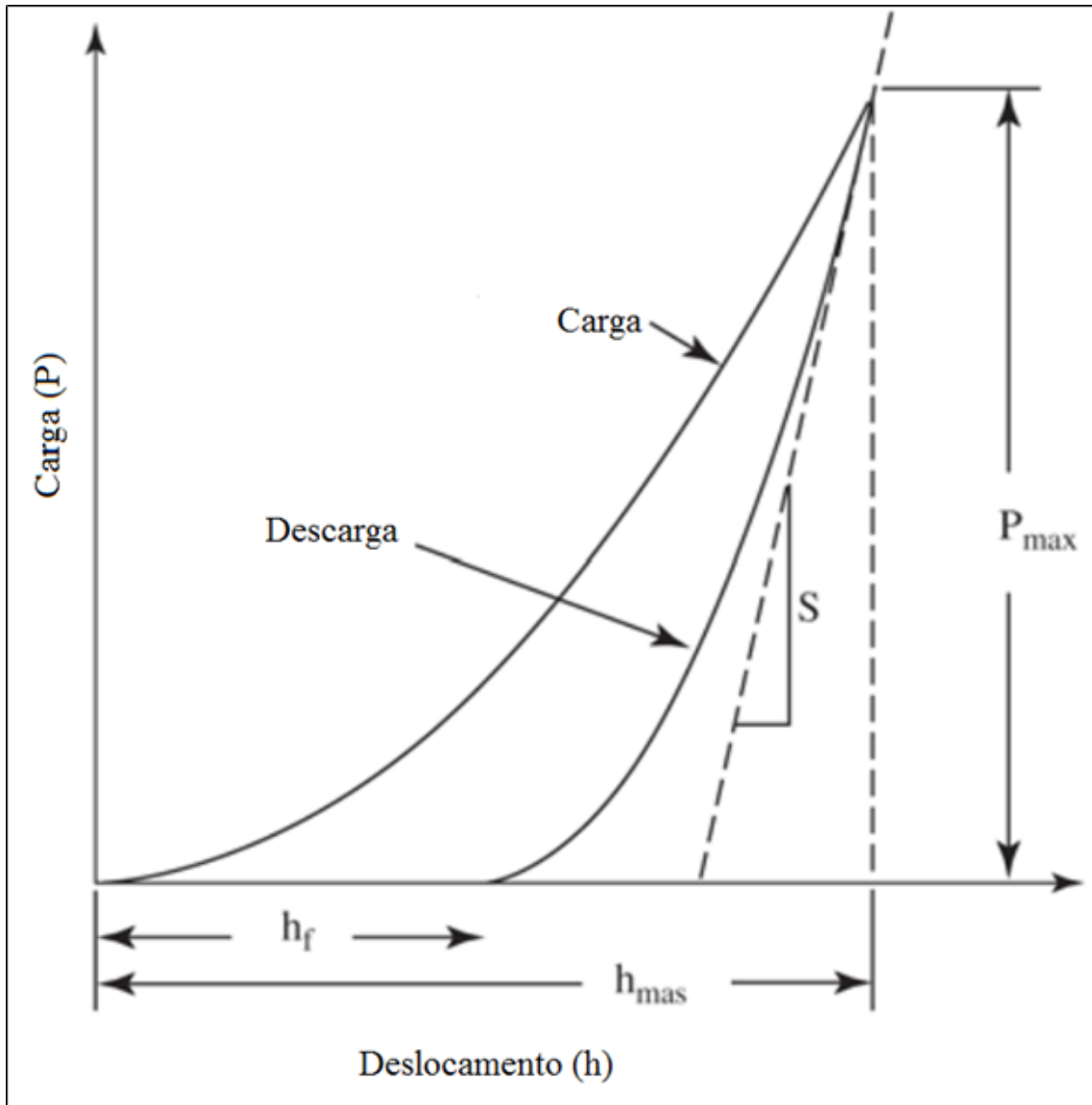


Figura 2.4.1: Representação esquemática de um gráfico de carga por deslocamento para um ensaio de indentação, onde P_{max} é a carga máxima aplicada, S é a rigidez de contato ($S = \frac{\partial P}{\partial h}$), h_{mas} é o deslocamento máximo da cabeça de indentação e h_f é o deslocamento final, que corresponde à profundidade da impressão residual (adaptado de [37]).

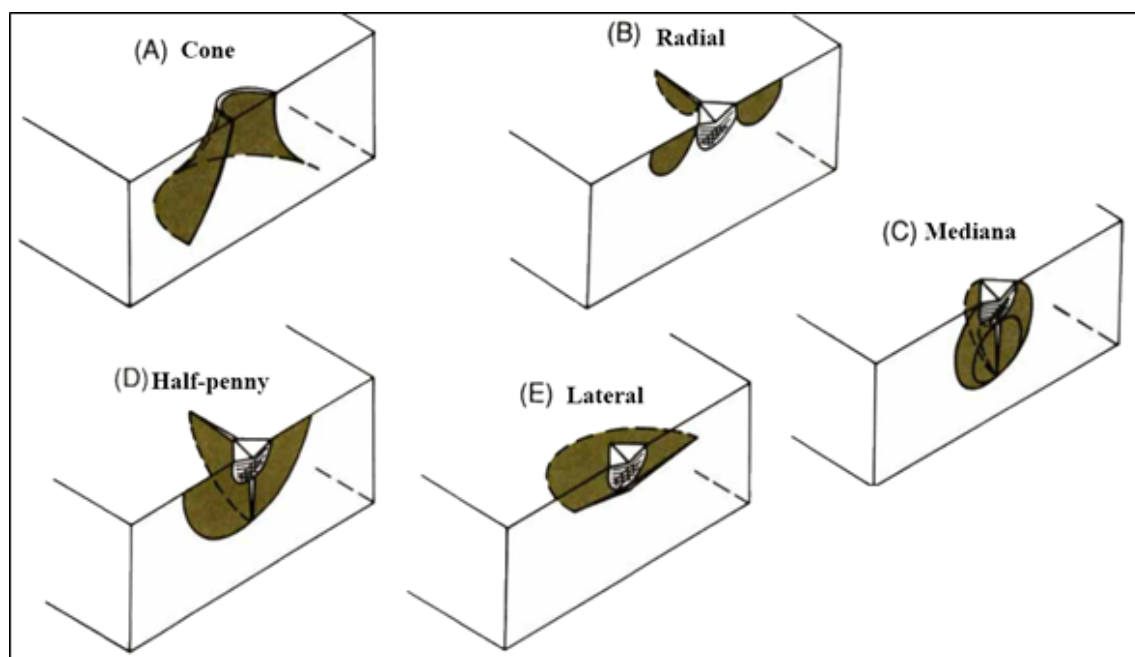


Figura 2.4.2: Secções isométricas das morfologias de trincas mais comumente observadas em materiais após indentação (adaptado de [38]). As morfologias A e D são normalmente as maiores trincas em uma dada indentação, enquanto das trincas Laterais geralmente aparecem quando se aplica uma carga de indentação excessiva [39].

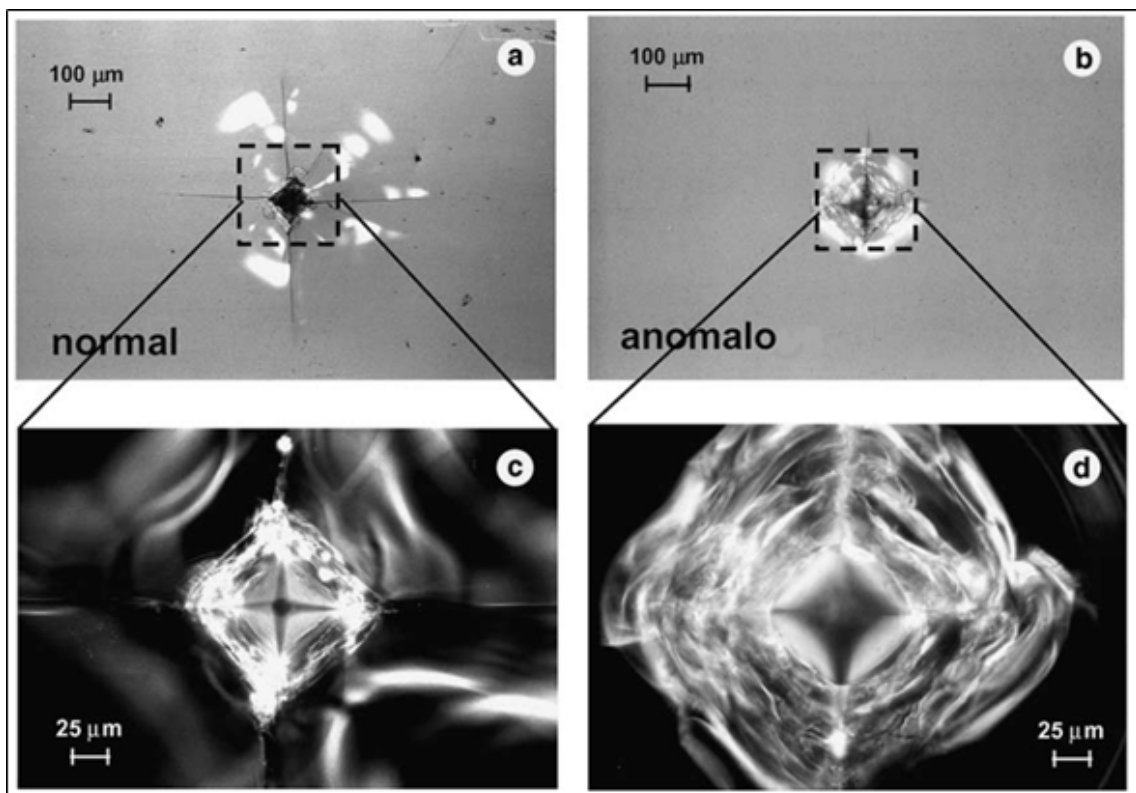


Figura 2.4.3: Micrografias mostrando as diferenças nos padrões de trincamento presentes entre vidros normais (a, c) e anômalos (b, d) sob indentação Vickers ($P = 32.9\text{ N}$). O vidro "normal" é um borossilicato rico em álcalis, enquanto o vidro "anômalo" é um borossilicato comercial (adaptado de [44]).

sistemas vítreos consistentemente [45]. Neste modelo a dureza é dependente de dois coeficientes: H_0 , que é a dureza real do material, independente da carga de indentação aplicada; e H_P , que caracteriza o quanto a dureza medida efetivamente desvia da dureza real. A natureza física do termo H_P ainda é bastante controversa: sua origem já foi atribuída à energia superficial da amostra, da camada superficial deformada, ao efeito das bordas do indentador agindo como dobradiças plásticas ou ainda como uma combinação da compressão elástica da amostra com a resistência desenvolvida pela fricção na interface indentador/amostra [45]. Os valores numéricos do modelo podem ser derivados de um gráfico de carga de indentação dividido por metade da diagonal da impressão residual (P/d) pela metade da diagonal da impressão residual (d), de cujo ajuste linear H_P é o intercepto e H_0 o coeficiente angular, conforme pode ser visto na Figura 2.4.4.

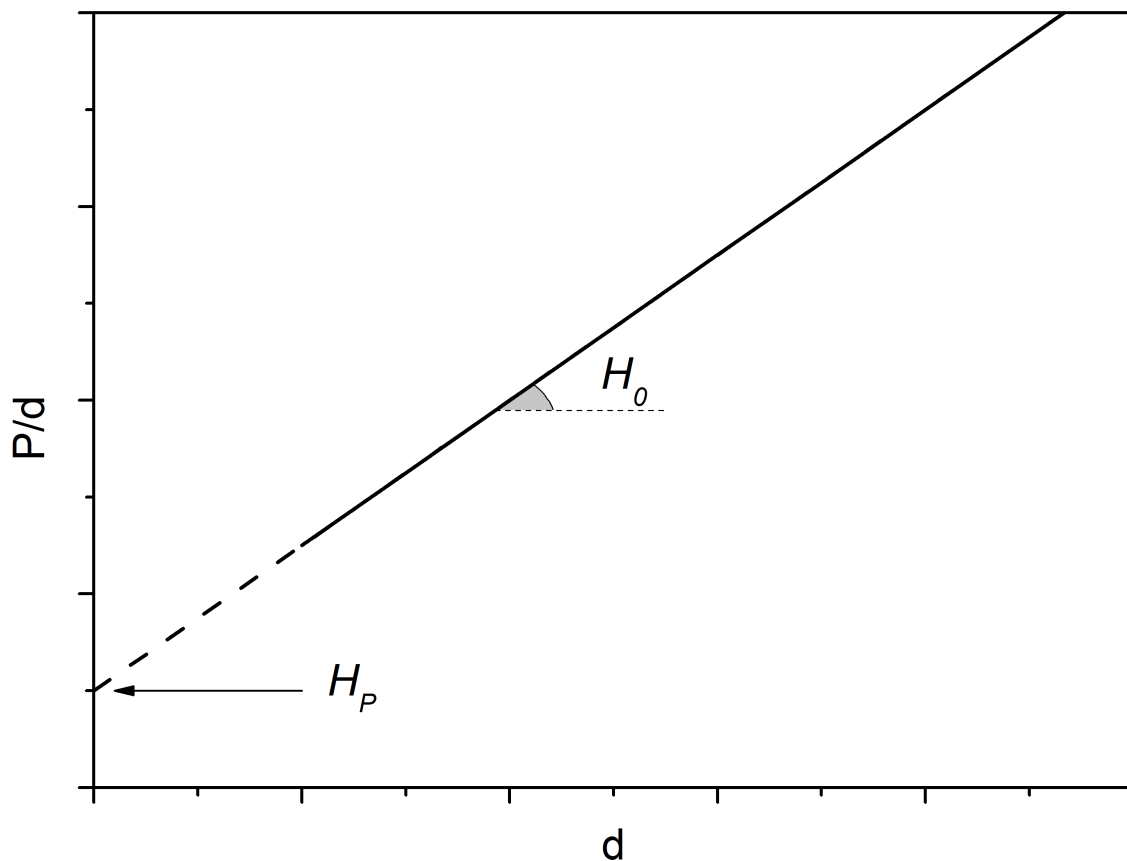


Figura 2.4.4: Esquema do gráfico de $P/d \times d$ com as constantes do Modelo PSR indicadas.

Como visto, o ensaio de indentação promove uma resposta mecânica bas-

tante complexa do material. Para vidros, a dureza é definida como a resistência da amostra à deformação permanente [50]. Apesar do grande interesse existente em estudar essa resposta, é importante ter em mente que devido ao grande número de variáveis, dos mecanismos atuantes e da extrema dificuldade de, a partir do resultado final desacoplar os efeitos individuais, as técnicas de caracterização baseadas em ensaios de indentação acabam por ter um caráter meramente qualitativo, e que deve ser exercido com grande cautela, pois resultados aparentemente semelhantes podem resultar de mecanismos completamente diferentes entre si.

2.5 Medidas do Parâmetro de Susceptibilidade do Material ao Meio

O valor do parâmetro de susceptibilidade à corrosão por tensão n pode ser medido independentemente por meio do método de Gupta e Jubb [8], no qual a relação entre a equação que relaciona a velocidade de crescimento subcrítico de trinca ao fator de concentração de tensão (equação (2.3.2)) e o fator de concentração de tensão residual (equação (2.6.1)) resulta na seguinte equação:

$$\ln c = \left(\frac{2}{3n + 2} \right) \cdot \ln t + k_{gj} \quad (2.5.1)$$

onde c é o tamanho total da trinca, n o parâmetro de susceptibilidade do material ao meio, t é o tempo e k_{gj} uma constante do material.

Portanto, a construção de um gráfico $\ln c \times \ln t$ resulta em uma reta cujo coeficiente angular é facilmente obtido e permite o cálculo de n . Na Figura 2.5.1 podemos ver os resultados experimentais:

Apesar do K_{IC} ser um parâmetro importante na mecânica da fratura, a comparação de biovidros e bio vitrocerâmicas basea-se apenas em K_{IC} , como é frequentemente reportado na literatura [51–56], é incompleta, pois se o material implantado atingir K_{IC} ocorrerá a falha catastrófica do mesmo, visto que as trincas se propagam a uma velocidade não nula em qualquer valor do fator de concentração de tensão acima de K_0 . Mas se o implante for projetado de tal modo que sua função e o ambiente contribuam para que o fator de concentração de tensão no material seja inferior à K_0 , então seria possível um implante de longa vida útil, como representado pela Figura 2.5.2. É importante notar que o fator de concentração de tensão limite para a fadiga estática é característico de

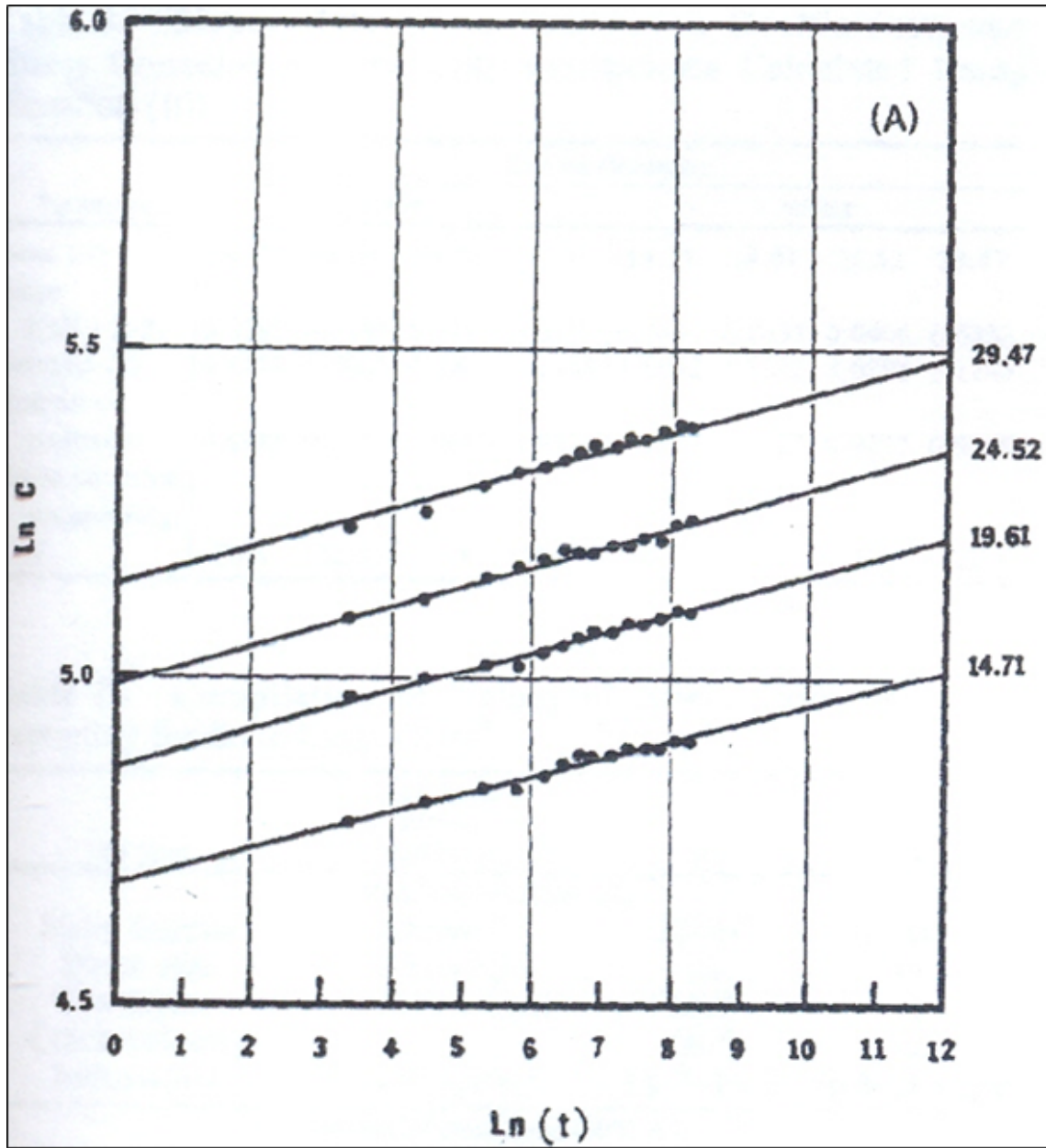


Figura 2.5.1: Gráfico de $\ln c \times \ln t$ para vidro de janela ao ar. As medições foram realizadas em quatro cargas diferentes (14.71, 19.61, 24.52 e 29.47 N) [8].

sistemas vítreos que contenham íons móveis (como Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) em sua composição química [28,57]. Lanford *et al.* [58] demonstraram que vidros soda-cal-sílica passam por um estágio de hidratação superficial que consiste na substituição dos íons móveis da estrutura por íons hidroxônio da solução e sua interdifusão pela rede vítrea. Medidas do perfil de difusão de hidrogênio em vidros hidratados corroboram a troca iônica. Como o H_3O^+ é, em geral, maior que os íons móveis, a sua substituição gera uma expansão volumétrica, deformando a rede vítrea e resultando em tensões superficiais compressivas que original o limite K_0 [32].

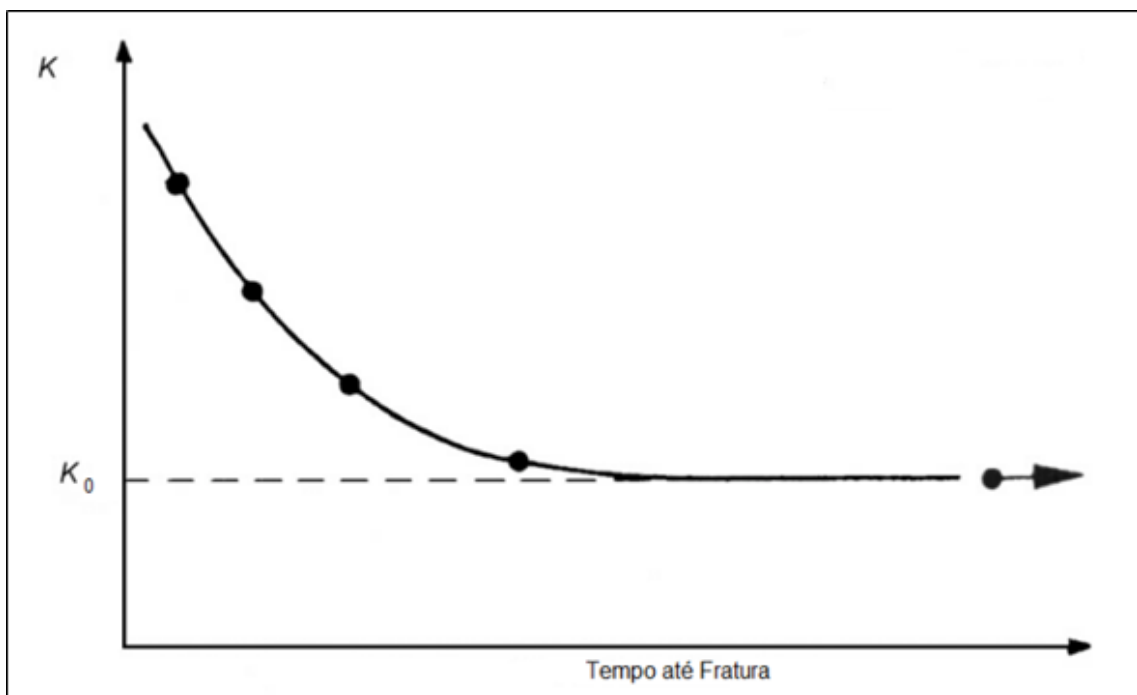


Figura 2.5.2: Esquema de uma curva de tempo até a fratura (adaptado de [23]).

2.6 Medidas de Tenacidade à Fratura a Partir de Microindentação Vickers

2.6.1 Equações Baseadas no Tamanho Final das Trincas

Desenvolvido por Evans e Charles durante a década de 70 [6], o método de determinação da tenacidade à fratura através de medidas de trincas geradas

por indentação Vickers ganhou muita popularidade por ser uma técnica extremamente simples e de medida direta, além de ser não destrutiva e econômica em termos de quantidade e tempo de preparação de amostras [7]. Na Figura 2.6.1 se encontra o esquema de uma indentação após o trincamento do material. O valor de K_{IC} foi descrito pelos autores [6] como uma função da carga P aplicada pelo indentador e o tamanho c da trinca gerada, de acordo com a equação (2.6.1), onde o fator $\chi_r = 0.0752$ é uma constante relacionada à tensão residual gerada pela presença da indentação residual. Lawn *et al.* [59] argumentam que a constante de indentação χ_r é, na verdade, função do módulo elástico e da dureza superficial do material (equação (2.6.2)).

$$K_{IC} = \chi_r \cdot \frac{P}{c^{3/2}} \quad (2.6.1)$$

$$\chi_r = \xi_V^R \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \quad (2.6.2)$$

K_{IC} é o fator de concentração de tensão crítico, P é a carga de indentação, c é o tamanho da trinca, E é o módulo elástico, H é a dureza superficial e χ_r e ξ_V^R são constantes do material.

O procedimento experimental para a medida de tenacidade à fratura por indentação consiste na preparação de uma superfície polida, que em seguida é indentada por uma pirâmide Vickers. A carga utilizada depende do material sendo testado, devendo ser alta o suficiente para permitir a geração de trincas a partir dos cantos da indentação formada mas não alta a ponto de gerar fragmentação da indentação residual. O contato com a pirâmide de indentação Vickers pode gerar diferentes geometrias de trinca (Figura 2.4.2 de B a E), que dependem da carga utilizada e da dureza do material [38]. Trincas Medianas e Radiais (também chamadas de Palmqvist) são utilizadas na aferição da tenacidade à fratura, por surgirem e se propagarem em planos mais ou menos perpendiculares à superfície indentada [39]. Outros trabalhos refinaram a equação original proposta por Evans e Charles (equação (2.6.3)), seja utilizando outros parâmetros nos cálculos, seja modificando a fórmula para que possa ser aplicada a outras morfologias de trinca. Para viros e vitrocerâmicos normais (seguindo a classificação de Arora *et al.* [40]) a morfologia das trincas principais é Palmqvist na grande maioria dos casos [38]. Dentre as equações utilizadas no cálculo do fator de concentração de tensão crítico, as mais utilizadas na literatura para materiais com trincas tipo Palmqvist são as equações de Niihara e de Laugier [13–15,61] (equações (2.6.4) e (2.6.5)). Ponton e Rawlings [13,14] e Ray

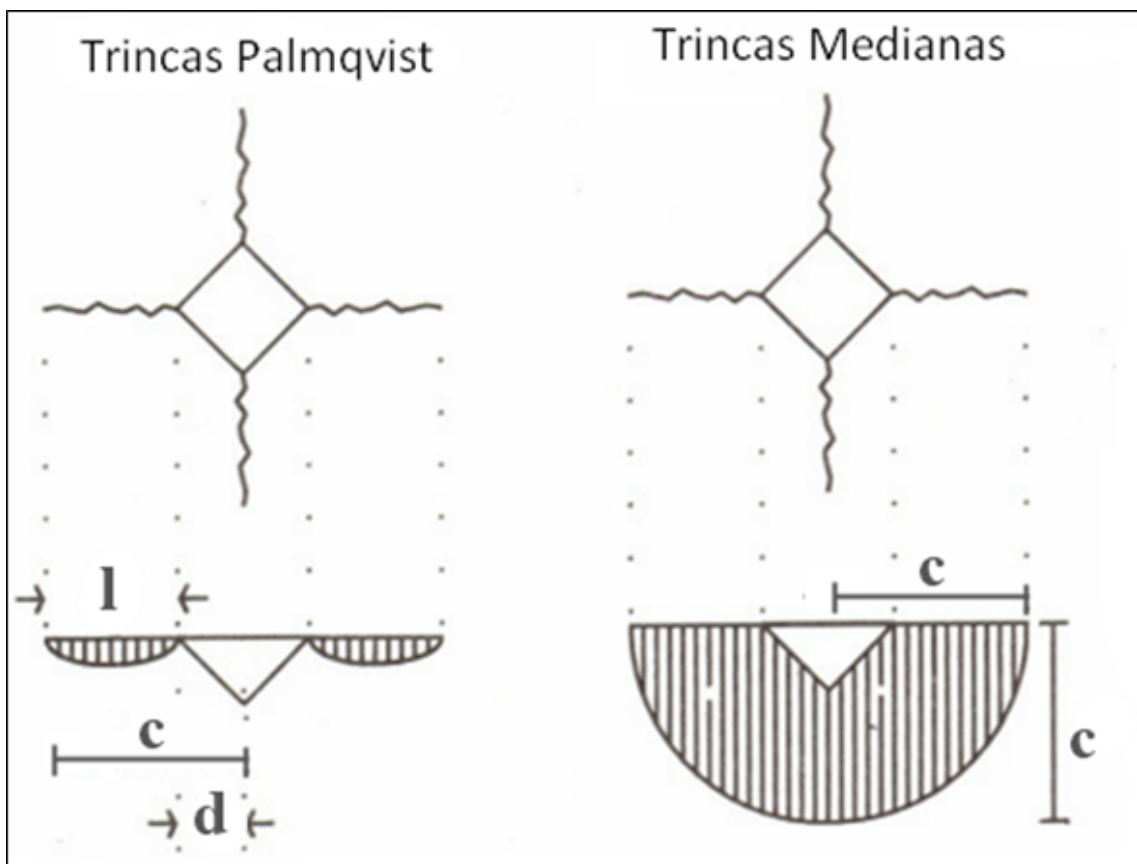


Figura 2.6.1: Esquema de uma indentação feita em um material frágil (adaptado de [60]).

e Dutta [61] publicaram revisões bastante completas das equações disponíveis para o cálculo da tenacidade à indentação.

$$K_C = 0.0725 \frac{P}{c^{3/2}} \quad (2.6.3)$$

$$K_C = 0.035 \left(\frac{l}{2d} \right)^{-1/2} \left(\frac{H_0}{E\Phi} \right)^{-2/5} \left(\frac{H_0(2d)^{1/2}}{\Phi} \right) \quad (2.6.4)$$

$$K_C = 0.015 \left(\frac{l}{2d} \right)^{-1/2} \left(\frac{E}{H_0} \right)^{2/3} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (2.6.5)$$

onde K_C é a tenacidade à indentação, P é a carga de indentação, c e l são o tamanho da trinca, d é a metade da diagonal da indentação residual, H_0 é a dureza superficial independente da carga, E é o módulo de Young e Φ a constante de restrição.

2.6.2 Equações Baseadas no Perfil de Abertura das Trincas

Segundo a análise realizada por Fett *et al.* [10] (equações de (2.6.6) a (2.6.10)) os perfis de abertura das trincas (esquematisado na Figura 2.6.2) que descrevem as trincas radiais geradas pela indentação Vickers podem ser utilizados para calcular o fator de concentração de tensão na ponta da trinca K_{tip} ("crack tip toughness"). Os perfis de abertura totais das trincas geradas por indentação Vickers devem sua forma à interação entre os campos de tensão residual resultantes de deformações plásticas no corpo de prova não trincado e campos de tensão compressiva que impedem a interpenetração das paredes da trinca.

Partindo do princípio que as tensões não apresentam relaxação mesmo após a retirada da carga do indentador, que a trinca gerada é semicircular, as mudanças do fator de concentração de tensão ao longo do contorno da trinca não foram levadas em conta. Isso resulta na seguinte equação para o perfil de abertura da trinca:

$$\delta_{total} = \frac{4K_{total}\sqrt{c}}{0.382\pi E'} \left(\frac{c}{d} \right)^2 \left[\frac{d}{2c} g_2(c, d, r) + (0.635 + 0.319(d/c)) g_1(c, d, r) - g_1(c, \lambda d, r) \right] \quad (2.6.6)$$

onde:

$$E' = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (2.6.7)$$

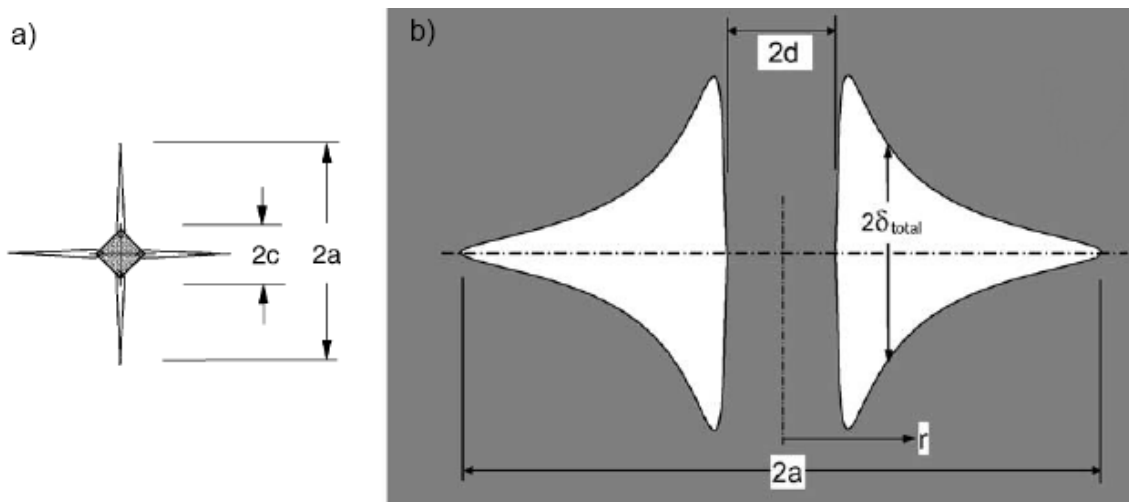


Figura 2.6.2: Esquema do perfil de abertura das trincas em uma indentação. Em a) vemos uma representação da indentação com as trincas; enquanto em b) temos o esquema da abertura de duas trincas. Adaptado de [10].

$$g_1(c, d, r) = \left[\sqrt{1 - \left(\frac{r}{c}\right)^2} \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{d}{c}\right)^2} \right) \right] + \frac{r}{c} \left[\mathbf{E} \left(\left(\frac{d}{r}\right)^2 \right) - \mathbf{E} \left(\arcsin \frac{r}{c}, \left(\frac{d}{r}\right)^2 \right) - \left(1 - \left(\frac{d}{r}\right)^2 \right) \left(\mathbf{K} \left(\left(\frac{d}{r}\right)^2 \right) - \mathbf{F} \left(\arcsin \frac{r}{c}, \left(\frac{d}{r}\right)^2 \right) \right) \right] \quad (2.6.8)$$

$$g_2(c, d, r) = \frac{d}{r} \left[\mathbf{E} \left(\left(\frac{d}{r}\right)^2 \right) - \mathbf{E} \left(\arcsin \frac{r}{c}, \left(\frac{d}{r}\right)^2 \right) \right] \quad (2.6.9)$$

$$\lambda \approx 0.9828 \left(\frac{c}{d}\right)^{0.00565} \quad (2.6.10)$$

onde E é o módulo elástico, ν o coeficiente de Poisson, r a distância a partir do centro da indentação, c o tamanho total da trinca, d metade da diagonal da indentação residual, \mathbf{E} e \mathbf{F} são integrais elípticas incompletas e \mathbf{E} e \mathbf{K} são integrais elípticas completas.

Ao aplicar esse método para determinar o fator de concentração de tensão na ponta da trinca K_{tip} , em um vidro soda-cal-sílica cujas trincas resultantes da indentação Vickers foram acompanhadas por microscopia eletrônica de varredura após crescerem subcriticamente por uma hora ao ar — resultou um fator de concentração de tensão $K = 0.38 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, valor semelhante ao encontrado na literatura [28] para o fator de concentração de tensão limite K_{th} abaixo do qual não ocorre crescimento subcrítico de trinca no ar. O uso dos perfis de abertura

das trincas ("crack opening displacements" — COD) resulta em estimativas mais confiáveis da tenacidade intrínseca de materiais frágeis, mas torna as medidas muito mais trabalhosas, e normalmente requer a utilização de instrumentos de observação de elevado aumento e resolução, como microscópios eletrônicos de varredura ou microscópios de força atômica [28]. Além disso, acredita-se que a presença de trincas radiais secundárias afeta o perfil de abertura da trinca e, por conseguinte, a medida de tenacidade ao aliviar uma parte das tensões geradas, como pode ser observado a partir dos dados obtidos por Kruzic e Ritchie [62]. E mesmo em casos que não haja a presença de trincas radiais secundárias, os valores de tenacidade à fratura obtidos pela aproximação da ponta da trinca são menores que o obtido utilizando todo o comprimento da trinca. esse fato pode ser observado nos resultados obtidos por Apel *et al.* [51].

2.6.3 Análise da Nucleação de Trincas por Estatística de Weibull

Outro método experimental utilizado para se investigar a tenacidade à indentação de materiais cerâmicos advém da análise do comportamento mecânico através da Estatística de Weibull. A análise de Weibull parte de dois princípios: i) o argumento do "elo mais fraco", baseado no fato que a falha em qualquer defeito leva à falha catastrófica do material; e, ii) assumindo uma função distribuição de defeitos homogênea ao longo do volume do material. Embora originalmente a expressão de Weibull tenha três parâmetros (equação (2.6.11)), a de dois parâmetros é a que é normalmente utilizada na literatura, pois se admite que a tensão mínima para nucleação de falhas é zero, ou seja, para qualquer nível de tensão que a amostra esteja sujeita há uma probabilidade diferente de zero que ocorra a falha. Essa hipótese é utilizada na análise da resistência mecânica dos materiais cerâmicos [63], pois não é possível produzir uma amostra isenta de defeitos, e a mecânica de Griffith nos ensina que sempre há uma tensão que transforme um defeito em defeito crítico e resulte na fratura catastrófica do corpo.

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{F_a - F_u}{F_0} \right)^m \right] \quad (2.6.11)$$

onde P_f é a probabilidade de falha, F_a é a carga aplicada, F_u é a carga limite abaixo da qual a probabilidade de falha é nula, F_0 é o parâmetro de normalização e m é o módulo de Weibull.

Ou seja, $F_u = 0$ na Estatística de Weibull de 2 parâmetros e $F_u > 0$ na Estatística de Weibull de 3 parâmetros. A probabilidade de falha P_f pode ser

estimada a partir dos dados experimentais a partir da equação (2.6.12) [11,64].

$$P_f = \frac{n_N - 0.5}{N} \quad (2.6.12)$$

onde n_N é o n-ésimo resultado de um conjunto de tamanho N .

De acordo com Mikowski *et al.* [11] a expressão de Weibull de três parâmetros pode ser utilizada para se analisar a frequência de trincamento em indentações Vickers em função da carga utilizada. A partir desses parâmetros de Weibull é possível calcular a tenacidade à indentação do material de acordo com a equação (2.6.13) e a carga crítica P_c , correspondente à carga de indentação necessária para que 50% das trincas efetivamente nucleiem (equação (2.6.14)) [65,66]

$$K_C = \left(\frac{P_c \cdot HV^3}{\beta} \right)^{1/4} \quad (2.6.13)$$

$$P_c = F_0 \cdot \Gamma \left(\frac{1}{m} + 1 \right) \quad (2.6.14)$$

onde P_c é a carga crítica de indentação e β uma constante do material.

Apesar de certos autores criticarem a utilização das equações de Weibull na caracterização mecânica de materiais [67,68]. Mikowski *et al.* [64,69] aplicaram essa técnica em cerâmicas policristalinas obtendo resultados bastante coerentes com os obtidos através de outras técnicas experimentais.

2.7 Medidas de Curva-R

De acordo com a abordagem da mecânica da fratura a partir do balanço de energias iniciada por Griffith [70] e posteriormente modificada por Irwin e Orowan, a propagação de trincas em um material depende da relação entre a resistência do material à propagação de trincas, R (equação (2.7.1)), e a taxa de liberação da energia elástica armazenada no material, G (equação (2.7.2)) [23].

$$R = 2\gamma_{eff} \quad (2.7.1)$$

$$G = \frac{\sigma_f \pi c}{E} \quad (2.7.2)$$

onde γ_{eff} é a energia efetiva para a criação de duas superfícies, σ_f é a tensão de fratura, c é o tamanho da trinca e E o módulo elástico.

Se $R = G$ então temos o critério original de Griffith para o crescimento estável das trincas [70]. Se $R < G$, as trincas se propagam super-criticamente e se $R >$

G então temos o crescimento subcrítico das trincas. A Figura 2.7.1 exemplifica as três situações com o material sujeito a duas cargas diferentes com $\sigma_1 > \sigma_2$ e a_1 e a_2 os tamanhos críticos das trincas para cada tensão aplicada.

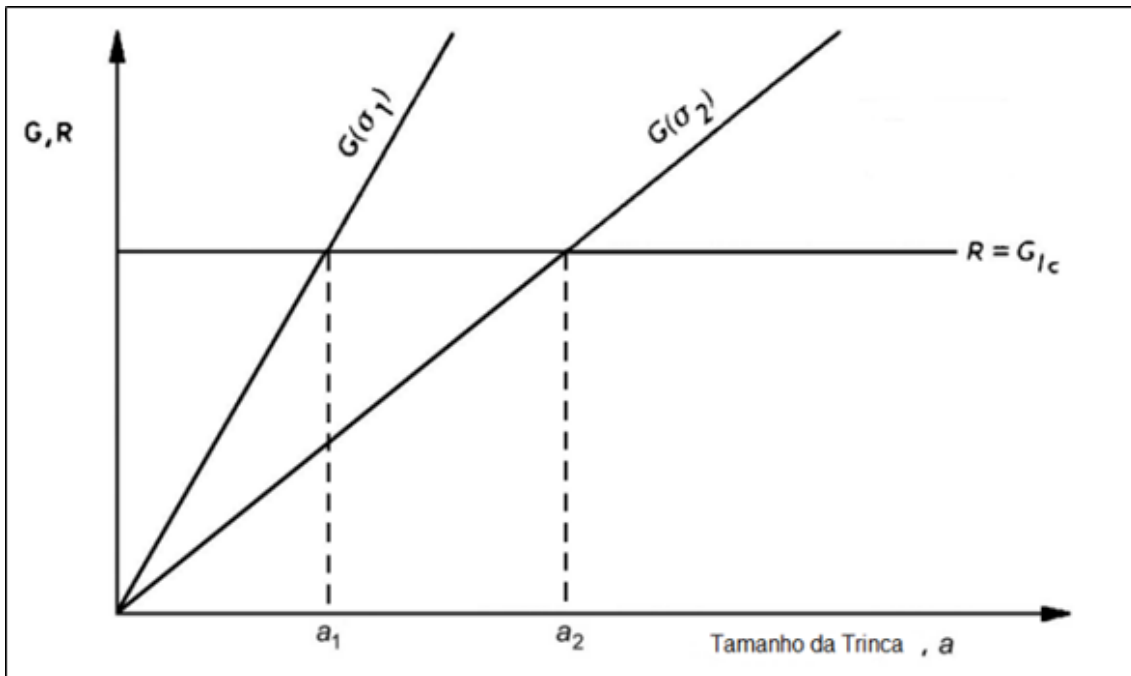


Figura 2.7.1: Representação gráfica das condições de propagação instável de trinca para duas tensões $\sigma_1 > \sigma_2$ (adaptado de [23]).

A resistência à fratura dos sólidos homogêneos, sem variações microestruturais locais como vidros e monocristais, deriva das forças interatômicas que mantêm o sólido coeso, e a força motriz para a fratura catastrófica, G_c , pode ser medida diretamente. Para cerâmicas policristalinas e vitrocerâmicas, o princípio é o mesmo: a fratura crítica só ocorre quando as tensões na ponta de uma trinca são suficientes para romper as ligações atômicas presentes. Entretanto, a força necessária para aumentar uma trinca de tamanho equivalente em um sólido geralmente é maior para os policristalinos que para os monocristais. Essa diferença ocorre devido à presença de heterogeneidades microestruturais nos materiais policristalinos, tais como contornos de grão, grãos, inclusões e tensões residuais localizadas em torno dos grãos que tendem a reduzir a intensidade do campo de tensões externas na ponta das trincas, resultando na necessidade de aplicar forças superiores para provocar o crescimento das trincas. A redução nas tensões na ponta das trincas ocorre ou pelo desvio das mesmas pela microestrutura, relocalizando-as em planos que não o de maior concentração de

tensão; ou pela atuação de tensões internas sobre a ponta da trinca devido às características da microestrutura do sólido, como grãos anisotrópicos, "pull-out" de fibras ou grãos e transformações de fase.

Os dois comportamentos descritos acima são exemplificados na Figura 2.7.2. Para vidros e monocristais a resistência à propagação de trincas é independente do tamanho da trinca presente no material. Pode-se então dizer que esses materiais não apresentam mecanismos de tenacificação, ou seja, sua curva-R é plana. Quando $G(\sigma) = R$, a trinca atinge o tamanho crítico a^* e qualquer aumento em $G(\sigma)$ leva à fratura catastrófica. Por outro lado, o valor de R para materiais policristalinos e vitrocerâmicos não é constante. Quando a trinca atinge o tamanho a^* , ela começa a interagir com a microestrutura do sólido, elevando o valor de R . Assim, ao invés de crescer catastróficamente ao atingir o tamanho a^* , a trinca continuará a crescer estavelmente até um tamanho $a^{*'} > a^*$, quando então crescerá instavelmente levando à fratura catastrófica do sólido. Esses são materiais que apresentam curva-R crescente.

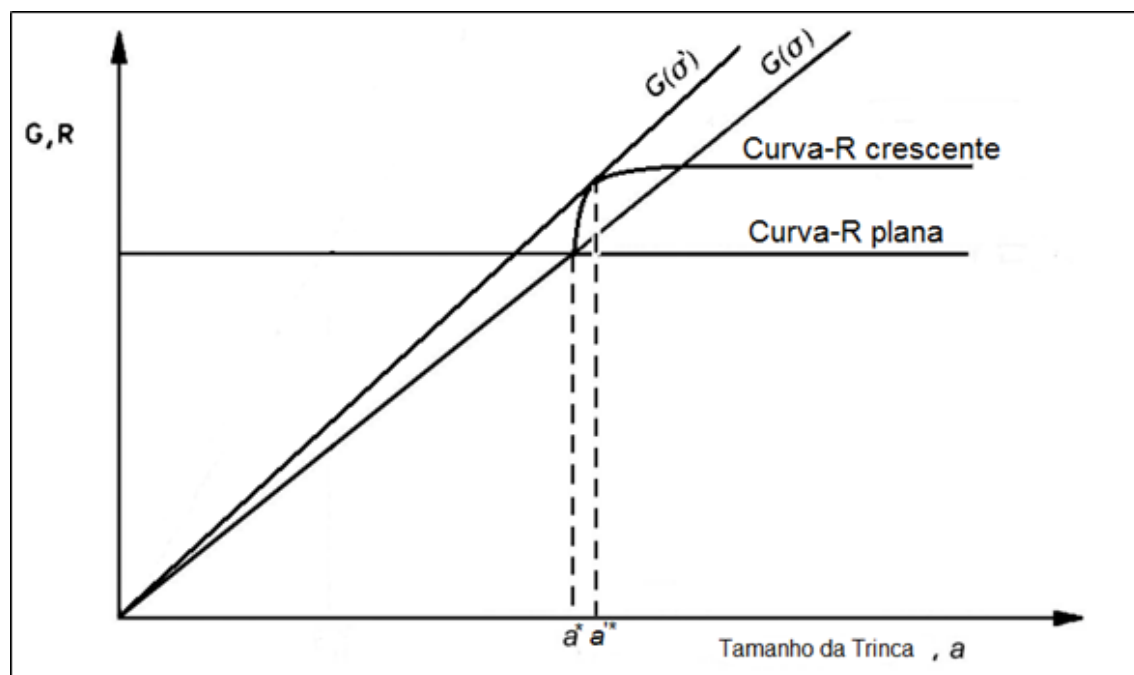


Figura 2.7.2: Representação dos comportamentos de curva-R plana e crescente.

O método experimental dividido por Krause Jr. [9] para medição do comportamento da curva-R é baseado na medida da resistência à fratura em ensaio de flexão de quatro pontos, S_f , de corpos de prova indentados com cargas difer-

entes. De acordo com a dedução do autor, o fator de concentração de tensão na amostra em função do tamanho da trinca é descrito pela equação (2.7.3):

$$K_R = k(\Delta c)^w \quad (2.7.3)$$

onde K_R é o fator de concentração de tensão, Δc é a extensão do tamanho da trinca e k e w são constantes.

Se w for igual a zero, K_R independe do tamanho da trinca, caracterizando uma curva-R plana. Esse fator de concentração de tensão é a soma de dois outros: o fator de concentração de tensão residual K_r (equação (2.7.4)) da indentação e o fator de concentração de tensão de flexão K_b (equação (2.7.5)):

$$K_r = \chi_r \frac{P}{c^{3/2}} \quad (2.7.4)$$

$$K_b = Y S_f c^{1/2} \quad (2.7.5)$$

onde Y é um fator geométrico da trinca e S_f é a tensão de fratura.

Seguindo a dedução apresentada, chega-se em uma equação de relaciona a resistência mecânica de uma amostra com a carga de indentação utilizada na mesma:

$$S_f = \rho P^{-\xi} \quad (2.7.6)$$

onde:

$$w = \frac{1 - 3\xi}{2 + 2\xi} \quad (2.7.7)$$

$$k = Y \rho (\xi \mu)^{-\xi} (1 + \xi)^{(1+\xi)} \quad (2.7.8)$$

$$\mu = \frac{P}{c^{2(1+\xi)}} \quad (2.7.9)$$

Portanto ao montar um gráfico de $\log S_f \times \log P$ teremos uma reta com coeficiente angular $-\xi$, que se igual a $-1/3$ significa que $w = 0$ e o material apresenta curva-R plana.

Essa metodologia já foi aplicada no levantamento da curva-R de cerâmicos e vitrocerâmicos utilizados em implantes dentais [71], resultando em gráficos como o reproduzido na Figura 2.7.3.

2.8 Crítica à Medida de Tenacidade à Fratura por Indentação

Segundo uma extensa e compreensiva revisão efetuada por Quinn e Bradt [7] da utilização da técnica de indentação Vickers para determinação da tenacidade

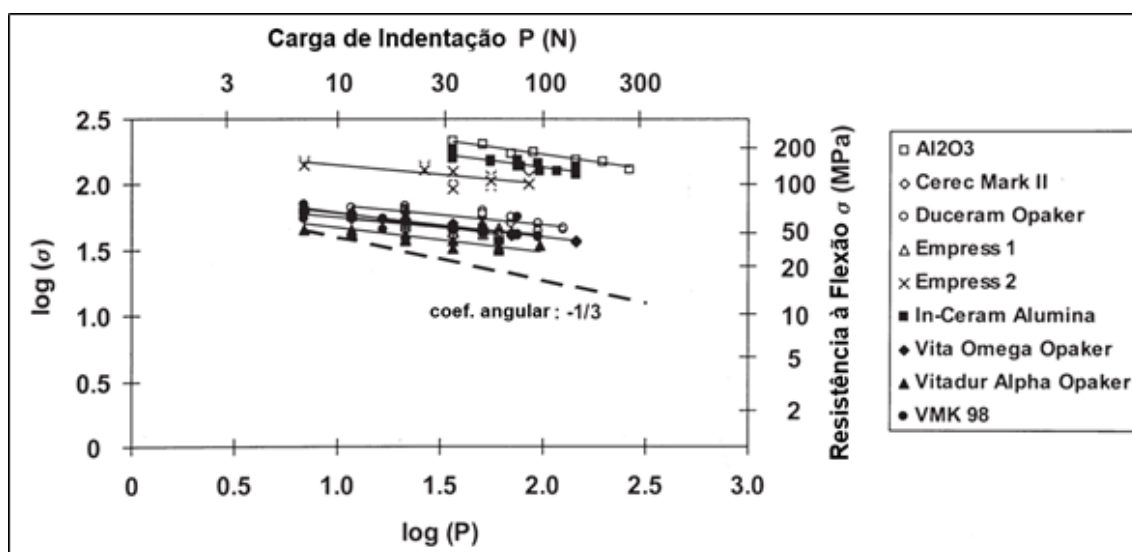


Figura 2.7.3: Gráfico representando o comportamento da curva-R de diversas cerâmicas e vitrocerâmicos (adaptado de [71]).

à fratura de materiais cerâmicos frágeis, esse teste experimental aparentemente não mede nenhum parâmetro relacionado à propagação de trincas, mas sim uma situação complexa que resulta na estabilização da trinca, fruto da interação entre um material com múltiplas trincas e uma condição de tensões residuais extremamente complexa. A conclusão que o teste de tenacidade à fratura por indentação Vickers ("*Vickers indentation fracture toughness test*" — VIF) não é recomendado para a aferição da tenacidade à fratura ou qualquer outro parâmetro de resistência à fratura em cerâmicas ou outros materiais frágeis provêm de três conclusões baseadas em quatro artigos de Li *et al.* [12], Ponton e Rawlings [13, 14] e Ghosh *et al.* [15]:

1. Quando as diferentes equações propostas são aplicadas no cálculo da resistência à fratura em trincas semelhantes no mesmo material cerâmico, os valores resultantes de K_{IC} variam com um fator de aproximadamente dois para as equações mais utilizadas, mas chegando a sete dentre as 19 equações investigadas por Ponton e Rawlings [13];
2. Nenhuma das equações investigadas gera resultados representativos quando diferentes materiais são testados. Uma dada equação pode, por acaso ou calibração forçada dos fatores da equação ("*force fitting*"), produzir resultados plausíveis para um material específico, mas geralmente falha quando materiais diferentes, mesmo dentro da mesma classe, são comparativos;

3. Quando as diferentes equações são utilizadas para estimar a variação da resistência à fratura com o comprimento das trincas resultantes da indentação, os resultados podem apresentar um aparente aumento e decréscimo com comprimento de trinca em um mesmo material. Esse comportamento similar ao da curva-R crescente geralmente se mostra contraditório quando comparado com o obtido para as diferentes equações.

Como consequência da complexa relação entre as tensões criadas em torno da indentação, recomenda-se notar os valores de tenacidade à fratura aferidos por indentação como K_c e não como K_{IC} , pois a fratura não ocorreu somente devido a tensões de tração, conforme o subscrito I deixa entendido.

Apesar dos fatos apresentados por Quinn e Bradt, a aferição da tenacidade à fratura e outras propriedades dos materiais a partir de ensaios de indentação apresenta resultados comparativos reveladores. Talvez falte um maior entendimento do fenômeno da indentação e um refinamento teórico, mas como mostraram Fett *et al.* [10], Kocer e Collins [28], Ghosh *et al.* [15] e Apel *et al.* [51], o aprimoramento da técnica traz resultados cada vez mais coerentes.

3 Materiais e Métodos

O LaMaV possui equipamentos para a completa preparação e caracterização das amostras, contendo: i) fornos de fusão CM e Bloomfield (resistências Super-Kanthal — possível de atingir até 1650 °C) com termopares de platina calibrados; ii) fornos de tratamento térmico tubulares verticais e horizontais com elementos resistivos Kanthal A1 (limite de temperatura de 1000 °C) e termopares cromel-alumel calibrados, com estabilidade de ± 1 °C; iii) microscópios ópticos de luz polarizada, junto com uma lupa de grande aumento; iv) microscópios eletrônicos (tanto de varredura como de transmissão) e de força atômica disponíveis no próprio Departamento de Engenharia de Materiais. Além destes, contamos com balanças de precisão, politrizes, serras diamantadas, banho de ultra-som, entre outros equipamentos.

3.1 Preparação das Amostras

Os vidros baseados no Biosilicato® foram preparados a partir da mistura em proporções adequadas dos reagentes carbonato de cálcio (CaCO_3), carbonato de sódio (Na_2CO_3), óxido de silício (SiO_2) e fosfato de sódio dibásico (Na_2HPO_4), fundidos em cadinho de platina a aproximadamente 1500 °C por 4 horas e em seguida resfriados em moldes cilíndricos de aço. Foram obtidos cilindros de vidro de 12 mm de diâmetro e 35 mm de altura. Os cilindros foram desmoldados e imediatamente levados a uma mufla em aproximadamente 500 °C por 10 horas para relaxamento das tensões internas, a fim de evitar trincas durante o corte e desbaste.

3.2 Tratamentos Térmicos

Existem dois tipos de tratamentos térmicos utilizados para a determinação de taxas de nucleação: o de estágio único (isotérmico) e o de estágio duplo. O tratamento térmico de estágio duplo é obviamente constituído de dois tratamentos distintos. O primeiro tem como função formar núcleos no volume do material,

nem sempre visíveis no microscópio ótico. Após esse primeiro momento, um segundo tratamento é realizado com a finalidade de promover o crescimento dos cristais nucleados anteriormente, obtendo-se cristais de tamanho único (ou uma distribuição muito estreita de tamanhos) e visíveis ao microscópio ótico.

O tratamento térmico de estágio único é caracterizado fundamentalmente pela nucleação e o concorrente crescimento dos cristais. Decorrente deste tratamento, a amostra tratada apresentará cristais com uma larga distribuição de tamanhos, pois os cristais que se formarem primeiro terão adquirido um tamanho maior ao final do tratamento. As amostras parcialmente cristalinas foram obtidas a partir de tratamentos térmicos duplos, nucleando a 550 °C e crescendo a 650 °C, temperaturas para as quais as taxas de nucleação e de crescimento já se encontram disponíveis [72].

Deste modo foi possível obter uma ampla gama de microestruturas controladas, variando de amostras 100% vítreas a 100% cristalinas, e tamanhos médios de cristais de 1 μm a 1000 μm , aproximadamente.

3.3 Medições e Análise de Dados

Segundo as metodologias de obtenção dos parâmetros necessários no presente projeto foi necessária a utilização de fornos de fusão a altas temperaturas, fornos de tratamento térmico, DSC, microscópios óticos, microindentadores e materiais para polimento de grau óptico. Todos estes itens estão à disposição no LaMaV. Além disso, o DEMa, do qual o LaMaV faz parte, possui máquinas universais de ensaio mecânico, difratômetro de raios X, microscopia eletrônica de varredura e de força atômica. Os erros dos parâmetros calculados foram aproximados através do método de derivadas parciais [73], exemplificado na equação (3.3.1).

Considerando $X = f(A, B, C, \dots)$

$$\sigma_X^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial A} \sigma_A \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial B} \sigma_B \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial C} \sigma_C \right)^2 + \dots \quad (3.3.1)$$

3.4 Microscopia Ótica

Esta técnica é utilizada para estudar os fatores que influenciam a cristalização, e para medir o tamanho e o número de cristais (por unidade de volume), além do

acompanhamento do crescimento das trincas geradas por indentação.

O procedimento básico é tratar controladamente as amostras em tratamentos térmicos definidos, e para cada tratamento medir o tamanho dos maiores cristais a surgirem no volume, ou ainda (quando o caso) o crescimento da camada cristalizada. Um ataque química à base de ácidos ou detergente comercial pode ser necessário para revelar os cristais no vidro. Para tanto, na parte experimental contamos com microscópios de luz polarizada (transmitida e refletida), com aumentos de até 50 X (Zeiss Axioskop) e 100 X (Leica DMRX), uma lupa (Leica MZ75) de aumento até 5 X. Todos estes equipamentos contam com câmera de aquisição de imagens CCD, além dos softwares comerciais de análise de imagens KS200 (Zeiss) e IM50 (Leica), e ainda do software livre ImageJ.

3.5 Ensaios de Microdureza

O LaMaV dispõe de um microdurômetro Futuretech FM-7E, Tóquio, Japão, equipado com uma cabeça de aplicação de carga que pode ser adaptada para realizar indentações de tipo Knoop ou Vickers e duas objetivas de 50 X e 100 X para observação da amostra. Diferentes configurações de porta-amostra podem ser utilizadas na mesa graduada para manter a amostra segura e sua superfície perpendicular à cabeça de indentação. As cargas de indentação variam de 5 a 500 gf, com tempos de espera que podem variar de 5 a 99 s. Acoplado ao microindentador se encontra uma câmera digital Leica DFC 500, 6 MP.

3.6 Levantamento da Curva-R

Como exposto no item 2.7, a curva-R foi levantada de acordo com o método de Krause Jr. Foram preparadas amostras em formato de paralelepípedo medindo $40\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, que foram recozidas a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas, resfriadas dentro do forno e então indentadas em uma face, na metade do comprimento da amostra. As amostras foram indentadas com cargas de 50 a 500 gf, que então foram rompidas em ensaio mecânico de flexão em quatro pontos, utilizando uma base com 10 mm de intervalo superior e 30 mm de intervalo inferior em uma máquina de ensaios universal Instron 5500r até a fratura da amostra, com velocidade do travessão de 10 mm/min, temperatura ambiente de aproximadamente $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de aproximadamente 30%.

4 Resultados Experimentais

Todos os testes experimentais dos métodos baseados em indentação foram feitos em quatro vidros com composição química diferentes: vidro de aluminato de cálcio ($5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ — CAS), vidro de diopsídeo ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ — CM2S), vidro comercial de janela (vidro de soda-cal ou vidro "float" — SLS) e o vidro de Biosilicato® (BSP4), assim como em vitrocerâmicas obtidas a partir da cristalização controlada do Biosilicato® com frações cristalizadas variando entre 0.1% e 10%. Todos os testes de indentação foram realizados utilizando-se uma cabeça de indentação com geometria Vickers.

4.1 Cristalização do Biosilicato®

De acordo com o discutido no item 2.1, foram preparadas três "famílias" de amostras diferentes: a família N, na qual o número de cristais no volume foi mantido constante enquanto o raio dos cristais e a fração cristalizada variavam; a família R, na qual o raio dos cristais foi mantido constante enquanto o número de cristais por unidade de volume e a fração cristalizada variavam, e; a família A, para qual a fração cristalizada foi mantida constante enquanto o número de cristais no volume e o raio dos cristais variavam (ver Tabela 4.1.1).

Tabela 4.1.1: Amostras cristalizadas preparadas neste trabalho.

	N_v	R	α
Família N	Constante	Varia	Varia
Família R	Varia	Constante	Varia
Família A	Varia	Varia	Constante

Os cálculos teóricos de fração cristalizada (equação (2.1.3)) foram baseados nos valores de taxa de nucleação interna e taxa de crescimento encontrados na literatura [16, 72] para o sistema utilizado. A Tabela 4.1.2 apresenta de forma resumida os tratamentos térmicos executados neste trabalho, enquanto a Tabela 4.1.3 resume os parâmetros microestruturais caracterizados para cada

amostra preparada. O módulo elástico dos vitrocerâmicos foi estimado utilizando a Lei das Misturas (de acordo com a equação (4.1.1)), com $E_{matriz} = 60$ GPa e $E_{cristal} = 80$ GPa [16].

$$E_{vc} = [\alpha_{exp} \cdot E_{cristal}] + [(1 - \alpha_{exp}) \cdot E_{matriz}] \quad (4.1.1)$$

Tabela 4.1.2: Tratamentos térmicos executados para cristalização do Biosilicato®.

	Amostra	Tempo de nucleação	Tempo de crescimento	α_{teo}	α_{exp}
Família R	R1	1 h	7 min	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-5}$
	R2	10 h	7 min	$1,2 \times 10^{-2}$	$5,3 \times 10^{-4}$
	R3	101 h	7 min	$1,2 \times 10^{-1}$	$5,3 \times 10^{-3}$
Família N	N1	1 h	7 min	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^{-5}$
	N2	1 h	14 min	$9,0 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-4}$
	N3	1 h	18 min	$2,1 \times 10^{-2}$	$8,9 \times 10^{-4}$
	N4	1 h	24 min	$4,9 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-3}$
	N5	1 h	32 min	$1,1 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-3}$
	N6	1 h	58 min	$5,1 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-2}$
	N7	1 h	76 min	$7,9 \times 10^{-1}$	$6,5 \times 10^{-2}$
Família A	A1	1 h	32 min	$1,1 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-3}$
	A2	2 h	25 min	$1,1 \times 10^{-1}$	$4,8 \times 10^{-3}$
	A3	5 h	19 min	$1,2 \times 10^{-1}$	$5,3 \times 10^{-3}$
	A4	10 h	15 min	$1,1 \times 10^{-1}$	$5,2 \times 10^{-3}$
	A5	25 h	11 min	$1,1 \times 10^{-1}$	$5,1 \times 10^{-3}$
	A6	50 h	9 min	$1,2 \times 10^{-1}$	$5,6 \times 10^{-3}$
	A7	75 h	8 min	$1,3 \times 10^{-1}$	$5,9 \times 10^{-3}$
	A8	101 h	7 min	$1,2 \times 10^{-1}$	$5,3 \times 10^{-3}$

4.2 Ensaios de Microdureza

As medidas de dureza superficial a 200 gf (200HV, carga equivalente a 0.49 N) foram efetuadas com uma pirâmide Vickers em amostras embutidas em enxofre, cuja superfície foi preparada passando em lixas de carvão de silício nº 150 a

Tabela 4.1.3: Parâmetros microestruturais das vitrocerâmicas preparadas.

	Amostra	N_v ($10^{13}/\text{m}^3$)	\bar{R} (μm)	\bar{d} (μm)	E_{vc} (GPa)
Família R	R1	$2,2 \pm 0,5$	$0,57 \pm 0,01$	251,9	60,001
	R2	$12,3 \pm 0,6$	$0,74 \pm 0,02$	105,2	60,011
	R3	103 ± 5	$0,97 \pm 0,01$	43,0	60,106
Família N	N1	$2,2 \pm 0,5$	$0,57 \pm 0,01$	251,9	60,001
	N2	$2,2 \pm 0,5$	$1,74 \pm 0,07$	276,5	60,008
	N3	$2,2 \pm 0,5$	$2,47 \pm 0,06$	269,0	60,018
	N4	$2,2 \pm 0,4$	$2,79 \pm 0,05$	196,9	60,043
	N5	$2,2 \pm 0,5$	$3,9 \pm 0,1$	178,8	60,101
	N6	$2,2 \pm 0,4$	$8,2 \pm 0,2$	146,6	60,591
	N7	$2,2 \pm 0,4$	$10,4 \pm 0,4$	116,1	61,305
Família A	A1	$2,2 \pm 0,5$	$3,9 \pm 0,1$	178,8	60,101
	A2	$3,1 \pm 0,3$	$2,84 \pm 0,09$	144,6	60,096
	A3	$5,8 \pm 0,6$	$1,91 \pm 0,04$	90,5	60,105
	A4	12 ± 1	$1,70 \pm 0,03$	77,3	60,104
	A5	19 ± 3	$1,49 \pm 0,02$	67,9	60,102
	A6	$17,7 \pm 0,7$	$1,24 \pm 0,03$	54,4	60,112
	A7	27 ± 4	$1,05 \pm 0,02$	45,9	60,118
	A8	103 ± 5	$0,97 \pm 0,01$	43,0	60,106

1200 e polidas com óxido de cério. Todas as indentações foram medidas utilizando 10 s de tempo de espera e as cargas variando de 50 a 500 gf. As constantes H_0 e H_P do modelo PSR (equação (2.4.5)) são obtidas a partir do coeficiente angular e intercepto da regressão linear dos dados de dureza da amostra quando plotados em um gráfico de $P/d \times d$, como exemplificado na Figura 2.4.4. Os resultados experimentais estão resumidos na Tabela 4.2.1.

4.3 Medida do Parâmetro de Susceptibilidade do Material ao Meio

Como visto no item 2.5, o parâmetro n é proporcional ao coeficiente angular da regressão linear em um gráfico de $\ln c \times \ln t$. Para cada conjunto de dados foram feitas duas regressões lineares: uma abrangendo todos os dados e outra

somente para os onde $t \leq t_{isat}$. t_{isat} é o tempo de estabilização do tamanho da trinca, e é definido como o tempo para que as medidas do tamanho l da trinca sejam menos que 5% menores que o último tamanho medido l_{ult} da trinca, ou seja:

$$\left(\frac{l_{ult} - l}{l_{ult}} \right) \begin{cases} > 0,05 & t < t_{isat} \\ \leq 0,05 & t \geq t_{isat} \end{cases}$$

Portanto foram obtidos dois valores de n : n_t , abrangendo todo o tempo do experimento; e n_i , somente para $t \leq t_{isat}$. Além do valor de l_0 (tamanho inicial da trinca, dado pelo intercepto da regressão linear para $t \leq t_{isat}$) e l_{inf} (tamanho final da trinca, dado pela média aritmética dos tamanhos de trinca medidos para $t \geq t_{isat}$). A Figura 4.3.1 esquematiza a obtenção desses parâmetros e a Tabela 4.3.1 resume os resultados experimentais.

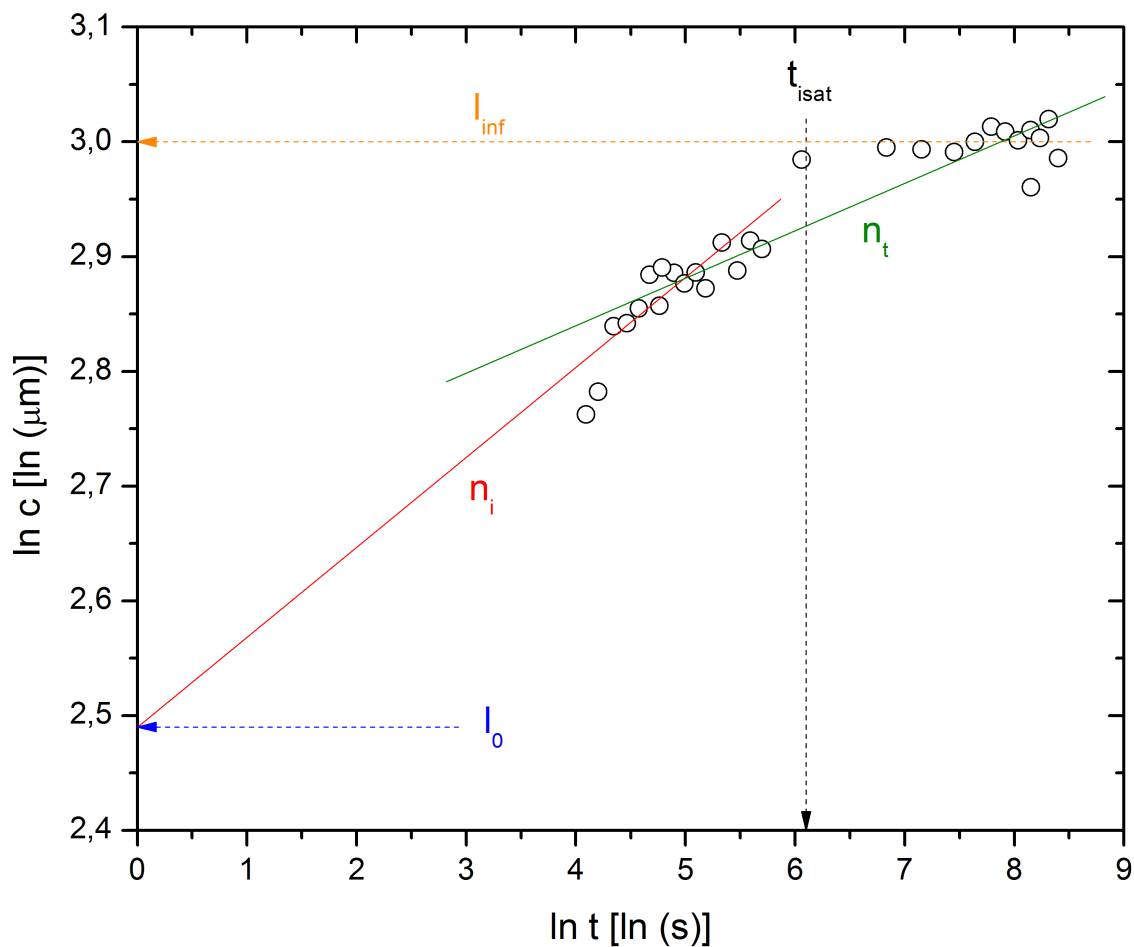


Figura 4.3.1: Gráfico de $\ln c \times \ln t$ ilustrando as variáveis de interesse.

4.4 Medida de Tenacidade à Fratura por Indentação

A tenacidade à indentação foi calculada a partir das equações clássicas para trincas tipo Palmqvist (equações (2.6.3), (2.6.4) e (2.6.5)), variando o valor da dureza (200HV e H_0) e o comprimento da trinca (l_0 ou l_{inf}) utilizados no cálculo (ver Tabelas 4.4.1 a 4.4.5). A tenacidade à indentação também foi calculada de acordo com a análise estatística de Weibull de 2 e 3 parâmetros, como pode ser acompanhado nas Tabelas 4.4.6 e 4.4.7.

4.5 Levantamento da Curva-R

Foram preparadas cinco amostras para cada carga de indentação utilizada, que foi variada entre 50 e 500 gf. Os resultados de cada amostra estão reunidos na Tabela 4.5.1.

Tabela 4.2.1: Valores de microdureza e das constantes do modelo PSR (equação (2.4.5)) para os materiais testados.

	Amostra	200HV (GPa)	H_0 (GPa)	H_P (GN/m)
Vidros	SLS	$5,44 \pm 0,07$	$2,85 \pm 0,06$	2 ± 2
	CAS	$7,28 \pm 0,03$	$3,96 \pm 0,09$	$-(3 \pm 2)$
	CM2S	$7,22 \pm 0,06$	$3,8 \pm 0,1$	$-(3 \pm 3)$
	BSP4	$5,47 \pm 0,06$	$2,9 \pm 0,1$	3 ± 3
Família R	R1	$5,82 \pm 0,02$	$2,79 \pm 0,05$	7 ± 1
	R2	$5,88 \pm 0,09$	$2,78 \pm 0,05$	8 ± 1
	R3	$6,0 \pm 0,4$	$2,8 \pm 0,1$	7 ± 3
Família N	N1	$5,82 \pm 0,02$	$2,79 \pm 0,05$	7 ± 1
	N2	$5,9 \pm 0,2$	$2,89 \pm 0,08$	5 ± 2
	N3	$5,7 \pm 0,2$	$2,92 \pm 0,06$	5 ± 2
	N4	$5,7 \pm 0,1$	$3,14 \pm 0,07$	$-(1 \pm 2)$
	N5	$5,8 \pm 0,1$	$2,85 \pm 0,06$	6 ± 2
	N6	$5,9 \pm 0,2$	$2,82 \pm 0,07$	7 ± 2
	N7	$5,8 \pm 0,2$	$2,79 \pm 0,07$	7 ± 2
Família A	A1	$5,8 \pm 0,1$	$2,85 \pm 0,06$	6 ± 2
	A2	$5,6 \pm 0,1$	$2,80 \pm 0,06$	5 ± 2
	A3	$5,7 \pm 0,2$	$2,72 \pm 0,07$	6 ± 2
	A4	$5,5 \pm 0,2$	$2,94 \pm 0,08$	2 ± 2
	A5	$5,7 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$	2 ± 3
	A6	$5,73 \pm 0,08$	$2,80 \pm 0,07$	5 ± 2
	A7	$5,6 \pm 0,5$	$2,84 \pm 0,09$	4 ± 2
	A8	$6,0 \pm 0,4$	$2,8 \pm 0,1$	7 ± 3

Tabela 4.3.1: Resumo da análise de fadiga estática para os materiais estudados.

Amostra	Meio	n_t	n_i	t_{isat} (s)	l_0 (μm)	l_{inf} (μm)
SLS	Ar	16 ± 1	9 ± 1	446	12 ± 1	20 ± 2
SLS	Água	27 ± 6	9 ± 2	245	15 ± 1	24 ± 2
SLS	Óleo	$10,7 \pm 0,9$	$5,7 \pm 0,6$	1097	8 ± 1	20 ± 2
CAS	Ar	80 ± 70	28 ± 6	561	20 ± 1	23 ± 2
CM2S	Ar	37 ± 4	28 ± 4	1572	21 ± 1	25 ± 3
BSP4	Ar	130 ± 40	22 ± 3	163	25 ± 1	29 ± 3
BSP4	Água	$11,0 \pm 0,8$	9 ± 1	1808	22 ± 1	39 ± 4
R1	Ar	100 ± 20	26 ± 3	105	26 ± 1	29 ± 3
R2	Ar	61 ± 6	42 ± 5	97	26 ± 1	29 ± 3
R3	Ar	46 ± 6	28 ± 6	107	27 ± 1	30 ± 3
A1	Ar	39 ± 3	21 ± 3	109	22 ± 1	26 ± 3
A2	Ar	50 ± 10	12 ± 1	101	19 ± 1	25 ± 3
A3	Ar	30 ± 3	14 ± 2	111	18 ± 1	23 ± 2
A4	Ar	43 ± 8	12 ± 4	101	10 ± 1	24 ± 2
A5	Ar	39 ± 5	12 ± 2	77	19 ± 1	26 ± 3
A6	Ar	90 ± 10	24 ± 4	107	24 ± 1	27 ± 3
A7	Ar	150 ± 70	19 ± 3	57	23 ± 1	26 ± 3
A8	Ar	46 ± 6	28 ± 6	107	27 ± 1	30 ± 3

Tabela 4.4.1: K_c calculado pela Equação (2.6.3).

Amostra	l	K_c (MPam ^{1/2})
SLS	l_0	$1,8 \pm 0,2$
	l_{inf}	$1,1 \pm 0,1$
CAS	l_0	$1,2 \pm 0,1$
	l_{inf}	$1,0 \pm 0,1$
CM2S	l_0	$1,07 \pm 0,09$
	l_{inf}	$0,9 \pm 0,1$
BSP4	l_0	$0,86 \pm 0,07$
	l_{inf}	$0,70 \pm 0,09$
R1	l_0	$0,80 \pm 0,06$
	l_{inf}	$0,69 \pm 0,09$
R2	l_0	$0,79 \pm 0,06$
	l_{inf}	$0,7 \pm 0,1$
R3	l_0	$0,79 \pm 0,06$
	l_{inf}	$0,67 \pm 0,09$
A1	l_0	$0,98 \pm 0,08$
	l_{inf}	$0,8 \pm 0,1$
A2	l_0	$1,2 \pm 0,1$
	l_{inf}	$0,9 \pm 0,1$
A3	l_0	$1,2 \pm 0,1$
	l_{inf}	$0,9 \pm 0,1$
A4	l_0	$1,07 \pm 0,09$
	l_{inf}	$0,9 \pm 0,1$
A5	l_0	$1,1 \pm 0,1$
	l_{inf}	$0,8 \pm 0,1$
A6	l_0	$0,90 \pm 0,07$
	l_{inf}	$0,8 \pm 0,1$
A7	l_0	$0,95 \pm 0,07$
	l_{inf}	$0,8 \pm 0,1$
A8	l_0	$0,79 \pm 0,06$
	l_{inf}	$0,67 \pm 0,09$

Tabela 4.4.2: K_c calculado pela Equação (2.6.4) com $H = 200\text{HV}$.

Amostra	l	K_c (MPam ^{1/2})
SLS	l_0	1.4 ± 0.2
	l_{inf}	1.1 ± 0.2
CAS	l_0	1.3 ± 0.2
	l_{inf}	1.2 ± 0.2
CM2S	l_0	1.3 ± 0.2
	l_{inf}	1.2 ± 0.2
BSP4	l_0	0.9 ± 0.2
	l_{inf}	0.9 ± 0.1
R1	l_0	0.9 ± 0.2
	l_{inf}	0.9 ± 0.1
R2	l_0	0.9 ± 0.2
	l_{inf}	0.9 ± 0.2
R3	l_0	0.9 ± 0.2
	l_{inf}	0.8 ± 0.2
A1	l_0	1.0 ± 0.2
	l_{inf}	0.9 ± 0.2
A2	l_0	1.1 ± 0.2
	l_{inf}	0.9 ± 0.2
A3	l_0	1.1 ± 0.2
	l_{inf}	1.0 ± 0.2
A4	l_0	1.0 ± 0.2
	l_{inf}	0.9 ± 0.1
A5	l_0	1.0 ± 0.2
	l_{inf}	0.9 ± 0.2
A6	l_0	1.0 ± 0.2
	l_{inf}	0.9 ± 0.2
A7	l_0	1.0 ± 0.2
	l_{inf}	0.9 ± 0.2
A8	l_0	0.9 ± 0.2
	l_{inf}	0.8 ± 0.2

Tabela 4.4.3: K_c calculado pela Equação (2.6.4) com $H = H_0$.

Amostra	l	K_c (MPam ^{1/2})
SLS	l_0	1.0 ± 0.2
	l_{inf}	0.8 ± 0.1
CAS	l_0	0.9 ± 0.2
	l_{inf}	0.8 ± 0.2
CM2S	l_0	0.9 ± 0.2
	l_{inf}	0.8 ± 0.2
BSP4	l_0	0.6 ± 0.1
	l_{inf}	0.6 ± 0.1
R1	l_0	0.6 ± 0.1
	l_{inf}	0.56 ± 0.09
R2	l_0	0.57 ± 0.09
	l_{inf}	0.55 ± 0.09
R3	l_0	0.6 ± 0.1
	l_{inf}	0.54 ± 0.09
A1	l_0	0.6 ± 0.1
	l_{inf}	0.6 ± 0.1
A2	l_0	0.7 ± 0.1
	l_{inf}	0.6 ± 0.1
A3	l_0	0.7 ± 0.1
	l_{inf}	0.6 ± 0.1
A4	l_0	0.7 ± 0.1
	l_{inf}	0.7 ± 0.1
A5	l_0	0.7 ± 0.1
	l_{inf}	0.6 ± 0.1
A6	l_0	0.6 ± 0.1
	l_{inf}	0.6 ± 0.1
A7	l_0	0.6 ± 0.1
	l_{inf}	0.6 ± 0.1
A8	l_0	0.6 ± 0.1
	l_{inf}	0.54 ± 0.09

Tabela 4.4.4: K_c calculado pela Equação (2.6.5) com $H = 200\text{HV}$.

Amostra	l	K_c (MPam ^{1/2})
SLS	l_0	2.2 ± 0.3
	l_{inf}	1.0 ± 0.2
CAS	l_0	1.0 ± 0.1
	l_{inf}	0.8 ± 0.1
CM2S	l_0	0.90 ± 0.09
	l_{inf}	0.7 ± 0.1
BSP4	l_0	0.61 ± 0.06
	l_{inf}	0.46 ± 0.08
R1	l_0	0.53 ± 0.05
	l_{inf}	0.43 ± 0.08
R2	l_0	0.51 ± 0.04
	l_{inf}	0.44 ± 0.08
R3	l_0	0.50 ± 0.05
	l_{inf}	0.40 ± 0.08
A1	l_0	0.70 ± 0.06
	l_{inf}	0.52 ± 0.09
A2	l_0	0.93 ± 0.09
	l_{inf}	0.6 ± 0.1
A3	l_0	1.0 ± 0.1
	l_{inf}	0.6 ± 0.1
A4	l_0	0.84 ± 0.08
	l_{inf}	0.7 ± 0.1
A5	l_0	0.87 ± 0.09
	l_{inf}	0.6 ± 0.1
A6	l_0	0.63 ± 0.06
	l_{inf}	0.5 ± 0.1
A7	l_0	0.69 ± 0.07
	l_{inf}	0.5 ± 0.1
A8	l_0	0.50 ± 0.05
	l_{inf}	0.40 ± 0.08

Tabela 4.4.5: K_c calculado pela Equação (2.6.5) com $H = H_0$.

Amostra	l	K_c (MPam ^{1/2})
SLS	l_0	3.4 ± 0.5
	l_{inf}	1.5 ± 0.3
CAS	l_0	1.5 ± 0.2
	l_{inf}	1.2 ± 0.2
CM2S	l_0	1.4 ± 0.1
	l_{inf}	1.0 ± 0.2
BSP4	l_0	0.95 ± 0.09
	l_{inf}	0.7 ± 0.1
R1	l_0	0.87 ± 0.07
	l_{inf}	0.7 ± 0.1
R2	l_0	0.84 ± 0.07
	l_{inf}	0.7 ± 0.1
R3	l_0	0.83 ± 0.07
	l_{inf}	0.7 ± 0.1
A1	l_0	1.5 ± 0.1
	l_{inf}	0.9 ± 0.2
A2	l_0	1.5 ± 0.1
	l_{inf}	0.9 ± 0.2
A3	l_0	1.6 ± 0.2
	l_{inf}	1.1 ± 0.2
A4	l_0	1.3 ± 0.1
	l_{inf}	1.0 ± 0.2
A5	l_0	1.4 ± 0.1
	l_{inf}	0.9 ± 0.2
A6	l_0	1.1 ± 0.1
	l_{inf}	0.9 ± 0.2
A7	l_0	1.1 ± 0.1
	l_{inf}	0.9 ± 0.2
A8	l_0	0.83 ± 0.07
	l_{inf}	0.7 ± 0.1

Tabela 4.4.6: Resultados da análise estatística de Weibull de dois parâmetros.

Amostra	m	F_0 (N)	P_c (N)	K_C (MPam ^{1/2})
SLS	0,65 ± 0,05	5 ± 4	7 ± 6	1,7 ± 0,3
CAS	1,72 ± 0,09	16 ± 8	14 ± 7	2,4 ± 0,3
CM2S	1,2 ± 0,1	5 ± 4	5 ± 4	1,8 ± 0,4
BSP4	0,79 ± 0,08	3 ± 3	4 ± 4	1,4 ± 0,3
R1	0,7 ± 0,1	3 ± 3	5 ± 4	1,4 ± 0,5
R2	0,71 ± 0,07	2 ± 2	3 ± 2	1,4 ± 0,3
R3	0,70 ± 0,08	2 ± 2	2 ± 2	1,3 ± 0,3
N1	0,7 ± 0,1	3 ± 3	3 ± 5	1,4 ± 0,5
N2	0,97 ± 0,09	2 ± 1	2 ± 1	1,2 ± 0,2
N3	0,8 ± 0,1	2 ± 2	2 ± 3	1,2 ± 0,4
N4	0,86 ± 0,08	2 ± 1	2 ± 1	1,2 ± 0,2
N5	0,8 ± 0,1	1 ± 2	2 ± 2	1,2 ± 0,4
N6	0,9 ± 0,1	2 ± 2	2 ± 2	1,3 ± 0,2
N7	0,9 ± 0,1	2 ± 1	2 ± 2	1,2 ± 0,3
A1	0,8 ± 0,1	1 ± 2	2 ± 2	1,2 ± 0,4
A2	1,0 ± 0,1	3 ± 4	3 ± 4	1,4 ± 0,4
A3	0,52 ± 0,04	0,6 ± 0,3	1,1 ± 0,7	1,1 ± 0,2
A4	1,0 ± 0,1	2 ± 2	2 ± 2	1,2 ± 0,4
A5	0,9 ± 0,1	2 ± 2	2 ± 2	1,2 ± 0,3
A6	0,9 ± 0,1	2 ± 2	2 ± 2	1,2 ± 0,4
A7	0,75 ± 0,09	1 ± 1	2 ± 2	1,2 ± 0,4
A8	0,70 ± 0,08	2 ± 2	2 ± 2	1,3 ± 0,3

Tabela 4.4.7: Resultados da análise estatística de Weibull de três parâmetros.

Amostra	m	F_u (N)	F_0 (N)	P_c (N)	K_C (MPa.m ^{1/2})
SLS	0,45 ± 0,03	1,9	3 ± 1	6 ± 4	1,6 ± 0,2
CAS	1,53 ± 0,07	0,5	15 ± 7	13 ± 6	2,4 ± 0,3
CM2S	0,86 ± 0,05	0,6	4 ± 2	4 ± 2	1,7 ± 0,2
BSP4	0,55 ± 0,02	0,7	2,1 ± 0,6	3 ± 1	1,4 ± 0,1
R1	0,42 ± 0,02	0,8	1,1 ± 0,4	3 ± 1	1,4 ± 0,2
R2	0,50 ± 0,01	0,7	1,1 ± 0,2	2,2 ± 0,4	1,3 ± 0,1
R3	0,50 ± 0,02	0,7	0,8 ± 0,3	1,7 ± 0,6	1,2 ± 0,1
N1	0,42 ± 0,02	0,8	1,1 ± 0,4	3 ± 2	1,4 ± 0,2
N2	0,68 ± 0,04	0,6	0,9 ± 0,4	1,2 ± 0,5	1,1 ± 0,1
N3	0,53 ± 0,08	0,6	0,8 ± 0,9	2 ± 2	1,2 ± 0,4
N4	0,65 ± 0,05	0,5	1,1 ± 0,5	1,4 ± 0,8	1,1 ± 0,2
N5	0,43 ± 0,03	0,8	0,4 ± 0,2	1,0 ± 0,5	1,1 ± 0,1
N6	0,64 ± 0,05	0,6	1,0 ± 0,6	1,3 ± 0,9	1,1 ± 0,2
N7	0,59 ± 0,01	0,7	0,7 ± 0,1	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,1
A1	0,43 ± 0,03	0,8	0,4 ± 0,2	1,0 ± 0,5	1,1 ± 0,1
A2	0,59 ± 0,01	0,8	1,6 ± 0,3	2,4 ± 0,5	1,3 ± 0,1
A3	0,48 ± 0,03	0,1	0,5 ± 0,2	1,1 ± 0,6	1,1 ± 0,2
A4	0,52 ± 0,03	0,8	0,6 ± 0,3	1,1 ± 0,6	1,0 ± 0,1
A5	0,60 ± 0,04	0,6	0,7 ± 0,3	1,1 ± 0,5	1,1 ± 0,1
A6	0,47 ± 0,03	0,8	0,5 ± 0,2	1,1 ± 0,5	1,1 ± 0,1
A7	0,54 ± 0,05	0,6	0,7 ± 0,5	1,3 ± 0,9	1,1 ± 0,2
A8	0,50 ± 0,02	0,7	0,8 ± 0,3	1,7 ± 0,6	1,2 ± 0,1

Tabela 4.5.1: Resultados dos ensaios de flexão em quatro pontos.

Amostra	P (N)	S_f (MPa)
1	0,49	165,5
2	0,49	150,7
3	0,49	137,4
4	0,49	135,9
5	0,49	133,0
6	0,98	149,8
7	0,98	172,1
8	0,98	189,4
9	0,98	172,1
10	0,98	187,6
11	1,96	160,0
12	1,96	147,3
13	1,96	182,2
14	1,96	164,7
15	1,96	137,8
16	2,94	170,9
17	2,94	191,3
18	2,94	200,6
19	2,94	193,2
20	2,94	185,8
21	4,91	187,7
22	4,91	224,9
23	4,91	201,4
24	4,91	174,1
25	4,91	176,0

5 Discussão

5.1 Cristalização do Biosilicato®

A partir das taxas de nucleação homogênea e crescimento de cristais disponíveis para esse sistema [16, 72], foram planejados os tempos de tratamento térmico necessários para se obter amostras com fração cristalina entre 1% e 70%. Após preparadas, as amostras tiveram sua microestrutura caracterizada e as taxas de nucleação e de crescimento efetivas puderam ser medidas. A fração cristalizada real foi calculada utilizando os dados experimentais na equação (2.1.3). Os dados da Tabela 4.1.2 se encontram resumidos nas Figuras 5.1.1 e 5.1.2. A Tabela 5.1.1 resume as diferenças encontradas entre os valores obtidos na análise dos dados experimentais e os dados da literatura.

Tabela 5.1.1: Comparação das taxas de nucleação homogênea e de crescimento de cristais para este trabalho e os valores da literatura.

	$I(550) \text{ (m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$u(650) \text{ (m}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$
Peitl [72]	$54,2 \times 10^9$	$2,7 \times 10^{-9}$
Este trabalho	$(2,7 \pm 0,2) \times 10^9$	$(2,6 \pm 0,1) \times 10^{-9}$

Houve concordância entre os valores obtidos experimentalmente com os esperados da literatura para a taxa de crescimento de cristais. Para a taxa de nucleação homogênea, o valor medido é cerca de vinte vezes inferior ao esperado, o que resulta em uma grande discrepância entre os valores de fração cristalizada esperados e os medidos nas amostras (Figura 5.1.3).

O mesmo termopar foi utilizado em ambas medidas, e se houvesse um erro na calibração seriam esperadas discrepâncias nas duas medidas, o que não foi observado. O sistema vítreo do Biosilicato® é não-estequiométrico e a fase que cristaliza primariamente muda de composição química durante o crescimento [16], caracterizando o chamado "Efeito de Quintal" [74]. Assim, era esperado que após um longo tratamento de nucleação o número de cristais por unidade de volume se estabilize. Como Peitl [72] realizou tratamentos de nucleação de

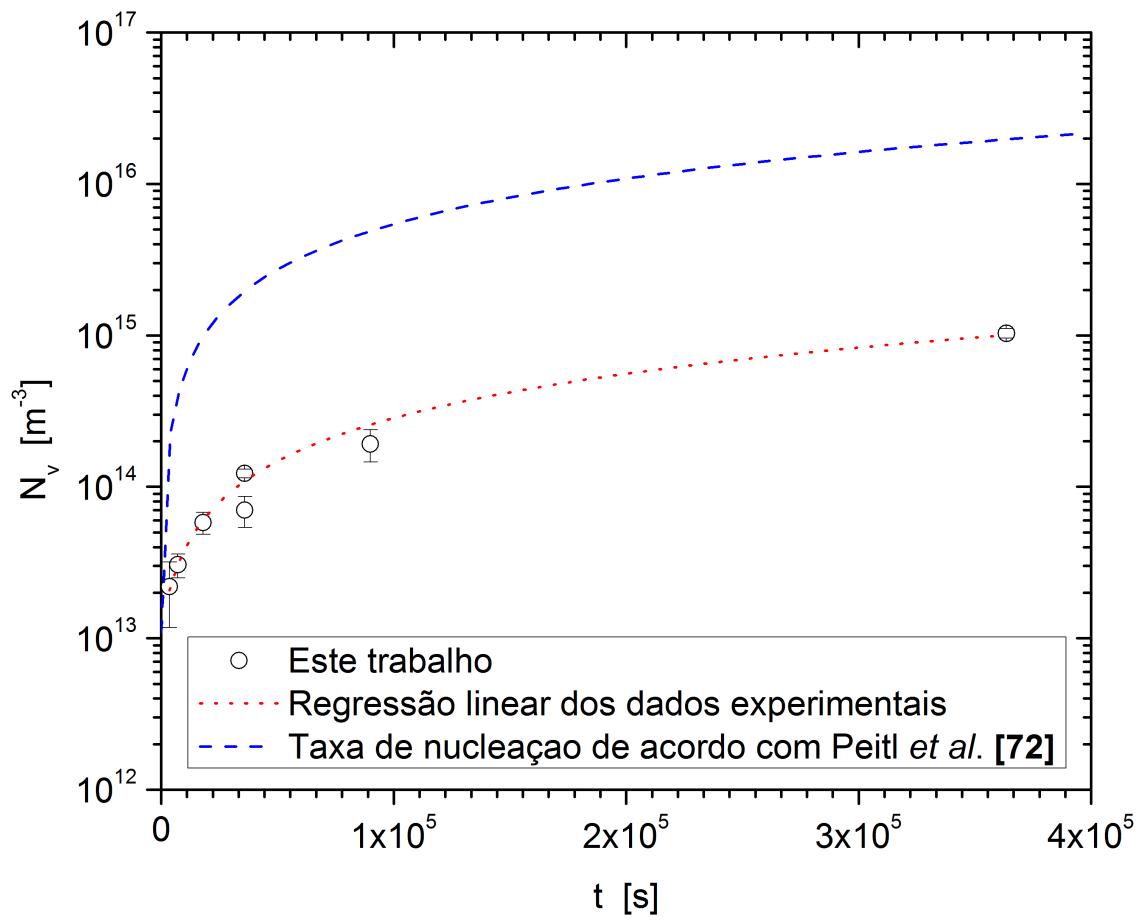


Figura 5.1.1: Número de cristais por unidade de volume em função do tempo de tratamento térmico para as amostras de BSP4 cristalizadas.

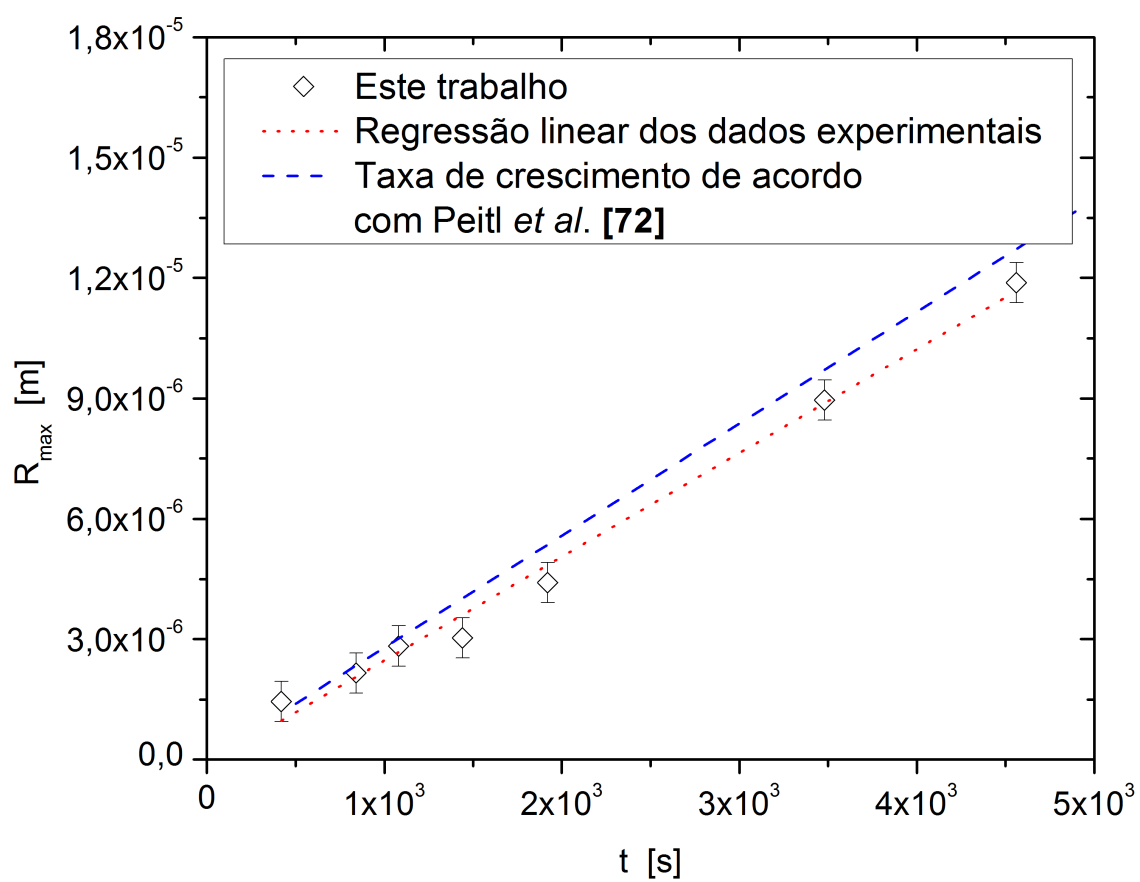


Figura 5.1.2: Tamanho do maior cristal medido em função do tempo de tratamento térmico para as amostras de BSP4 cristalizadas.

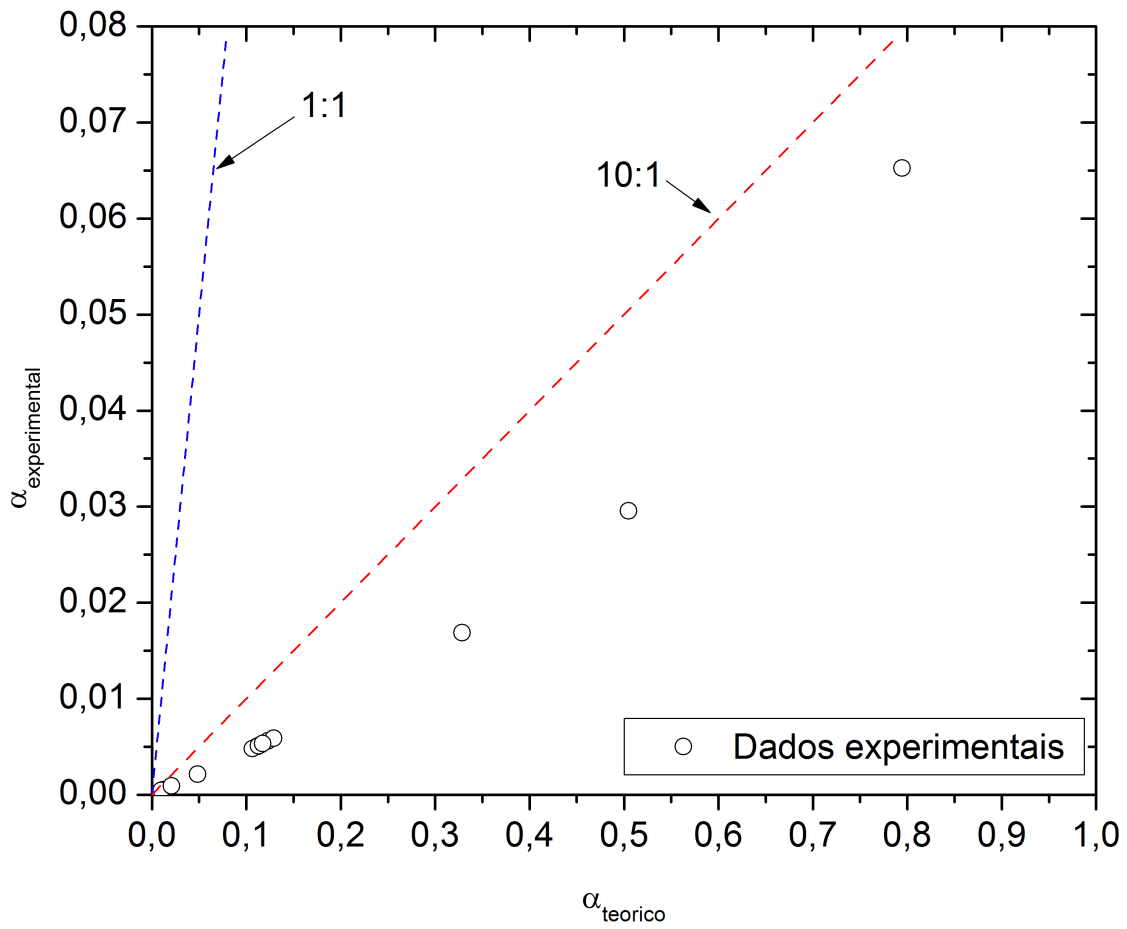


Figura 5.1.3: Relação entre a fração cristalina teórica, calculada a partir de dados da literatura [16, 72] e a fração cristalina experimental das amostras de BSP4. Ver Tabela 4.1.2.

até vinte horas e não observou esse efeito, é provável que somente as medidas realizadas a tempos superiores a 20 horas sejam afetadas por essa estabilização no número de núcleos. Contudo, realizando o ajuste dos dados somente para os pontos de tempo de tratamento de nucleação inferior a 20 horas resulta em uma taxa de nucleação $I = (2.8 \pm 0.5) \times 10^9 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, que não é significativamente diferente da obtida originalmente, portanto o erro não se deve à nucleação não-estequiométrica dos cristais. Outro ponto que deve ser considerado é que a partir do ajuste dos dados experimentais as amostras devem ter $(1.1 \pm 0.7) \times 10^{13}$ núcleos por metro cúbico antes de serem submetidas a qualquer tratamento térmico. Esse elevado número de cristais presentes de início nas amostras pode, em conjunto com o Efeito de Quintal, explicar as baixas taxas de nucleação observadas experimentalmente.

Variação na composição química na síntese do vidro pode fornecer outra explicação possível para a diferença nas taxas de nucleação homogênea observadas, já que uma característica do sistema vítreo do Biosilicato® é que a adição de P_2O_5 diminui consideravelmente a taxa de nucleação homogênea do vidro [72]. De acordo com a Figura 5.1.4, a taxa de nucleação medida é coerente com um vidro de aproximadamente 5 mol%. Como a análise química do vidro sintetizado neste trabalho não foi realizada, não se pode afirmar com certeza se esse é o caso, mas como as etapas de preparação e tratamento térmico das amostras parecem não ser a causa, o excesso de P_2O_5 na composição química do vidro se torna uma explicação bastante plausível.

Como resultado dessa diferença nas taxas de nucleação de cristais, as frações cristalizadas das amostras ao final dos tratamentos térmicos foi bem inferior aos valores esperados (Figura 5.1.3). Esse fato não é necessariamente ruim, pois torna possível estimar as tensões residuais térmicas das amostras pelo Modelo de Selsing [75–77], cuja aproximação só é válida quando os campos de tensão em torno dos cristais não se sobrepõem (correspondendo a frações cristalinas de até 15%). Embora o Modelo de Selsing estime a tensão residual na interface cristal/matriz, Mastelaro e Zanotto [75,76] encontraram um bom acordo dos valores previstos com medidas experimentais para dois sistemas vítreos diferentes. Peitl *et al.* [77] já estimaram que para o mesmo sistema utilizado neste estudo, a tensão residual média na matriz é trativa no sentido radial e da ordem de 160 MPa.

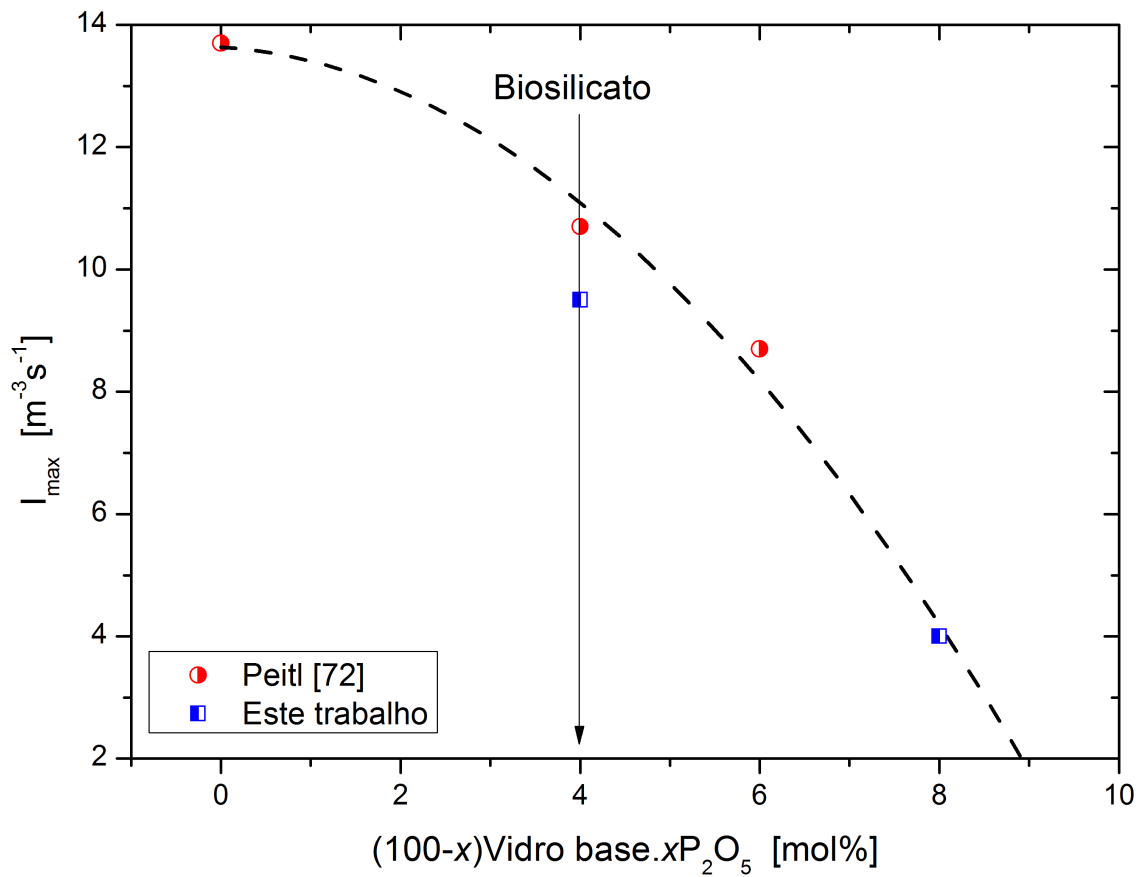


Figura 5.1.4: Taxa de nucleação homogênea máxima para vidros de composição similar ao Biosilicato® em função da quantidade de P_2O_5 presente nos vidros. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos.

5.2 Ensaios de Microdureza

A dureza superficial das amostras testadas foi padronizada como a medida com uma carga aplicada de 200 gf (equivalente a 1.96 N), pois o valor da dureza superficial é uma variável importante nas equações para cálculo da tenacidade à indentação (Eqs. (2.6.3) a (2.6.5)). A dureza utilizada deve ser aquela correspondente à carga de indentação utilizada para gerar as trincas medidas [7]. Como vidros de propriedades bastante diferentes foram testados, foi necessário achar uma carga que gerasse resultados razoáveis para todas as amostras, de modo a não comprometer a comparabilidade da análise. Enquanto os vidros CAS e CM2S não trincam satisfatoriamente quando indentados com cargas inferiores a 200 gf (Figura 5.2.1 a. e b.), os vidros SLS e BSP4 quando indentados com cargas superiores a 200 gf geram trincas laterais e até fragmentação da indentação residual (Figura 5.2.1 c. e d.). Apesar da dureza superficial medida a 200 gf ainda não se encontrar no patamar de estabilização dos valores de dureza (Figura 5.2.2), essa carga apresenta um compromisso que torna válida a comparação entre os valores calculados de tenacidade à indentação para as diferentes amostras.

Os resultados obtidos para as amostras vítreas estão ilustrados nas Figuras 5.2.3 e 5.2.4. Como esperado, as amostras de maior módulo elástico apresentaram dureza superficial superior.

Conforme ilustrado na Figura 2.4.1, as dimensões da indentação residual dependem tanto da carga aplicada no material quanto da recuperação elástica após a liberação da carga. Quanto maior o módulo elástico, menor a deformação plástica causada pela cabeça de indentação, menor a indentação residual e maior a dureza superficial, considerando que os mecanismos de deformação plástica não variam substancialmente. Essa suposição é razoável para as amostras analisadas, já que não foram observadas trincas tipo Cone. Portanto, nesta carga as amostras apresentam comportamento normal (referente à classificação de Arora *et al.*). Isso significa que o principal processo de deformação plástica presente é o cisalhamento (conforme discutido no item 2.6). A contribuição do cisalhamento na formação da indentação residual tem uma certa variação em função da composição química e estrutura do vidro [50], o que poderia explicar como apesar do módulo elástico do SLS ser 25% superior ao do BSP4, suas durezas são semelhantes. De acordo com as regras de Stevels [31], cada tetraedro de sílica no vidro SLS tem, em média, 0.76 oxigênios não-ponteantes, enquanto esse valor é de 1.94 para o BSP4, que é um vidro muito mais despolimer-

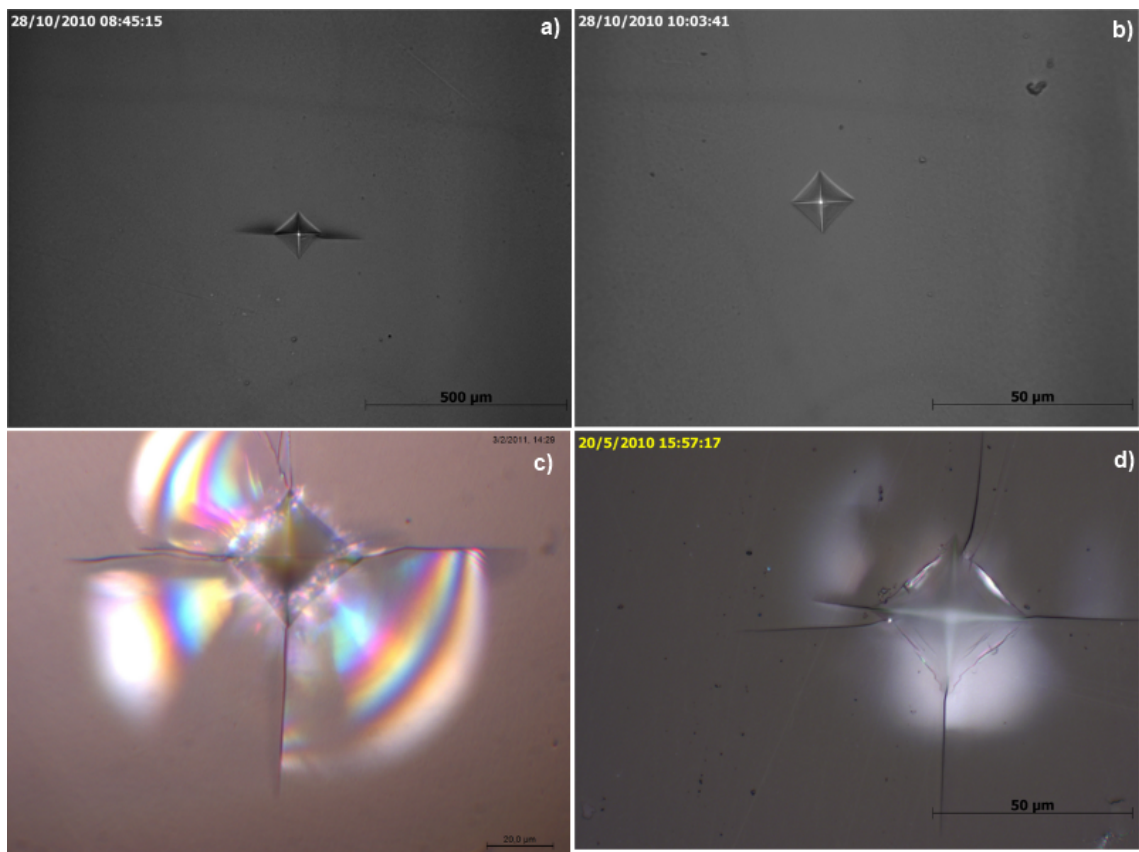


Figura 5.2.1: Fotos de indentações nos vidros testados: a. CM2S indentado a 100 gf; b. CAS indentado a 100 gf; c. BSP4 indentado a 300 gf; e d. SLS indentado a 500 gf.

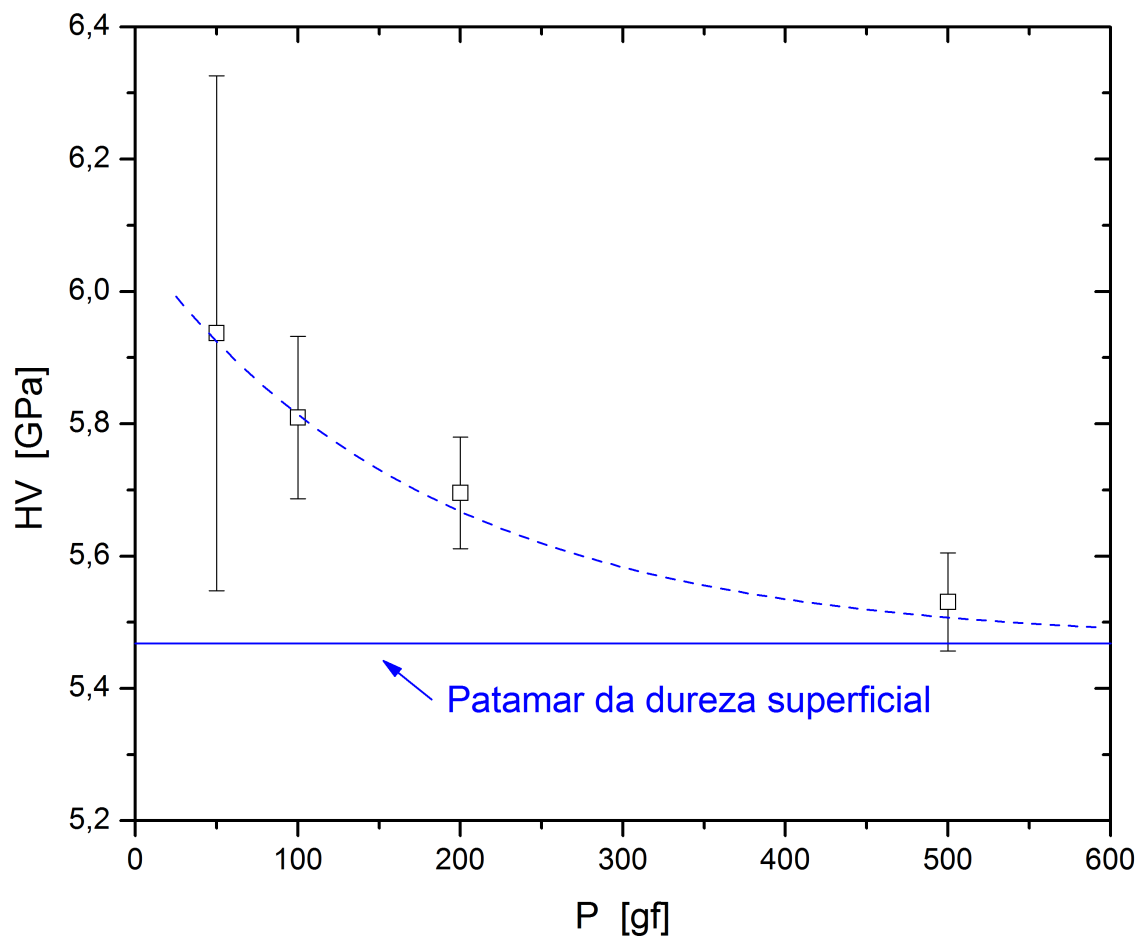


Figura 5.2.2: Dureza superficial em função da carga de indentação para o vidro SLS.

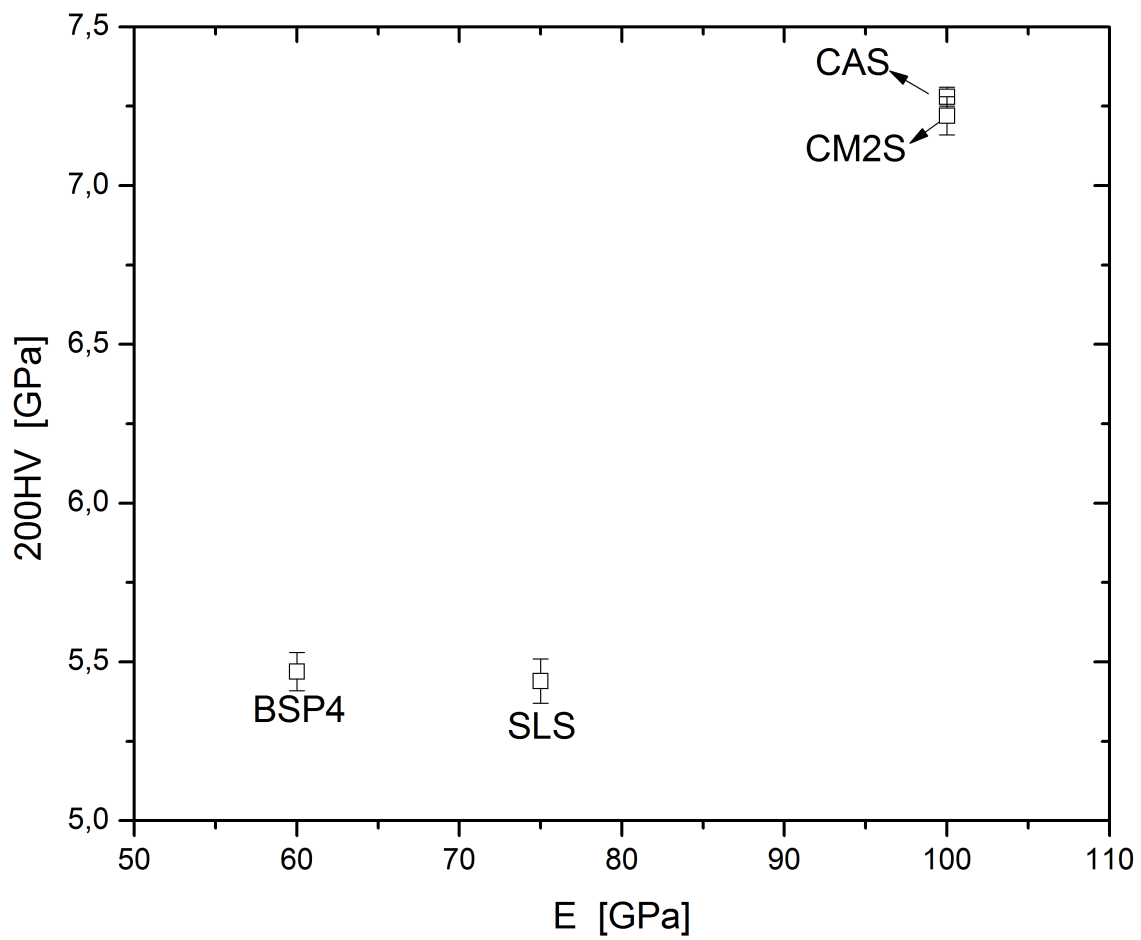


Figura 5.2.3: Dureza superficial Vickers medida a 200 gf dos sistemas vítreos testados em função de seu módulo elástico.

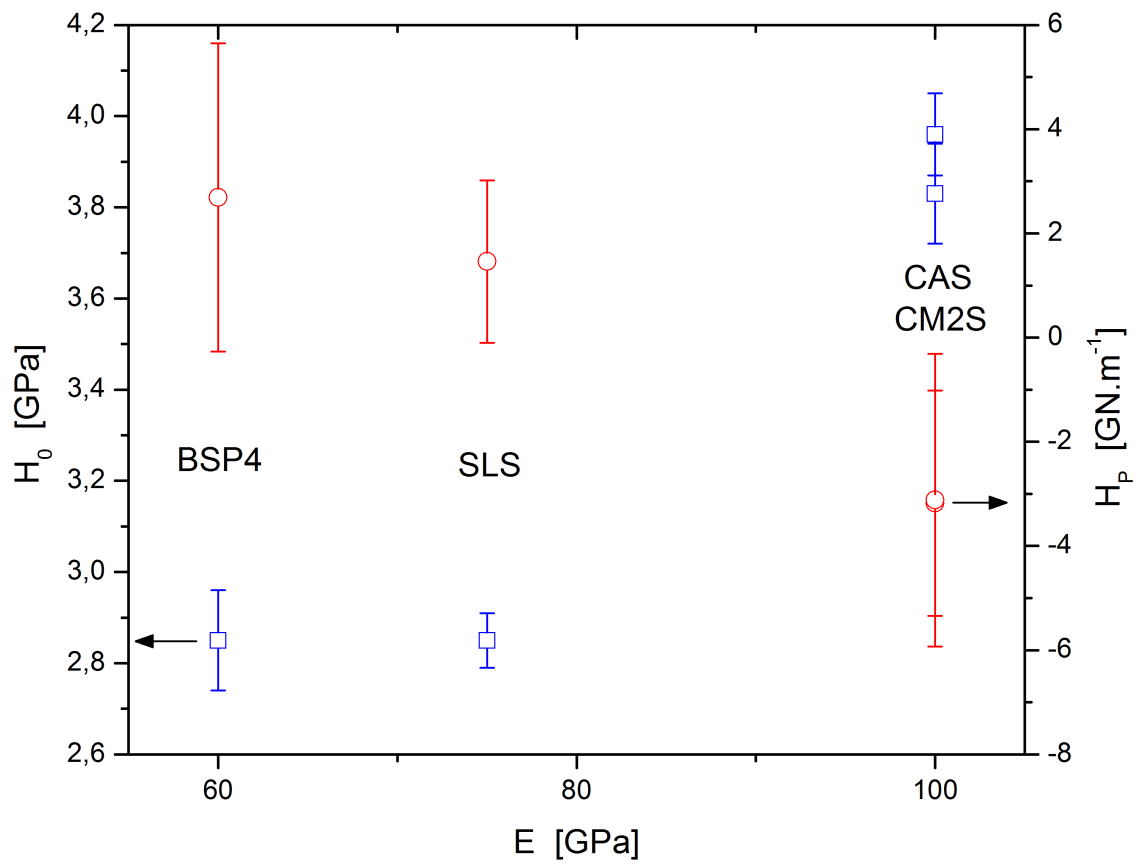


Figura 5.2.4: Parâmetros do modelo PSR em função do módulo elástico dos sistemas vítreos testados.

izado que o SLS. Quanto mais polimerizado um vidro, maior o seu volume específico e maior a importância relativa do mecanismo de densificação em relação ao cisalhamento durante a deformação plástica [41–43]. Os resultados experimentais parecem indicar que mudanças no equilíbrio densificação/cisalhamento podem contrabalancear o efeito do aumento do módulo elástico na dureza superficial. Para as amostras CAS e CM2S observa-se outro efeito: apesar de terem módulos elásticos e durezas superficiais semelhantes, o número médio de oxigênios não-ponteantes no CAS é de 0.5 enquanto no CM2S esse valor é 2. Logo, para vidros de alto módulo elástico uma mudança no equilíbrio densificação/cisalhamento aparentemente não tem efeito na dureza superficial.

Na Figura 5.2.4 vemos os parâmetros da equação PSR em função do módulo elástico. Quanto maior o módulo elástico, maior o H_0 e menor o H_P . A tendência dos valores de H_0 segue o mesmo comportamento da dureza medida, o que é razoável admitindo que essa constante representa a dureza independente da carga. Porém, a constante H_P , que é normalmente associada à deformação plástica [45], não parece ser sensível às mudanças no balanço de mecanismos de deformação plástica na indentação inferidos de acordo com as diferentes estruturas dos vidros testados.

As Figuras 5.2.5 a 5.2.9 resumem os resultados experimentais de dureza superficial e ISE para as vitrocerâmicas testadas. As amostras parcialmente cristalinas não apresentaram uma melhoria muito significativa da dureza superficial, como pode ser visto na Figura 5.2.5. Apesar do grande espalhamento dos dados experimentais, aparentemente há uma tendência de aumento da dureza superficial com o aumento da fração cristalina.

Aparentemente a densidade volumétrica de cristais é um fator de maior influência da dureza superficial das amostras parcialmente cristalinas do que o raio médio dos cristais, como pode ser observado nas Figuras 5.2.6 e 5.2.8. Não que o raio médio não tenha nenhuma influência (Figura 5.2.7), mas seu efeito é menos pronunciado.

A Figura 5.2.9 ilustra o comportamento dos parâmetros do modelo PSR em função do inverso da distância média entre cristais. Nota-se a interconexão entre as constantes H_0 e H_P (também presente na Figura 5.2.4): quanto maior H_0 , menor H_P . Apesar disso, a variação dos valores observada está na mesma ordem de grandeza do espalhamento estatístico. Portanto, é possível afirmar que o modelo PSR não é sensível para detectar as mudanças ocorridas durante a cristalização do Biosilicato®.

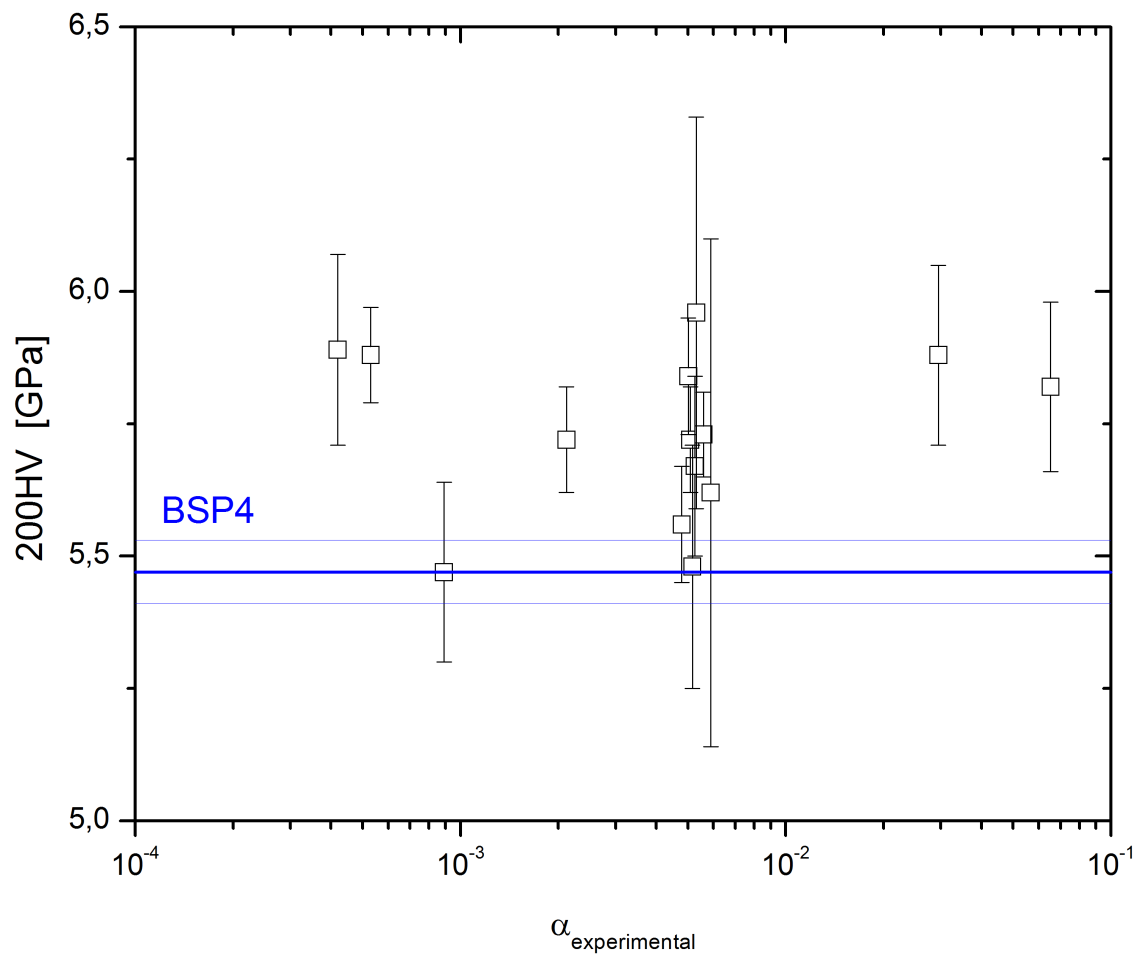


Figura 5.2.5: Dureza superficial das amostras parcialmente cristalizadas em função de sua fração cristalina. As linhas contínuas representam a dureza superficial do vidro base e seu desvio padrão.

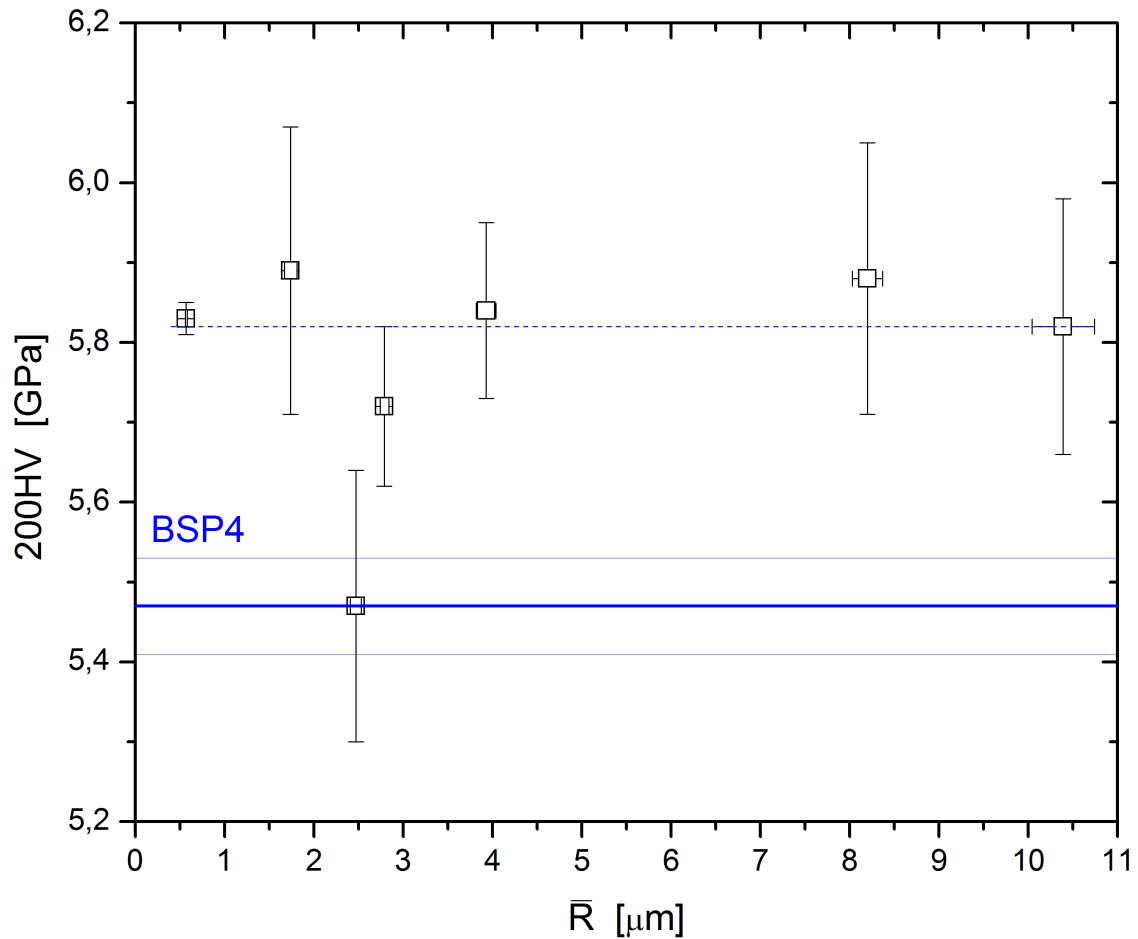


Figura 5.2.6: Dureza superficial das amostras parcialmente cristalizadas (mantendo o número de cristais no volume constante) em função do raio médio dos cristais. A reta tracejada indica a média dos valores apresentados (≈ 5.8 GPa) e as linhas contínuas a dureza superficial do vidro base e seu desvio padrão.

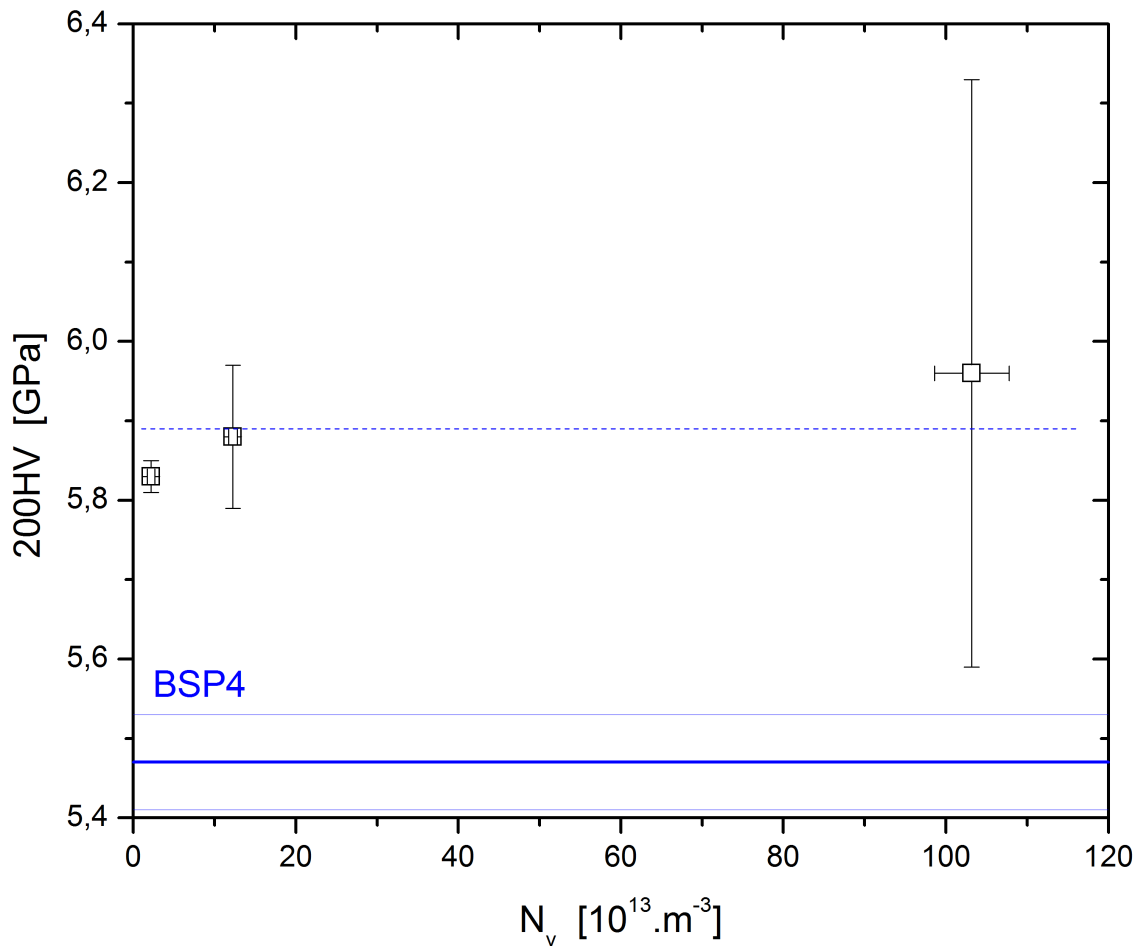


Figura 5.2.7: Dureza superficial das amostras parcialmente cristalizadas (mantendo o raio dos cristais constante) em função da densidade volumétrica de cristais. A reta tracejada indica a média dos valores apresentados (≈ 5.9 GPa) e as linhas contínuas a dureza superficial do vidro base e seu desvio padrão.

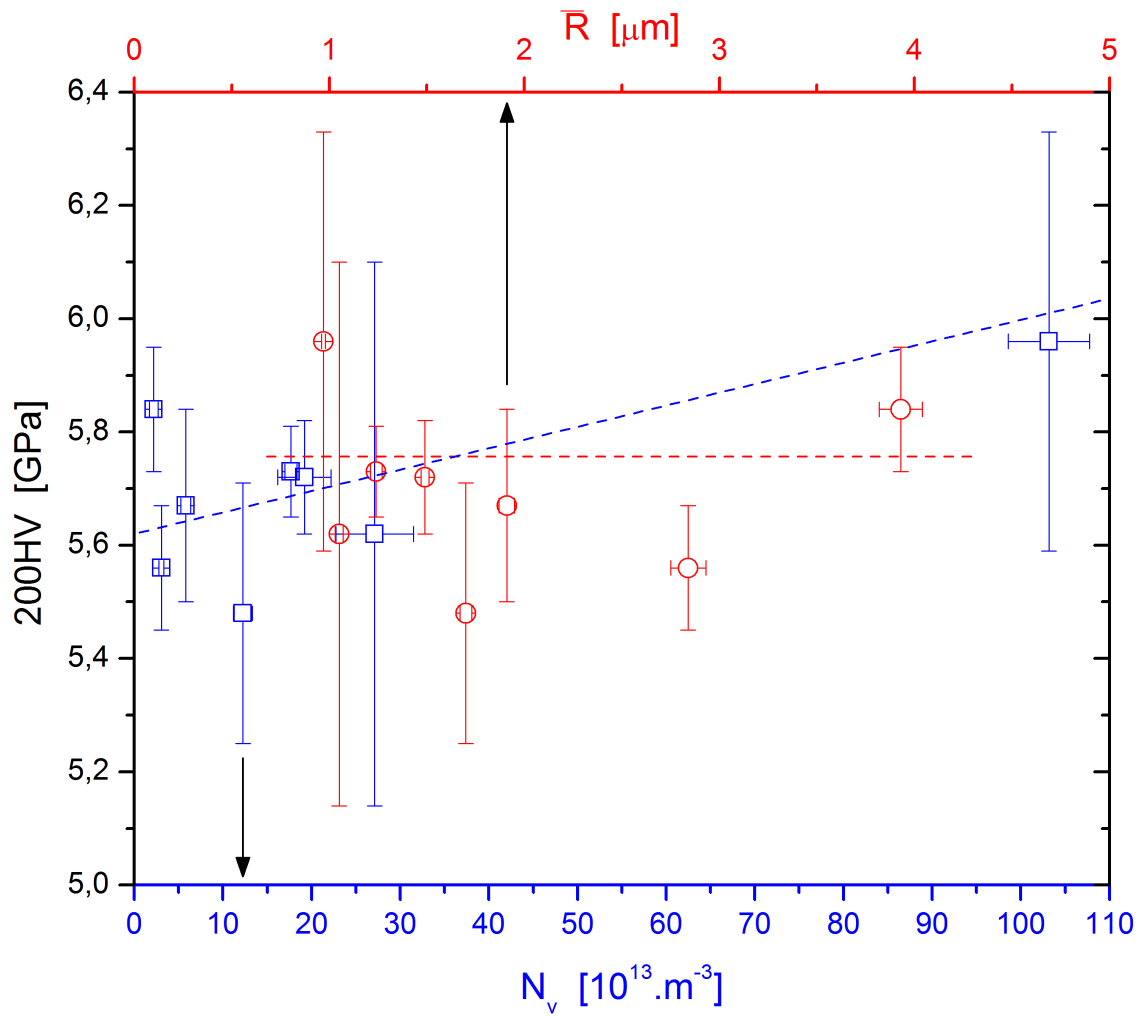


Figura 5.2.8: Dureza superficial das amostras parcialmente cristalizadas em função da densidade volumétrica de cristais e do raio médio dos cristais mantendo a fração cristalina constante. As retas tracejada e pontilhada são somente guias para os olhos.

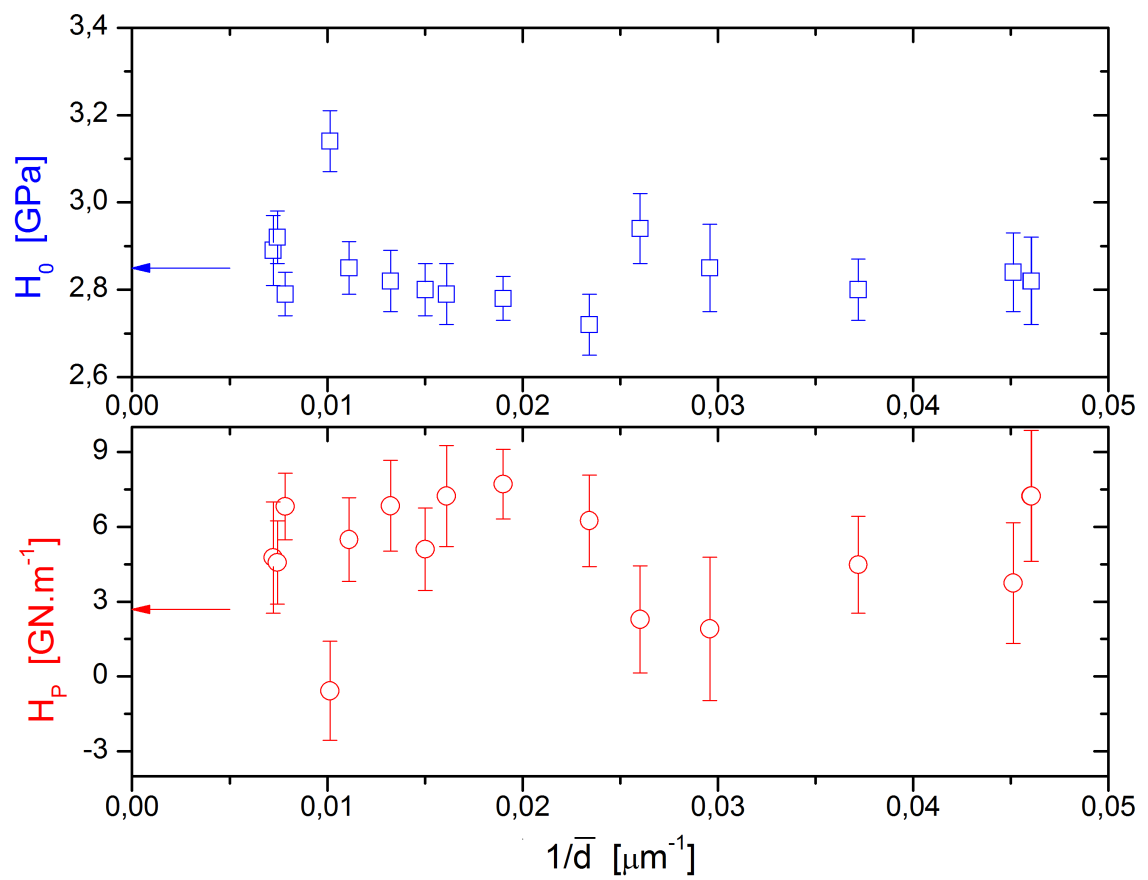


Figura 5.2.9: Parâmetros do modelo PSR em função do inverso da distância média entre cristais. As setas indicam os valores para o vidro base BSP4.

5.3 Medida do Parâmetro de Susceptibilidade do Material ao Meio

Medindo a evolução do crescimento da trinca em função do tempo, seriam esperados gráficos similares à Figura 2.5.1; porém os resultados experimentais apresentaram um formato similar aos da Figura 4.3.1. Assim foi possível acompanhar não somente os valores de n , mas também os outros parâmetros apresentados no Item 4.3.

É interessante notar que para os vidros testados os parâmetros n , n' e t_{isat} , que se esperaria que fossem sensíveis ao grau de despolimerização da estrutura dos vidros (já que quanto mais aberta a estrutura, mais reativo se espera que o vidro seja [78]), não exibiram o comportamento esperado, conforme pode ser observado na Figura 5.3.1. De fato, a única relação razoavelmente direta entre as propriedades dos vidros e os parâmetros medidos é para o módulo elástico e t_{isat} (Figura 5.3.2).

A tendência observada na Figura 5.3.2 é razoável considerando que o módulo elástico do material está intimamente ligado com o tamanho da zona tensionada ao redor da indentação [35–37, 40], e quanto maior o módulo, maior a zona associada. Assim, quanto maior o módulo elástico, maior o tempo que uma trinca deve demorar para chegar no limite da zona tensionada. Uma trinca gerada por indentação pararia de crescer em duas situações: (i) quando a trinca cresce a ponto de ultrapassar a zona tensionada, logo a tensão que gera o crescimento da trinca cai para zero; ou (ii) a trinca atinge um tamanho aonde o fator de concentração de tensão na ponta da trinca é igual a K_0 para aquele meio e temperatura. Os resultados experimentais parecem indicar que para os vidros estudados o efeito da interação com o meio, que dá origem ao K_0 , é menos proeminente que o efeito da brusca diminuição da tensão efetiva na ponta da trinca em função do seu crescimento.

Para os vitrocerâmicos estudados, como a fração cristalina é inferior a 10%, o aumento observado no módulo elástico nas amostras é relativamente pequeno, e se o tempo de saturação da trinca estiver relacionado com o módulo elástico do material é esperado que o tempo de saturação das vitrocerâmicas seja praticamente constante. As medidas experimentais corroboram essa expectativa (Figura 5.3.3). Porém a diminuição em relação ao valor do vidro base não pode ser explicado em função de uma maior reatividade do vidro residual, porque

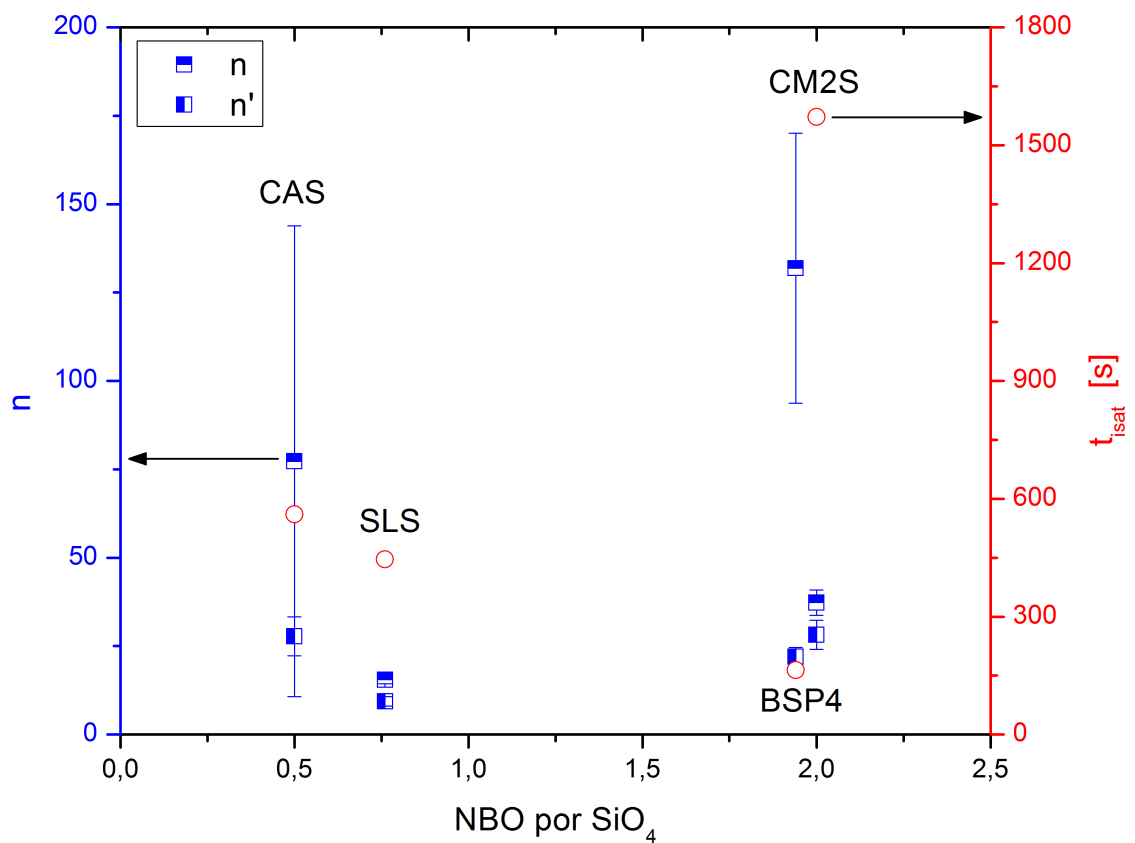


Figura 5.3.1: Parâmetros de susceptibilidade do material ao meio e tempo de saturação em função do número médio de oxigênios não-ponteantets por tetraedro de silício (de acordo com as regras de Stevels) para os vidros testados.

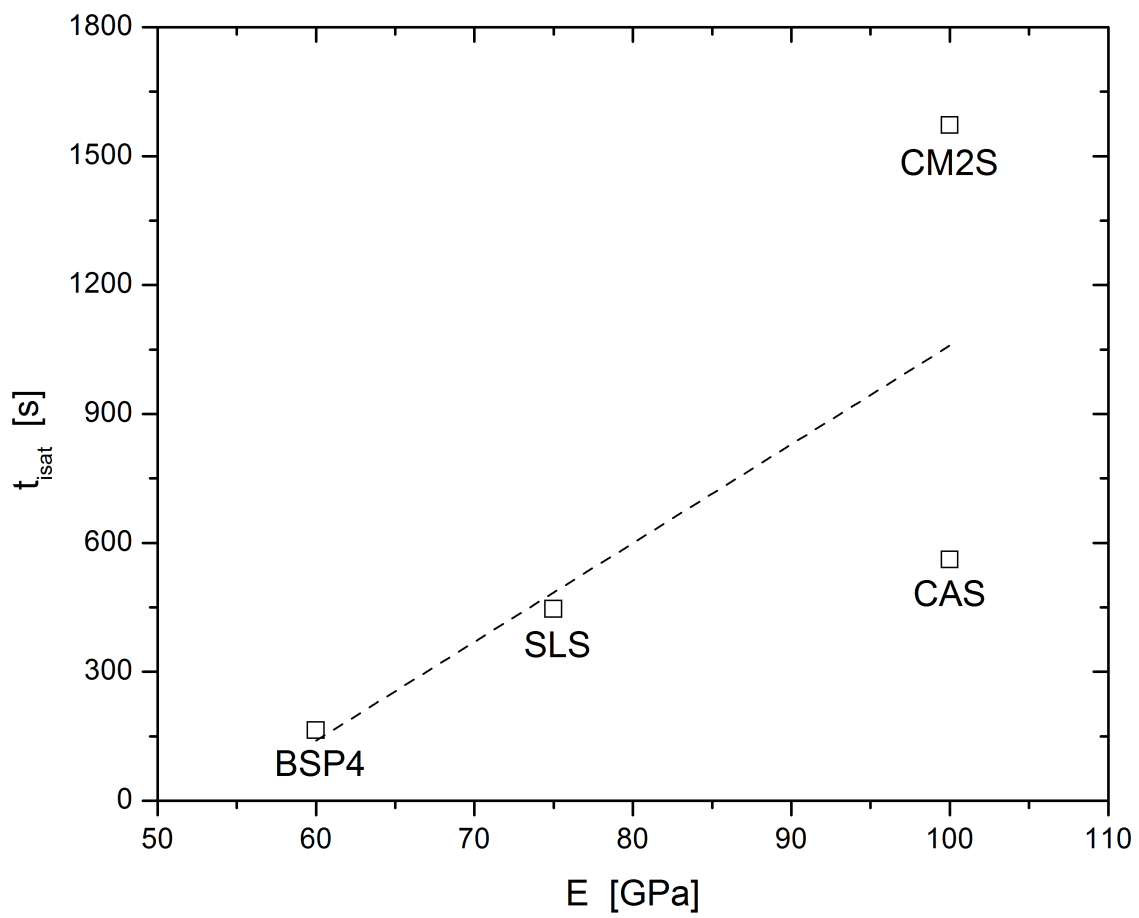


Figura 5.3.2: Tempo de saturação da trinca em função do módulo elástico dos vidros estudados.

como visto na Figura 5.3.4, o tamanho final das trincas não ultrapassa o valor original, sendo observada até uma diminuição. Os valores dos parâmetros de susceptibilidade do material ao meio n e n' (Figura 5.3.5) não aparentam ser sensíveis às mudanças microestruturais dos vitrocerâmicos testados.

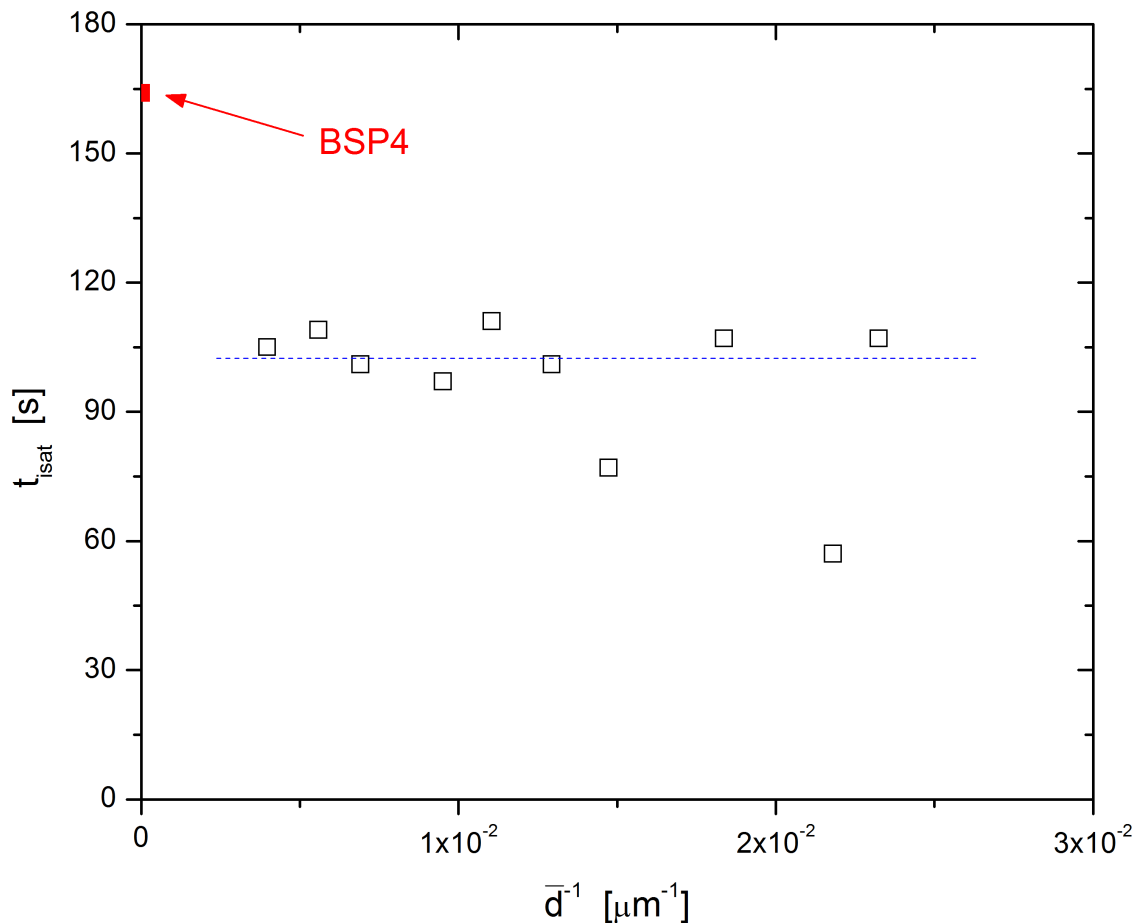


Figura 5.3.3: Tempo de saturação da trinca em função do recíproco da distância média entre cristais para os vitrocerâmicos baseados no Biosilicato®.

A interpretação dos parâmetros obtidos a partir dos experimentos de crescimento subcrítico de trincas não é direta, apesar de algumas relações parecerem relativamente explícitas. As propriedades analisadas dos vidros não explicam a aparente incompatibilidade entre os resultados dos vidros SLS e BSP4. A agressividade do ataque químico de um meio ao vidro é relacionada à concentração de moléculas reativas como a água (de acordo com as características descritas no Item 2.3). Os valores obtidos no vidro BSP4 seguem a lógica, porém os valores de n e n' para o vidro SLS em meios diferentes contradizem o esperado: ao

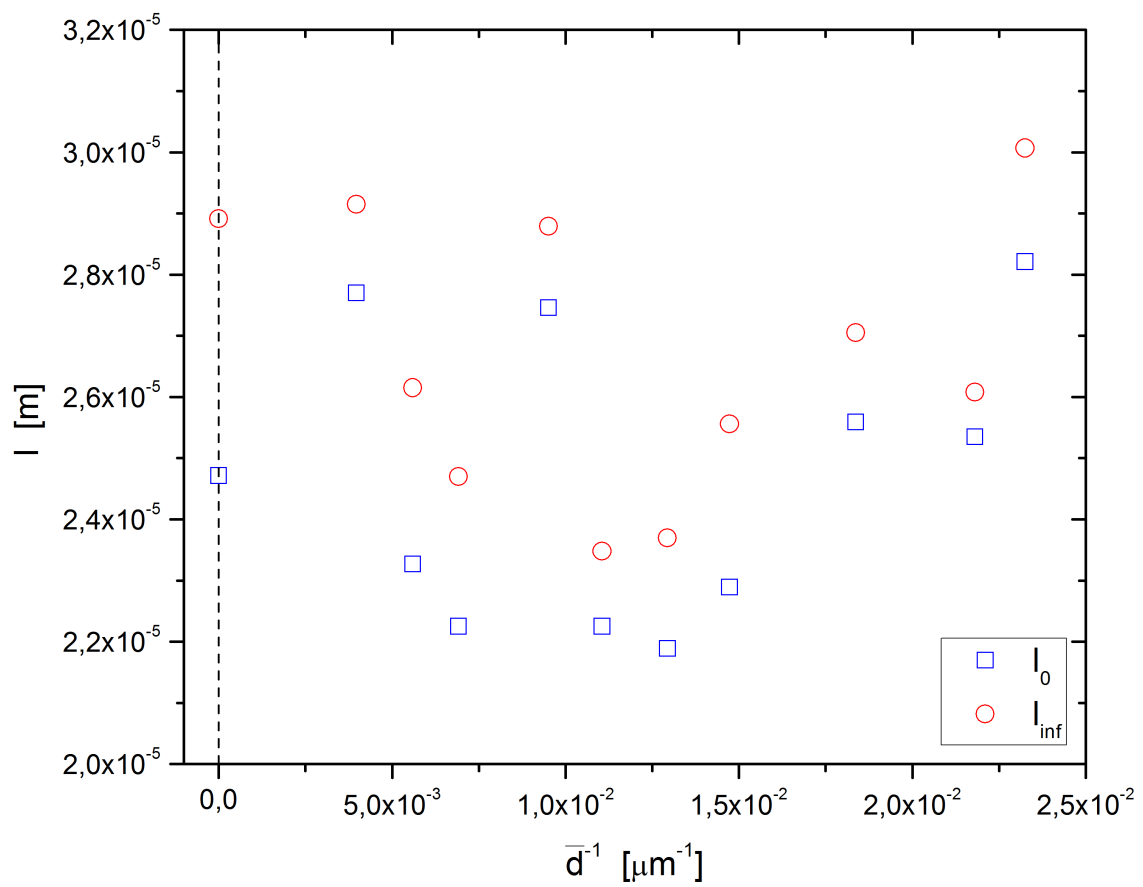


Figura 5.3.4: l_0 e l_{inf} em função do recíproco da distância média entre cristais para as amostras parcialmente cristalizadas.

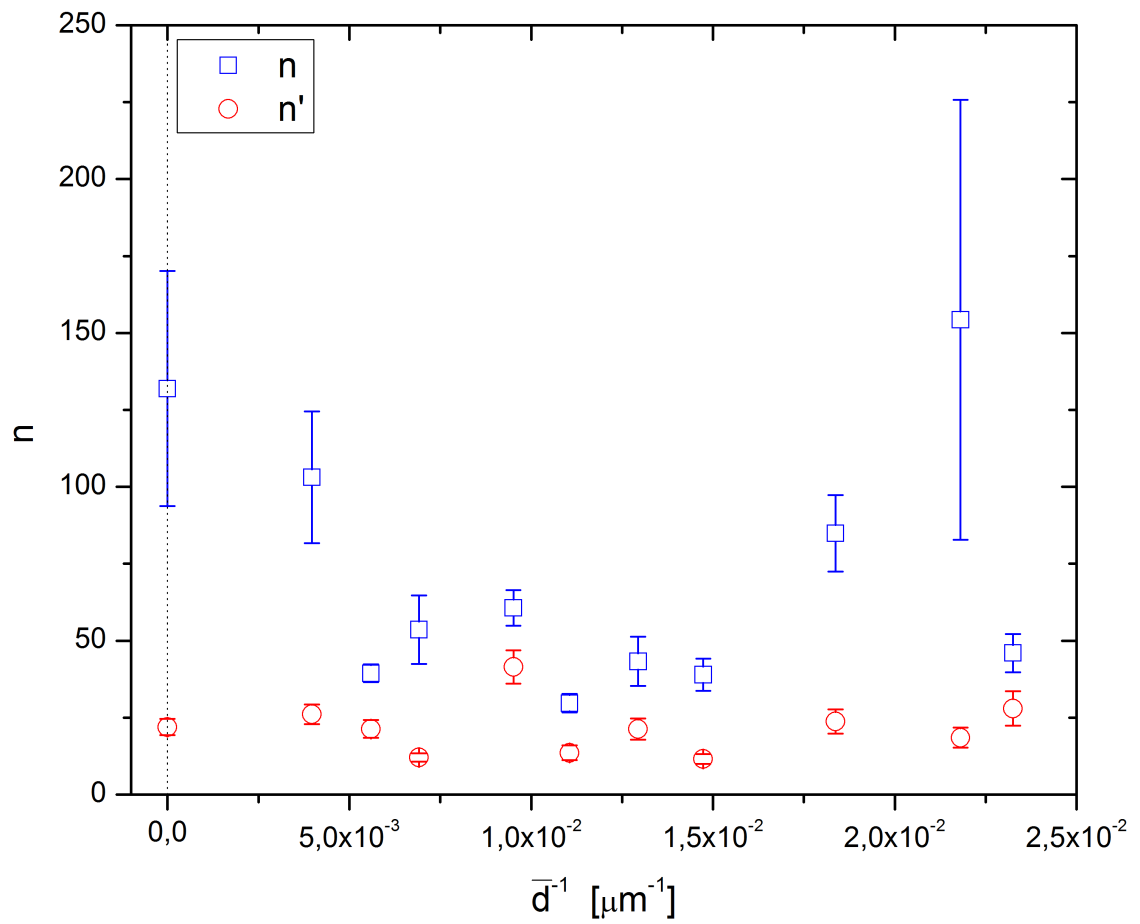


Figura 5.3.5: Parâmetros de susceptibilidade do material ao meio em função do rácíproco da distância média entre cristais para as amostras parcialmente cristalizadas.

invés de serem menores na água e maiores no óleo, os valores se apresentam invertidos. O tempo de saturação da trinca deveria aumentar com a diminuição da reatividade do meio, já que a velocidade de propagação das trincas é menor e o tamanho da zona de tensão residual é independente do meio [23, 24, 79]. E essa tendência é observada para o vidro SLS, mas não no BSP4.

A dificuldade de interpretação dos resultados experimentais obtidos pode estar correlacionada com a aplicabilidade do procedimento descrito por Gupta e Jubb para os materiais e métodos empregados neste estudo. Essa limitação pode ser a origem dos valores absurdos calculados para o parâmetro de susceptibilidade do material ao meio para algumas amostras ($n > 100$ para BSP4, R1, A7), que mesmo ao ar exibem n similares aos de amostras testadas no vácuo [80]. Portanto foi necessário um estudo mais aprofundado da técnica em si. Como visto no Item 2.5, a Equação (2.5.1) implica que o coeficiente angular de uma reta que correlacione o logaritmo natural do tamanho da trinca e o logaritmo natural do tempo em que a trinca estava com aquele tamanho é proporcional ao parâmetro de susceptibilidade do material ao meio. Porém, imbutido na constante k_{gj} (Equação (5.3.1)) também é possível calcular o parâmetro de susceptibilidade do material ao meio em função da carga de indentação utilizada.

$$k_{gj} = \left(\frac{2n}{3n+2} \right) \cdot \ln P + \left(\frac{2n}{3n+2} \right) \cdot \ln \left[\left(\frac{3n+2}{2} \right) \cdot \frac{A^* \chi_r}{K_{IC}} \right] \quad (5.3.1)$$

Portanto deveria ser possível testar amostras variando a carga de indentação e medindo as trincas em um tempo fixo, de modo a se obter um gráfico de $\ln c \times \ln P$, aonde o coeficiente angular do ajuste linear dos dados é proporcional a n e deveria ser igual ao derivado do gráfico de $\ln c \times \ln t$. Foram testados os vidros SLS (cargas de 500, 300 e 200 gf) e BSP4 (cargas de 500, 200, 50 e 25 gf) mantendo constante o tempo de medida em 120s após o término do ciclo de indentação. Conforme visto na Figura 5.3.6, o ajuste linear dos dados experimentais é muito bom ($r^2 = 0.9999$ para SLS e 0.9986 para BSP4).

De acordo com as Equações (2.5.1) e (5.3.1), o valor do coeficiente angular não pode ser maior que $2/3$, senão o valor de n será negativo, o que não tem significado físico. Curiosamente, o valor do coeficiente angular do ajuste linear de ambos vidros é superior ao limite de $2/3 = 0.67$ (sendo 0.87 ± 0.01 para SLS e 0.71 ± 0.02 para BSP4).

Aparentemente o método proposto por Gupta e Jubb não pode ser aplicado pois ele se mostra falho no teste de consistência. Porém, conforme argumentado

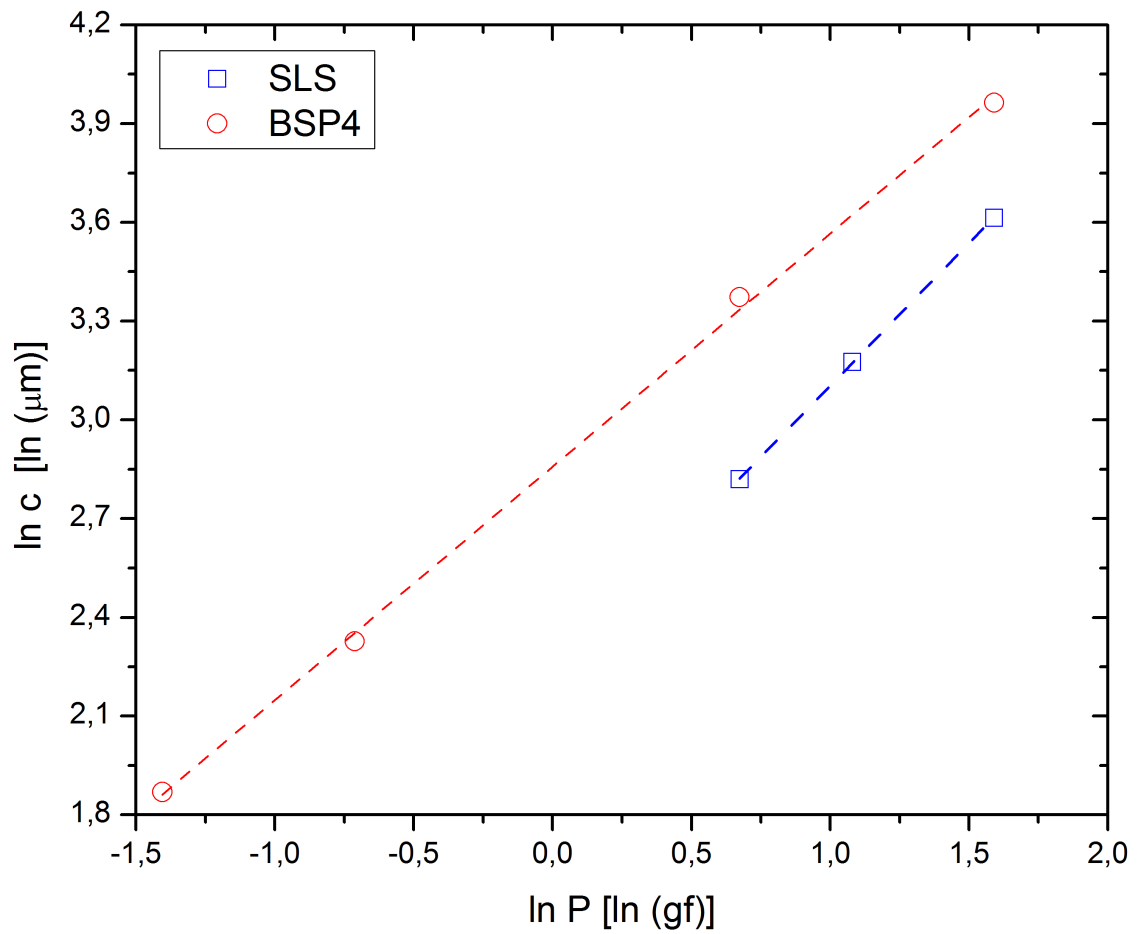


Figura 5.3.6: Gráfico do logaritmo natural do tamanho da trinca em função da carga de indentação com tempo de crescimento de trinca $t = 120$ s para os vidros SLS e BSP4.

o Item 2.4 e que é confirmado na Figura 5.3.7, a morfologia das trincas apresentadas pelos vidros vitrocerâmicos estudados é Palmqvist, e como a derivação matemática desenvolvida [8] parte do princípio que as trincas são Medianas, essa suposição pode ser a fonte do desacordo observado nos resultados experimentais. Para se testar essa suposição a Equação (2.5.1) foi rederivada a partir das Equações (2.3.2) e (2.6.4), resultando da Equação (5.3.2) (a derivação matemática pode ser acompanhada na íntegra no Apêndice A).

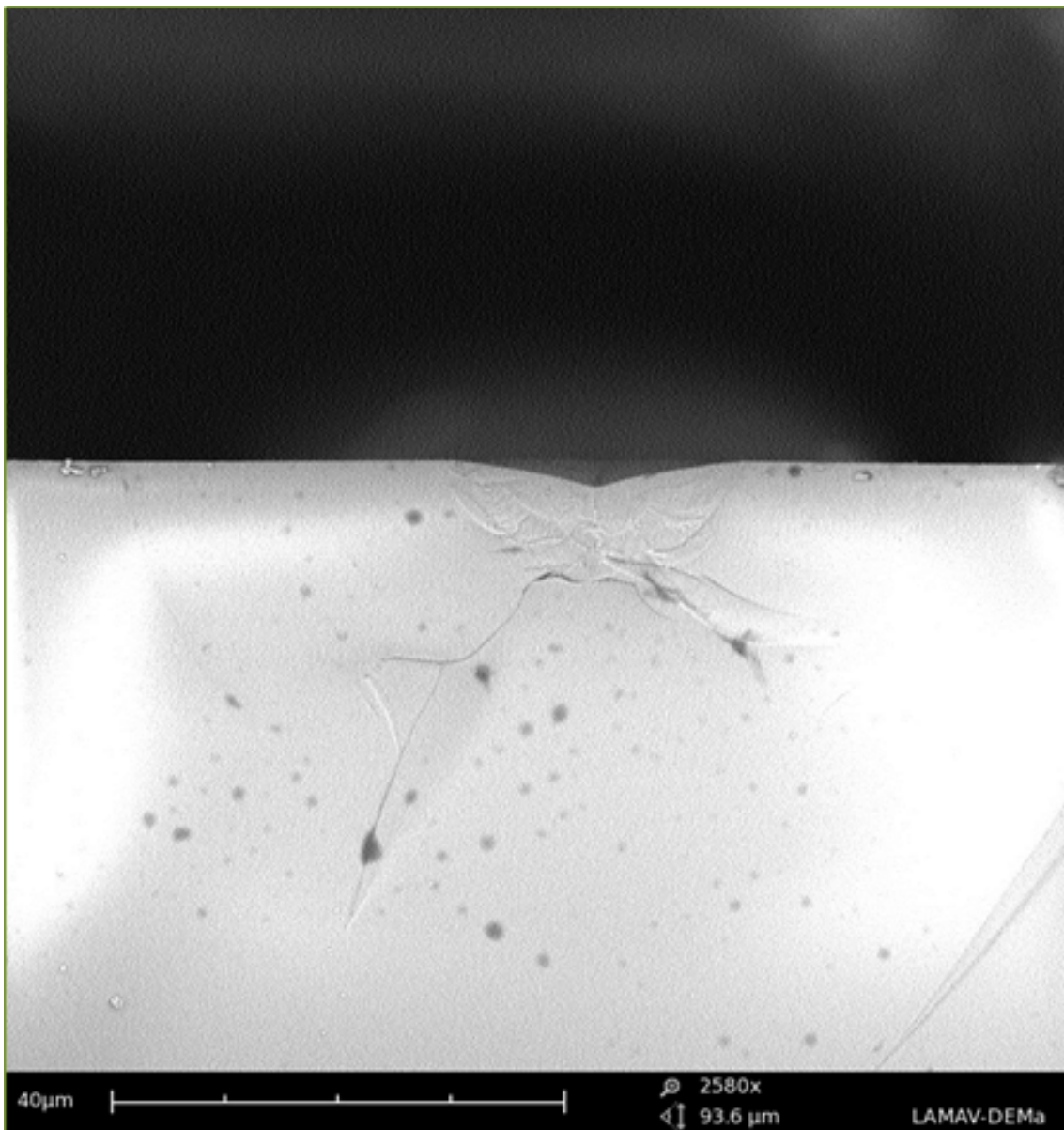


Figura 5.3.7: Micrografia por Microscopia Eletrônica de Varredura da secção transversal do vidro SLS indentedo com carga de 200 gf.

$$\ln c = \left(\frac{2}{2+n} \right) \ln t + \left(\frac{2}{2+n} \right) \ln \left[\left(\frac{2+n}{2} \right) A^* \right] + \left(\frac{2n}{2+n} \right) \ln \left[\frac{k'_{gj} a}{K_{IC}} \right] \quad (5.3.2)$$

onde:

$$k'_{gj} = \frac{0.035 E^{0.4} H_0^{0.6}}{\Phi^{0.6}} \quad (5.3.3)$$

A única diferença no cálculo do parâmetro de susceptibilidade do material ao meio entre as Equações (2.5.1) e (5.3.2) é o fator 3 que multiplica n na Equação (2.5.1), mas não na (5.3.2). Portanto, a causa da inconsistência não deve ser originada na suposição de uma certa geometria de trinca.

Outra suposição que pode apresentar inconsistências com o método experimental é a de que enquanto se acompanha o crescimento da trinca ela se encontra na Região I do diagrama $v - K$ (Figura 2.3.2), ou seja, obedecendo a Equação (2.3.2). Porém como o campo de tensões residuais em torno da indentação decai com o cubo do recíproco do raio ($\sigma_{residual} \propto r^{-3}$) [79, 81] e é menor quanto menor a carga de indentação aplicada, a faixa de validade (para o comprimento de trinca medido) do método de Gupta e Jubb se torna menor quanto menor a carga de indentação utilizada no experimento. Como se pode ver na Figura 5.3.8, para que os resultados sejam confiáveis, é necessária uma carga de indentação igual ou superior a 1.5 gf. Como o equipamento utilizado neste estudo atinge uma carga máxima de 0.5 gf, a confiabilidade dos valores do parâmetro de susceptibilidade do material ao meio é questionável.

Outra explicação possível para o comportamento observado na Figura 5.3.8 é que conforme se reduz a carga de indentação, para um mesmo t_{rel} a trinca se encontra em um tamanho mais próximo do seu tamanho inicial. Mas a iniciação de trincas durante o ciclo de indentação ainda não é completamente entendida [82–88], sendo que a elaboração de uma teoria compreensiva e de ampla aceitação ainda é um desafio para a comunidade científica [89]. A descrição matemática provida por Chambolle *et al.* [88] para a nucleação de uma trinca em um sólido leva em consideração dois tipos de defeitos estruturais a partir dos quais uma trinca pode nuclear: (i) a partir de uma singularidade fraca ("weak singularity"), pontual, a trinca inicia o seu crescimento a partir do momento em que o corpo é carregado e propaga-se sempre no estado crítico de acordo com o Critério de Griffith [70]; e, (ii) pode existir no corpo uma chamada singularidade forte ("strong singularity"), não pontual e cujo tamanho seja tal que exista uma tensão limite acima da qual a energia elástica armazenada no corpo se torne superior à energia superficial a ser criada pela extensão da singularidade. As

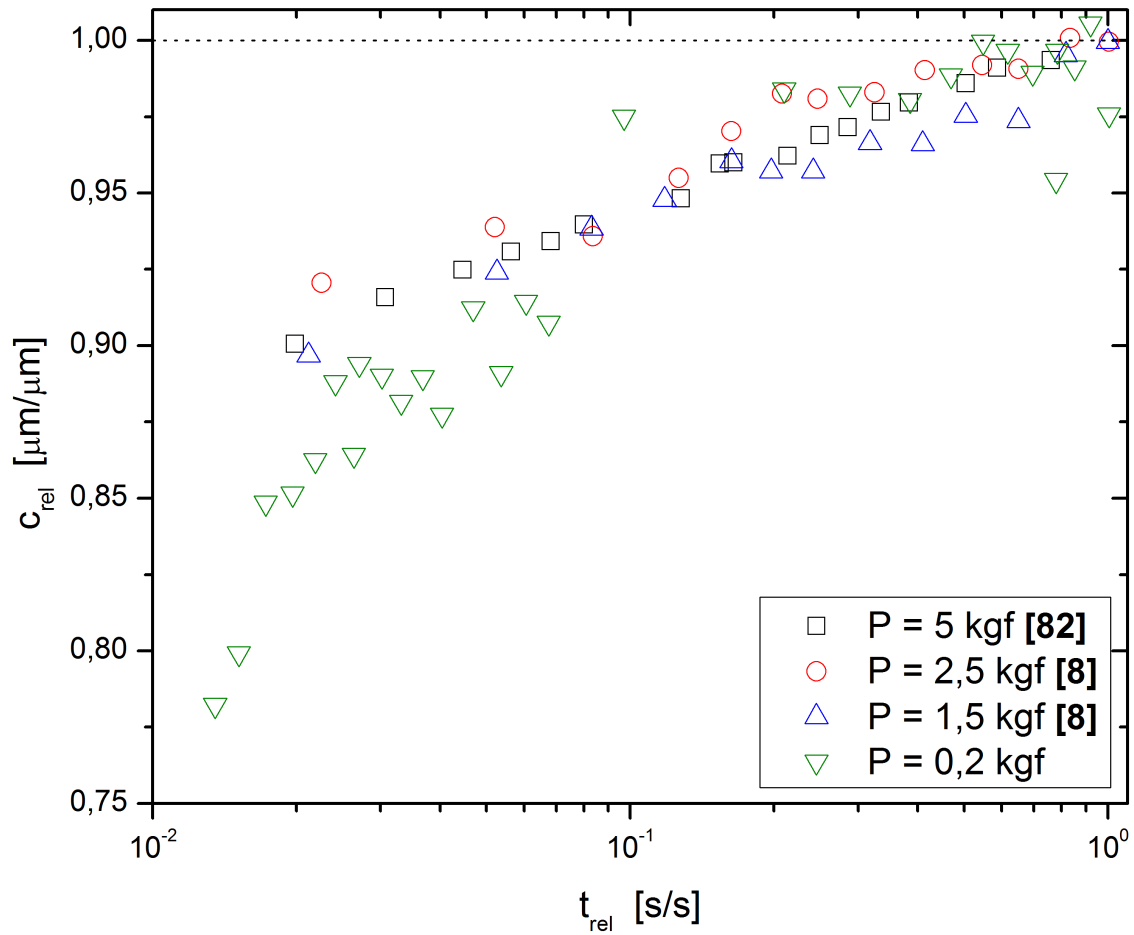


Figura 5.3.8: Tamanho de trinca relativo (c/l_{inf}) em função do tempo relativo (t/t_{inf}), onde t_{inf} é o tempo em que a trinca atinge o tamanho l_{inf} .

singularidades fortes não se propagam de acordo com o Critério de Griffith. Trinças originadas delas têm um tempo finito para o início de propagação e superior ao tempo de início do carregamento do corpo. Sua velocidade inicial também é finita e decai conforme a trinca se estende, tendendo para o limite do Critério de Griffith, quando sua energia cinética for totalmente consumida. É possível que quanto menor a carga de indentação, mais demorada seja a dissipação da energia cinética gerada durante a nucleação da trinca porque a própria trinca atinge tamanhos finais menores. Isso significaria que o desvio observado na Figura 5.3.8 para $t_{rel} < 10^{-1}$ seria devido à dissipação da energia cinética da trinca.

5.4 Medida de Tenacidade à Fratura Por Indentação

A tenacidade à indentação foi avaliada por dois métodos distintos: (1) através de equações baseadas na aferição do tamanho das trinças originadas durante a indentação; e, (2) a análise estatística de Weibull dos dados de nucleação de trinças em função da carga de indentação aplicada.

A equação de Niihara (2.6.4), quando utilizados os valores de $H = H_0$ e $l = l_{inf}$, é a única equação que apresenta resultados coerentes (ver Tabela 4.4.3), ou seja, $K_{cCAS} \approx K_{cCM2S} > K_{cSLS} > K_{cBSP4}$, para os vidros testados. Porém, como todas essas equações são proporcionais ao inverso do tamanho da trinca medida, mesmo que os valores absolutos não sejam semelhantes, as tendências de aumento ou diminuição da tenacidade à indentação deve ser similar e essa similaridade é de fato observada (Figura 5.4.1).

A similaridade entre as equações tem uma implicação importante: ao normalizar os valores da tenacidade à indentação das vitrocerâmicas pelo valor da tenacidade à indentação do vidro base, as tendências demonstradas pelos dados devem ser independentes da equação utilizada no cálculo. Isso é válido para as três equações analisadas neste trabalho (Figuras 5.4.2 a 5.4.4), mas essa generalização poderia ser expandida para todas as equações que sejam dependentes do inverso do tamanho da trinca medido.

É importante notar que apesar dos dados sugerirem uma dependência da tenacidade à indentação com a densidade de cristais e o raio médio dos cristais, essa variação não é estatisticamente significativa pois o coeficiente de correlação linear r é muito menor que o necessário para que a variação tenha uma sig-

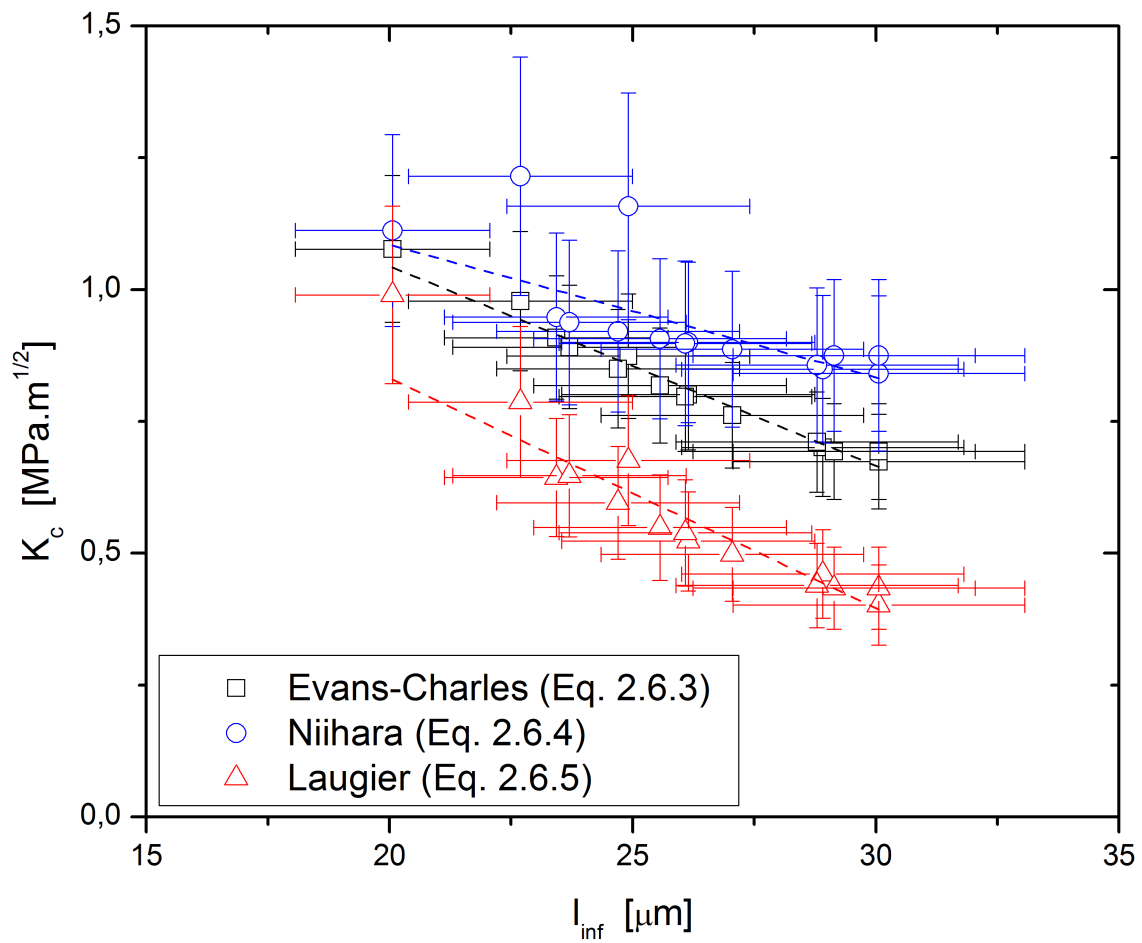


Figura 5.4.1: Tenacidade à indentação calculada por três equações diferentes em função do tamanho da trinca, considerando $H = 200\text{HV}$.

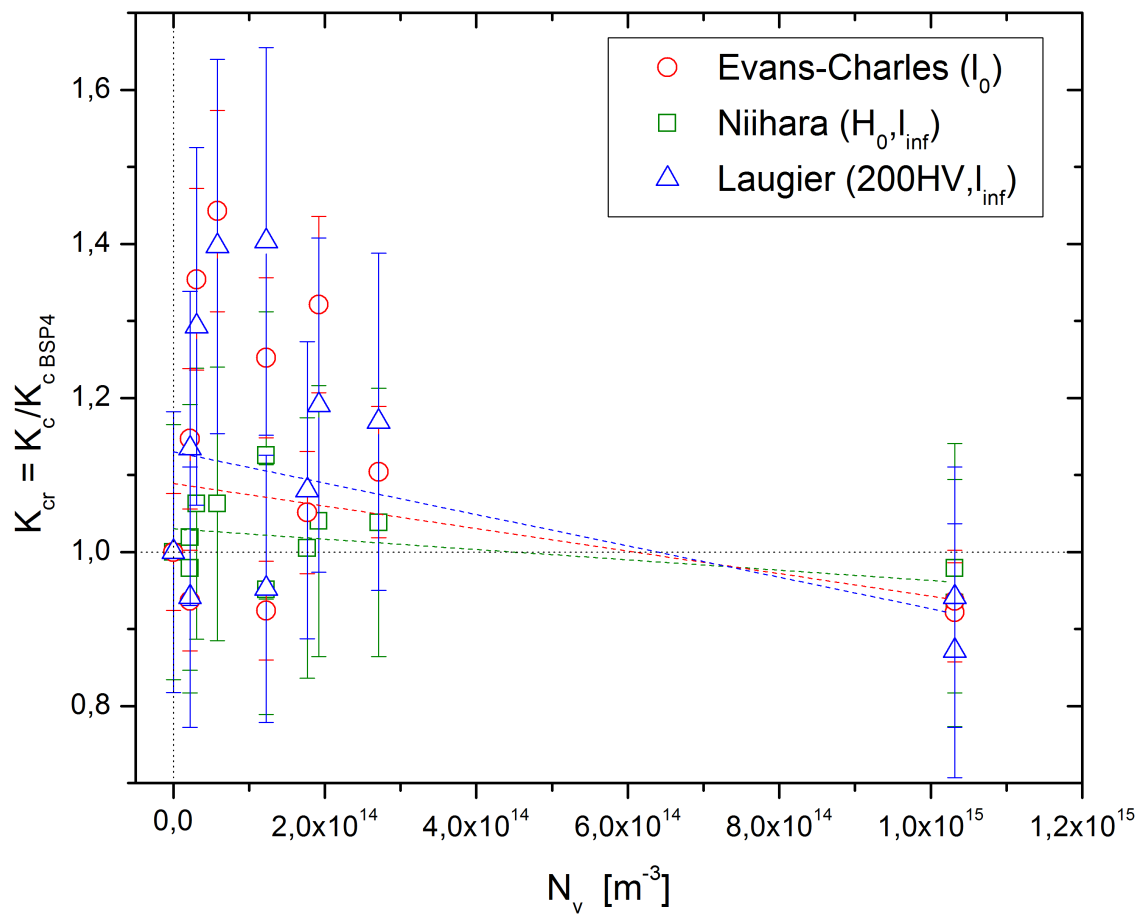


Figura 5.4.2: Tenacidade à indentação relativa em função da densidade de cristais nas amostras parcialmente cristalizadas.

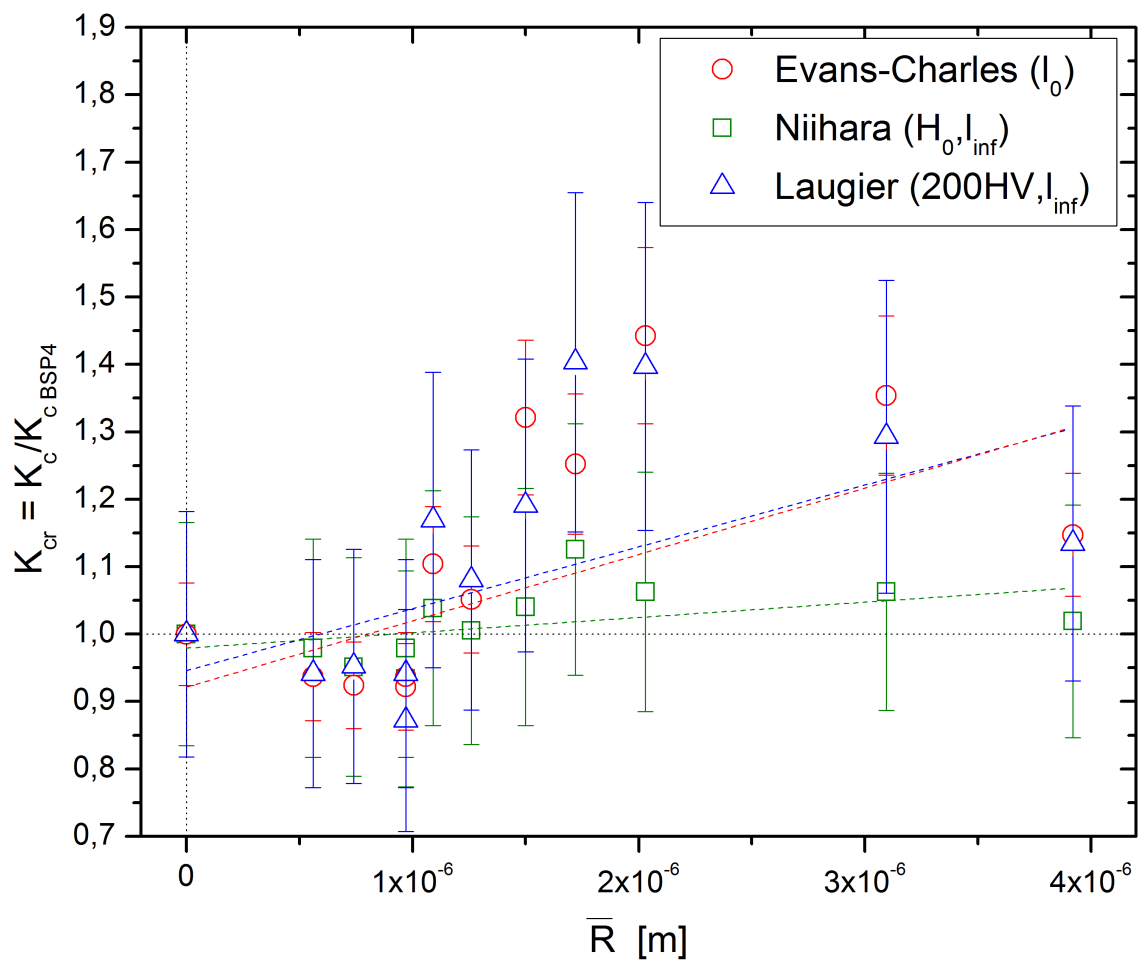


Figura 5.4.3: Tenacidade à indentação relativa em função do raio médio dos cristais presentes nas amostras parcialmente cristalizadas.

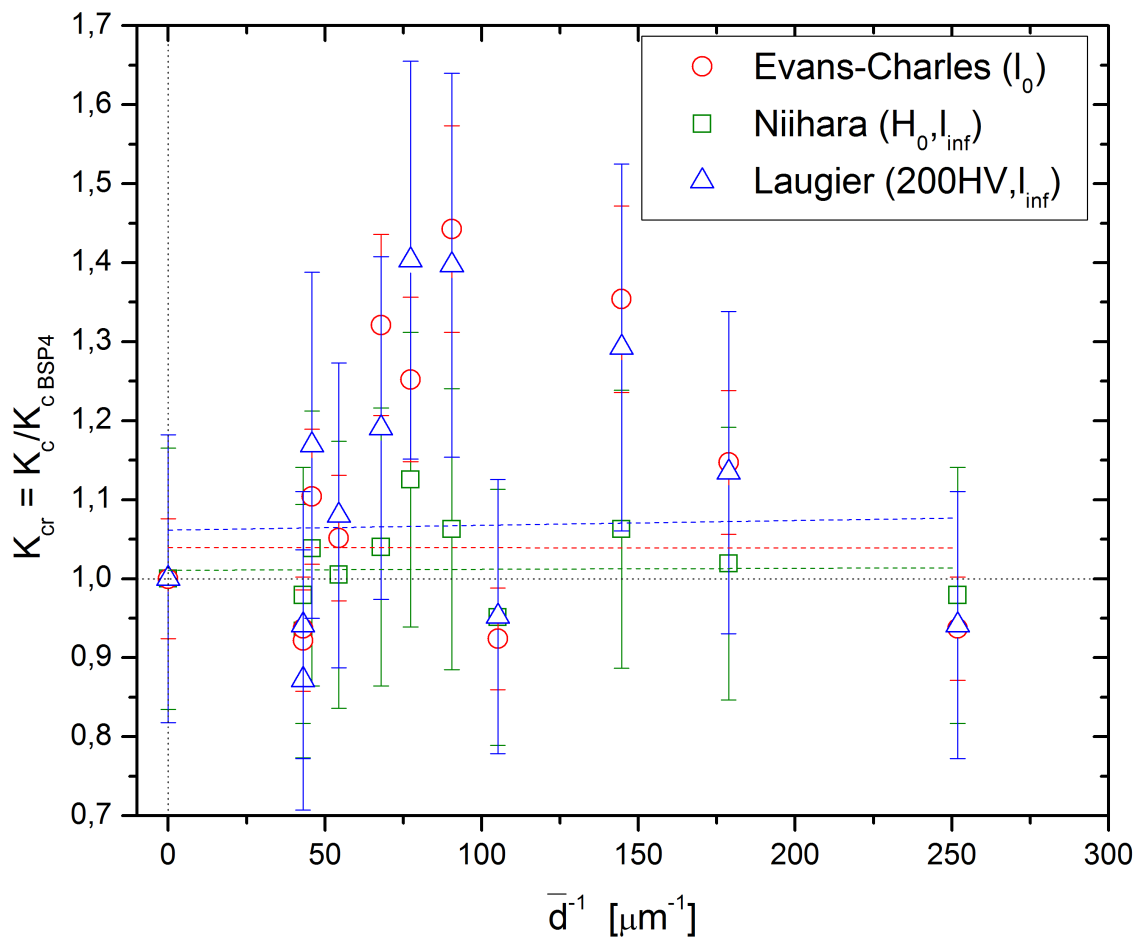


Figura 5.4.4: Tenacidade à indentação relativa em função do recíproco da distância média entre cristais nas amostras parcialmente cristalizadas.

nificância de $\alpha^{**} = 0.01$ [90], como pode ser visto na Figura 5.4.5.

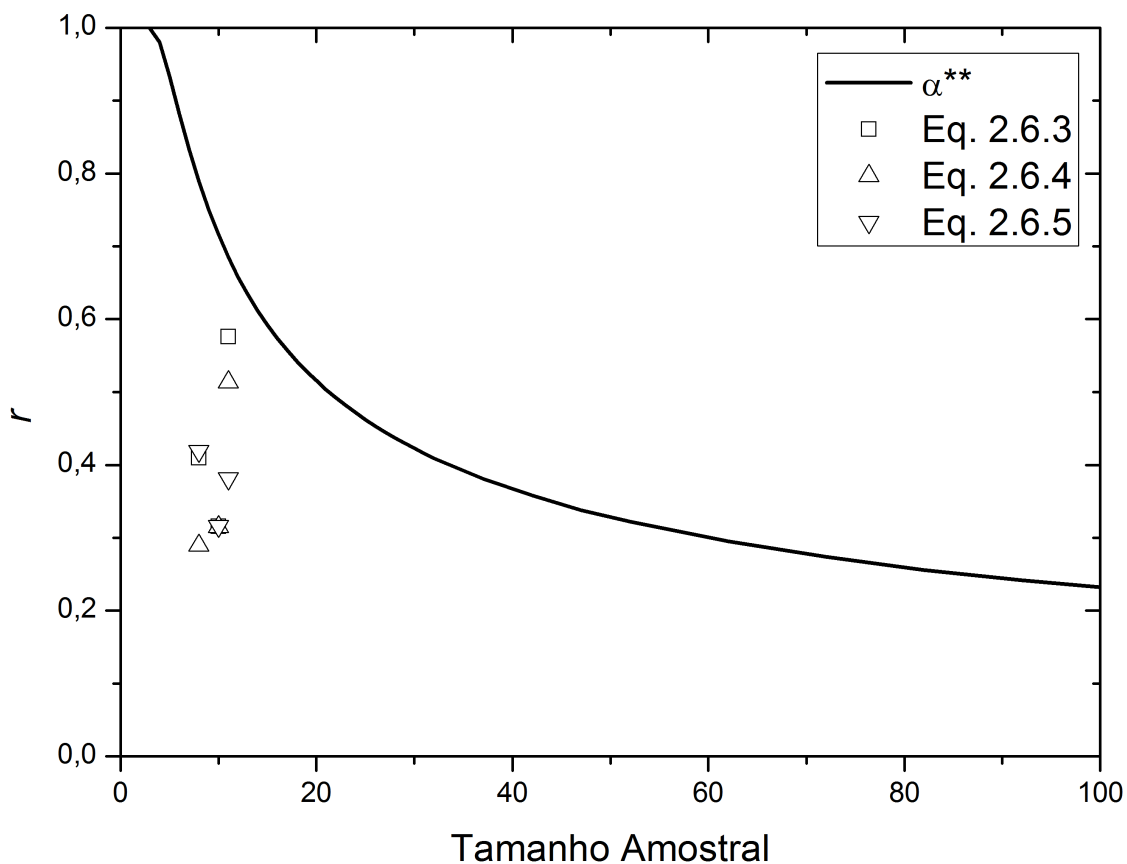


Figura 5.4.5: Relação entre o coeficiente de correlação de Pearson r para que a variação tenha significância de $\alpha^* = 0.01$ em função do tamanho amostral e os coeficientes obtidos das Figuras 5.4.2 a 5.4.4.

Os valores de K_c obtidos através da análise de Weibull, assim como os obtidos através das equações, apresentam as mesmas tendências independentemente se a tenacidade à indentação foi calculada a partir da análise de Weibull com dois parâmetros ou com três parâmetros (Figuras 5.4.6 a 5.4.8). As Figuras 5.4.9 a 5.4.11 ilustram que o comportamento das medidas de K_c também pode ser observado nos outros parâmetros (m , F_0 e P_c).

Além da proporcionalidade entre os parâmetros, outra característica presente nas Figuras 5.4.6 a 5.4.11 é a magnitude do erro das medidas. As medidas de tenacidade à indentação são indiretas, logo propagam os erros experimentais de cada uma das variáveis utilizadas no seu cálculo. Por esse motivo tanto as equações de tenacidade quanto a análise de Weibull apresentam erros grandes o suficiente para tornar as variações de tenacidade à indentação em função das

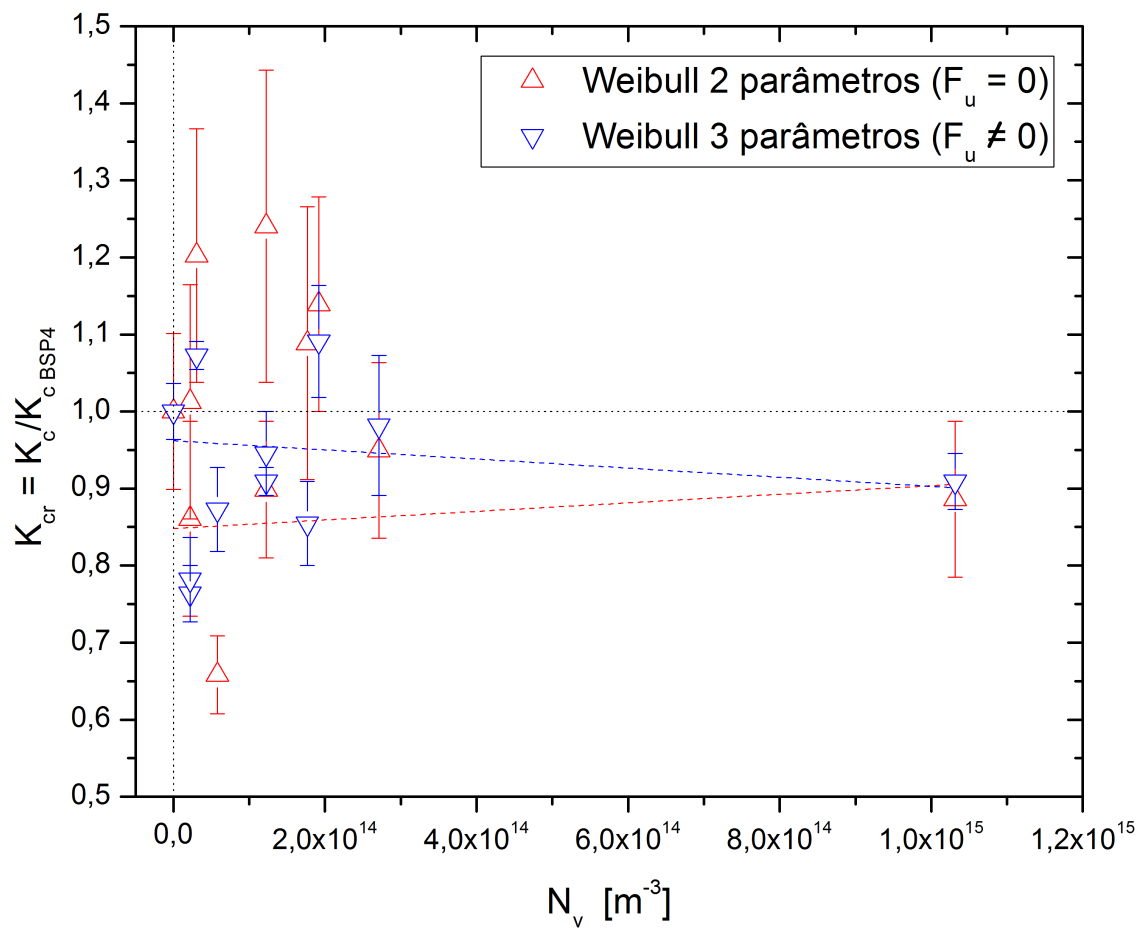


Figura 5.4.6: Tenacidade à indentação relativa em função da densidade de cristais nas amostras parcialmente cristalizadas.

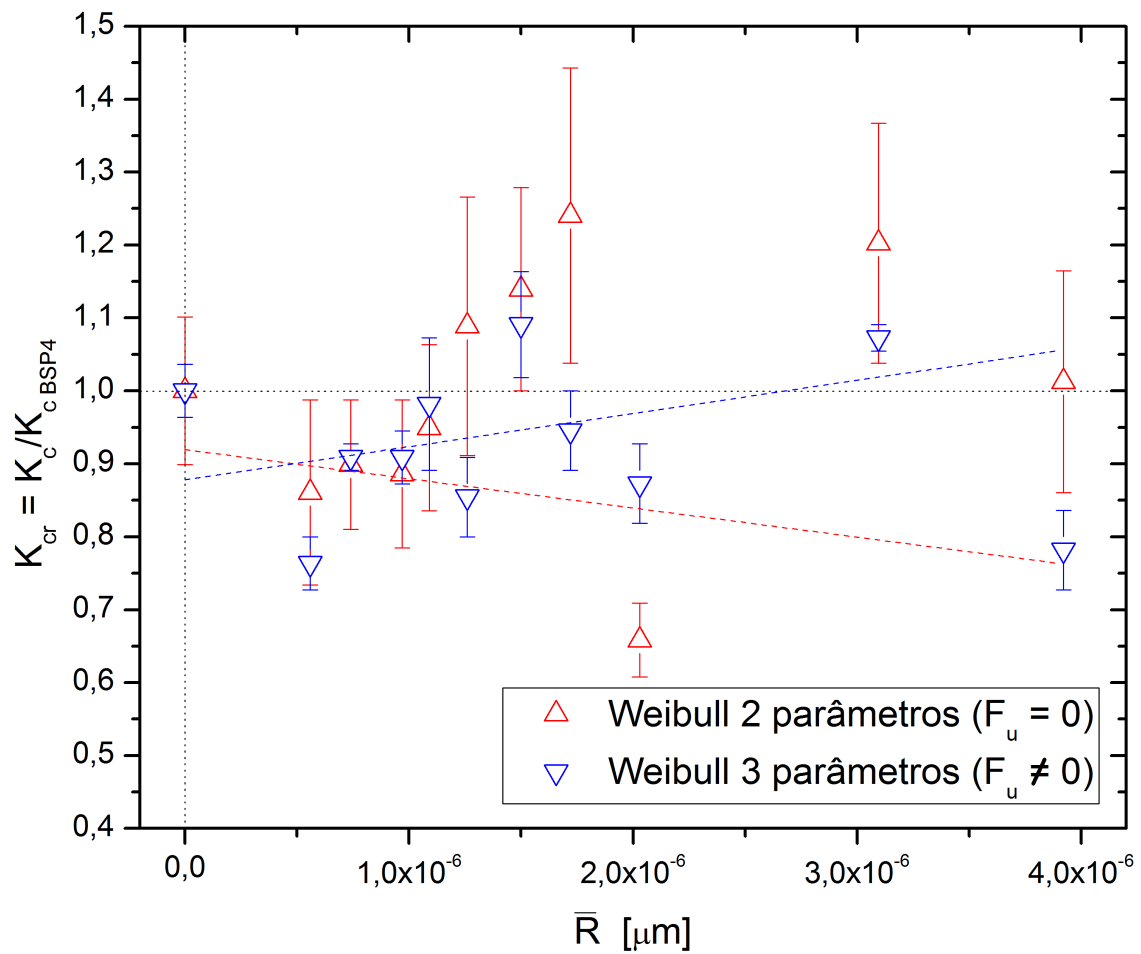


Figura 5.4.7: Tenacidade à indentação relativa em função do raio médio dos cristais presentes nas amostras parcialmente cristalizadas.

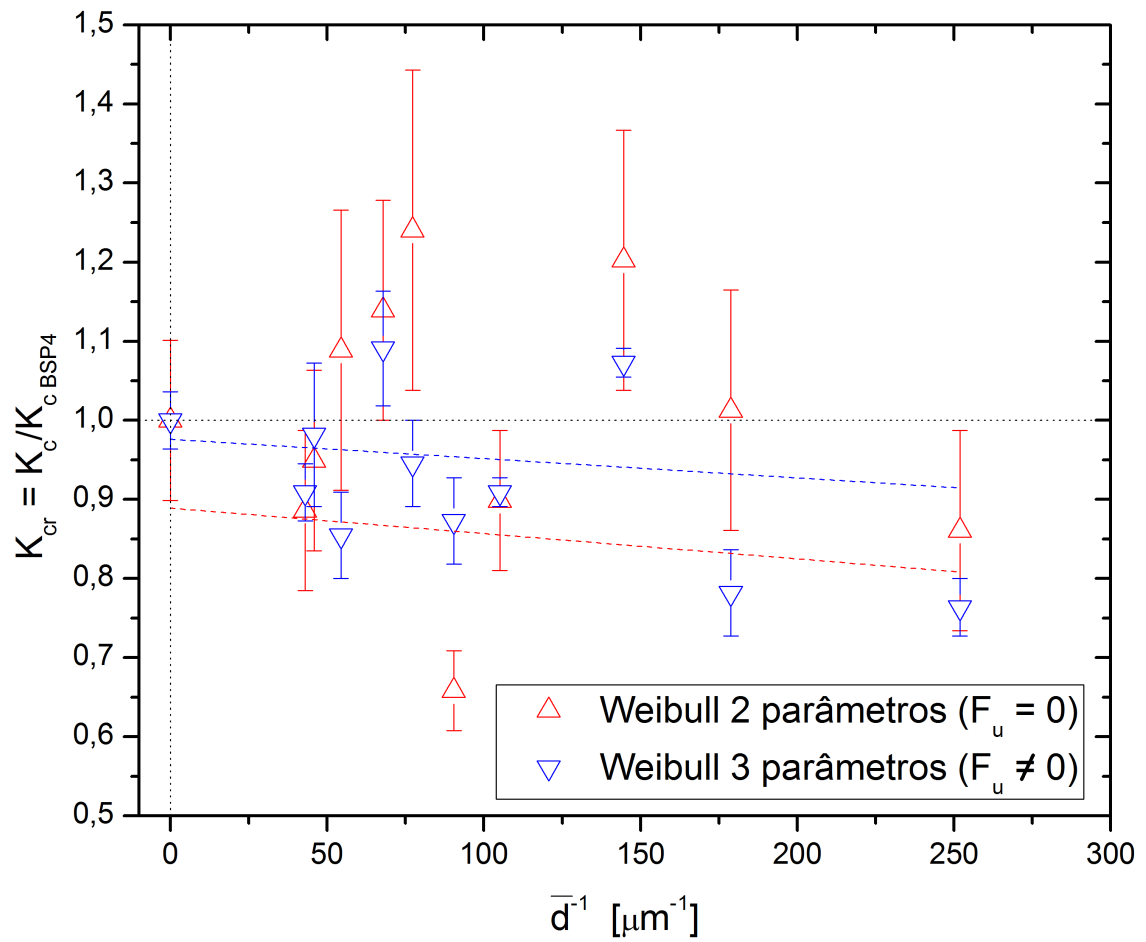


Figura 5.4.8: Tenacidade à indentação relativa em função do recíproco da distância média entre cristais nas amostras parcialmente cristalizadas.

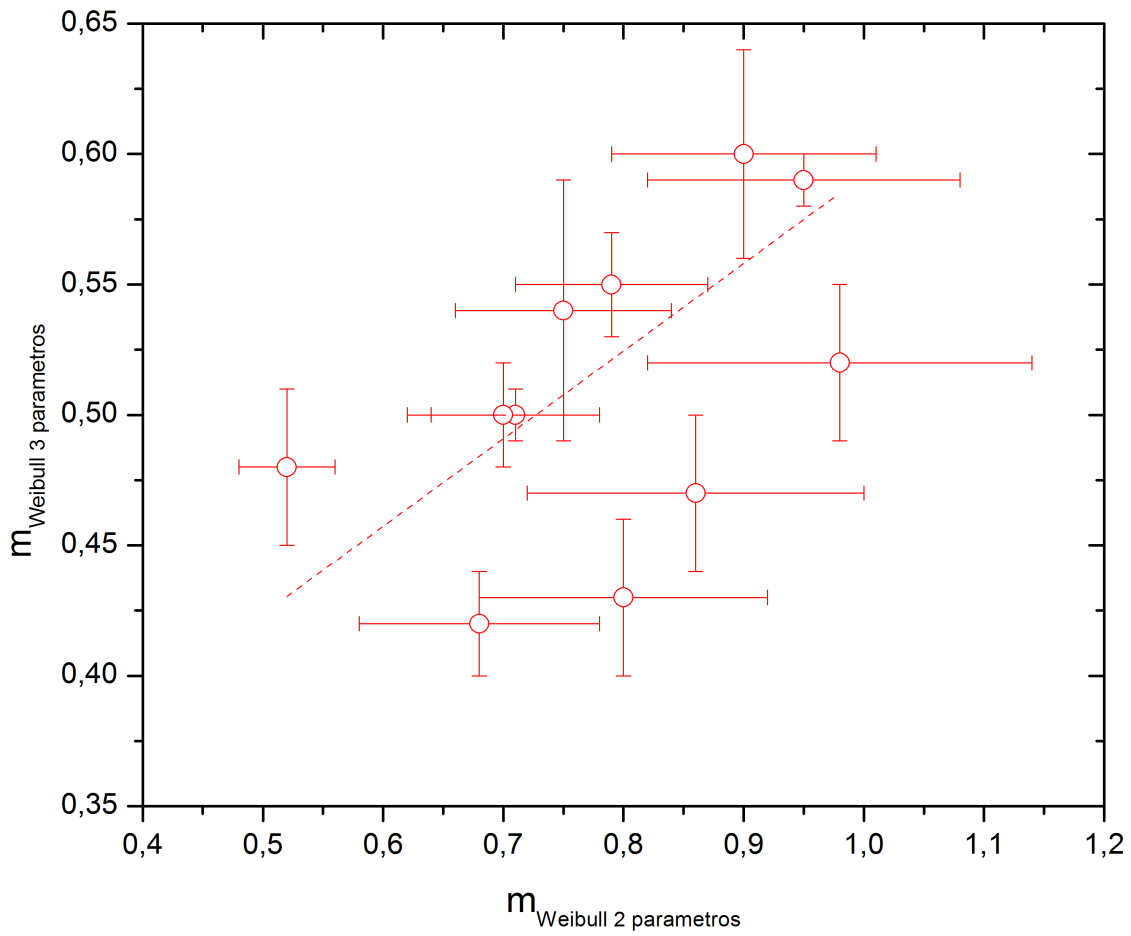


Figura 5.4.9: Módulo de Weibull calculado pela análise de 3 parâmetros em função do módulo de Weibull calculado pela análise de 2 parâmetros.

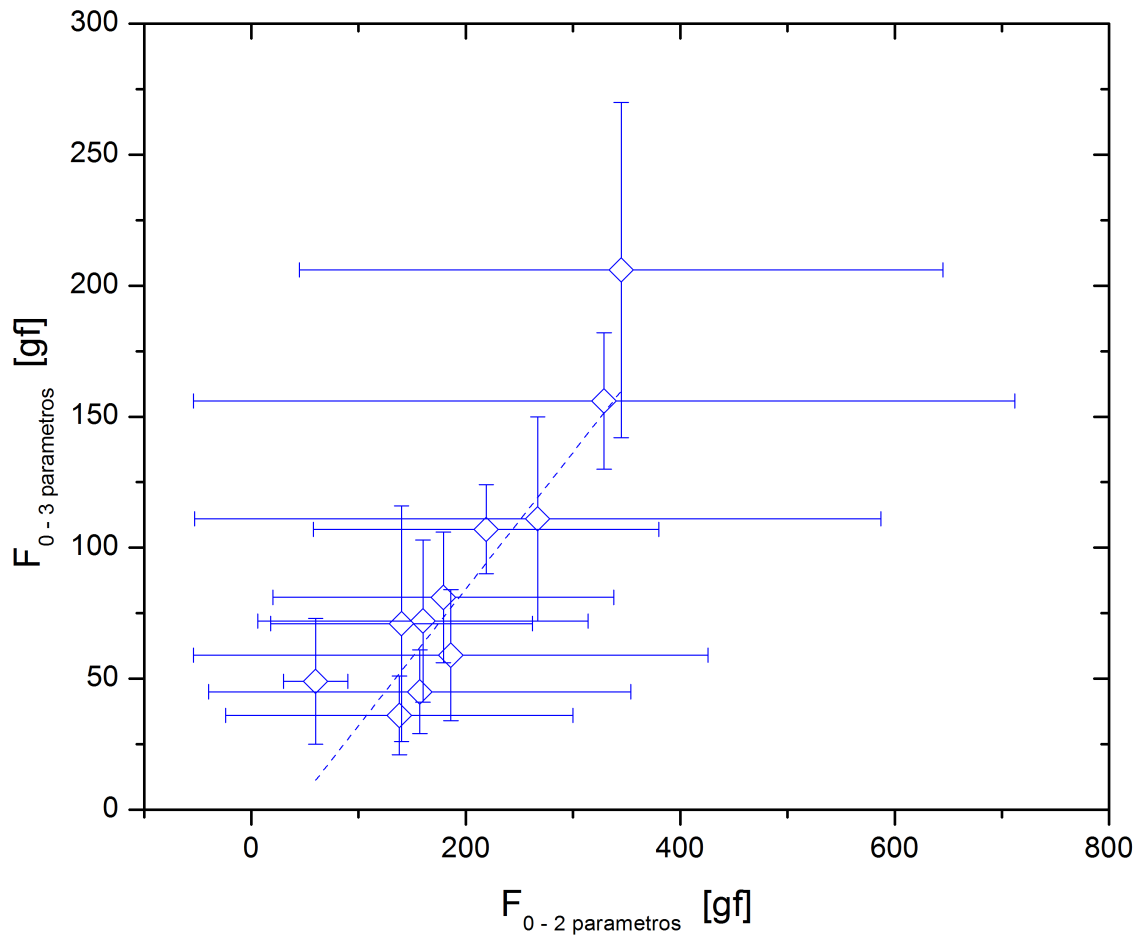


Figura 5.4.10: Parâmetro de normalização (associado à resistência intrínseca do material [68]) calculado pela análise de 3 parâmetros em função do parâmetro de normalização calculado pela análise de 2 parâmetros.

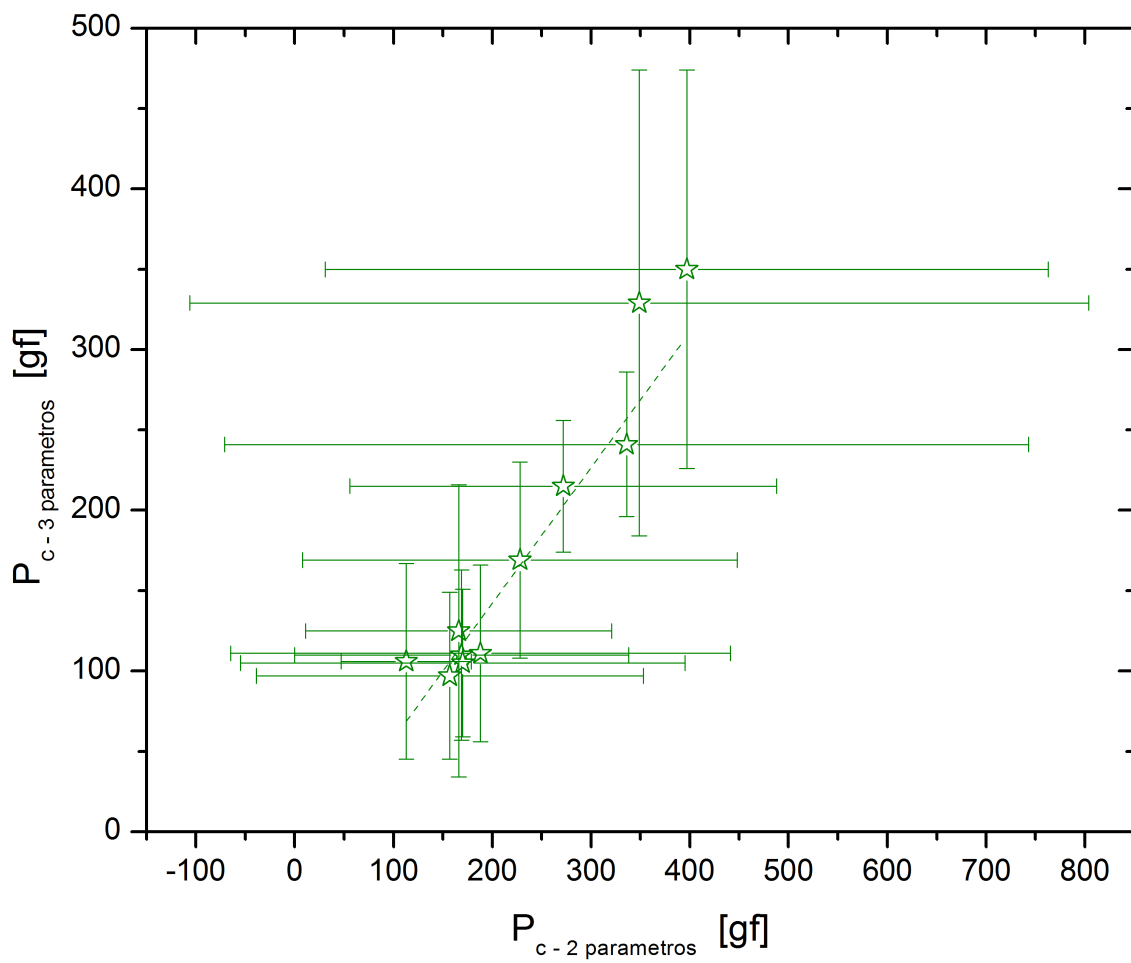


Figura 5.4.11: Carga crítica calculada pela análise de 3 parâmetros em função da carga crítica calculada pela análise de 2 parâmetros.

variáveis microestruturais (Figs. 5.4.2 a 5.4.8) estatisticamente insignificantes.

Esse problema é mais visível nos resultados das análises de Weibull, pois o espaço amostral é demasiadamente restrito devido à graduação de cargas de indentação no indentador utilizado. As cargas de indentação disponíveis são 5, 10, 25, 50, 100, 200, 300 e 500 gf; porém todas as amostras não apresentaram trincamento quando indentadas com cargas abaixo de 25 gf, e para o número de indentações medido (15) o número de trincas nucleadas a 300 gf e 500 gf foi sempre igual, de modo que somente os dados para as cargas de 25, 50, 100, 200, 300 gf foram utilizados na análise de Weibull. Esse espaço amostral é muito inferior ao recomendado ao se aplicar a estatística de Weibull [91] e é essa a causa da enorme incerteza presente nos cálculos, apesar dos valores absolutos de m e F_u obtidos para o vidro SLS estão de razoável acordo com os dados publicados por Mikowski *et al.* [11].

5.5 Levantamento da Curva-R

Conforme exposto no Item 2.7, o método proposto por Krause [9] é bastante direto: em um gráfico do logaritmo da resistência à flexão das amostras em função do logaritmo da carga de indentação aplicada em cada amostra, o coeficiente angular do ajuste linear dos dados deve ser $-1/3$ para materiais com Curva-R plana e menor que $-1/3$ para materiais com Curva-R crescente. A Figura 5.5.1 ilustra o resultado obtido com amostras de vidro de janela.

Ou seja, de acordo com os dados experimentais, as amostras de vidro SLS apresentam uma Curva-R crescente. Claramente há um erro experimental, já que os vidros são uma das classes de materiais que necessariamente devem ter Curva-R plana, pois não há microestrutura para interagir com a trinca.

Diversos fatores podem explicar a falta de acordo entre os dados experimentais e a teoria. A preparação da amostra, principalmente o corte e o desbaste, podem iniciar defeitos superficiais que o polimento não consegue eliminar por inteiro. O recozimento também pode iniciar a propagação de defeitos presente na amostra, mesmo com o cuidado de se colocar as amostras no forno frio e utilizar taxas de aquecimento e resfriamento baixas ($10^\circ\text{C}/\text{min}$). A medição da metade da amostra também pode ter sido errônea, assim como as indentações podem ter ficado desalinhadas, o que gera tensões de cisalhamento na ponta das trincas durante o carregamento por flexão. Esse mesmo efeito pode ter aparecido

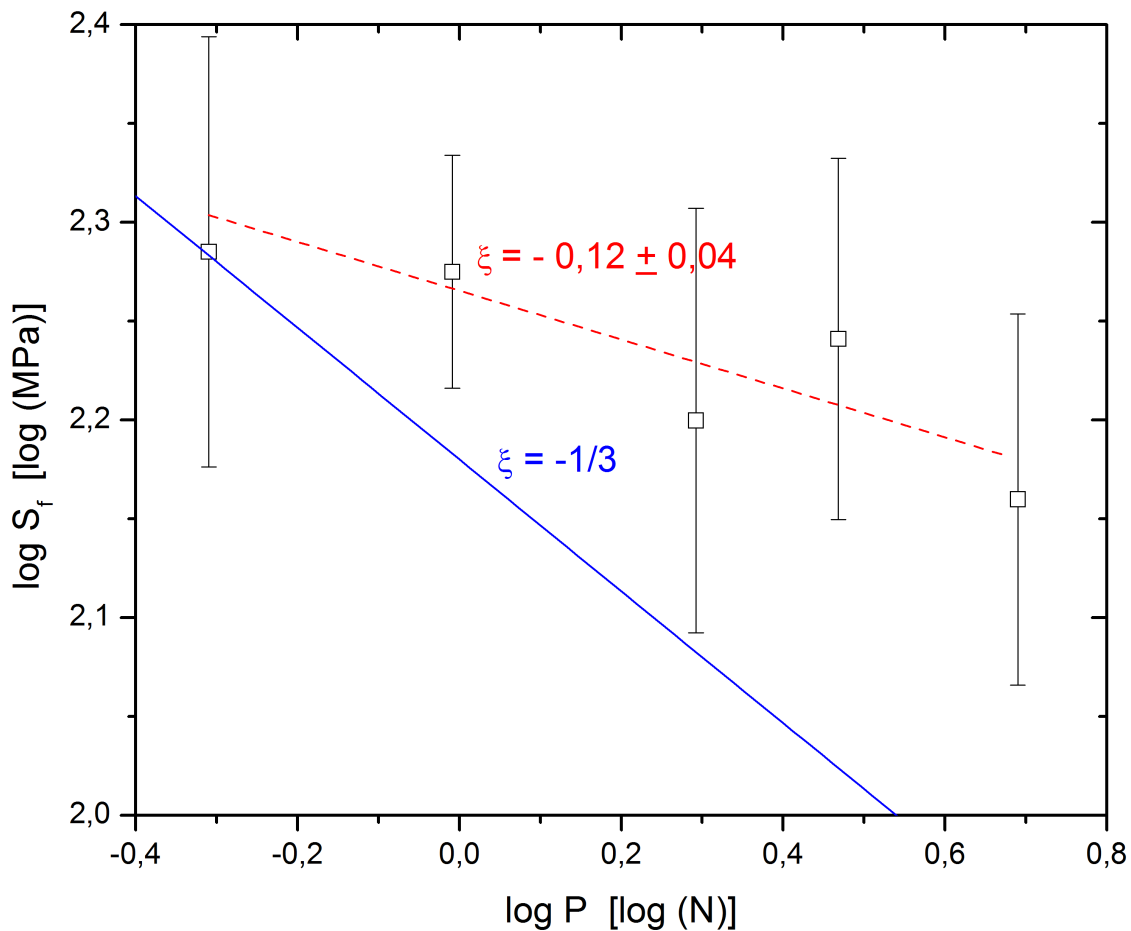


Figura 5.5.1: Logaritmo da resistência à flexão das amostras de SLS em função do logaritmo da carga de indentação aplicada. A linha tracejada representa o ajuste linear dos dados experimentais e a linha contínua representa o coeficiente angular esperado para amostras com Curva-R plana.

por uma colocação inadequada da amostra na base de quatro pontos. Provavelmente o crescimento subcrítico das trincas também tem um papel importante, já que as amostras não podem ser ensaiadas imediatamente após a preparação e elas não são todas ensaiadas simultaneamente, logo as amostras ensaiadas mais rapidamente apresentaram resistências à flexão superiores às que demoraram a ser ensaiadas. O pequeno número de amostras utilizadas também pode ter influenciado o resultado, já que o baixíssimo módulo de Weibull dos materiais cerâmicos em geral leva a grandes variações nas propriedades mecânicas. Mesmo o armazenamento, transporte e manuseio das amostras podem gerar defeitos que afetam os resultados dos testes.

6 Conclusões

- Foram sintetizadas vitrocerâmicas com microestrutura controlada contendo até 10% de fração cristalina a partir do Bioslicato®. Várias propriedades mecânicas dessas vitrocerâmicas e de alguns vidros foram criticamente analisadas.
- O método proposto por Gupta e Jubb para cálculo do parâmetro de susceptibilidade do material ao meio não originou resultados compatíveis com os esperados, tanto para os vidros quanto para os vitrocerâmicos investigados. Portanto, o método não é aplicável nas condições experimentais utilizadas neste trabalho. Este fato pode ser explicado pela aparente dependência da técnica à existência de um campo de tensões residuais significativo, que não foi desenvolvido com as baixas cargas de indentação utilizadas.
- A tenacidade à indentação dos vidros e vitrocerâmicos foi levantada de acordo com o tamanho das trincas geradas e também a partir da análise de Weibull do número de trincas nucleadas. As variações estatísticas intrínsecas e erros associados às medidas foram suficientes para tornar estatisticamente insignificantes as tendências apresentadas pelos dados em função dos parâmetros microestruturais das vitrocerâmicas.
- Os métodos de cálculo da tenacidade à indentação também não levaram a resultados confiáveis para os vidros analisados. Enquanto um método leva em conta somente a nucleação das trincas, o outro considera apenas a propagação das mesmas, resultado em valores de tenacidade à indentação distintos. Apesar das técnicas de indentação serem amplamente difundidas e utilizadas, outros autores, tais como Quinn e Bradt, já haviam criticado a possibilidade de se avaliar a tenacidade à fratura por tais técnicas. Por outro lado, uma análise conjunta complementar dos nossos dados poderá auxiliar a elucidar a natureza complexa das fraturas induzidas por indentação e qual a sua relação com a verdadeira tenacidade à fratura.
- Portanto, como os métodos acima descritos para avaliar o parâmetro de susceptibilidade do material ao meio e a tenacidade à indentação não ger-

aram resultados confiáveis, caracterização do fator de concentração de tensão limite (abaixo do qual não há propagação) para o crescimento subcrítico de trincas foi comprometido.

- Finalmente, o método de Krause para o levantamento da Curva-R foi testado em vidro de janela e gerou o resultado falso que este material apresenta uma Curva-R positiva. Este método baseia-se na premissa de que as trincas desenvolvidas por indentação sejam suficientemente grandes para atuar como o maior defeito das amostras, o que aparentemente não ocorre com as trincas originadas com as baixas cargas de indentação aplicadas.
- Em resumo, avaliamos diversas técnicas de caracterização baseadas na resposta do material   indentação Vickers e concluímos que — de acordo com alguns autores — essas técnicas não são indicadas para a determinação das propriedades mecânicas (exceto a dureza superficial) de vidros e vitroc micas, mas podem ser utilizadas comparativamente entre materiais similares.

7 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Refazer os ensaios realizados utilizando equipamentos de indentação com uma faixa mais ampla de cargas de indentação, seja para cargas mais elevadas como para cargas menores.
- Aplicar os métodos descritos em materiais padrão — de composição química, estrutura e propriedades mecânicas amplamente estudados — de modo a tentar correlacionar os resultados dos métodos de indentação com as propriedades físicas dos materiais.
- Estudos teóricos mais aprofundados sobre a formação dos defeitos e sua propagação durante o ciclo de indentação, baseados no conhecimento atual da mecânica da fratura e da mecânica dos sólidos, focando em esclarecer as correlações que, por enquanto, são apenas empíricas.

8 Referências Bibliográficas

- [1] Queiroz, C. M. G. de A.; *Cristalização de biomateriais vitrocerâmicos e mineralização em meio fisiológico simulado*; Tese de Doutorado, Universidade do Aveiro, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, 2005.
- [2] FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, Zanotto *et al*; *Processo de preparação de biosilicatos particulados bioativos e reabsorvíveis, composições para preparar ditos biosilicatos, biosilicatos particulados bioativos e reabsorvíveis e uso dos mesmos no tratamento de afecções bucais*; INPI 03006441, 20 fev. 2003. Classificação internacional C03C10/00.
- [3] FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, Zanotto *et al*; *Process and compositions for preparing particulate, bioactive or resorbable biosilicates for use in the treatment of oral ailments*; WO2004/074199, 20 Feb. 2004. Int. C. C03C10/00.
- [4] Palmqvist, S.; *Method att bestamma segheten hos spread material, sarskrit hardmetaller*; Jernkortorets Ann., v. 141, p. 300–307, 1957
- [5] Ostoic, P., McPherson, R.; *A review of indentation fracture theory: its development, principles, and limitations*; International Journal of Fracture, v. 33, p. 297–312, 1987.
- [6] Evans, A. G., Charles, E. A.; *Fracture toughness determinations by indentation*; Journal of the American Ceramic Society, v. 59, p. 371–372, 1976.
- [7] Quinn, G. D., Bradt, R. C.; *On the vickers indentation fracture toughness test*; Journal of the American Ceramic Society, v. 90, p. 673–680, 2007.
- [8] Gupta, P. K., Jubb, N. J.; *Post-indentation slow growth of radial cracks in glasses*; Journal of the American Ceramic Society, v. 64, p. C112-C114, 1981.
- [9] Krause Jr., R. F.; *Rising fracture toughness from the bending strength of indented alumina beams*; Journal of the American Ceramic Society, v. 71, p. 338–343, 1987.

- [10] Fett, T., Kouna Kijwa, A. B., Rödel, J.; *Crack opening displacements of vickers indentation cracks*; Engineering Fractura Mechanics, v. 72, p. 647–659, 2005.
- [11] Mikowski, A., Serbena, F. C., Foerster, C. E., Lepienski, C. M.; *Statistical analysis of threshold load for radial crack nucleation by vickers indentation in commercial soda-lime silica glass*; Journal of Non-Crystalline Solids, v. 352, p. 3544–3549, 2006.
- [12] Li, Z., Ghosh, A., Kobayashi, A. S., Bradt, R. C.; *Indentation fracture toughness of sintered silicon carbide in the palmqvist crack regime*; Journal of the American Ceramic Society, v. 72, p. 904–911, 1989.
- [13] Ponton, C. B., Rawlings, R. D.; *Indentation fracture toughness test. Part I: Review of literature and formulation of standardised indentation fracture equations*; Materials Science and Technology, v. 5, p. 865–872, 1989.
- [14] Ponton, C. B., Rawlings, R. D.; *Indentation fracture toughness test. Part II: Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations*; Materials Science and Technology, v. 5, p. 961–976, 1989.
- [15] Ghosh, A., Li, Z., Henager, C. H., Kobayahi, A. S., Bradt, R. C.; *Vickers microindentation toughness of a sintered SiC in the median crack regime*; p. 219–232 em *Fracture mechanics of ceramics*; vol. 12, Editado por R. C. Bradt *et al.*, Plenum Publishing Co., Nova Iorque, 1996.
- [16] Peitl, O., Zanotto, E. D., Serbena, F. C., Hench, L. L.; *Compositional and microestructural design of highly bioactive $P_2O_5 - Na_2O - CaO - SiO_2$ glass-ceramics*; Acta Biomaterialia, v. 8, p. 321–332, 2012.
- [17] Leskovcek, V., Ule, B., Liscic, B.; *Relations between toughness, hardness and microestructure of vacuum heat-treated high-speed steel*; Journal of Materials Processing Technology, v. 127, p. 298–308, 2002;
- [18] Myiata, N., Jinno, H.; *Mechanical properties of $PbO - B_2O_3$ immiscible glass*; Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University, v. 59, p. 196–206, 1981.
- [19] Brozino, J. D., Wong, J. Y.; *Biomaterials*; Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2007, 2ª Edição.

- [20] Carter, C. B., Norton, M. G.; *Ceramic materials: Science and engineering*; Springer, 2007 1ª Edição.
- [21] Kokubo, T., Kushitani, H., Sakka, S., Kitsugi, T., Yamamuro, T.; *Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramics A-W*; Journal of Biomedical Materials Research, v. 24, p. 721–734, 1990.
- [22] Peitl, O., Zanotto, E. D., Hench, L. L.; *Highly bioactive $P_2O_5 - Na_2O - CaO - SiO_2$ glass-ceramics*; Journal of Non-Crystalline Solids, v. 292, p. 115–126, 2001.
- [23] Janssen, M., Zuidema, J., Wanhill, R. J. H.; *Fracture mechanics*; Spon Press, Oxfordshire, 2004, 2ª Edição.
- [24] Le Bourhis, E.; *Glass — Mechanics and technology*; Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2008, 1ª Edição.
- [25] Munz, D., Fett, T.; *Ceramics — Mechanical properties, failure behavior, materials selection*; Springer, 1999, 1ª Edição.
- [26] Dériano, S., Jarry, A., Rouxel, T., Sangleboeuf, J.-C., Hampshire, S.; *The indentation fracture toughness (K_c) and its parameters: the case of silica-rich glasses*; Journal of Non-Crystalline Solids, v. 344, p. 44–50, 2004.
- [27] Wiederhorn, S. M.; *Influence of water vapour on crack propagation in soda-lime glass*; Journal of the American Ceramic Society, v. 50, p. 407–414, 1967.
- [28] Kocer, C., Collins, E. R.; *Measurement of very slow crack growth in glass*; Journal of the American Ceramic Society, v. 84, p. 2585–2593, 2001.
- [29] Michalske, T. A., Freiman, S. W.; *A molecular interpretation of stress corrosion in silica*; Nature, v. 295, p. 511–512, 1982
- [30] Michalske, T. A., Bunker, B. C.; *Slow fracture model based on strained silicate structures*; Journal of Applied Physics, v. 56, p. 2586–2693, 1984.
- [31] Doremus, R. H.; *Glass science*; Wiley-Interscience, 1994, 2ª Edição.

- [32] Fett, T., Guin, J.- P., Wiederhorn, S. M.; *Interpretation of effects at the static fatigue limit of soda-lime-silicate glass*; Engineering Fracture Mechanics, v. 72, p. 2774–2791, 2005.
- [33] Gong, J., Wu, J., Guan, Z.; *Examination of the indentation size effect in low-load vickers hardness testing of ceramics*; Journal of the European Ceramic Society, v. 19, p. 2625–2631, 1999.
- [34] Bao, Y., Wang, W., Zhou, Y.; *Investigation of the relationship between elastic modulus and hardness based on depth-sensing indentation measurements*; Acta Materialia, v. 52, p. 5397–5404, 2004.
- [35] Yoshida, S., Sangleboeuf, J.- C., Rouxel, T.; *Indentation-induced densification of soda-lime-silicate glass*; International Journal of Materials Resistance, v. 98, p. 360–365, 2007.
- [36] Deschamps, T., Martinet, C., Bruneel, J. L., Champagnon, B.; *Soda-lime silicate glass under hydrostatic pressure and indentation: a micro-raman study*; Journal of Physics: Condensed Matter, v. 23, p. 1–7, 2011.
- [37] Franco Jr., A., Pintaúde, G., Sinatora, A., Pinedo, C. E., Tschiptschin, A. P.; *Use of vickers indenter in depth sensing indentation for measuring elastic modulus and vickers hardness*; Materials Research, v. 7, p. 483–491, 2004.
- [38] Cook, R. F., Pharr, G. M.; *Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics*; Journal of the American Ceramic Society, v. 73, p. 787–817, 1990.
- [39] Whittle, B. R., Hand, R. J.; *Morphology of vickers indent flaws in soda-lime-silica glass*; Journal of the American Ceramic Society, v. 84, p. 2361–2365, 2001.
- [40] Arora, A., Marshall, D. B., Lawn, B. R., Swain, S. V.; *Indentation deformation/fracture on normal and anomalous glasses*; Journal of Non-Crystalline Solids, v. 31, p. 415–428, 1979.
- [41] Rouxel, T.; *Elastic properties of glasses: A multiscale approach*; Comptes Rendus Mecanique, v. 334, p. 743–753, 2006.
- [42] Rouxel, T.; *Elastic properties and short- to medium-range order in glasses*; Journal of the American Ceramic Society, v. 60, p. 3019–3039, 2007.

- [43] Rouxel, T., Ji, H., Keryvin, V., Hammouda, T., Yoshida, S.; *Poisson's ratio and the glass network topology - relevante to high pressure densification and indentation behavior under vickers indentation*; Advanced Materials Research, v. 39–40, p. 137–146, 2008.
- [44] Bertoldi, M., Sglavo, V. M.; *Soda-borosilicate glass: Normal or anomalous behavior under vickers indentation*; Journal of Non-Crystalline Solids, v. 344, p. 51–59, 2004.
- [45] Sangwal, K.; *Review: Indentation size effect, indentation cracks and microhardness measurement of brittle crystalline solids — some basic concepts and trends*; Crystallina Research and Technology, v. 44, p. 1019–1037, 2009.
- [46] Gong, J., Wang, J., Guan, Z.; *Indentation toughness of ceramics: A modified approach*; Journal of Materials Science, v. 37, p. 865–869, 2002.
- [47] Gong, J., Wu, J., Guan, Z.; *Examination of the indentation size effect in low-load vickers hardness testing of ceramics*; Journal of the European Ceramic Society, v. 19, p. 2625–2631, 1999.
- [48] Pharr, G. M., Herbert, E. G., Gao, Y.; *The indentation size effect: A critical examination of experimental observations and mechanistic interpretations*; Annual Review of Materials Research, p. 1–22, 2010.
- [49] Sangwal, K.; *On the reverse indentation size effect and microhardness measurement of solids*; Materials Chemistry and Physics, v. 63, p. 145–152, 2000.
- [50] Yoshida, S.; *Indentation and indentation-induced densification of glass*; Oral talk — FFAG5 School of Glass, Rennes, 2011.
- [51] Apel, E., Deubener, J., Bernard, A., Hölland, M., Müller, R., Kappert, H., Rheinberger, V., Hölland, W.; *Phenomena and mechanisms of crack propagation in glass-ceramics*; Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials I, p. 313–325, 2008
- [52] Albarky, M., Guazzato, M., Swain, M. V.; *Fracture toughness and hardness evaluation of three pressable all-ceramic dental materials*; Journal of Dentistry, v. 31, p. 181–188, 2003.

- [53] Albarky, M., Guazzato, Swain, M. V.; *Influence of hot pressing on the microstructure and fracture toughness of two pressable dental glass-ceramics*; Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, v. 71, p. 99–107, 2004.
- [54] Hill, T. J., Mecholsky, J. J., Anusavice, K. J.; *Fractal analysis of toughening behavior in $3BaO \cdot 5SiO_2$ glass-ceramics*; Journal of the American Ceramic Society, v. 83, p. 545–552, 2000.
- [55] Kelly, J. R., Campbell, S. D., Bowen, H. K.; *Fracture-surface analysis of dental ceramics*; Journal of Prosthetic Dentistry, v. 62, p. 536–541, 1989.
- [56] Yoshimura, H. N., Cesar, P. F., Miranda Jr., W. G., Gonzaga, C. C., Okada, C. Y., Goldenstein, H.; *Fracture toughness of dental ceramics evaluated by IF, SCF and SEPB methods*; Journal of the American Ceramic Society, v. 88, p. 1680–1683, 2005.
- [57] Wiederhorn, S. M., Bolz, L. H.; *Stress corrosion and static fatigue of glass*; Journal of the American Ceramic Society, v. 53, p. 543–548, 1970.
- [58] Lanford, W. A., Davis, K., Lamarche, P., Laursen, T., Groleau, R., Doremus, R. H.; *Hydration of soda-lime glass*; Journal of Non-Crystalline Solids, v. 33, p. 249–266, 1979.
- [59] Lawn, B. R., Evans, A. G., Marshall, D. B.; *Elastic plastic indentation damage in ceramics: The median radial crack system*; Journal of the American Ceramic Society, v. 63, p. 574–581, 1980.
- [60] Spiegler, R., Schmauder, S., Sigl, L. S.; *Fracture toughness evaluation of WC-Co alloys by indentation testing*; Journal of Hard Materials, v. 1, p. 147–158, 1990.
- [61] Ray, K. K., Dutta, A. K.; *Comparative study on indentation fracture toughness evaluations of soda-lime-silica glass*; British Ceramic Transactions, v. 98, p. 165–171, 1999.
- [62] Kruzic, J. J., Ritchie, R. O.; *Determining the toughness of ceramics from vickers indentations using the crack-opening displacements: An experimental study*; Journal of the American Ceramic Society, v. 86, p. 1433–1436, 2003.

- [63] Watchman, J. B.; *Mechanical properties of ceramics*; John-Wiley & Sons, Nova Iorque, 1996, 1ª Edição.
- [64] Mikowski, A., Soares, P., Wypych, F., Lepienski, C. M.; *Fracture toughness, hardness and elastic modulus of kyanite investigated by a depth-sensing indentation technique*; *American Mineralogist*, v. 93, p. 844–852, 2008.
- [65] Lawn, B. R., Evans, A. G.; *A model for crack initiation in elastic/plastic indentation fields*; *Journal of Materials Science*, v. 12, p. 2195–2199, 1977.
- [66] Lawn, B. R., Marshall, D. B.; *Hardness, toughness and brittleness: An indentation analysis*; *Journal of the American Ceramic Society*, v. 62, p. 347–350, 1979.
- [67] Alqam, M., Bennett, R. M., Zuriack, A. -H.; *Three-parameter vs. two-parameter Weibull distribution for pultruded composite material properties*; *Composite Structures*, v. 58, p. 497–503, 2002.
- [68] Basu, B., Tiwari, D., Kundu, D., Prasad, R.; *Is weibull distribution the most appropriate statistical strength distribution for brittle materials?*; *Ceramics International*, v. 35, p. 237–246, 2009.
- [69] Mikowski, A., Serbena, F. C., Foerster, C. E., Jurelo, A. R., Lepienski, C. M.; *A method to measure fracture toughness using indentation in REBa₂Cu₃O_{7-x} superconductor single crystals*; *Journal of Applied Physics*, v. 110, 103504, 2011.
- [70] Griffith, A. A.; *The phenomena of rupture and flow in solids*; *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, v. 221, p. 163–198, 1921.
- [71] Fischer, H., Rentzsch, W., Marx, R.; *R-curve behavior of dental ceramic materials*; *Journal of Dental Research*, v. 81, p. 541–551, 2002.
- [72] Peitl, O; *Vitrocerâmica bioativa de alto desempenho mecânico*; Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, 1998.
- [73] Bevington, P. R., Robinson, D. K.; *Data reduction and error analysis for the physical sciences*; McGraw-Hill, 2002, 3ª Edição.

- [74] Fokin, V. M., Potapov, O. V., Zanotto, E. D., Spiandorello, F. M., Ugolkov, V. L., Pevzner, B. Z.; *Mutant crystallites in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ glasses*; Journal of Non-Crystalline Solids, v. 331, p. 240–253, 2003.
- [75] Mastelaro, V. R., Zanotto, E. D.; *Residual stresses in a soda-lime-silica glass-ceramic*; Journal of Non-Crystalline Solids, v. 194, p. 297, 2003.
- [76] Mastelaro, V. R., Zanotto, E. D.; *Anisotropic residual stresses in partially crystallized LS2 glass-ceramics*; Journal of Non-Crystalline Solids, v. 246, p. 79, 1999.
- [77] Peitl, O., Serbena, F. C., Mastelaro, V. R., Zanotto, E. D.; *Internal residual stress measurements in a bioactive glass-ceramic using vickers indentation*; Journal of the American Ceramic Society, v. 10, p. 1–10, 2010.
- [78] O'Donnell, M. D., Hill, R. G.; *Influence of strontium and the importance of glass chemistry and structure when designing bioactive glasses for bone regeneration*; Acta Biomaterialia, v. 6, p. 2382–2385, 2010.
- [79] Yoffe, E. H.; *Elastic stress fields caused by indenting brittle materials*; Philosophical Magazine A, v. 46, p. 617–628, 1982.
- [80] Pukh, V. P., Baikova, L. G., Kireenko, M. F., Tikhonova, L. V.; *On the kinetics of crack growth in glass*; Glass Physics and Chemistry, v. 35, p. 560–566, 2009.
- [81] Burghard, Z., Zimmermann, A., Rödel, J., Aldiger, F., Lawn, B. R.; *Crack opening profiles of indentation cracks in normal and anomalous glasses*; Acta Materialia, v. 52, p. 293–297, 2004.
- [82] Garde, A. M., Weiss, V.; *Brittle crack initiation at the elastic-plastic interface*; Metallurgical Transactions, v. 3, p. 2811–2817, 1972.
- [83] Yoshibash, Z., Bussiba, A., Gilad, I.; *Failure criteria for brittle elastic materials*; International Journal of Fracture, v. 125, p. 307–333, 2004.
- [84] Bourdin, B., Larsen, C. J., Richardson, C. L.; *A time-discrete model for dynamic fracture based on crack regularization*; International Journal of Fracture, v. 168, p. 133–143, 2010.
- [85] Swain, M. V., Hagan, T. J.; *Indentation plasticity and the ensuing fracture of glass*; Journal of Physics D: Applied Physics, v. 9, p. 2201–2214, 1976.

- [86] Kavi-Chandar, K.; *Dynamic fracture of nominally brittle materials*; International Journal of Fracture, v. 90, p. 83–102, 1998.
- [87] Silling, S. A., Weckner, O., Asaki, E., Bobaru, F.; *Crack nucleation in a peridynamic solid*; International Journal of Fracture, v. 162, p. 219–227, 2010.
- [88] Chambolle, A., Giacomini, A., Ponsiglione, M.; *Crack initiation in brittle materials*; Archives of Rational Mechanical Analysis, v. 188, p. 309–349, 2008.
- [89] Bradt, R. C.; *Fractography of fractures in glass and future challenges*; Invited talk 5th Workshop on Fracture and Flow of Advanced Glasses, St. Malo, 2011.
- [90] Hoel, P. G.; *Estatística matemática*; Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980, 4^a Ed.
- [91] Chang, H.-J., Huang, K.-C., Wu, C.-H.; *Determination of sample size in using central limit theorem for Weibull distribution*; Information and Management Sciences, v. 17, p. 31–46, 2006.

Apêndice A

Partindo das Equações (2.3.2) e (2.6.4):

$$K_c = \frac{0.035 \cdot E^{0.4} \cdot H_0^{0.6} \cdot a}{l^{0.5} \cdot \Phi^{0.6}} \quad (\text{A.1})$$

$$k'_{gj} = \frac{0.035 \cdot E^{0.4} \cdot H_0^{0.6}}{l^{0.5} \cdot \Phi^{0.6}} \quad (\text{A.2})$$

$$\therefore K = k'_{gj} \cdot \left(\frac{a}{l^{0.5}} \right) \quad (\text{A.3})$$

Se:

$$v = A^* \cdot \left(\frac{K}{K_c} \right)^n \quad (\text{A.4})$$

Substituindo (A.3) em (A.4):

$$v = A^* \cdot \left(\frac{k'_{gj} \cdot \frac{a}{l^{0.5}}}{K_c} \right)^n \quad (\text{A.5})$$

$$v = A^* \cdot \left(\frac{k'_{gj} \cdot a}{K_c \cdot l^{0.5}} \right)^n \quad (\text{A.6})$$

$$v \cdot l^{n/2} = A^* \cdot \left(\frac{k'_{gj} \cdot a}{K_c} \right)^n \quad (\text{A.7})$$

Integrando em função do tempo:

$$\int_0^t \frac{\partial l}{\partial t} \cdot l^{n/2} = \int_0^t A^* \cdot \left(\frac{k'_{gj} \cdot a}{K_c} \right)^n \partial t \quad (\text{A.8})$$

Considerando que quando o tempo tende a zero, ou seja, logo após a indentação, a trinca tem o seu tamanho inicial:

$$l^{\frac{n}{2}+1} \cdot \frac{1}{\frac{n}{2}+1} \Big|_0^t = A^* \cdot \left(\frac{k'_{gj} \cdot a}{K_c} \right)^n \cdot t \quad (\text{A.9})$$

$$t = 0 \rightarrow l = l_0$$

$$\therefore l^{\frac{n+2}{2}} - l_0^{\frac{n+2}{2}} = \left(\frac{n+2}{2}\right) \cdot A^* \cdot \left(\frac{k'_{gj} \cdot a}{K_c}\right) \cdot t \quad (\text{A.10})$$

Rearranjando (A.3):

$$K_c = k'_{gj} \cdot \left(\frac{a}{l_0^{0.5}}\right) \rightarrow l_0^{0.5} = \frac{k'_{gj} \cdot a}{K_c} \quad (\text{A.11})$$

E substituindo em (A.10):

$$l^{\frac{n+2}{2}} - l_0^{\frac{n+2}{2}} = \left(\frac{n+2}{2}\right) \cdot A^* \cdot l_0^{n/2} \cdot t \quad (\text{A.12})$$

Dividindo (A.12) por $L_0^{\frac{n+2}{2}}$:

$$\left(\frac{l}{l_0}\right)^{\frac{n+2}{2}} - 1 = \left(\frac{n+2}{2}\right) \cdot \frac{A^* \cdot t}{l_0} \quad (\text{A.13})$$

$$\therefore \frac{l}{l_0} = \left[1 + \left(\frac{n+2}{2}\right) \cdot \frac{A^* \cdot t}{l_0}\right]^{\frac{2}{n+2}} \sim \frac{l}{l_0} = \left[\left(\frac{n+2}{2}\right) \frac{A^* \cdot t}{l_0}\right]^{\frac{2}{n+2}} \quad (\text{A.14})$$

Aplicando o logaritmo natural:

$$\ln\left(\frac{l}{l_0}\right) = \left(\frac{2}{n+2}\right) \cdot \left[\ln\left(\frac{n+2}{2}\right) + \ln A^* + \ln t - \ln l_0\right] \quad (\text{A.15})$$

Isolando $\ln t$:

$$\ln t = \left(\frac{2}{n+2}\right) \cdot \left[\ln\left(\frac{n+2}{2}\right) + \ln A^* + \ln t\right] - \left(\frac{2}{n+2}\right) \cdot \ln l_0 + \ln l_0 \quad (\text{A.16})$$

$$\ln l = \left(\frac{2}{n+2}\right) \cdot \ln t + \left(\frac{2}{n+2}\right) \cdot \left[\ln\left(\left(\frac{n+2}{2}\right) \cdot A^*\right)\right] - \left(\frac{n}{n+2}\right) \cdot \ln l_0 \quad (\text{A.17})$$

Elevando (A.11) ao quadrado:

$$l_0 = \left(\frac{k'_{gj} \cdot a}{K_c}\right)^2 \quad (\text{A.18})$$

Substituindo em (A.17), temos:

$$\ln l = \left(\frac{2}{n+2}\right) \ln t + \left(\frac{2}{n+2}\right) \cdot \left[\ln\left(\left(\frac{n+2}{2}\right) A^*\right)\right] - \left(\frac{2n}{n+2}\right) \ln\left(\frac{k'_{gj} \cdot a}{K_c}\right) \quad (\text{A.19})$$