

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

**DESENVOLVIMENTO DE VITROCERÂMICOS TRANSPARENTES
RESISTENTES AO IMPACTO**

Débora Cristina Niero Fabris

São Carlos - SP
2021

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

**DESENVOLVIMENTO DE VITROCERÂMICOS TRANSPARENTES
RESISTENTES AO IMPACTO**

Débora Cristina Niero Fabris

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

Orientador: Prof. Edgar Dutra Zanotto

Coorientadora: Mariana de Oliveira Carlos Villas-Bôas

Agências Financiadoras: CNPq (processo n° 142289/2017-5)

CAPES PrInt (processo n° 88887.369172/2019-00)

São Carlos - SP

2021

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Amália e Volnei que me deram as melhores heranças que um filho pode ganhar: o exemplo e os valores.

VITAE DA CANDIDATA

Engenheira de Materiais pela Universidade do Extremo Sul Catarinense (2015)

Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade do Extremo

Sul Catarinense (2017)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Débora Cristina Niero Fabris, realizada em 11/11/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto (UFSCar)

Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta (UFSCar)

Prof. Dr. Oscar Peitl Filho (UFSCar)

Prof. Dr. Agenor de Noni Junior (UFSC)

Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena (UEPG)

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

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

AGRADECIMENTOS

A Deus, por guiar meus passos;

Aos meus pais, Volnei Scarpari Fabris e Amália Niero Fabris, pelo apoio e amor incondicionais;

Ao meu marido Willian Acordi Cardoso, por me manter com esperança e foco;

Aos meus irmãos Cristiane Niero Fabris e Tiago Niero Fabris e aos meus cunhados Leonardo Pravatto e Marina Niero pela compreensão e apoio;

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro e ao LaMaV e a UFSCar por disponibilizar toda a estrutura para realização do projeto;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto pela oportunidade e auxílio no decorrer do trabalho e pelo incentivo para seguir em frente e à minha coorientadora, Mariana de Oliveira Carlos Villas-Boas, pelo apoio e pelas contribuições;

Ao meu orientador de doutorado sanduíche Vincenzo Maria Sglavo, por me orientar e acolher durante o período na Itália;

Ao aluno de iniciação científica Enzo Henrique Miguel, pela ajuda com os ensaios e por confiar em mim como coorientadora.

Ao secretário do PPGCEM Marcelo Cavallaro pelo auxílio sempre que necessário;

À empresa AGP pela realização de testes balísticos;

À Oficina de Óptica da USP de São Carlos pelo polimento dos vidros para impacto balístico;

Ao prof. Leonardo Bresciani Canto pela realização dos testes de impacto Charpy;

Aos amigos e colegas do LSC, pelo apoio e bom humor durante o aprendizado em simulação computacional, em especial a Rafael Vargas e ao professor Rodrigo Canto, pelo auxílio com as simulações;

Ao Dr. Benjamin Moulton pela ajuda com os ensaios de espectroscopia Raman;

Ao professor Oscar Peitl pela disponibilidade em ajudar nos momentos que precisei durante a pesquisa;

À Laurie Leonardo pela disposição e auxílio com os documentos e à José da Silva pela fusão dos vidros, troca de experiências e incentivo;

Aos meus amigos de doutorado e de LaMaV, em especial Laís Dantas, Maria Helena, Lorena Rafael, Geovana Lira, Jeanini Jiusti, Claudia Marin, Ricardo Lancelotti, Vinicius Zallocco, Giseli Guimarães, Rafael Bonacin, Daniel Cassar, Manoel Neto e Grasielle Pentean, que tornaram cada dia desta etapa uma experiência gratificante e enriquecedora.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 142289/2017-5.

À CAPES/PrInt - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/Programa Institucional de Internacionalização pelo apoio financeiro para realização do estágio no exterior, processo nº 88887.369172/2019-00.

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

Também foram utilizados recursos da Fapesp - CEPID projeto #2013/07793-6.

RESUMO

Vitrocerâmicos transparentes (VCs) podem substituir os vidros usados em janelas blindadas e displays de eletrônicos devido às melhores propriedades mecânicas. Esta melhoria resulta da cristalização de fases com melhores propriedades mecânicas, do efeito microestrutural e/ou da tensão residual induzida por estas fases. Nesta tese, foram desenvolvidos vitrocerâmicos dos sistemas $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (MAS) com cristalização volumétrica e $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (LAS) com cristalização superficial de uma fase com baixo coeficiente de expansão térmica. Os materiais foram preparados a partir da fusão, vertidos em moldes de cobre e cristalizados de forma controlada. A adição de TiO_2 e CeO_2 ao MAS foi realizada para reduzir o tempo de nucleação sem causar danos à transparência. Os vitrocerâmicos MAS atingiram dureza Vickers de até 10 GPa e transmissão de luz de aproximadamente 70% no visível (4 mm de espessura), valor competitivo com outros vitrocerâmicos desenvolvidos para a mesma finalidade. A adição de 1,5% de TiO_2 reduziu o tempo de nucleação de 72h para 8h, obtendo até 9 GPa de dureza. Nos vitrocerâmicos LAS, a cristalização superficial de β -espodumênio levou à tensão compressiva na superfície de ~400 MPa, calculada pelos métodos analítico e de elementos finitos (FEM), com erro de até 3%. A tensão de fratura em flexão biaxial Ball-on-Three-Balls (B3B) aumentou de 180 MPa para 680 MPa para camada de 56 μm . O material apresentou capacidade de suprimir trincas radiais em testes de indentação e riscamento e absorveu 14x mais energia de impacto em ensaio Charpy que o vidro precursor. O teste de fadiga dinâmica nos vidros e VCs MAS e LAS mostrou que a cristalização aumenta a resistência à propagação subcrítica de trincas (n). Os vidros precursores apresentaram coeficiente n entre 10 e 21, enquanto os VCs variaram de 17 a 56. Os VCs estudados nesta tese apresentaram propriedades mecânicas e transparência promissoras para suas respectivas aplicações.

Palavras-chave: Vitrocerâmicos transparentes; propriedades mecânicas; tensões superficiais.

ABSTRACT

**DEVELOPMENT OF IMPACT-RESISTANT TRANSPARENT GLASS-
CERAMICS**

Transparent glass-ceramics (GCs) can replace glasses traditionally used as ballistic windows and electronic displays due to their better mechanical properties. This improvement is obtained by the crystallization of phases with better mechanical properties and/or by stresses induced by the phases. In this doctoral thesis, bulk-crystallized GCs from $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ system (MAS) and surface-crystallized GCs from $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ system (LAS) with a low thermal coefficient phase were developed. The parent glasses were melted, cast into copper moulds and subsequently controlled crystallized. TiO_2 e CeO_2 were added to the MAS to reduce the time for nucleation and maintain transparency. The MAS glass-ceramics obtained up to 10 GPa of hardness and approximately 70% of light transmission (4 mm thickness). These values are similar to glass-ceramics developed for the same application. The 1.5% addition of TiO_2 reduced the nucleation time from 72h to 8h, and the obtained hardness was up to 9 GPa. For LAS glass-ceramics, the β -spodumene surface crystallized layer led to the compression stress of ~ 400 MPa, according to analytical and finite element methods (FEM), with up to 3% of error. The failure stress on the biaxial flexure Ball-on-Three-Balls test (B3B) increased from 180 MPa to 680 MPa with a $56 \mu\text{m}$ layer. The material demonstrated suppression of radial cracks in the indentation and scratch tests and absorbed 14x higher energy than parent glass in Charpy impact tests. The dynamic fatigue tests in MAS and LAS glasses and glass-ceramics demonstrated that crystallization enhances subcritical crack growth (n). Parent glasses showed n coefficient values from 10 to 21, while GCs was from 17 to 56. The GCs studied in this thesis are promising materials for their application based on mechanical properties and transparency.

Key-words: Transparent glass-ceramics; mechanical properties; surface stresses.

PUBLICAÇÕES

FABRIS, D. C. N; MIGUEL, E. H; VARGAS, R.; CANTO, R. B.; VILLAS BOAS, M. O. C. SGLAVO, V. M.; ZANOTTO, E. D. Microstructure, residual stresses, and mechanical performance of surface crystallized. Journal of the European Ceramic Society. v.42. 2022;

FERREIRA, P. H.D.; FABRIS, D. C.N.; VILLAS BOAS, M. O.C.; BEZERRA, I. G.; MENDONÇA, C. R.; ZANOTTO, E. D. Transparent glass-ceramic waveguides made by femtosecond laser writing. Optics and Laser Technology. v.136. 2021;

FABRIS, D. C. N; MIGUEL, E. H; VARGAS, R.; CANTO, R. B.; VILLAS BOAS, M. O. C. SGLAVO, V. M.; ZANOTTO, E. D. Efeito de uma camada cristalizada nas propriedades mecânicas de um vitrocerâmico do sistema $\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$. Oral. Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, Brasil. (2020);

FABRIS, D. C. N; VILLAS BOAS, M. O. C.; ZANOTTO, E. D. New hard, transparent glass-ceramic. Poster. XII Brazglass, Lavras, Brazil. (2019);

FABRIS, D. C. N; VILLAS BOAS, M. O. C.; ZANOTTO, E. ZANOTTO, E. D. Mechanical properties of transparent glass-ceramics for ballistic armours. Poster. 7th International Congress on Ceramics, Foz do Iguaçu, Brazil. (2018);

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
LISTA DE ABREVIACÕES.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 Vidros e vitrocerâmicos.....	7
3.1.1 Sistema MAS.....	8
3.1.2 Sistema LAS.....	11
3.2 Materiais transparentes para proteção balística.....	12
3.3 Materiais transparentes para displays de dispositivos eletrônicos	14
3.4 Vitrocerâmicos transparentes e translúcidos.....	15
3.5 Propriedades mecânicas.....	19
3.5.1 Cristalização superficial para aumento de resistência mecânica	21
3.6 Resistência ao impacto de vidros e vitrocerâmicos.....	23
3.7 Relação entre propriedades mecânicas e resistência ao impacto.....	25
3.8 Simulação de desempenho de vidros	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 Preparação dos vidros precursores.....	30
4.2 Tratamento térmico para cristalização	31
4.3 Caracterização dos vitrocerâmicos	33
4.3.1 Preparação dos corpos-de-prova	33
4.3.2 Microscopia	33
4.3.3 Difração de Raios-X (DRX)	34
4.3.4 Transmissão de luz visível (UV-vis).....	35

4.3.5 Espectroscopia Raman	35
4.3.6 Dureza e resistência ao riscamento	35
4.3.7 Resistência mecânica à flexão	36
4.3.8 Tenacidade.....	37
4.3.9 Módulo de elasticidade.....	38
4.3.10 Fadiga dinâmica	38
4.4 Simulação do efeito da camada cristalizada nas tensões	40
4.5 Testes de desempenho	42
4.5.1 Teste de impacto Charpy	42
4.5.2 Teste balístico	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1 Vitrocerâmicos do sistema MAS	47
5.1.1 Caracterização dos vidros precursores MAS	48
5.1.2 Definição das temperaturas de tratamento dos vitrocerâmicos MAS	48
5.1.3 Definição da temperatura de nucleação dos vitrocerâmicos MAS	50
5.1.4 Definição do tempo de cristalização.....	52
5.1.5 Propriedades mecânicas das amostras MAS _{REF} e MAS _{TiO₂}	58
5.1.6 Efeito da adição de CeO ₂ nas propriedades ópticas.....	61
5.1.7 Propriedades mecânicas dos vidros com CeO ₂	70
5.2 Vitrocerâmicos do Sistema LAS.....	72
5.2.1 Caracterização do precursor vitrocerâmico LAS	73
5.2.2 Efeito da camada cristalina nas propriedades mecânicas.....	80
5.2.3 Trincamento espontâneo dos vitrocerâmicos LAS	88
5.3 Fadiga dinâmica dos vitrocerâmicos dos sistemas LAS e MAS	90
5.4 Resistência ao impacto dos vitrocerâmicos LAS e MAS.....	96
5.4.1 Teste de impacto em alta taxa de carregamento	97
5.4.2 Teste de impacto em baixa taxa de carregamento.....	102
6 CONCLUSÕES	105
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Características dos materiais usados em armaduras balísticas. (Adaptada de Klement et. al e Budd e Darrant [17,64]).....	26
Tabela 4.1. Composição química (%mol / %mássico) dos vitrocerâmicos estudados.....	30
Tabela 4.2. Planejamento fatorial do tratamento térmico das amostras de MAS _{CeO2}	32
Tabela 4.3. Parâmetros usados para calcular as tensões residuais pelos métodos analítico e numérico.....	41
Tabela 4.4. Espessura das camadas dos painéis balísticos	44
Tabela 5.1. Nanodureza Vickers (H _{IT}), microdureza Vickers medida pelo método tradicional (HV), módulo de elasticidade em indentação (E _{IT}) e módulo de elasticidade reduzido (E*) das composições MAS _{REF} e MAS _{TiO2} nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas a 1050°C por 3h	58
Tabela 5.2. Carga crítica para trincamento radial das composições MAS _{REF} e MAS _{TiO2} nucleadas por diferentes tempos na temperatura de máxima taxa de nucleação e com crescimento de 3h a 1050°C. As amostras transparentes são apresentadas em negrito.....	60
Tabela 5.3. K _{IC} das composições MAS _{REF} e 1,5 MAS _{TiO2} nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas a 1050°C por 3h.	61
Tabela 5.4. Tamanho dos cristalitos das condições avaliadas de MAS _{CeO2} medidos a partir da largura à meia altura dos picos de DRX.	68
Tabela 5.5. Propriedades obtidas por nanoindentação da MAS _{CeO2} em diferentes tempos de nucleação, crescimento e temperatura de crescimento.....	71
Tabela 5.6. Tensão de fratura em flexão biaxial avaliado pela técnica de B3B das amostras de vidro precursor MAS _{REF} e MAS _{CeO2} e VCs tratadas a 1000°C e 1050°C durante 3 h.	71
Tabela 5.7. Valores de tamanho de cristal médio, cristalinidade na superfície e espessura de camada para os tratamentos realizados (± desvio padrão)	75

Tabela 5.8. Efeito de diferentes espessuras de camada na nanodureza por indentação (H_{IT}), Módulo de Young's determinado por nanoindentação (E_{IT} e E^*) e determinado pela propagação de som (E).	80
Tabela 5.9. Parâmetros de fadiga calculados e tensão de fratura em flexão 3 pontos para as amostras de vidro precursor e VCs dos sistemas MAS e LAS.90	
Tabela 5.10. Propriedades mecânicas e fragilidade dos materiais estudados em impacto.....	97
Tabela 5.11. Perda de massa dos projéteis após ensaio balístico.....	101
Tabela 5.12. Resultados preliminares do teste de impacto Charpy.	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Diagrama esquemático de entalpia versus temperatura de substâncias vítreas (Adaptado de Zanotto e Mauro [34]). O estado de substâncias vítreas é demonstrado em diferentes temperaturas. Acima da temperatura de fusão (T_m) é considerado um líquido; entre a T_m e a temperatura de transição vítrea (T_g) é um líquido super-resfriado; abaixo de T_g é um vidro. A redução da entalpia ocorre quando acontece a cristalização.....	7
Figura 3.2. Diagrama de fases do sistema $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Adaptado de [38].	9
Figura 3.3. Representação esquemática da sequência de cristalização com aumento do tempo (t) em vitrocerâmico de composição $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ com adição de 5,7 mol de zircônia, mostrando: (a) precipitação da ZrO_2 ; (b) separação de fases, crescimento dos precipitados de ZrO_2 e formação de novos precipitados de ZrO_2 no interior da solução sólida de quartzo; (c) crescimento dos domínios e formação de zonas livres de ZrO_2 e (d) término do crescimento dos domínios com surgimento de novas fases (Adaptado de Patzig et al. [39]).	10
Figura 3.4. Diagrama de fases do sistema $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$. A área destacada indica a faixa de composição onde ocorre formação de β -espodumênio em solução sólida. (Adaptado de Höland e Beal [35]).....	11
Figura 3.5. Diagrama esquemático de sistemas usados para blindagem de veículos. A face de ataque é a atingida pelo projétil e é aderida por uma camada adesiva às camadas internas de vidro. Uma camada confinamento de alta tenacidade é utilizada para manter os fragmentos unidos (Adaptado de Benitez et. al. [4]).	13
Figura 3.6. Vista explodida de um iPad-Air mostrando seus componentes. (Adaptado de Hughes et. al. [47]).....	14
Figura 3.7. Transmissão de luz sem alterar a trajetória da radiação através de matriz vítrea com nanocristais (a) desvio da luz visível devido a interação com cristais de tamanho maior que o comprimento de onda (b). Autora (2021).....	15
Figura 3.8. Diagrama esquemático demonstrando: a) o vitrocerâmico com camada superficial de coeficiente de expansão térmica linear (α) menor que a	

matriz, na temperatura de transição vítrea (T_g); b) após resfriamento para temperatura ambiente, a contração das camadas livres seria menor para as da superfície e maior que a do interior; c) a dimensão de equilíbrio (L_f) é intermediária a das camadas, levando a tensões de compressão na superfície. A autora (2021)	21
Figura 3.9. Representação esquemática do processo de fratura durante o impacto balístico de vidros. Após o impacto, ondas de tensão longitudinais e de cisalhamento atravessam a amostra. Na superfície em contato com o projétil é gerada uma zona de dano coerente. Defeitos internos são ativados pela interação com as ondas de tensão e levam a fragmentos grosseiros em regiões distantes do ponto de impacto, onde a taxa de carregamento é menor. (Adaptado de Grujic et.al. [73])	23
Figura 4.1. Fluxograma demonstrando as etapas do presente trabalho de doutorado.	29
Figura 4.2. Representação esquemática das condições de contorno e geometrias usadas para simulação das tensões criadas durante o resfriamento. a) a área demarcada em azul representa a seção transversal simulada; b) modelo utilizado para estimar a tensão de compressão gerada durante o resfriamento em diferentes espessuras de camada cristalina; c) modelo utilizando cristais com geometria idealizada a partir de uma spline. O tamanho de cristal e a DP foram variados.	41
Figura 4.3. Máquina de teste de impacto Charpy com um corpo-de-prova de vidro posicionado para o teste.	422
Figura 4.4. Esquema representativo dos painéis balísticos, mostrando a face de ataque (material de teste) aderida a um vidro de janela e uma camada de confinamento por meio de adesivos.	44
Figura 4.5. Esquema representativo dos painéis balísticos, mostrando a face de ataque (material de teste) aderida a um vidro de janela e uma camada de confinamento por meio de adesivos.	45
Figura 5.1. Fotografia dos vidros precursores MAS após fusão. Da esquerda para a direita MAS _{REF} com adição de 0,0%; 0,5%; 1,5% e 4% de óxido de titânio... 48	

Figura 5.2. a) DSCs dos vidros MAS com taxa de 10°C/min demonstrando as temperaturas de transição vítrea (Tg) e as temperaturas de cristalização (Tp); b) DRXs dos vidros MAS REF e 1,5%TiO ₂ nucleados por 8h em Tg e com aquecimento até o Tp1. Após a nucleação não são observados cristais no DRX, mas com o aquecimento até Tp1 surgem picos de ZrO ₂	49
Figura 5.3. DSCs com taxa de 30°C/min das composições nucleadas por 8h em Tg e 10°C acima e abaixo. a) MAS _{REF} ; b) MAS _{TiO2} (0,5% de TiO ₂); e c) MAS _{TiO2} (1,5% de TiO ₂).....	51
Figura 5.4. Fotografia das composições MAS _{REF} e MAS _{TiO2} nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas a 1050°C por 3h, mostrando que a MAS _{REF} demonstra transparência após 72h de tratamento e a amostra com 1,5% de TiO ₂ após 8h de tratamento.....	52
Figura 5.5. Transmitância das composições MAS _{REF} e MAS _{TiO2} nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas a 1050°C por 3h, mostrando que a MAS _{REF} demonstra transparência após 72h de tratamento e 1,5% de MAS _{TiO2} após 8 h. A espessura das peças usadas é de 2,5 mm.	53
Figura 5.6. MEV das composições MAS _{REF} e MAS _{TiO2} a) Ref 8h; b) Ref 24h; c) Ref 72h; d) Ref 120h; e) TiO ₂ 2h; f) TiO ₂ 4h; g) TiO ₂ 8h; h) TiO ₂ 24h e i)TiO ₂ 72h.	53
Figura 5.7. MET campo claro (a,b,c) e campo escuro (c,d e e) das composições MAS _{REF} e MAS _{TiO2} nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas a 1050°C por 3h. a,d) REF 72h; b,e)TiO ₂ 8h; c,f)TiO ₂ 24h.	54
Figura 5.8. DRX das composições MAS _{REF} e MAS _{TiO2} nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas a 1050°C por 3h. a) Difratoograma indicando as fases presentes b) deslocamento do pico de 26° da fase Quartzo.	55
Figura 5.9.. Ampliação da região do pico de 31° da zircônia dos difratogramas de Raios-X das composições MAS _{REF} e MAS _{TiO2} tratadas a 1050°C por 3h. a) MAS _{REF} b) 12h. O pico de zircônia não sofre deslocamento.....	57

- Figura 5.10. HRTEM das composições MAS_{REF} e MAS_{TiO_2} nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas a $1050^{\circ}C$ por 3h. a) MAS_{REF} N72h b) MAS_{TiO_2} N8h c) MAS_{TiO_2} N24h. As linhas paralelas indicam os planos medidos em nm..... 57
- Figura 5.11. Indentações a 500g 15s das composições MAS_{REF} e MAS_{TiO_2} nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas a $1050^{\circ}C$ por 3h. a) MAS_{REF} N8h; b) MAS_{REF} N24h; c) MAS_{REF} N72h; MAS_{TiO_2} d) MAS_{TiO_2} N4 h; e) MAS_{TiO_2} N8h e f) MAS_{TiO_2} N24h..... 59
- Figura 5.12. Resistência ao riscamento instrumentado as composições nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas a $1050^{\circ}C$ por 3h a) MAS_{REF} e b) MAS_{TiO_2} 59
- Figura 5.13. Efeito da adição de diferentes percentuais de CeO_2 na composição MAS_{TiO_2} a) DSC dos vidros precursores; coloração e fases formação de fases em peças tratadas na condição n8h/ $800^{\circ}C$ e c) $1050^{\circ}C/3h$ b) UV-Vis com espessura $\sim 2,6mm$; c) DRX. A melhor condição foi a adição de 0,1 CeO_2 62
- Figura 5.14. DSCs da composição MAS_{CeO} nucleada por 8h em temperaturas próximas a T_g para obtenção da temperatura de máxima taxa de nucleação. A temperatura mais próxima à que ocorre maior taxa de nucleação é $795^{\circ}C$ 64
- Figura 5.15. Difratogramas de Raios-X da composição MAS_{CeO_2} nucleada por 8h e aquecidas a $10^{\circ}C/min$ até as temperaturas de pico do DSC: $920^{\circ}C$, $1000^{\circ}C$, $1046^{\circ}C$ e $1200^{\circ}C$ 64
- Figura 5.16. Difratogramas de Raios-X da composição MAS_{CeO_2} tratada com nucleação de 8h, 12h e 16h, temperatura de crescimento de $1030^{\circ}C$, $1050^{\circ}C$ e $1070^{\circ}C$ e tempo de crescimento de 1h, 3h, e 5h. 65
- Figura 5.17 – Ampliação da região do pico de 26° do quartzo dos difratogramas de Raios-X da composição MAS_{CeO_2} tratada com temperatura de crescimento de $1030^{\circ}C$, $1050^{\circ}C$ e $1070^{\circ}C$ e tempo de crescimento de 1h, 3h, e 5h e nucleação a) 8h b) 12h c)16h. A temperatura de crescimento desloca o pico para valores mais altos, indicando a presença de quartzo- α 66
- Figura 5.18. Fotografia das amostras de MAS_{CeO_2} tratadas nas diferentes condições de tratamento do planejamento experimental e no tratamento de

crescimento a 1050°C por 3h com nucleação de 8h, 12h e 16h (espessura ~2,7 mm).....	67
Figura 5.19. Espectroscopia de UV-Visível das amostras de MAS _{CeO2} tratadas nos extremos do planejamento experimental e no tratamento de crescimento a 1050°C por 3h com nucleação de 8h, 12h e 16h (espessura ~2,7 mm).	67
Figura 5.20. MET campo claro das composições MAS _{REF} e MAS _{CeO2} nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas por 3h. a) MAS _{REF} 1000°C; b) MAS _{REF} 1050°C; c) MAS _{CeO2} 1000°C; d) MAS _{CeO2} 1050°C; Condições mais extremas do planejamento experimental do MAS _{CeO2} : e) MAS _{CeO2} N8hC1030°C-1h e f) MAS _{CeO2} N16h/C1070°C-5h.....	69
Figura 5.21. Padrão de difração das composições a) MAS _{REF} 1000°C; b) MAS _{REF} 1050°C; c) MAS _{CeO2} 1000°C; d) MAS _{CeO2} 1050°C; e) MAS _{CeO2} N8h C1030°C-1h; f) MAS _{CeO2} N16h C1070°C-5h.....	70
Figura 5.22. a) DSC do vidro precursor LAS em pó e em bulk, mostrando T _g e T _c ; b) DRX das superfícies de LAS após tratamento em diferentes temperaturas; c) DRXs de um VC LAS tratado a 590°C por 6h realizado na superfície de uma peça (I) e na peça moída (II).....	73
Figura 5.23. Micrografias ópticas das superfícies dos VCs após tratamento do vidro precursor durante a) 3,0h a 565°C, b) 6,0h a 565°C, c) 4,5h a 577,5°C, d) 3,0h a 590°C e e) 6,0h a 590°C 6,0 h	75
Figura 5.24. Influência do tempo e temperatura na cristalização do vidro precursor LAS adaptado de [27]. A linha tracejada representa o primeiro cristal visível por microscopia óptica, as linhas sólidas mostram a superfície totalmente cristalizada [27], enquanto que os pontos cinza mostram os tratamentos do presente trabalho. A T _g do presente trabalho e de [27] são apresentadas em linhas horizontais e diferem em apenas 10°C.....	76
Figura 5.25. Micrografia óptica da seção transversal das peças mostrando o efeito do tempo e da temperatura de cristalização na espessura de camada após tratar o vidro precursor por: a) 3,0h a 565°C, b) 6,0h a 565°C, c) 4,5h a 577,5°C, d) 3,0h a 590°C e e) 6,0h a 590°C 6,0 h	78
Figura 5.26. Velocidade de crescimento para o interior do vidro.....	79

- Figura 5.27. Espectro de transmissão de luz de amostras com 1,3 mm de espessura. a) Vidro precursor LAS e b) 590°C/6h VC. O insert mostra uma fotografia das duas amostras. 79
- Figura 5.28. Indentações Vickers nas amostras de LAS (vidro e VC) e vidro de janela, com cargas de: a) 100 b) 200 c) 300 d) 500 e) 1000 e f) 2000 g. 81
- Figura 5.29. a) Dureza Vickers nas amostras de LAS (vidro e VC tratado a 590°C/6 h) e vidro de janela em cargas de 100 g a 2000 g. b) Probabilidade de trincamento radial dos vidros c) superfície de fratura da amostra quebrada espontaneamente após a indentação de 2 kg. 82
- Figura 5.30. Resistência ao riscamento instrumentado do vidro e VC LAS. A micrografia óptica mostra que o VC tem mais trincas de estilhaçamento e chipping enquanto que o vidro mostra mais trincas radiais. A profundidade de penetração no VC é menor que a do vidro precursor. 84
- Figura 5.31. Dependência das tensões residuais na espessura de camada cristalizada na superfície (SUP) e no interior (Int) da amostra. Os círculos em cinza mostram os resultados experimentais de B3B (Sf) e a tensão compressiva estimada pela diferença entre os resultados de B3B dos VCs e do vidro precursor. 85
- Figura 5.32. Dependência das tensões residuais na espessura de camada a) 5 μm ; b) 50 μm ; c) 200 μm ; d) 350 μm . Um fator de escala de deformação uniforme de 56.141 foi aplicado para visualização. 86
- Figura 5.33. Efeito do tamanho de cristal e diferença de profundidade da camada nas tensões residuais. A figura mostra um corte da simulação realizada na seção transversal em 2D, idealizando os cristais como ondas. a) Tamanho de cristal 50 μm e diferença de profundidade de 20 μm ; b) Tamanho de cristal 20 μm e diferença de profundidade de 40 μm ; c) Tamanho de cristal 100 μm e diferença de profundidade de 40 μm ; d) Tamanho de cristal 100 μm e diferença de profundidade de 40 μm . Um fator de escala de deformação uniforme de 28,8 foi aplicado para visualização. 87
- Figura 5.34. Micrografia da seção transversal de um fragmento de ensaio de B3B de peça de VC LAS tratado a 590°C por 10 h. As trincas iniciam na camada cristalina e se propagam para o interior. 88

Figura 5.35. Microscopias ópticas da seção transversal após remover a camada cristalina na superfície a) parcialmente b) completamente na lateral; c) Tensão máxima absoluta principal para os casos: sem arredondar (I), arredondando a lateral com raio de 10 μm (II) ou 50 μm . Os sinais de positivo/negativo indicam que a tensão predominante em um dado ponto é de tração/compressão. A tensão no centro do disco foi de -358 MPa e na camada cristalina 71 Mpa no interior do vidro, com diferenças de menos de 0,2% entre os três casos [100].

..... 89

Figura 5.36. Dados de fadiga dinâmica para o vidro e vitrocerâmicos do sistema LAS vidro e VC (590°C 6h). a) Tensão de fratura em função do logaritmo da taxa de carregamento; b) Os mesmos dados linearizados para calcular o coeficiente n. O vitrocerâmico tem um n maior (menor inclinação), indicando que é menos propenso a propagação de trinca quando sujeito à fadiga dinâmica..... 91

Figura 5.37. Dados de fadiga dinâmica para o vidro precursor e vitrocerâmico do sistema MAS_{TiO2} nucleado por 24h e com crescimento de 3h a 1050°C. a) Tensão de fratura em função do logaritmo da taxa de carregamento; b) Os mesmos dados linearizados para calcular o coeficiente n. O vitrocerâmico tem menor susceptibilidade ao crescimento de trincas do que o vidro precursor considerando a inclinação das retas da figura b. 92

Figura 5.38. Dados de fadiga dinâmica para o vidro precursor e vitrocerâmico do sistema MAS_{Ref} nucleado por 72h e com crescimento por 3h a 1050°C. a) Tensão de fratura em função do logaritmo da taxa de carregamento; b) Os mesmos dados linearizados para calcular o coeficiente n. O vitrocerâmico e o vidro precursor tem susceptibilidade ao crescimento de trincas semelhantes considerando a inclinação das retas da figura b. 93

Figura 5.39. Espectro de Raman dos vidros e vitrocerâmicos estudados a) Vidros precursores do sistema MAS; b) Vitrocerâmicos do sistema MAS e c) Vidro e vitrocerâmico do tratamento 590/6h do sistema LAS..... 95

Figura 5.40. Fotografias das peças de 5 cm de lateral e 4 mm de espessura usadas para teste balístico. a) Vidro (esq.) e vitrocerâmico (dir.) do sistema MAS; b) Vidro (esq.) e vitrocerâmico (dir.) do sistema LAS e c) Peças de LAS e MAS

colocadas sobre uma folha de papel, onde a primeira peça da esquerda é de vidro precursor.	98
Figura 5.41. Transmitância das peças usadas para o teste balístico com 4 mm de espessura. A transmitância a 640 nm dos vidros LAS e MAS está acima de 87%, a transmitância dos vitrocerâmicos MAS e LAS é de 74% e 52% respectivamente. O valor de transmitância mínima recomendada é 70% para armaduras balísticas transparentes.	99
Figura 5.42. Dureza Vickers em diferentes cargas da composição MAS _{REF} nucleada por 5 dias e com crescimento de 3h a 1050°C. Dois métodos de medição foram aplicados para comprovar os valores de dureza.	100
Figura 5.43. Fotografias dos projéteis após ensaio balístico. a) vista superior dos projéteis usados para a MAS _{REF} ; b) vista superior dos projéteis usados para a Safira; c) vista lateral dos projéteis usados para a MAS _{REF} ; d) vista lateral dos projéteis usados para a Safira.	101
Figura 5.44. Resultados dos testes de V ₅₀ . A velocidade para a penetração de 50% dos corpos-de-prova é maior para a Safira (135 m/s) e de aproximadamente 95 m/s para os VC MAS _{REF} e o Vidro de janela.	101

LISTA DE ABREVIAÇÕES

- ALON** - Oxinitreto de alumínio;
- α_s - Coeficiente de expansão térmica linear da camada da superfície;
- α_i - Coeficiente de expansão térmica linear da camada interna;
- A_i - Área no interior da secção transversal;
- A_t - Área total de secção transversal;
- B** - Fragilidade;
- CET** - Coeficiente de expansão térmica;
- c_m - Comprimento crítico da trinca radial (m),
- def^{u}_{nn} – Deformação de abertura da trinca;
- def^{u}_{max} – Deformação de abertura da trinca máxima;
- DOP** - Profundidade de penetração (*deep of penetration*);
- DEM** – Método de elementos discretos (*Discrete Element Method*);
- E** - Módulo de elasticidade;
- FEM** – Método de elementos finitos (*Finite Element Method*);
- G** – Módulo de cisalhamento;
- GOF** - Qualidade do ajuste (*Goodness of Fit*);
- Gv** - Módulo de cisalhamento dependente da abertura da trinca;
- HV** - Dureza Vickers;
- K_{IC}** - Tenacidade em modo planar;
- LAS** - Silicato de alumínio e lítio;
- LS2** - Dissilicato de lítio;
- mol%** - Percentual molar;
- MAS** - Silicato de alumínio e magnésio;
- MAS_{7mol}** – Composição da literatura contendo $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot ZrO_2$
- MAS_{REF}** – Composição estudada contendo $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot ZrO_2$
- MAS_{TiO2}** - Composição estudada contendo $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot ZrO_2 \cdot TiO_2$
- MAS_{CeO2}** – Composição estudada contendo $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot ZrO_2 \cdot TiO_2 \cdot CeO_2$
- MET** - Microscopia eletrônica de transmissão;
- n** – Coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas;

n^* - Índice de refração;

ρ - Densidade;

ρ_{area} - Densidade de área;

PMAS - Espinélio de magnésio e alumínio policristalino;

SEVNB – *Single-edge V-notch beam*;

σ_f – Tensão de fratura;

$\sigma_{f\text{-ind}}$ – Tensão de fratura em peças com indentação Vickers;

σ_m – Tensão de fratura em ambiente inerte;

v – Velocidade de propagação subcrítica de trincas;

V_0 - Velocidade mínima para penetração de um projétil em ensaio balístico;

V_{50} - Velocidade onde ocorre penetração em 50% dos testes em ensaio balístico;

VC – Vitrocerâmico;

ν - Coeficiente de Poisson;

T_g - Temperatura de transição vítrea;

T_{amb} - Temperatura ambiente;

\dot{Y} – Taxa de liberação de energia elástica;

\dot{Y}_c – Taxa de liberação de energia elástica crítica.

1 INTRODUÇÃO

Materiais vítreos transparentes têm atraído grande interesse devido ao crescente mercado de eletrônicos e da indústria de defesa. Dentre os materiais mais utilizados estão os vidros calco-sódicos e borosilicatos aplicados como vidros à prova de balas e em *displays* de dispositivos eletrônicos. Nestas aplicações, o desempenho dos vidros pode ser melhorado a partir da cristalização controlada, levando aos materiais vitrocerâmicos transparentes. A transmissão de luz visível é obtida quando os cristais apresentam índice refração semelhante ao da matriz, com no máximo 0,1 de diferença, ou quando os cristais têm tamanho inferior ao comprimento de onda da luz visível, < 30 nm [1–5].

Em *smartphones* é necessário combinar alta resistência ao impacto e ao riscamento [6–10]. A baixa resistência ao impacto leva à quebra da tela destes dispositivos e é a principal causa de reclamações dos usuários [10]. As propriedades mecânicas que controlam resistência ao impacto nesta aplicação são principalmente a tenacidade e a tensão de fratura [7,11,12]. Para aumentar a resistência ao impacto, os vidros podem ser reforçados através da troca iônica, que induz uma camada compressiva na superfície devido à substituição de íons da matriz vítrea por íons maiores de um sal fundido [8,10,13]. Embora esta técnica seja amplamente utilizada, ela se limita a vidros com baixa dureza (~ 6 GPa), devido à natureza dos íons capazes de sofrer troca iônica (álcalis) [14].

No caso dos vidros balísticos, a resistência requerida é bem maior, já que o impacto ocorre com velocidade acima de 600 m/s [1,15]. Estes materiais são aplicados em laminados de vidro-resina-polímero, nos quais a face de contato com o projétil (face de ataque) é responsável pela erosão do projétil, e seu desempenho é beneficiado pelo aumento da dureza [16]. Por isso, materiais mais duros são aplicados em situações que requerem alto desempenho balístico. Os mais comuns são as cerâmicas transparentes: oxinitreto de alumínio (ALON), espinelho de magnésio e alumínio policristalino (PMAS) e safira, que apresentam durezas de 13 GPa, 14 GPa e 17 GPa, respectivamente. Isto leva à melhoria do desempenho do sistema e permite que uma quantidade menor de camadas de material seja usada, levando à redução do peso da armadura [4,16,17]. Tipicamente, vidros calco-sódicos para estas aplicações apresentam dureza de

5,1 a 5,5 GPa, tenacidade de 0,70 a 0,75 MPa.m^{1/2}, tensão de fratura (flexão) de 150 a 160 MPa e módulo de elasticidade ≤ 74 GPa [18].

Embora o efeito das propriedades mecânicas sobre a resistência balística de materiais cerâmicos seja estudado há vários anos, ainda existem divergências sobre o tema. Recentemente, Krell e Strassburger [19] publicaram um ranking esquemático que descreve satisfatoriamente este efeito. A resistência balística é dependente primeiramente do modo de fragmentação. Fragmentos grosseiros apresentam maior inércia para serem ejetados da armadura, o que aumenta sua capacidade de erodir o projétil. O modo de fragmentação é dependente de fatores extrínsecos e intrínsecos. Entre os extrínsecos estão a munição e a rigidez da camada de confinamento, usada para manter os fragmentos de cerâmica/vidro unidos após o impacto. Já os fatores intrínsecos são a rigidez dinâmica da placa cerâmica ou vítrea e as características da microestrutura. Depois disto, a propriedade mecânica com maior influência é o módulo elasticidade, seguido da dureza.

A fragilidade (B) é uma relação entre propriedades que pode estar relacionada à fragmentação [20]. Ela representa a relação entre dureza (Hv), módulo de elasticidade (E) e tenacidade (K_{IC}) conforme a equação $B=(Hv.E)/K_{IC}^2$ [21,22]. Um maior valor de tenacidade leva à maior resistência a propagação de trincas, enquanto que o aumento das outras propriedades resulta em maior fragilidade e aumenta a tendência ao estilhaçamento [21,23].

Armaduras de vitrocerâmicos transparentes de disilicato de lítio (LS2), silicato de alumínio em magnésio (MAS) e silicato de alumínio e lítio (LAS) foram desenvolvidos por Villas Boas et. al. [24]. O MAS apresentou maior dureza, com valores de até 10,2 GPa. A partir deste mesmo sistema, um vitrocerâmico para uso balístico foi desenvolvido por Gallo et. al. em [5,25]. Apesar das propriedades mecânicas elevadas, como módulo de elasticidade de 92,1 GPa e dureza de 9,9 GPa este apresentou coloração escura, o que reduz sua capacidade de transmissão de luz. Embora não haja especificação nas normas, alguns autores sugerem que a transmissão de um material vítreo usado em janelas deve ser maior que 80% [26] ou 70% no caso de um vitrocerâmico [4,27].

A cristalização superficial é uma alternativa para aumentar a resistência à fratura. Nos anos 90, Priller et al. [28] estudaram a cristalização superficial de β -espodumênio e β -eucryptita em um vidro LAS e obtiveram tensão de ruptura de 800 MPa, representando um aumento de 500-570 MPa em relação ao vidro precursor. Este sistema pode apresentar dureza de até 8,5 GPa [24], sendo um potencial substituto para telas de eletrônicos, se for possível obter transparência.

Além disso, as tensões residuais induzidas pela diferença de CET entre fase cristalina e vítrea nos vitrocerâmicos com cristalização superficial desempenham um papel importante. Nestes casos, a tensão residual é tão elevada que pode causar o trincamento do material e comprometer as propriedades mecânicas. A simulação computacional por elementos finitos (FEM) pode ser utilizada para analisar as tensões geradas pelos diferentes constituintes do material [29] bem como o efeito de tensões compressivas na superfície [30,31].

A aplicação do conceito de cristalização superficial em telas de dispositivos eletrônicos ainda não foi estudada. Similarmente, existem poucos trabalhos na literatura que relatem sobre o desenvolvimento e desempenho de vitrocerâmicos transparentes e opacos em aplicações balísticas [24,32–34].

O presente trabalho avaliou o efeito das fases cristalizadas nas propriedades mecânicas de vitrocerâmicos do sistema MAS, cristalizado no volume, e do sistema LAS, cristalizado na superfície. As composições foram selecionadas devido à compatibilidade de propriedades mecânicas com armaduras transparentes e vidros usados em telas de dispositivos eletrônicos, respectivamente. O efeito da camada cristalizada na tensão de fratura foi avaliado experimentalmente e comparado aos valores analíticos e numéricos obtidos por simulação (FEM). Os materiais foram caracterizados com relação às propriedades mecânicas de maior relevância ao tema, como dureza, resistência ao riscamento, módulo de elasticidade, tenacidade e tensão de fratura. O desempenho frente à fadiga dinâmica foi estudado por esta ser uma propriedade relevante para o desempenho dos materiais. Finalmente, a resistência ao impacto de baixa e alta taxa de carregamento foi avaliada por meio de impacto Charpy e ensaio balístico com arma de gás.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver vitrocerâmicos transparentes e translúcidos resistentes ao impacto, ou com alta resistência à fratura e ao riscamento.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência das condições de tratamento térmico e teor de nucleante em vitrocerâmicos do sistema MAS, visando alta dureza e transparência;
- Analisar o efeito da camada compressiva na tensão de fratura em vitrocerâmico do sistema LAS, por meio de experimentos e simulações por elementos finitos;
- Estudar a influência da estrutura cristalina dos vitrocerâmicos a) LAS com cristalização superficial e b) MAS com cristalização volumétrica na fadiga dinâmica;
- Avaliar o comportamento em impacto dos vitrocerâmicos com cristalização superficial e volumétrica através de testes em velocidade de 4 e 100 m/s.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Vidros e vitrocerâmicos

Vidros são materiais não-cristalinos fora do equilíbrio termodinâmico, geralmente obtidos a partir do resfriamento do seu estado líquido. Sua estrutura é similar à do líquido super-resfriado precursor e exibem o fenômeno de transição vítrea (T_g). A estrutura vítrea relaxa espontaneamente em direção a seu estado de maior equilíbrio, sofrendo cristalização [35]. A Figura 3.1 ilustra este conceito.

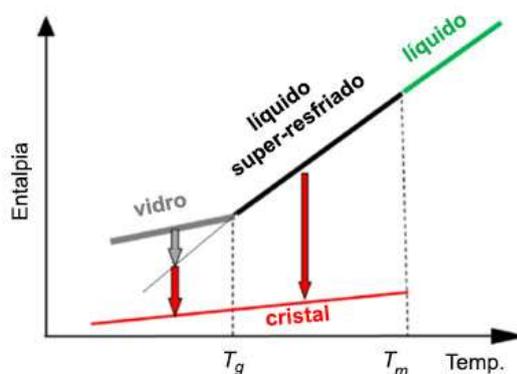


Figura 3.1. Diagrama esquemático de entalpia versus temperatura de substâncias vítreas. Adaptado de Zanotto e Mauro [35]. O estado de substâncias vítreas é demonstrado em diferentes temperaturas. Acima da temperatura de fusão (T_m) é considerado um líquido; entre a T_m e a temperatura de transição vítrea (T_g) é um líquido super-resfriado; abaixo de T_g é um vidro. A redução da entalpia ocorre quando acontece a cristalização.

A variação da entalpia com a temperatura é demonstrada na Figura 3.1. Em alta temperatura, o vidro está no estado líquido e em equilíbrio termodinâmico. Abaixo da temperatura de fusão o líquido entra no estado super-resfriado (metaestável). Com a redução da temperatura abaixo de T_g o material é considerado um vidro. A redução da entalpia dos vidros e líquidos super-resfriados pode ser obtida por meio da cristalização [35].

Uma das principais vantagens do vidro em comparação a outros materiais fabricados pelo homem é a homogeneidade de estrutura em longo alcance. A falta de heterogeneidades microestruturais, como grãos e poros, torna as

propriedades mecânicas dos vidros dependentes da tipologia das desordens da estrutura química [7].

O estado vítreo busca o equilíbrio a partir da cristalização. Quando esta é feita de forma controlada, é possível obter materiais vitrocerâmicos. Ela é compreendida pelos processos de nucleação e crescimento e pode ocorrer na superfície ou no interior (volume) dos vidros [35,36].

A principal forma tecnológica para produção de vitrocerâmicos é a cristalização volumétrica a partir de agentes nucleantes. Estes podem levar a separação de fases (microimiscibilidade), onde os agentes nucleantes se acumulam em uma das fases vítreas separadas ou promovem a separação de fases. Os nucleantes formam sítios preferenciais para a cristalização, devido à menor energia de interface entre o nucleante e fase formada [36,37].

A cristalização na superfície acontece com a nucleação de sítios preferenciais que atingem o máximo em estágios muito curtos, sendo mais difícil de ser controlada. Os fatores relacionados à existência desses sítios são as tensões elásticas, as partículas sólidas, o efeito da atmosfera ambiente e o grau de dano mecânico na superfície [36,38].

Entre os materiais vitrocerâmicos podemos destacar os sistemas MAS e LAS que apresentam alta dureza e podem apresentar cristalização volumétrica ou superficial.

3.1.1 Sistema MAS

O sistema $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (MAS) apresenta como principais fases tecnológicas a cordierita, a enstatita e a forsterita [36]. O diagrama de fases da Figura 3.2 demonstra as fases formadas neste sistema.

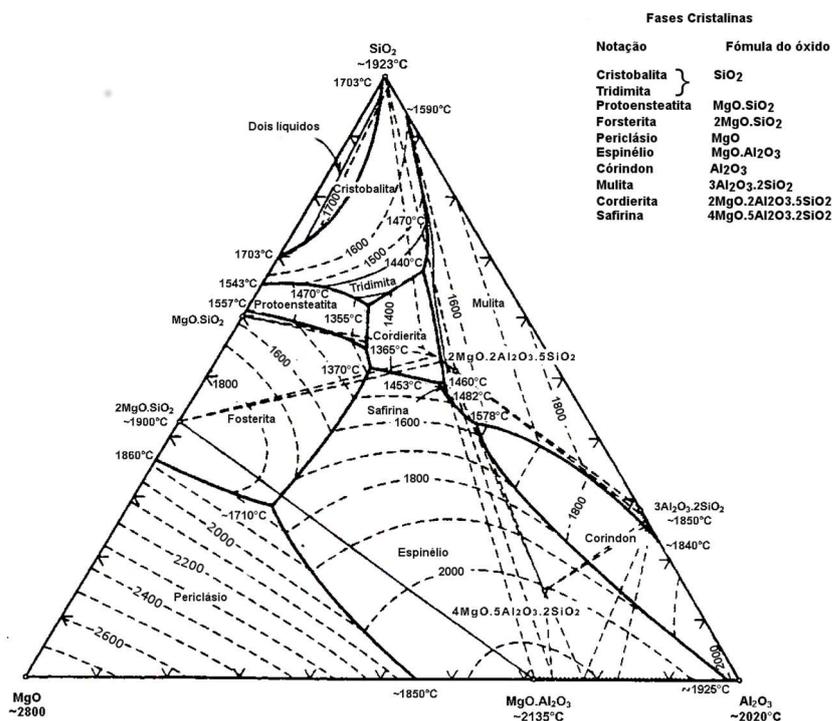


Figura 3.2. Diagrama de fases do sistema MgO.Al₂O₃.SiO₂. Adaptado de [39].

No sistema MAS de composição 2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂ com adição de 5,7 mol de ZrO₂, o processo de cristalização é demonstrado na Figura 3.3 [40]. A cristalização inicia com a precipitação de cristais de ZrO₂ circundados por uma zona empobrecida de Zr (Figura 3.3a). Com o aumento do tempo, estes núcleos de ZrO₂ crescem e surge uma fase rica em Si. Esta fase leva a formação de quartzo-β_{ss} em solução sólida. No interior da fase rica em Si são formados cristais de ZrO₂ de tamanho menor (Figura 3.3b). Após certo período, os cristais de ZrO₂ atingem um tamanho máximo e a cristalização procede com o aumento dos domínios de quartzo-β_{ss}, até que ocorre o encontro entre os domínios. O vidro residual gerado entre os domínios é livre de Zr (Figura 3.3c). A última fase da cristalização corresponde à formação de espinélio e silicato de alumínio e magnésio, que leva à desestabilização do quartzo-β_{ss} (Figura 3.3d).

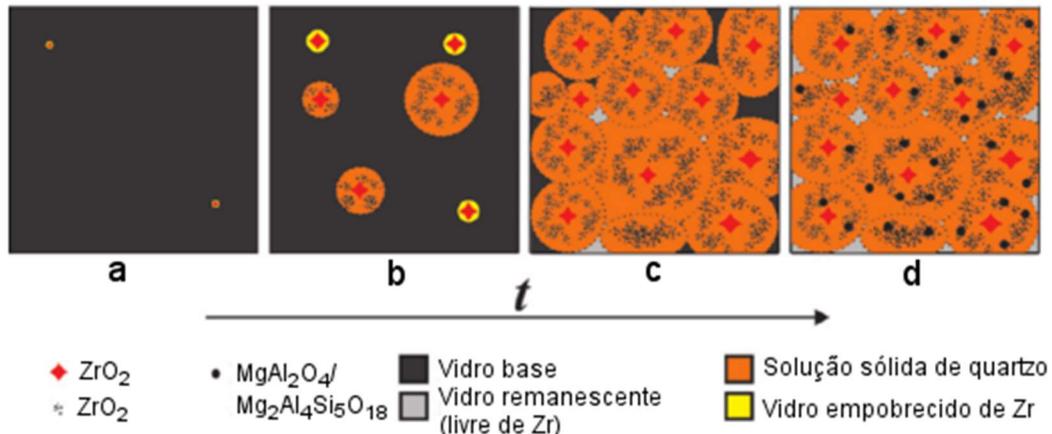


Figura 3.3. Representação esquemática da sequência de cristalização com aumento do tempo (t) em vitrocerâmico de composição $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ com adição de 5,7 mol de zircônia, mostrando: (a) precipitação da ZrO_2 ; (b) separação de fases, crescimento dos precipitados de ZrO_2 e formação de novos precipitados de ZrO_2 no interior do quartzo- β_{ss} ; (c) crescimento dos domínios e formação de zonas livres de ZrO_2 e (d) término do crescimento dos domínios com surgimento de novas fases. Adaptado de Patzig et al [40].

O aumento da adição de 4 a 7 mol% de ZrO_2 na composição $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ pode levar a vitrocerâmicos transparentes. A nucleação com 7 mol% de zircônia e tratamento simples a $1150^\circ C$ resultou nos maiores valores de dureza e tenacidade, sendo respectivamente 13,3 GPa e $2,7 MPa.m^{1/2}$. A composição com 5,7 mol% de ZrO_2 apresentou melhor resistência à flexão, obtendo $475 \pm 73 MPa$ com tratamento de cristalização simples a $1000^\circ C$. O aumento da temperatura de cristalização de $1000^\circ C$ para $1050^\circ C$ levou à redução da resistência a flexão [41].

Posteriormente, os autores demonstraram que o aumento no teor de ZrO_2 (de 7 a 9 mol%) neste material leva à redução das propriedades mecânicas e redução da formação de indialita na superfície. Esta fase induz tensões compressivas na superfície devido ao coeficiente de expansão térmica (CET) menor que o do vidro precursor [42].

A composição $61SiO_2.17,5MgO.17,5Al_2O_3.4ZrO_2$ estudada em [43] mostrou que não ocorre a transformação de quartzo- β_{ss} para quartzo- α para este teor de nucleante. Isto é justificado pela ausência de espinélio, indicando que o Al_2O_3 e MgO estão estabilizando a fase quartzo- β_{ss} . A estabilização da estrutura

de quartzo- β_{ss} é observada pelo pico principal do quartzo no DRX (26°), o qual é deslocado para a direita. Assim, o efeito das tensões observado para 6 mol% de ZrO_2 não ocorre nesta composição e as propriedades mecânicas são inferiores.

3.1.2 Sistema LAS

O sistema $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (LAS) apresenta composição típica entre 55 - 70% em peso de SiO_2 , 15 - 27% em peso de Al_2O_3 , e 1 - 5% em peso de Li_2O . Este sistema pode apresentar as fases indicadas no diagrama da Figura 3.4. As principais fases formadas são quartzo- β_{ss} , β -eucryptita e β -espodumênio [36].

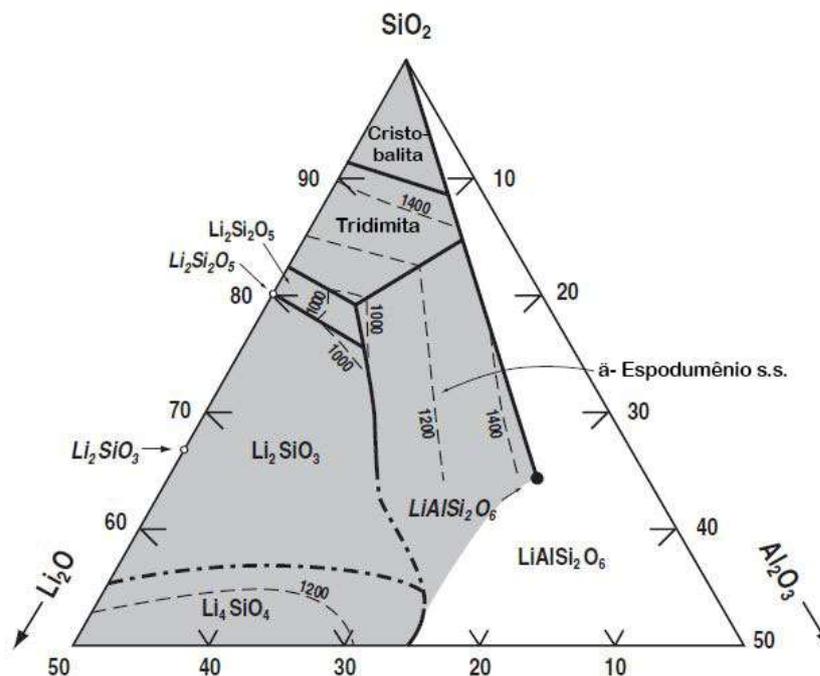


Figura 3.4. Diagrama de fases do sistema $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$. A área destacada indica a faixa de composição onde ocorre formação de β -espodumênio em solução sólida. Adaptado de Höland e Beal [36].

A sequência de cristalização deste sistema acontece a partir da separação de fases quando ocorre a adição de TiO_2 como nucleante. O vitrocerâmico formado apresenta quartzo- β_{ss} como fase majoritária, o que leva à baixo CET [36]. A obtenção de vitrocerâmicos de β -espodumênio foi obtida primeiramente por Tashiro e Wada em 1963 [44]. O material inicial era branco,

mas o uso de ZrO_2 como agente nucleante levou à vitrocerâmicos transparentes de quartzo- β_{ss} em solução sólida. Atualmente, este material é produzido pela empresa *Nippon Electric Glass* (NeoceramTM N – 0), sendo aplicado em *displays* e aplicações eletro eletrônicas [36].

Além disso, este sistema pode ser reforçado por troca iônica. Em um estudo realizado com vitrocerâmicos translúcidos LAS, a troca iônica elevou a resistência à flexão de 400 MPa para até 800 MPa [13].

3.2 Materiais transparentes para proteção balística

Uma extensiva revisão sobre materiais transparentes para proteção balística é apresentada em [4]. As armaduras transparentes comuns são feitas de laminados de vidros calco-sódicos ou borossilicatos, adesivos termoplásticos e camadas poliméricas anti-estilhaçamento. O limitante destes sistemas tradicionais é o peso. Assim, o desenvolvimento de armaduras de baixo peso é feito com base no *design* multifuncional, estritamente para veículos blindados.

O sistema é composto primeiramente pela face de ataque, que é a camada responsável pela erosão do projétil. Esta é aderida às camadas internas, utilizadas para absorver a energia e conter as trincas, feitas de vidros calco-sódico e borossilicato. A última camada é a de confinamento, que contém os fragmentos. Para unir o sistema e dar resistência a impactos múltiplos são utilizadas camadas de adesivo [4].

A Figura 3.5 demonstra esquematicamente um design multifuncional. A face de ataque é a mais importante do *design*, sendo possível reduzir o peso da armadura entre 30-60% com uso de cerâmicas transparentes, como ALON, safira ou espinélio de alumínio e magnésio policristalino (PMAS). A safira foi o primeiro material usado para esta aplicação, podendo ser substituído pelo PMAS. No entanto, a produção de PMAS é um desafio tecnológico devido à dificuldade de atingir densificação próxima a densidade teórica (>99,99%) durante a sinterização, a qual é necessária para obter transparência. Os vitrocerâmicos nanocristalinos são mais fáceis de produzir que o PMAS, devido à menor temperatura de fusão. Os materiais vitrocerâmicos conhecidos para

esta aplicação são o silicato de alumínio e lítio, dissilicato de lítio e aluminossilicato de magnésio [4].

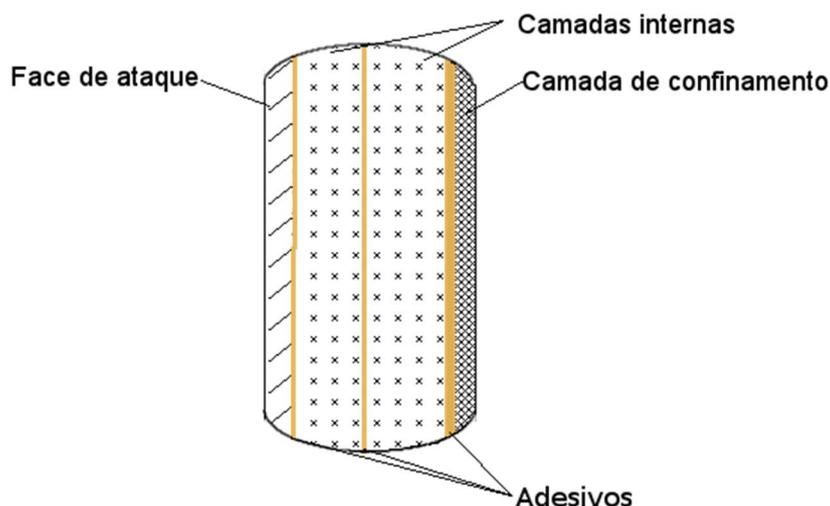


Figura 3.5. Diagrama esquemático de sistemas usados para blindagem de veículos. A face de ataque é a atingida pelo projétil e é aderida por uma camada adesiva às camadas internas de vidro. Uma camada confinamento de alta tenacidade é utilizada para manter os fragmentos unidos. Adaptado de Benitez et. al. [4].

O desempenho balístico em materiais transparentes multicamadas é beneficiado pelas propriedades mecânicas da camada de faceamento. No estudo apresentado em [16], a alumina policristalina apresentou menor densidade de área para frear um projétil em sistemas cerâmica/policarbonato/vidro, seguidos por ALON, espinélio e safira. O uso de uma camada de espinélio ou ALON com espessura de 1,5 mm levou à redução de peso da armadura de aproximadamente 50% (densidade de área mínima 85 kg/m²) em comparação com o vidro calco-sódico tradicional (densidade de área mínima 170 kg/m²).

Embora não exista regulamento para transparência das armaduras transparentes, sugere-se que possuam transmissão mínima de 80% a 640 nm em espessura de 4 mm, já que esta é somente uma das camadas do sistema [45].

3.3 Materiais transparentes para displays de dispositivos eletrônicos

Por se tratar de materiais comerciais e uma tecnologia ainda recente, poucos estudos [7,10,46,47] são encontrados na literatura a respeito dos vidros usados em displays eletrônicos.

Estes materiais são sujeitos ao dano por riscamento da superfície devido ao contato de objetos durante o uso e fratura causada por quedas no manuseio. Estas telas apresentam espessura da ordem de 0,2 - 1 mm, e, devido à necessidade de reduzir o peso do conjunto, espessuras cada vez menores são utilizadas. Por isso, estes devem combinar resistência ao riscamento e ao impacto [6,7,10]. A tenacidade e a tensão de fratura são diretamente relacionadas à resistência ao impacto para estes materiais [7,11,12], enquanto que o riscamento depende da dureza [8,9].

A Figura 3.6 demonstra esquematicamente os constituintes de um dispositivo eletrônico portátil.

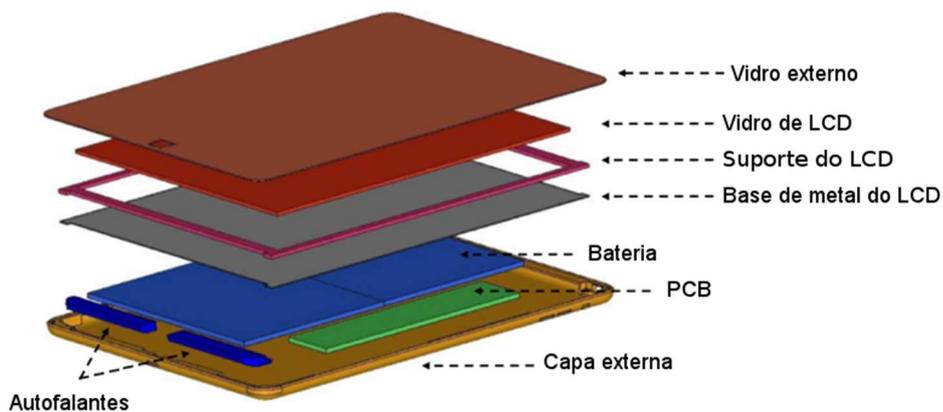


Figura 3.6. Vista explodida de um iPad-Air mostrando seus componentes. Adaptado de Hughes et. al. [48]

O método mais comum para aumentar a resistência mecânica nestes materiais é a troca iônica. Neste tratamento, o vidro é submetido à um banho de sais, o que leva a substituição de íons da superfície por íons maiores presentes no banho. A camada de íons apresenta espessura da ordem de dezenas de microns e induz tensões compressivas na superfície sem alterar a transmissão

de luz [8,10,13]. A natureza dos íons usados para troca iônica limita os vidros à baixa dureza, sendo aproximadamente de 6 GPa [14].

O Gorilla Glass®, produzido pela empresa americana Corning, é o material com maior reconhecimento comercial nesta aplicação. Este consiste em um vidro aluminossilicato produzido a partir de troca iônica [49]. A geração mais recente deste vidro é o Gorilla Glass Victus que apresenta camada compressiva de até 80 μm , dureza Vickers de ~ 6 GPa, módulo de elasticidade de 77 GPa e tenacidade de $0,76 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, sendo capaz de resistir à queda de 2 m de altura enquanto um vidro Al-Si usado para a mesma aplicação resiste a até 0,8 m [50].

3.4 Vitrocerâmicos transparentes e translúcidos

A cristalização controlada de vidros pode levar à obtenção de vitrocerâmicos transparentes e translúcidos. Isto pode ocorrer quando cristais inferiores ao comprimento de onda da luz visível ou com índice de refração similares ao da matriz são gerados [4,32]. A Figura 3.7 representa esquematicamente este efeito.

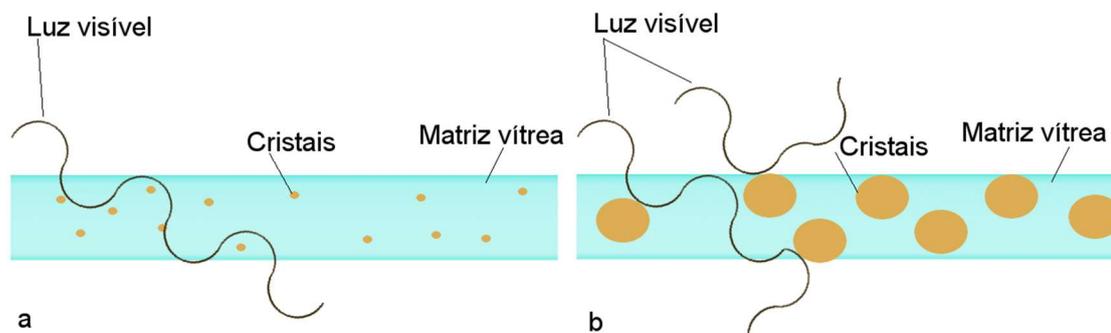


Figura 3.7. Transmissão de luz sem alterar a trajetória da radiação através de matriz vítrea com nanocristais (a) desvio da luz visível devido a interação com cristais de tamanho maior que o comprimento de onda (b). Autora (2021)

O material é denominado transparente quando a luz é transmitida sem desvio de trajetória e translúcido quando a luz sofre espalhamento, levando à distorção da imagem. O espalhamento pode ser causado por interações com a microestrutura, que pode ocorrer devido à contornos de grãos, porosidades e impurezas [4,32]. Estas diferenças químicas do interior do vidro, bem como

campos de tensões gerados no processamento resultam em regiões de índices de refração diferentes. Este efeito é conhecido como birrefringência e reduz a transmissão de imagem através do vidro [51].

O desenvolvimento de vitrocerâmicos transparentes foi reportado por diversos autores [3,5,24,52–58]. A obtenção de cristais nanométricos é conseguida a partir de tratamentos duplos, que consiste geralmente em realizar a nucleação por períodos longos (de 4h a 14 dias) e alto teor de nucleantes, visando gerar grande quantidade de núcleos. Após a nucleação, é realizada a etapa de crescimento na temperatura de pico da fase, que terá o crescimento limitado [4,24,32].

Conforme apresentado em [24], os sistemas $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (MAS), $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ (LS2) e $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (LAS), podem gerar vitrocerâmicos transparentes de alta dureza. O MAS é o que apresenta maior dureza, podendo atingir 11 GPa, seguida pelo LAS com dureza de 8,5 GPa e LS2 com dureza de 6,5 GPa.

O sistema $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ é um dos mais estudados [3,5,24,25,52,58–60]. Na patente apresentada em [59], foram mantidas constantes as quantidades de MgO, Al_2O_3 e SiO_2 e foi observado que o total de óxidos estranhos deve ser preferencialmente menor que 5% para obter boa transparência no produto final. Os óxidos CaO, SrO, BaO, La_2O_3 , PbO, P_2O_5 , ZnO e B_2O_3 são compatíveis com a composição do vidro base e podem agir como agente de fusão, melhorar a claridade do produto (particularmente os óxidos alcalinos terrosos), e aumentar a durabilidade química do produto.

O efeito de metais alcalinos foi estudado em [60]. Substituiu-se 1% de Na_2O na composição com 60% SiO_2 , 20% Al_2O_3 , 10% MgO, 7% $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$, Sb_2O_3 e 2% Na_2O , por Li_2O ou K_2O . O lítio levou à formação de quartzo baixo em solução sólida durante o resfriamento, enquanto que o K_2O levou à formação de espinélio e ZrTiO_4 , similarmente à composição sem substituição dos óxidos. O K_2O coibiu o crescimento da safirina e levou à uma microestrutura refinada e transparente, com cristais uniformes de aproximadamente 25 nm com o tratamento térmico de nucleação em 800°C (40°C acima de T_g) por 4h e crescimento a 1000°C por 1,5 h.

Reisfield et al. [61] testaram vitrocerâmicos para aplicação em células solares, com composições de 58,7SiO₂-16,7Al₂O₃-17,8MgO-6,7TiO₂ mol% e 70,2SiO₂-15,0Al₂O₃-4,4ZnO-7,1Li₂O-1,5TiO₂-1,5ZrO₂-0,3As₂O₃ mol%. Os vitrocerâmicos apresentaram alta transparência com aproximadamente 50% de cristalinidade. A principal fase presente no primeiro foi o espinélio e para o segundo ganita com pequena fração de quartzo-β_{ss}.

Hao et. al. [52] estudaram a cinética de cristalização e propriedades de um vitrocerâmico de cordierita estequiométrica com adição de HBO₃ (20MgO-20Al₂O₃-55SiO₂-5B₂O₃ (em mol%)). O B₂O₃ foi adicionado por promover a formação da cordierita-α a partir da cordierita-μ e da matriz vítrea. O vidro foi tratado em 820°C por 10h e 1030°C por 3, 6 e 9 h. O aumento do tempo de crescimento levou ao aumento da dureza e redução da transparência. A melhor relação dureza x transparência foi obtida com 6h de crescimento, que resultou em 8,1 GPa de dureza e 73% de transmissão. O diâmetro dos cristais determinado por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi de 5-10 nm.

Um vitrocerâmico transparente composto por 75% cordierita 25% matriz vítrea residual foi estudado em [5]. A composição da matriz vítrea consistia em B₂O₃ e SiO₂ como formadores, Sb₂O₃ como agente de refino e TiO₂ e ZrO₂ como agentes nucleantes. As fases precipitadas neste estudo foram TiO₂, *ringwoodite* (γ-2MgO-SiO₂) e safirina (4MgO-5Al₂O₃-2SiO₂). O módulo de elasticidade obtido neste estudo foi de 98,1 GPa.

Em [62], foi obtido um material de coloração amarronzada nucleado com titânia. A transmitância superior a 90% no visível foi obtida para corpos de prova de 1 mm com cristais de 7,5 a 15 nm. Este material apresentou dureza de 6,4 GPa e módulo de elasticidade de 98 GPa.

A coloração marrom causada pelo TiO₂ pode ser reduzida com a adição de CeO₂, por meio da oxidação do Ti⁺⁴ em Ti⁺³. Em [3], este efeito foi obtido em um vitrocerâmico de gahnita (ZnAl₂O₄) com cristais de 5-10 nm, contendo SiO₂, K₂O, ZnO, Al₂O₃, TiO₂.

Outras patentes podem ser encontradas na literatura para armaduras transparentes utilizando LAS e LS2 em estruturas laminadas [63,64] e a fabricação de um dissilicato de lítio comercializado como Transarm® [54,65].

Vitrocerâmicos transparentes das fases quartzo- β_{ss} , espinélio, soluções sólidas de espinélio, mulita e fases similares transparentes conhecidas para este propósito são apresentadas na patente [66]. As composições de espinélio e espinélio em solução sólida apresentam composição de 40-70% SiO_2 , 15-25% Al_2O_3 , 7-20% ZnO , 0-6% MgO , 0-4% BaO , 0-2% CaO , 0-5% K_2O , 0-5% Na_2O , 1-8% TiO_2 , 1-8% ZrO_2 e $0,5 \pm 0,3\%$ As_2O_5 . O material deve conter pelo menos 90% dos cristais menores que 30 nm e inclinação da reta no gráfico de limite balístico por densidade de área de pelo menos 1,2. O vitrocerâmico à base de quartzo- β_{ss} apresentou tenacidade à fratura de $0,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, módulo de elasticidade igual a 90 GPa e dureza média de 5,5 GPa. Já o vitrocerâmico composto majoritariamente por espinélio $_{ss}$ apresentou tenacidade à fratura de $0,814 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, módulo de elasticidade de 94 GPa e dureza média de 6,9 GPa. Os testes de V_{50} com materiais laminados mostraram uma redução de 50% do peso em relação ao vidro de silicato convencional.

Cunha et al. [55] testaram o desempenho balístico de vitrocerâmicos transparentes do sistema $\text{Na}_{4+2x}\text{Ca}_{4-x}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ com até 96% de cristalinidade e tamanho de cristais $>10 \mu\text{m}$. A transparência foi mantida após a cristalização devido à pequena diferença entre o índice de refração dos cristais e da matriz, sendo de 0,015. A amostra de 4 mm apresenta aproximadamente 50% de transmitância a 540 nm, sendo menor que um vidro de janela ($\sim 90\%$). As amostras foram reforçadas por troca iônica, o que levou ao aumento da dureza Vickers e tenacidade por indentação. O efeito da troca iônica na dureza foi reduzido com o aumento da fração cristalina. As amostras com 96% de cristalinidade apresentaram tenacidade de aproximadamente $1,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Os vitrocerâmicos com maior dureza e tenacidade apresentaram menor dano quando submetidos ao impacto de arma de gás com velocidades entre 80 e 150 km/h.

Soares et al. [67] estudaram um vitrocerâmico translúcido do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$. O tratamento duplo de 72h a 455°C de nucleação seguido por crescimento a 660°C por 2h levou a um material com 80% de transmitância no visível para espessura de 1,2 mm e 8,7 GPa de nanodureza.

Benitez et al. [68] estudaram a adição dos nucleantes Nb_2O_5 , MoO_3 e $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ no sistema MAS. O Nb_2O_5 obteve os melhores resultados, levando em consideração a viabilidade de produção. O vitrocerâmico obtido teve 20% de cristalinidade, dureza Knoop de 7,4 GPa e 70% de transmitância no visível para peças com 2 mm de espessura.

3.5 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos vidros dependem da composição química e topologia da estrutura já que estes não apresentam heterogeneidades microestruturais [7]. As principais propriedades mecânicas que descrevem o desempenho de materiais vítreos são o módulo de elasticidade, a relação de Poisson, a dureza, a tenacidade e a resistência à fratura.

O módulo de elasticidade (E) representa a rigidez do material e é influenciado pela energia de ligação [69,70]. Os valores de E de vidros inorgânicos variam de 5 GPa para água vítrea até 180 GPa para vidros oxinitratos e 309 GPa para vidros metálicos de tungstênio. Ele é favorecido pela alta energia de ligação e a desordem atômica, que favorece o empacotamento [7].

A relação de Poisson (ν) é definida pela razão entre redução da espessura e aumento do comprimento quando submetido à uma tensão de tração no sentido do comprimento [69]. Os valores podem variar de 0,1 para oxicarbeto vítreos até 0,4 para alguns vidros metálicos. O valor de ν se correlaciona positivamente com o empacotamento atômico e negativamente com a dimensionalidade da rede vítrea (ligações dos tetraedros de SiO_4 na rede). Quanto mais aberta a estrutura, maior será o empacotamento sob ação de uma pressão localizada. Então, a compreensão da origem da razão de Poisson auxilia na otimização da resistência ao dano por contato e a resistência à deformação na indentação [7].

A dureza representa a resistência à indentação por um penetrador ultra duro [70]. Esta propriedade é uma medida da deformação plástica local, causada por densificação e escoamento [23]. Ela é função do número de restrições

químicas (que depende do número de coordenação) e da energia de ligação. A modelagem topológica envolve o número de espécies formadoras de rede diferentes, o número de restrições associadas a cada espécie, e as forças de ligação relativas de cada restrição [71].

A resistência à fratura foi explicada pela teoria de fratura de materiais cerâmicos desenvolvida por Griffith-Orowan-Irwin. Nesta, considera-se que as trincas na superfície agem como concentradores da tensão aplicada externamente. A fratura ao longo da seção transversal ocorre após o início da abertura das trincas na superfície. A propagação da trinca ocorre quando a energia elástica armazenada associada à sua extensão é maior que a energia para formar duas novas superfícies. A tensão de fratura (σ_f) pode ser expressa pela Equação 3.1 [69].

$$\sigma_f = \left(\frac{E\gamma}{2u} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 3.1}$$

onde E é o módulo de elasticidade, γ é a energia de fratura e u é o comprimento da trinca inicialmente existente.

A taxa de liberação de energia elástica para a deformação (\dot{Y}), isto é, a taxa de liberação de energia da tensão elástica durante a propagação da trinca aumenta com o comprimento da trinca até o valor crítico (\dot{Y}_c) ser atingindo. Neste ponto, a trinca se torna instável e é propagada de maneira frágil. Para uma condição de tensão plana, $\dot{Y} = \dot{Y}_c$ e $K = K_{IC}$ [69].

Para tornar um vidro resistente à fratura é necessário reduzir a densidade de trincas pré-existentes (o que não é possível na prática) e a reduzir a velocidade de crescimento subcrítico de trincas [1]. A propagação subcrítica de trincas ocorre devido ao processo de fadiga, que leva à degradação da resistência do material. A principal causa deste efeito em vidros é a corrosão devido à umidade do ambiente. A fadiga dinâmica é a propriedade que representa a dependência da fratura com a taxa de carregamento. A partir do ensaio de fadiga são determinados a susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas (n) e a velocidade de propagação (v_0) [72].

O parâmetro n é fundamental para entender o desempenho dos materiais. Quanto maior o valor de n maior resistência à propagação subcrítica de trincas. Em vidros, este fator é de ~ 16 para silicatos calco-sódicos e 27 para silicato de

boro [73]. No sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ os valores de n em ambiente úmido encontrados foram de 13,8 e 28,4 para vidro e vitrocerâmicos respectivamente [74]. Em alguns casos, como em vidros do sistema LAS com troca iônica valores superiores a 100 podem ser obtidos [75].

3.5.1 Cristalização superficial para aumento de resistência mecânica

A cristalização superficial pode ser usada como mecanismo de aumento de resistência. Neste caso, a cristalização na superfície de uma peça de uma fase com coeficiente de expansão térmica menor que o interior leva à indução de tensões compressivas na superfície (σ_s), como demonstra a Equação 3.2 e a Figura 3.8 [28].

$$\sigma_s = \frac{E}{(1-\nu)} (T_g - T_{amb}) (\alpha_s - \alpha_i) \frac{A_i}{A_t} \quad \text{Equação 3.2}$$

onde E é o módulo de elasticidade do vidro, ν é o coeficiente de Poisson, T_g é a temperatura de transição vítrea, T_{amb} é a temperatura ambiente, α_s é o coeficiente de expansão térmica linear da fase cristalina (superfície), α_i é o coeficiente de expansão térmica linear do vidro (interior), A_i a área no interior da seção transversal e A_t a área total de secção transversal.

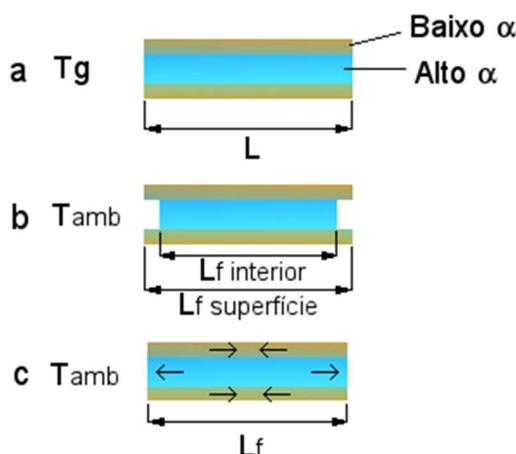


Figura 3.8. Diagrama esquemático demonstrando: a) o vitrocerâmico com camada superficial de coeficiente de expansão térmica linear (α) menor que a matriz, na temperatura de transição vítrea (T_g); b) após resfriamento para temperatura ambiente, a contração das camadas livres seria menor para as da superfície e maior que a do interior; c) a dimensão de equilíbrio (L_f) é intermediária a das camadas, levando a tensões de compressão na superfície. A autora (2021).

No estudo pioneiro realizado por Priller et al. [28], um vitrocerâmico do sistema LAS com resistência à flexão 3 pontos de até 800 MPa foi obtido, representando um aumento de 400% em relação ao vidro precursor. Isto ocorreu devido à formação de cristais de β -espodumênio na superfície, que apresenta um CET muito baixo de $-0,5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$, enquanto que a matriz vítrea apresenta um valor bem maior, $7,5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$. A resistência obtida é função da espessura da camada. Observou-se que acima de 90 μm de camada ocorreu trincamento espontâneo, sendo esta considerada a espessura crítica.

Anos depois, Bocker, Funker e Russel [76] avaliaram um vitrocerâmico de composição $41\text{ZnO} \cdot 49\text{SiO}_2 \cdot 4\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, com cristalização superficial. A camada cristalizada apresentava estrutura dendrítica de composição próxima a willemita, com fase vítrea residual. O CET desta camada ($2,8 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$) é bem inferior ao do vidro precursor ($5,5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$), levando ao surgimento de tensões de compressão na superfície durante o resfriamento. O tratamento térmico ocorreu 100°C acima de $T_{g\text{off-set}}$, sendo 20h de cristalização o tempo com maior aumento na resistência mecânica à flexão 4 pontos. O vitrocerâmico apresentou resistência mecânica de $219 \pm 22 \text{ MPa}$, com camada cristalina de 89 μm , sendo a resistência do vidro precursor de $73 \pm 8 \text{ MPa}$.

Vitrocerâmicos foram obtidos a partir de vidros de composição $19,6\text{Li}_2\text{O} \cdot 11,0\text{ZrO}_2 \cdot 69,4\text{SiO}_2$ (LZS) e $20,0\text{Li}_2\text{O} \cdot 6,7\text{ZrO}_2 \cdot 68,9\text{SiO}_2 \cdot 4,4\text{Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) em [77]. Devido à tensão residual de compressão, a resistência a flexão foi aumentada de $72 \pm 7 \text{ MPa}$ para $120 \pm 5 \text{ MPa}$ no LZS e de $59 \pm 4 \text{ MPa}$ para $134 \pm 11 \text{ MPa}$ no LZSA. As fases cristalinas encontradas no para o LZS foram $\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$ e Li_2SiO_3 e no LZSA foram entrados β -espodumênio em solução sólida, $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) e dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), e zirconita (ZrSiO_4).

Apesar das melhorias de propriedades mecânicas, poucos estudos são encontrados com este tema, ressaltando a relevância desta linha de pesquisa.

3.6 Resistência ao impacto de vidros e vitrocerâmicos

A fragmentação dos materiais vítreos é afetada pela taxa de deformação. Quando solicitado por uma taxa de carregamento quase estática, ocorre a ativação de uma (ou algumas) trincas, levando à formação de alguns fragmentos grosseiros. Em taxas de carregamento dinâmicas, várias trincas são ativadas e o vidro se divide em muitos fragmentos finos [78,79].

Dois regimes de fratura ocorrem devido a dois processos internos que acompanham o carregamento do vidro. O primeiro se refere a formação de trincas em falhas pré-existentes e crescimento. A formação de trincas é acompanhada pela formação das zonas de “proteção”, isto é, zonas ao redor das trincas onde as tensões são altamente relaxadas e a probabilidade de nuclear trincas adicionais é muito pequena. O segundo é o aumento da tensão interna que promove a formação de trincas adicionais (em falhas pré-existentes menos potentes) [78,79].

Os dois regimes de fragmentação podem ser observados em testes de impacto EOI (*Edge-on-impact test*), representados na Figura 3.9.

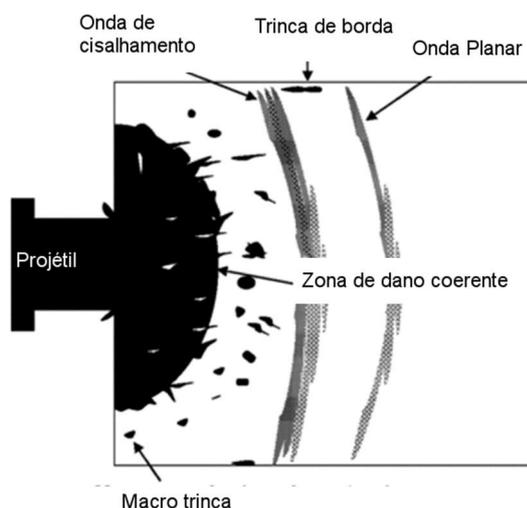


Figura 3.9. Representação esquemática do processo de fratura durante o impacto balístico de vidros. Após o impacto, ondas de tensão longitudinais e de cisalhamento atravessam a amostra. Na superfície em contato com o projétil é gerada uma zona de dano coerente. Defeitos internos são ativados pela interação com as ondas de tensão e levam a fragmentos grosseiros em regiões distantes do ponto de impacto, onde a taxa de carregamento é menor. Adaptado de Grujic et.al. [78].

Na região impactada pelo projétil, onde as taxas de carregamento são muito altas, a fratura é predominantemente fina (coerente) e com cominuição do vidro. Por outro lado, nas regiões do alvo longe da superfície impactada, onde a taxa de carregamento é relativamente baixa, centros de trincas isolados são formados e crescem até serem barrados pelo avanço da frente de dano coerente (isto é, cominuição) [78].

Em baixas taxas de carregamento, os ensaios mais comuns para determinar a resistência ao impacto de vidros são baseados em queda de esfera. Nos parabrisas de automóvel, por exemplo, utiliza-se uma esfera de aço recoberta por polímeros, com massa entre 3,5-6,3 kg, a fim de simular o impacto de cabeça em acidentes de automóveis. A velocidade de ensaio é de 5-12 m/s [80].

Recentemente, um teste de impacto de esfera para tela de *smartphone* foi sugerido pela empresa Asahi do Japão. O impactador utilizado é de aço inoxidável de 4 g, com altura de 20 cm. Sobre a placa de vidro é colocada uma lixa de grana 30, a fim de simular a superfície de estradas [81].

Os parâmetros de teste de impacto balístico são regulamentados pela norma do *Nacional Institute of Justice* (NIJ) 0101.06. Armaduras transparentes devem resistir à velocidade de impacto 838 e 868 m/s, correspondendo ao nível III ou IV. A energia cinética é superior a 6000 J.

Os testes de desempenho balístico mais utilizados para comparar materiais são o de profundidade de penetração (DOP) e limite balístico. O primeiro consiste em realizar o ensaio em uma placa cerâmica aderida a um bloco metálico. Um índice de eficiência de massa é obtido a partir da relação entre profundidade penetrada no metal, densidade do metal e da cerâmica e espessura do metal e da cerâmica [82].

Os índices de limite balístico são usados para caracterizar a velocidade máxima em que a penetração não ocorre no sistema de proteção (V_0). O critério de proteção $V_{50BL}(P)$ indica a média entre a maior velocidade em que ocorre penetração parcial e menor velocidade em que ocorre penetração completa.

Este teste requer grande número de corpos de prova, pois é necessário realizar disparos acima e abaixo do valor crítico [83].

3.7 Relação entre propriedades mecânicas e resistência ao impacto

A resistência ao impacto sob baixas taxas de carregamento é função da energia necessária para abrir uma trinca da superfície [12,84]. Esta depende da tenacidade, módulo de elasticidade e resistência à fratura.

Em taxas de carregamento altas, como a dos eventos balísticos, é necessário considerar mecanismos de escoamento plástico para determinar a resistência ao impacto. Para isto é necessário realizar testes pouco convencionais difíceis de serem encontrados. Além disso, neste caso há contribuição de outras variáveis como a erosão do projétil, determinada pela dureza [15,79,85].

De acordo com Quin e Quin [22], a relação entre propriedades mecânicas determina a fragilidade do material cerâmico (B). Quanto maior os valores de dureza (HV) e módulo de elasticidade (E), mais rígida é a estrutura do material e mais difícil para aliviar tensões. Já a tenacidade apresenta o efeito inverso, onde seu aumento leva à maior capacidade de absorver energia. Esta relação é demonstrada na Equação 3.3, sendo a mais aplicada para balística.

$$B = \frac{HVE}{K_{IC}^2} \quad \text{Equação 3.3}$$

Outras formas de calcular fragilidade podem ser encontradas na literatura [86], sendo também baseadas principalmente na relação destas três propriedades mecânicas.

Bless e Tolman [33] avaliaram a resistência ao impacto de um vidro de borossilicato e um vitrocerâmico com 25% de espinélio nanocristalino. O vitrocerâmico apresentava módulo de elasticidade de 93 GPa contra 62 GPa do borossilicato. Apesar disso, o desempenho do vitrocerâmico em ensaio DOP foi menor que o do vidro, levando os autores a sugerirem que isto está relacionado à maior resistência à tração do vidro.

O desempenho balístico e as propriedades de materiais transparentes usados como armaduras é demonstrada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Características dos materiais usados em armaduras balísticas. Adaptada de [17,65]

Material	σ_f (MPa)	E (GPa)	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	HV	ρ (kg/m ³)	$\rho_{\text{area do VC}}$ (kg/m ²)	$\rho_{\text{area da armadura}}$ (kg/m ²)	Desempenho balístico relativo*
VC 1	120	126	2,4	640	2610	9,09	15,04	1,127
VC 2	167	101	2,3	870	2530	8,4	14,35	1,181
VC3	172	88	2,1	680	2560	8,88	14,83	1,170
VC4	149	94	1,7	1130	2760	9,16	15,11	1,157
VC5	119	96	1,9	1160	2730	9,27	15,22	1,164
Vidro SLS	-	-	-	-	-	8,69	14,64	1
Vidro float - Glaverbel, CZ	-	-	-	572			17,57	1,01 ^N - -
VC – SVOS, CZ				633			17,15	1,12 ^N - 1,17 ^R
vidro de quartzo - Degussa, IT				756			15,47	1,15 ^N - 1,18 ^R
AION - Surmet, US				1772			25,55	1,29 ^N - 3,22 ^R
Safira – SG Crystals, US				2158			27,93	1,15 ^N - 1,96 ^R

Onde: N é a resistência balística ao projétil NAMMO (núcleo de carbeto de tungstênio) e R é a resistência balística ao projétil RAPI (núcleo de aço duro).

*Desempenho relativo ao Vidro SLS

Na patente [65], foram testados vitrocerâmicos compostos majoritariamente por SiO₂ e Al₂O₃, com um ou mais agentes nucleantes P₂O₅, TiO₂ e ZrO₂, podendo conter os óxidos Li₂O, ZnO, MgO, Na₂O e K₂O. Estes materiais apresentaram desempenho balístico relativo entre 1,127 e 1,181 com relação à velocidade de limite balístico do vidro de silicato calco-sódico, contra munição de núcleo de aço duro.

Materiais comerciais foram testados em [17] conforme o Acordo Regulamentador (*STANAG - Standardization Agreement*) 4569. A velocidade de teste foi de 930 ± 20 m/s para a munição NAMMO (7,62 mm x 51 com núcleo de carbeto de tungstênio) e 854 ± 20 m/s para a munição RAPI (7,62 mm x 54 com núcleo de aço duro), o desempenho balístico é apresentado em relação à DOP.

O vitrocerâmico de dureza 6,2 GPa apresentou eficiência de massa balística relativa de 1,12 para munição NAMMO, enquanto que o vidro *float* de dureza 5,6 GPa obteve eficiência de 1,01. Considerando a relação custo-benefício, o quartzo é o material com melhor desempenho balístico para munição NAMMO. O AION e a safira são significativamente melhores que os outros materiais contra munição RAPI, devido à alta dureza, que os torna capazes de erodir o projétil com núcleo duro.

Armaduras de vitrocerâmico de silicato de lítio e zinco foram testadas por Horsfal [34]. Contra núcleos macios de 7,62 mm (núcleos de chumbo ou aço leve) os vitrocerâmicos apresentam densidade de área igual ou melhor que a da alumina. No entanto, contra projéteis de núcleo duro o desempenho do vitrocerâmico foi menor que o da alumina devido à menor dureza, sendo 5,9 GPa para o vitrocerâmico e 12,7-14,7 GPa para alumina.

3.8 Simulação de desempenho de vidros

A avaliação do desempenho por simulação computacional a partir de propriedades mecânicas auxilia na compreensão do comportamento do material e reduz o custo e tempo com ensaios de desempenho. Os métodos de elementos finitos facilitam a análise da distribuição de tensões em formatos complexos, por dividir o objeto em pequenas áreas. Para cada elemento as tensões são calculadas com base no sistema de coordenadas x, y e z [79].

Em baixas taxas de carregamento, a fratura do vidro é descrita por modelos linear-elásticos com base no critério de Rakine. Neste, a fratura acontece quando se atinge uma tensão crítica, necessária para induzir o crescimento de uma trinca até um tamanho crítico. Deste modo, quando um elemento finito atinge esta tensão (tensão máxima), ocorrerá a exclusão do elemento do modelo. A tensão nos elementos vizinhos ao excluído aumenta, levando à propagação da trinca. Esta metodologia é utilizada para prever o comportamento de para-brisas de automóveis e vidros usados na construção civil [12,79].

A simulação computacional também auxilia a compreender as tensões geradas durante o processamento [30,31] e pela microestrutura devido às diferenças de CET dos materiais [29]. Estas tensões podem ser elevadas ao ponto de causar trincas e reduzir a vida útil. Além disso, o efeito das geometrias na concentração de tensões é fundamental para a maioria dos materiais. Em vidros temperados, a tensão compressiva na superfície causada pelo resfriamento rápido é da ordem de 200 MPa, o que leva à tensão trativa no interior de cerca de 100 MPa. A tensão de tração é responsável pelo estilhaçamento do vidro [30].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver dois tipos de vitrocerâmicos: o MAS que possui cristalização no volume, visando aplicação em armaduras balísticas e o LAS que tem cristalização na superfície, para aplicação em telas de smartphone. Para isto, estes materiais foram produzidos, caracterizados e avaliados com relação ao desempenho em testes impacto de baixa e alta taxa de carregamento. Para complementar o estudo da influência da microestrutura na tensão de fratura e tensões residuais, a simulação por elementos finitos (FEM) foi realizada para o sistema LAS. A Figura 4.1 ilustra as etapas referentes ao trabalho.

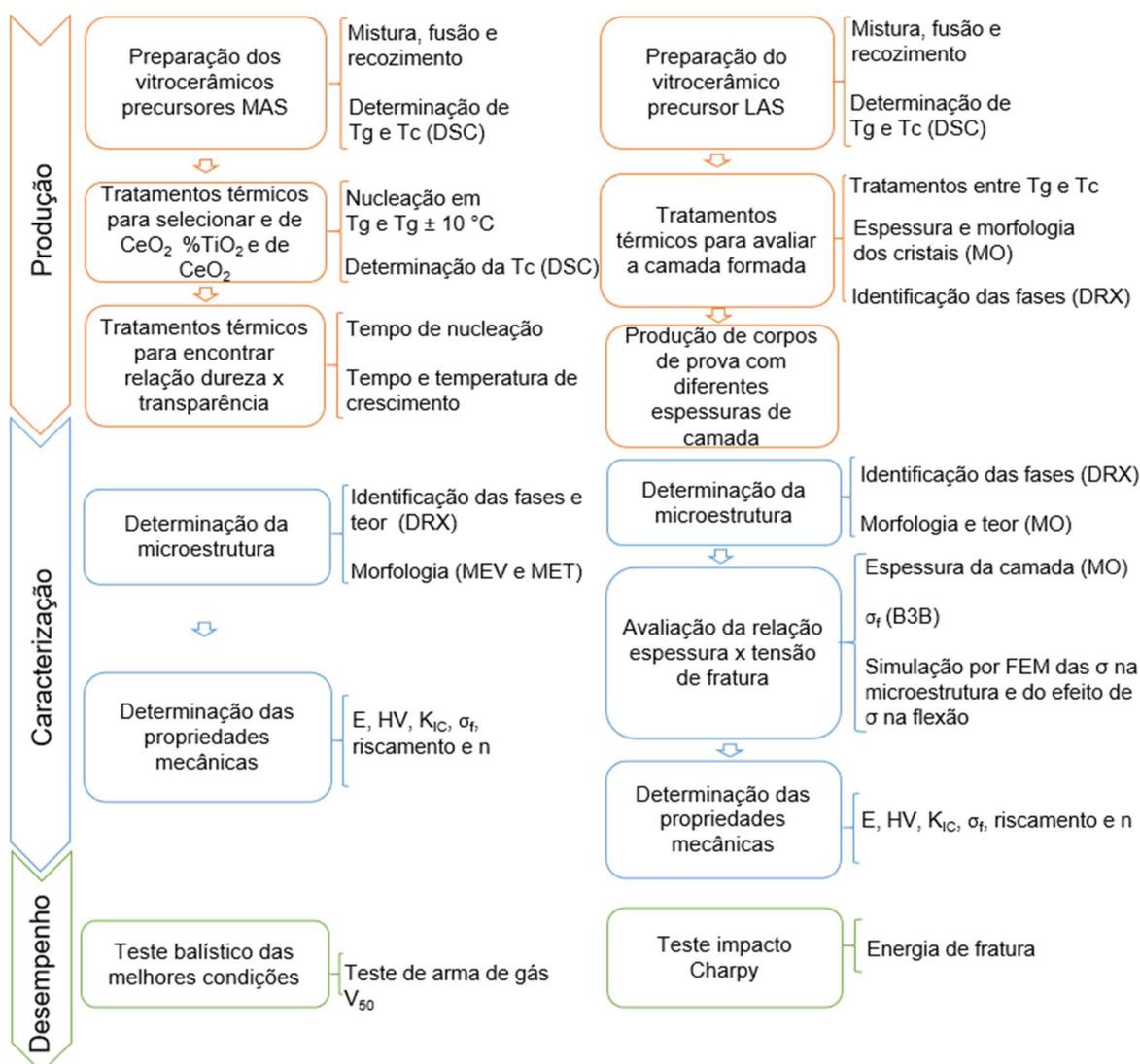


Figura 4.1. Fluxograma demonstrando as etapas do presente trabalho de doutorado.

4.1 Preparação dos vidros precursores

Os vidros precursores foram obtidos a partir de reagentes com grau de pureza acima de 99%. Os reagentes foram pesados e pré-misturados a seco em um misturador. Na sequência, foi realizada a mistura a úmido em água para assegurar a melhor a homogeneização possível. A mistura foi realizada em moinho gira-jarros de alumina com esferas de alumina de 10 mm, utilizando 50% de umidade em percentual mássico e velocidade de 250 rpm, por no mínimo 3 h. As cargas foram realizadas com 150 g de pó seco e 250 g de bolas. As composições foram fundidas em cadinho de platina em forno elétrico (Deltech Inc. Denver, Colorado 80216) a 1600°C por 4 h. Para melhorar a homogeneidade do *batch*, foi realizado três vezes o procedimento de *splat-cooling*, no qual o vidro é vertido em superfície de aço e fragmentado, sendo novamente fundido. O material foi vertido em moldes de aço de dimensões 3 x 20 x 50 mm aquecido a 500°C para reduzir as variações de viscosidade durante o preenchimento no molde, o que reduz o tensionamento e melhora o acabamento superficial nas peças. Na sequência o vidro foi levado ao forno de recozimento em temperatura 40°C abaixo da T_g para eliminação de tensões. O tempo de patamar foi definido a partir da observação em luz polarizada em um *tensscope* (Essilor, TEN 701).

As composições usadas neste trabalho são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição química (%mol / %mássico) dos vitrocerâmicos estudados.

	MAS_{7mol}	MAS_{Ref}	MAS_{TiO2}	MAS_{CeO2}	LAS
SiO ₂	52,0 / 45,3	51,5 / 45,0	51,5 / 44,9	51,5 / 44,9	67,9 / 66,0
Al ₂ O ₃	20,5 / 30,3	21,0 / 31,2	20,3 / 30,1	20,3 / 30,0	12,5 / 20,7
MgO	20,5 / 11,3	21,0 / 12,2	20,3 / 11,8	20,3 / 11,8	1,9 / 1,2
ZrO ₂	7,0 / 12,5	6,4 / 11,6	6,4 / 11,5	6,4 / 11,5	--
TiO ₂	--	--	1,5 / 1,7	1,5 / 1,7	--
CeO ₂	--	--	--	0,04 / 0,1	--
Li ₂ O	--	--	--	--	12,2 / 6,1
K ₂ O	--	--	--	--	1,9 / 2,9
Na ₂ O	--	--	--	--	2,0 / 2,0
CaO	--	--	--	--	1,2 / 1,1

O vitrocerâmico MAS_{7mol} foi selecionado a partir dos trabalhos de Dittmer et al. [41] e Villas Boas [24], e o vitrocerâmico LAS foi obtido do trabalho de Priller et al. [28]. O teor de zircônia na composição MAS_{7mol} não permitia sua dissolução completa na matriz vítrea dentro das condições de laboratório, por isso o teor foi reduzido gerando a composição MAS_{Ref}.

A fim de obter a maior nucleação possível, percentuais de TiO₂ foram adicionados na composição MAS_{REF} (0,5 a 4 mol%) levando à composição MAS_{TiO2}, com 1,5% de adição de TiO₂. A adição de TiO₂ resultou na coloração marrom, por isso, o CeO₂ foi adicionado nas proporções de 0,05 a 0,3% em massa à composição MAS_{TiO2}. Já a composição LAS foi escolhida porque permitia a cristalização de fases de baixo CET na superfície e o objetivo desta parte do trabalho era verificar se a técnica de cristalização superficial poderia resultar em melhor desempenho mecânico para aplicações de impacto em baixa taxa de carregamento.

4.2 Tratamento térmico para cristalização

A definição das condições de tratamento ocorre por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em equipamento Netzsch, DSC 404, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Esta técnica permite a obtenção da temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização (T_c). Estas temperaturas são um indicativo da máxima taxa de nucleação e crescimento de cristais respectivamente. Para obtenção de vitrocerâmicos transparentes é necessário que haja alta nucleação de cristais, pois isto impede seu crescimento no estágio posterior. O tempo de tratamento em cada temperatura foi determinado com base na transmitância de luz visível e dureza.

As amostras de MAS_{7mol} foram obtidas conforme [24]. Foram realizados tratamentos duplos, a fim de obter cristais menores que 30 nm. Primeiramente, foi realizada a nucleação dos cristais por períodos longos (14 dias) em temperatura próxima a T_g. Em seguida, a amostra foi aquecida até a temperatura do pico de cristalização, com taxa de 10°C/min, levando ao crescimento dos

cristais, por aproximadamente 3 h. O teor de ZrO_2 desta composição foi reduzido para 6,5 mol, devido à baixa solubilidade deste nucleante, levando à composição MAS_{Ref} .

A determinação do teor de TiO_2 ideal adicionado ao MAS_{Ref} foi feita a partir da posição de pico de cristalização no DSC. Para isto, amostras de ~20 mg de cada composição foram nucleadas em três temperaturas (T_g , $T_g + 10^\circ C$ e $T_g - 10^\circ C$) durante 8 h. Então, a curva de DSC foi obtida a $30^\circ C/min$ para cada condição. A temperatura de pico foi determinada, sendo a escolhida a condição de % TiO_2 e temperatura de nucleação que leva à menor T_c e transparência.

Após isto, os vidros precursores MAS_{Ref} e MAS_{TiO_2} foram submetidos a tratamentos térmicos em diferentes tempos de nucleação, a fim de encontrar a condição onde alta dureza e transparência podem ser obtidas no menor tempo de nucleação possível.

O vitrocerâmico obtido pela adição de CeO_2 ao MAS_{TiO_2} foi tratado conforme o planejamento fatorial da Tabela 4.2, a fim de reduzir a quantidade e experimentos e avaliar os fatores tempo de nucleação, tempo de crescimento e temperatura de crescimento sobre dureza e transparência.

Tabela 4.2 – Planejamento fatorial do tratamento térmico das amostras de MAS_{CeO_2} .

Amostra	Tempo de nucleação (h)	Tempo de crescimento (h)	Temperatura de crescimento ($^\circ C$)
1	8	1	1030
2	8	5	1050
3	8	3	1070
4	12	5	1030
5	12	3	1050
6	12	1	1070
7	16	3	1030
8	16	1	1050
9	16	5	1070

Os vitrocerâmicos de LAS foram obtidos a partir de tratamento simples por diferentes tempos e temperaturas (entre T_g e T_c), visando a obtenção de uma camada cristalina de β -espodumênio, identificada por DRX. A espessura da camada e suas condições físicas foram determinadas por microscopia óptica, a fim de obter uma camada sem trincas. Neste caso, a translucidez é obtida devido à similaridade entre índices de refração, sendo adequada para uso em telas de *smartphone*.

4.3 Caracterização dos vitrocerâmicos

4.3.1 Preparação dos corpos-de-prova

Para caracterização dos vitrocerâmicos foram preparados corpos de prova nas dimensões requeridas para cada ensaio. As peças foram cortadas em serra de baixa velocidade com disco diamantado (Buheler, USA) com lubrificação de água. Os corpos-de-prova foram lixados em lixas de carbetto de sílicio de grana 220, 320, 400, 500, 600 e 1200 e polimento em politriz em suspensão de diamante ou céria.

4.3.2 Microscopia

A visualização da microestrutura foi feita a partir de microscopia. Os vitrocerâmicos LAS, que possuem tamanho de grão da ordem de microns, foram avaliados por microscopia óptica por luz refletida (MO) em microscópio Leica DMRX. Para isto, a amostra foi polida e atacada quimicamente com ácido fluorídrico 1% durante 20 s a fim de revelar a microestrutura.

A medida da cristalinidade das amostras de VC LAS foi realizada por meio das imagens de MO das superfícies. Neste caso, uma malha de tamanho conhecido foi aplicada e o número de quadrados com cristais foi contado. A cristalinidade é dada pelo percentual de quadrados ocupados por cristais. No mínimo 10 micrografias foram usadas para cada tratamento.

As imagens da seção transversal do LAS em MO foram usadas para medir o tamanho de camada. Para isto, a distância entre a superfície e a interface

crystal/matriz vítrea foi medida em pontos igualmente espaçados na imagem. No mínimo 5 micrografias da superfície inferior e 5 da superfície superior de cada condição foram utilizadas. A espessura de camada é dada pela média de todas as medidas.

As amostras de MAS foram visualizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio FEG Philips XL-30. Neste caso, a amostra foi polida em uma das faces e recoberta por ouro. As amostras transparentes (tamanho de grão nanométrico) foram analisadas em microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando um equipamento Tecnai G2 (FEI Company). Para isto, as amostras foram moídas em almofariz e pistilo de ágata e o pó resultante foi colocado em porta amostras de cobre (*grids*).

A partir das imagens de MET em alta resolução foram determinadas as distâncias interplanares para identificação de fases. A análise foi feita a partir do software livre Image-J, realizando a medida do tamanho total de no mínimo 10 planos e normalizando pela quantidade de planos medidas.

4.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

A identificação das fases formadas foi realizada utilizando um difratômetro da marca Rigaku modelo Ultima IV. As condições de varredura foram passo de 0,02° e velocidade de 0,5°/min usando radiação Cu-K α . O intervalo de medida foi de 10 a 60° para as amostras de LAS e 10 a 80° para as amostras de MAS.

O tamanho de cristalito foi calculado a partir da fórmula de Scherrer (Equação 4.1).

$$\text{Tamanho de cristalito} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação de raios X (CuK α =1.5406Å) e β é a largura a meia altura do pico 2θ em radianos.

As análises de Rietveld foram feitas a partir do pó dos VCs MAS. Neste caso, 0,5 - 1g de material foi moído em almofariz e pistilo de ágata e passado na peneira com abertura de 20 μm . Em seguida o pó foi seco em estufa a 110°C por no mínimo 1h e resfriado em um dessecador. Para permitir a quantificação das fases, o pó foi misturado na proporção mássica de 80% VC e 20% alumina.

Neste caso, o espectro foi obtido com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 5s e o intervalo de medida foi de $10-90^\circ$.

4.3.4 Transmissão de luz visível (UV-vis)

A transparência das amostras em luz visível foi determinada pelo teste de espectroscopia de UV-visível (Perkin Elmer, Lambda 20). Para isto, foram usadas placas de aproximadamente 2,7 mm de espessura, com polimento nas duas faces. No mínimo 2 medidas foram realizadas para cada amostra. As amostras para teste balístico foram caracterizadas no seu acabamento final com espessura de 4 mm.

4.3.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada na superfície de peças com laser de 540 nm e feixe de $2 \mu\text{m}$. O equipamento usado é da marca HORIBA modelo T-64000 com monocromador triplo. O tempo de aquisição foi de 12 s.

4.3.6 Dureza e resistência ao riscamento

A dureza possui correlação direta com o desempenho balístico de materiais cerâmicos, já que está relacionada à capacidade de erodir o projétil. Em smartphones, esta propriedade é importante por estar relacionada à resistência ao riscamento.

A dureza foi determinada pela técnica de microdureza Vickers em equipamento da marca Future Tech com carga de 500 gf e tempo de indentação de 15 s, conforme a norma ASTM C1327-15. A medida é dada por meio da Equação 4.2. No mínimo 5 indentações válidas foram obtidas para cada amostra.

$$H_v = 1,8544 \frac{F}{d^2} \quad \text{Equação 4.2}$$

Na qual têm-se F (gf) como a carga exercida pelo indentador e d (mm) como a média entre ambas diagonais de indentação.

O ensaio de nanodureza foi realizado com equipamento NHT (Anton-Paar) por meio de um indentador de nano Vickers, com carga máxima de 0,2 N. No vitrocerâmico LAS, esta técnica permitiu a determinação desta propriedade na camada cristalina sem interferência da base. A nanodureza foi calculada a partir da Equação 4.3 e lida diretamente no equipamento.

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p} \quad \text{Equação 4.3}$$

Na qual têm-se F_{max} (N) como a máxima carga exercida pelo indentador e A_p (mm²) a área de contato do indentador projetada.

A resistência ao riscamento instrumentada foi determinada pelo equipamento MHS (Anton-Paar), onde um indentador Rockwel de 100 µm de diâmetro foi pressionado na superfície com cargas de 0,03-20 N, taxa de 9,98 N/s e velocidade de 1 mm/min. No mínimo 3 medidas foram realizadas para cada amostra.

4.3.7 Resistência mecânica à flexão

A resistência à flexão é utilizada para determinar a tensão máxima suportada pelo material.

Devido à maior simplicidade de ensaio, quando possível a tensão de ruptura foi determinada pela técnica de *Ball-On-Three-Ball* (B3B) com esferas de 8 mm de diâmetro. O equipamento utilizado foi a máquina de ensaios universal (MTS criterion Modelo C 43.104) disponível no LaMaV. Neste caso, os corpos de prova eram placas circulares de 14 mm por 1,2 mm de espessura lixadas e polidas nas duas superfícies. As amostras do sistema MAS foram ensaiadas após o tratamento térmico devido à dificuldade de polimento e as amostras LAS foram polidas com CeO₂ após o tratamento térmico. A tensão aplicada na amostra durante o teste B3B pode ser calculada considerando a geometria da amostra, através da função f , e considerando a força suportada pela amostra e a espessura. Conforme as Equações 4.5 e 4.6.

$$\sigma_{max} = f(\alpha, \beta, \nu) \frac{F}{e^2} \quad \text{Equação 4.5}$$

$$f\left(\frac{e}{R}, \frac{Ra}{R}, \nu\right) = c_0 + \frac{\left(c_1 + c_2 \frac{e}{R} + c_3 \left(\frac{e}{R}\right)^2 + c_4 \left(\frac{e}{R}\right)^3\right)}{1 + c_5 \frac{e}{R}} \left(1 + c_6 \frac{Ra}{R}\right) \quad \text{Equação 4.6}$$

Onde: e é a espessura do material (mm), F é a força de ruptura da amostra (N), R é o raio da amostra (mm), Ra é o raio das esferas de apoio do equipamento (mm), ν é o coeficiente de Poisson do material, c_0 , c_1 , c_2 , c_3 , c_4 e c_5 são coeficientes que dependem de ν . Os fatores β (Ra/R) e α (e/R) devem estar entre 0,55-0,9 e 0,05-0,6 respectivamente.

4.3.8 Tenacidade

A tenacidade à fratura foi determinada a partir da técnica SEVNB (*single-edge V-notch beam*) conforme a ISO 23146:2008. Para isto, pelo menos 5 corpos-de-prova de 3 x 4 x 40 mm de cada amostra foram entalhados com serra diamantada até 0,5 mm de profundidade. Posteriormente, as peças foram entalhadas manualmente com uma lâmina de barbear e pasta de diamante de 3 μm , até a profundidade aproximada de 1 mm, medido por microscopia ótica.

As peças entalhadas foram testadas em ensaio de flexão 3 pontos. A tenacidade pode ser calculada pelas Equações 4.7 e 4.8.

$$K_{IC,SEVNB} = \frac{F}{B\sqrt{e}} \cdot \frac{S_1}{W} \cdot \frac{3\sqrt{a}}{2} \cdot Y^* \quad \text{Equação 4.7}$$

$$Y^* = 1,964 - 2,837a + 13,7714a^2 - 23,250a^3 + 24,129 a^4 \quad \text{Equação 4.8}$$

Onde: $K_{IC,SEVNB}$ é a tenacidade em $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, F é a carga em MN, B é a largura da peça em m, e é a espessura da peça em m, S_1 é a distância entre os apoios inferiores em m, S_2 é distância entre os apoios superiores em m, a é o tamanho médio do entalhe em m e Y^* é o fator intensificador de tensão (adimensional).

4.3.9 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade foi determinado por um analisador de vibrações transitórias (Sonelastic, ATP Engenharia Física). Para isto, três peças de cada condição foram utilizadas. A dimensão das peças utilizadas para o ensaio foram placas circulares de 14 x 1,2 mm. Os valores das propriedades mecânicas são obtidos diretamente pelo software.

Nos casos em que as amostras não apresentavam dimensão para determinação por som, o módulo de elasticidade em indentação (E_{IT}) foi escolhido devido a simplicidade do ensaio. Ele pode ser obtido a partir das Equações 4.9, 4.10 e 4.11.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2\delta \cdot \sqrt{A_p(h_c)}} \quad \text{Equação 4.9}$$

$$E^* = \frac{1}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad \text{Equação 4.10}$$

$$E_{IT} = E \cdot (1 - \nu^2) \quad \text{Equação 4.11}$$

Onde E_r é o módulo de elasticidade reduzido, E_i e ν_i são o módulo de elasticidade e razão de Poisson do indentador, respectivamente, β é um fator que depende da geometria do indentador ($\delta = 1.012$ para base piramidal quadrada, S é a rigidez de contato, avaliado a partir da inclinação da curva de descarga, A_p é a área de contato projetada e h_c é a máxima profundidade de penetração do indentador.

4.3.10 Fadiga dinâmica

O teste fadiga dinâmica foi realizado a fim de conhecer o comportamento destes materiais mediante diferentes taxas de carregamento e ambiente corrosivo. Os ensaios foram realizados durante o doutorado sanduíche na Universidade de Trento. Foram utilizados no mínimo 3 corpos de prova 4 mm x 1,2 mm x 25 mm para cada taxa de carregamento. Três indentações na face de

4 x 25 mm foram realizadas com o uso de um indentador Vickers com carga de 1000 gf, sendo estas centralizadas e com 4 mm de distância entre si.

Para avaliar se as indentações influenciariam a dispersão dos ensaios, foram realizados de flexão no vidro e no vitrocerâmico LAS, MAS_{REF} e MAS_{TiO2} com e sem indentações. Três corpos de prova foram utilizados para cada situação. As peças foram mantidas sobre a bancada por 24h após a indentações, para permitir que as trincas atingissem propagação estável e posteriormente armazenadas até o ensaio (48 h). O tamanho das trincas foi medido por microscopia óptica. O ensaio foi realizado em máquina de ensaios universal da marca Instron modelo 4502 com velocidade 1 mm/min, com distância entre apoios de 22 mm. Uma fita adesiva foi aderida na superfície de aplicação de carga, para permitir o resgate das partes de vidro estilhaçado.

As amostras foram secas a 120°C durante 1h e imediatamente imersa em óleo, prevenindo a absorção de umidade para determinar a resistência em ambiente inerte.

As amostras foram testadas em flexão 3 pontos, em máquina de ensaios MTS. A face com indentações foi colocada para baixo, permitindo a propagação das trincas da indentações. Os testes foram realizados com velocidades entre 0,05 mm/min e 2 mm/min (taxa de tensão 0,1 MPa/s–100 MPa/s), com as amostras submersas em água a na temperatura ambiente. Algumas peças adicionais de VC LAS foram testadas no LaMaV com velocidade de 0,005 mm/min para reduzir o desvio padrão.

A resistência das amostras indentadas em condições de fadiga dinâmica é calculada pela Equação 4.12 [87].

$$\sigma_f = \left(\zeta \frac{d\sigma}{dt} \right)^{\frac{1}{n'+1}} \quad \text{Equação 4.12}$$

onde

$$\zeta = \left(\frac{2,84n'^{0,462} \sigma_m^{n'} c_m}{v_0} \right)^{\frac{1}{n'+1}} \quad \text{Equação 4.13}$$

$$n' = 0,763 n \quad \text{Equação 4.14}$$

c_m é o comprimento crítico da trinca radial (m), σ_m é a resistência da amostra no ambiente inerte (MPa), v_0 é um fator dependente das condições

ambientais e do material e n é o coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico (adimensional).

A determinação da resistência (σ_m) e do comprimento das trincas em ambiente inerte (c_m) foi obtida a partir de testes em amostras imersas em óleo. A velocidade aplicada no ensaio foi de 10 mm/min. As indentações que não falharem no ensaio foram consideradas. A observação destas foi realizada com um microscópio óptico.

A velocidade de propagação subcrítica da trinca em função da carga aplicada e ambiente pode ser encontrada pela equação empírica (Equação 4.15).

$$v = v_o \left(\frac{K_I}{K_{IC}} \right)^n \quad \text{Equação 4.15}$$

Onde v é a velocidade subcrítica de propagação da trinca (m/s), K_I é o fator de intensificador de tensão aplicada ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) e K_{IC} a tenacidade a fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$).

4.4 Simulação do efeito da camada cristalizada nas tensões

A simulação por elementos finitos (FEM) foi utilizada para comparar o efeito da camada cristalizada na tensão de compressão estimada pela Equação 2 e os dados obtidos por B3B. Para isto, foi utilizado o software Abaqus® licenciado para a UFSCar. As propriedades consideradas são demonstradas na Tabela 4.3 e o modelo utilizado e as condições de contorno adotadas são mostradas na Figura 4.2.

A simulação utilizou um modelo axissimétrico considerando um quarto da seção transversal da peça a fim de reduzir o custo computacional (Figura 4.2a). Uma camada cristalina homogênea foi utilizada para calcular as tensões de compressão induzida durante o resfriamento e comparar com a tensão analítica (Figura 4.2b). As espessuras de camadas cristalina testadas foram alternadas entre 5 e 350 μm . Para compreender o efeito da geometria dos cristais na concentração de tensão, um modelo de camada com cristais foi criado utilizando

(Figura 4.2c), sendo a geometria simplificada por meio de uma linha curva (*spline*). Os tamanhos de cristais testados foram de 50 e 100 μm e a diferença de profundidade (DP- distância entre o ponto mais superficial e o mais profundo da interface cristal/vidro) de 20 e 40 μm .

Tabela 4.3. Parâmetros usados para calcular as tensões residuais pelos métodos analítico e numérico.

Propriedade	Valor
α_i ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	7,35 E-06
α_s ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	-5,00 E-07
T_i ($^{\circ}\text{C}$)	565
T_f ($^{\circ}\text{C}$)	30
ν_c, ν_g (adimensional)	0,23
E_g, E_c (GPa)	77

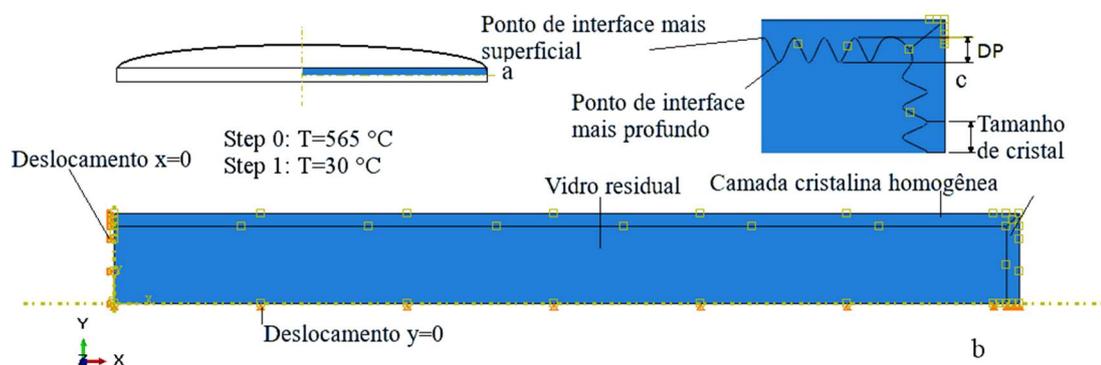


Figura 4.2. Representação esquemática das condições de contorno e geometrias usadas para simulação das tensões criadas durante o resfriamento. a) a área demarcada em azul representa a seção transversal simulada; b) modelo utilizado para estimar a tensão de compressão gerada durante o resfriamento em diferentes espessuras de camada cristalina; c) modelo utilizando cristais com geometria idealizada a partir de uma *spline*. O tamanho de cristal e a DP foram variados.

O modelo utilizou elementos axissimétricos de quatro nós do tipo CAX4, variando entre 35000 e 1240400 elementos, dependendo da espessura de camada cristalina simulada. Um teste de convergência foi utilizado para verificar

o refinamento de malha apropriado. Para o modelo com cristais, os elementos usados foram do tipo CAX3 de três nós.

4.5 Testes de desempenho

4.5.1 Teste de impacto Charpy

Testes de impacto em baixa velocidade (~ 4 m/s) foram realizados nos vitrocerâmicos LAS e MAS e em vidro de janela, para fins de comparação, já que não há uma norma que regule este material. As peças para ensaio de impacto foram fundidas em molde de cobre de 50 x 20 x 3 mm. Cerca de 1,5 cm foi descartado das peças para facilitar o lixamento na politriz automática. As peças foram lixadas e polidas até lixa 1200 em todas as superfícies.

O ensaio Charpy foi adaptado para realização de impacto em corpos de prova dos vidros e vitrocerâmicos com dimensões de 35 x 16 x 3 mm. Para isto, um suporte com abertura de 2 cm foi adaptado ao porta amostras da máquina. Foram testadas pelo menos 4 peças de cada condição. A Figura 4.3 mostra a fotografia do equipamento utilizado.



Figura 4.3. Máquina de teste de impacto Charpy com um corpo-de-prova de vidro posicionado para o teste.

As peças foram apoiadas ao suporte metálico da máquina de testes e um pêndulo com energia de 2J foi lançado. A energia absorvida pelos corpos-de-prova foi lida diretamente na máquina. Nos casos em que a peça não rompeu com 2J, o pêndulo foi substituído por outro de maior energia até ser possível encontrar a energia ruptura, sendo estes 4, 7,5 e 14J.

4.5.2 Teste balístico

O vitrocerâmico MAS desenvolvido foi caracterizado com relação ao limite de penetração V_{50} . Para isto, 3 corpos de prova MAS_{REF} foram produzidos. Para fins de comparação, 2 corpo-de-prova LAS também foram produzidos, mas não foram testados. Os testes foram realizados na empresa AGP na Colômbia por meio de um dispositivo produzido pela própria.

As peças foram fundidas individualmente em molde de cobre com cavidade de 7 cm de diâmetro e 5,5 mm de espessura, resultando em placas redondas com espessura de 6,5 a 9 mm. As placas para o teste foram cortadas nas dimensões de 50x50x4 mm e passaram pelos processos de retifica e polimento até a lixa 1200 na oficina de óptica do departamento de Física da USP de São Carlos. Os vitrocerâmicos foram tratados termicamente em forno tubular. O MAS_{REF} foi nucleado por 5 dias pois neste caso, o tratamento de 3 dias definido para obtenção das caracterizações mecânicas não levou à materiais transparentes. O vitrocerâmico LAS foi tratado por 10h a 590°C para obter uma camada superior a 100 μm .

A amostra a ser testada (face de ataque) foi aderida a um painel para teste balístico, feito com vidro laminado, sendo usadas placas de vidro de janela e de Polietileno tereftalato (PET) com 150 mm de lado. O adesivo usado era de poliuretano (PU). As composições dos extratos de materiais dos painéis de teste balístico são mostrados na Figura 4.4 e Tabela 4.4. Os testes também foram realizados em dois materiais balísticos padrão, sendo estes o vidro de janela e a safira.

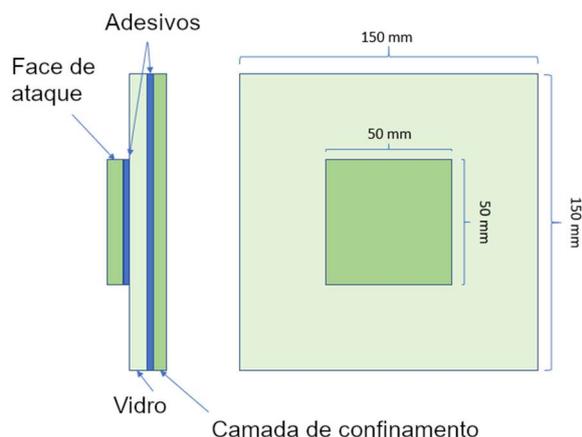


Figura 4.4. Esquema representativo dos painéis balísticos, mostrando a face de ataque (material de teste) aderida a um vidro de janela e uma camada de confinamento por meio de adesivos.

Tabela 4.4 – Espessura das camadas dos painéis balísticos (mm).

Camada	Vidro de Janela	Safira	Vitrocerâmico
Face de ataque	4	4	4
PU	0,38	0,38	0,38
SL	3	3	3
PU	0,38	0,38	0,38
PET	0,17	0,17	0,17

O dispositivo usado no trabalho é uma arma de gás, mostrada na Figura 4.5. O projétil foi disparado por meio da arma de gás, com velocidade acima da necessária para penetração para o 1º corpo-de-prova (velocidade entre 90 e 150 m/s). Na sequência, a velocidade foi reduzida, a fim de encontrar a velocidade em que o corpo de prova não sofria penetração. A média destas velocidades foi chamada de V_{50} . Para o MAS_{REF} , foram feitos 2 disparos acima da velocidade de penetração e 1 abaixo. Para o vidro de janela e a safira foram realizados 2 disparos com penetração e 2 sem penetração.



Figura 4.5. Esquema representativo dos painéis balísticos, mostrando a face de ataque (material de teste) aderida a um vidro de janela e uma camada de confinamento por meio de adesivos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente trabalho visa desenvolver dois tipos de vitrocerâmicos: o MAS que possui cristalização no volume, visando aplicação em armaduras balísticas e o LAS que tem cristalização na superfície, para aplicação em telas de smartphone. Para isto, estes materiais foram produzidos, caracterizados e avaliados com relação ao desempenho sob impacto. Os resultados serão abordados neste capítulo.

5.1 Vitrocerâmicos do sistema MAS

O vidro base do sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ foi estudado com o intuito de analisar um sistema com cristalização volumétrica que apresentasse alta dureza e transparência após a cristalização e tempo de nucleação de no máximo 24h. Nesta seção, serão abordados os resultados referentes a caracterização dos vidros precursores deste sistema, em relação as características típicas e as propriedades mecânicas.

A composição escolhida para estudo é denominada $\text{MAS}_{7\text{mol}}$ e foi obtida por Dittmer et. al. [88] para uso dentário. Posteriormente, o tratamento térmico para a obtenção de um vitrocerâmico desta composição foi estudada por Villas-Boas [24]. A transparência foi obtida no tratamento térmico de 14 dias de nucleação em 830°C e crescimento de 3h a 1017°C , com dureza próxima a 10 GPa. O vitrocerâmico desenvolvido em [24] foi replicado e caracterizado em [89]. Neste caso, o VC $\text{MAS}_{7\text{mol}}$ apresentou dureza de 9,1 GPa, módulo de elasticidade de 109 GPa, K_{IC} de $1,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ e transmissão acima de 80% para amostras de 1 mm na região do visível. As fases cristalinas formadas foram quantificadas por Rietveld, sendo estas quartzo (20%), espinélio de magnésio (27%), zircônia (12%) e safirina (9%). A fase vítrea residual foi de 32%. Na presente tese, o percentual de ZrO_2 na composição $\text{MAS}_{7\text{mol}}$ foi reduzido de 7 mol para 6,5 mol devido à baixa solubilidade da ZrO_2 , resultando na composição MAS_{REF} .

Os vitrocerâmicos apresentados nesta seção foram obtidos a partir do vidro MAS_{REF}, ao qual foram adicionados de 0,5 a 4% de TiO₂ (MAS_{TiO2}) visando reduzir o tempo de nucleação e CeO₂ (MAS_{CeO2}) para alterar a coloração.

5.1.1 Caracterização dos vidros precursores MAS

Os vidros precursores do sistema MAS, obtidos após a fusão e recozimento abaixo de T_g, são apresentados na .1.



Figura 5.1. Fotografia dos vidros precursores MAS após fusão. Da esquerda para a direita MAS_{REF} com adição de 0,0%; 0,5%; 1,5% e 4% de óxido de titânio.

Nos vidros obtidos com teor de TiO₂ de até 1,5% ocorreram alterações de cor pouco perceptíveis a olho nu e completa dissolução das matérias-primas constituintes. A composição com 4% de titânio apresentou coloração escura e cristalização superficial. O molde aberto e aquecido foi utilizado para reduzir os gradientes de temperatura e proporcionou melhor acabamento à superfície dos vidros.

5.1.2 Definição das temperaturas de tratamento dos vitrocerâmicos MAS

As temperaturas características dos vidros precursores obtidas a partir de calorimetria exploratória diferencial (DSC) são apresentadas na Figura 5.2. O vidro precursor MAS_{REF} tem T_g de 815°C. A adição de TiO₂ nesta composição leva a redução de T_g para 815°C, 810°C e 785°C com 0,5%, 1,5% e 4%, respectivamente. Dois picos de cristalização são observados na MAS_{REF}, a

988°C e 1012°C, sendo o primeiro referente a precipitação do nucleante (ZrO_2) e o segundo devido a cristalização de espinélio ($MgAl_2O_4$), de acordo com [40] para uma composição semelhante. O DSC do vidro com 4% de TiO_2 mostra o primeiro pico imediatamente após T_g , demonstrando que esta composição tem baixa habilidade de formação de vidro (*glass forming ability*). Por este motivo, esta composição apresentou cristalização durante o vertimento no molde.

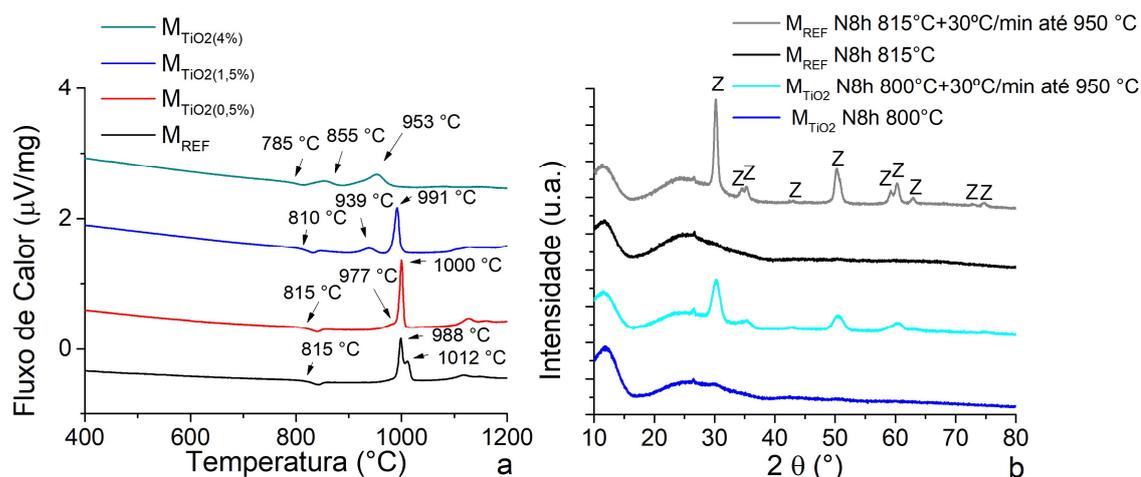


Figura 5.2. a) DSCs dos vidros MAS com taxa de $10^{\circ}C/min$ demonstrando as temperaturas de transição vítrea (T_g) e as temperaturas de cristalização (T_p); b) DRXs dos vidros MAS_{REF} e $1,5\%TiO_2$ (MAS_{TiO_2}) nucleados por 8h em T_g e com aquecimento até o T_{p1} . Após a nucleação não são observados cristais no DRX, mas com o aquecimento até T_{p1} surgem picos de ZrO_2 .

As fases obtidas no primeiro pico característico de DSC dos vidros MAS_{REF} e com adição de $1,5\% TiO_2$ (MAS_{TiO_2}) são observadas no DRX da Figura 5.2b. Neste caso, os vidros foram nucleados por 8h em T_g e posteriormente aquecidos no DSC até a respectiva temperatura T_{p1} .

Os resultados de DRX (Figura 5.2b) mostram que com a adição de TiO_2 , a ZrO_2 continua sendo a fase precipitada, porém em menor temperatura (939°C). Como demonstrado no DSC, os picos são deslocados para menores temperaturas. Neste caso, seria esperado picos de intensidade maior ou igual para a condição MAS_{TiO_2} . No entanto, os picos observados são menores e mais largos, podendo indicar que os cristais de ZrO_2 formados tem o crescimento coibido.

De acordo com Carl et al. [90], o TiO_2 pode promover a separação de fases líquidas no vidro precursor, levando à cristalização no interior do vidro. Ele pode também levar a precipitados de TiO_2 (podendo conter outros elementos do vidro precursor) que agem como sítios de nucleação heterogênea. Este mecanismo é similar ao da ZrO_2 [40], que também inicia com a separação de fases líquidas.

Considerando a Figura 5.2, pode-se propor que a adição de TiO_2 levou à formação de maior quantidade de núcleos, que foram impedidos de crescer devido à barreira física desta grande quantidade de cristais. É possível também que a composição química das fases vítreas formadas e sua dispersão limitem a cristalização da fase ZrO_2 .

5.1.3 Definição da temperatura de nucleação dos vitrocerâmicos MAS

Ensaio de DSC dos vidros nucleados por 8h em T_g e 10°C acima ou abaixo desta temperatura foram realizados para verificar a temperatura de máxima taxa de nucleação. Neste caso, os experimentos foram feitos com taxa de aquecimento de $30^\circ\text{C}/\text{min}$. A Figura 5.3 apresenta os resultados de DSC das composições MAS_{REF} e com adição de 0,5% e 1,5% de TiO_2 nestas condições.

O gráfico de DSC da composição MAS_{REF} (Figura 5.3a) mostra o deslocamento do pico de ZrO_2 (T_{p1}) com o aumento da temperatura de nucleação, indicando que o tratamento térmico para a nucleação em maiores temperaturas favorece o surgimento de núcleos. No entanto, no tratamento acima de T_g o T_{p1} reduz significativamente de intensidade, o que indica que menor quantidade de ZrO_2 foi cristalizada durante o experimento de DSC, tendo sido cristalizada durante o tratamento para a nucleação. Neste caso, a temperatura para nucleação adotada é T_g (815°C).

A adição de 0,5% de TiO_2 (Figura 5.3b) leva à redução das T_p s e não causa alteração em T_g . Neste caso, o comportamento foi semelhante ao da composição MAS_{REF} e a temperatura ideal para nucleação seria de 815°C .

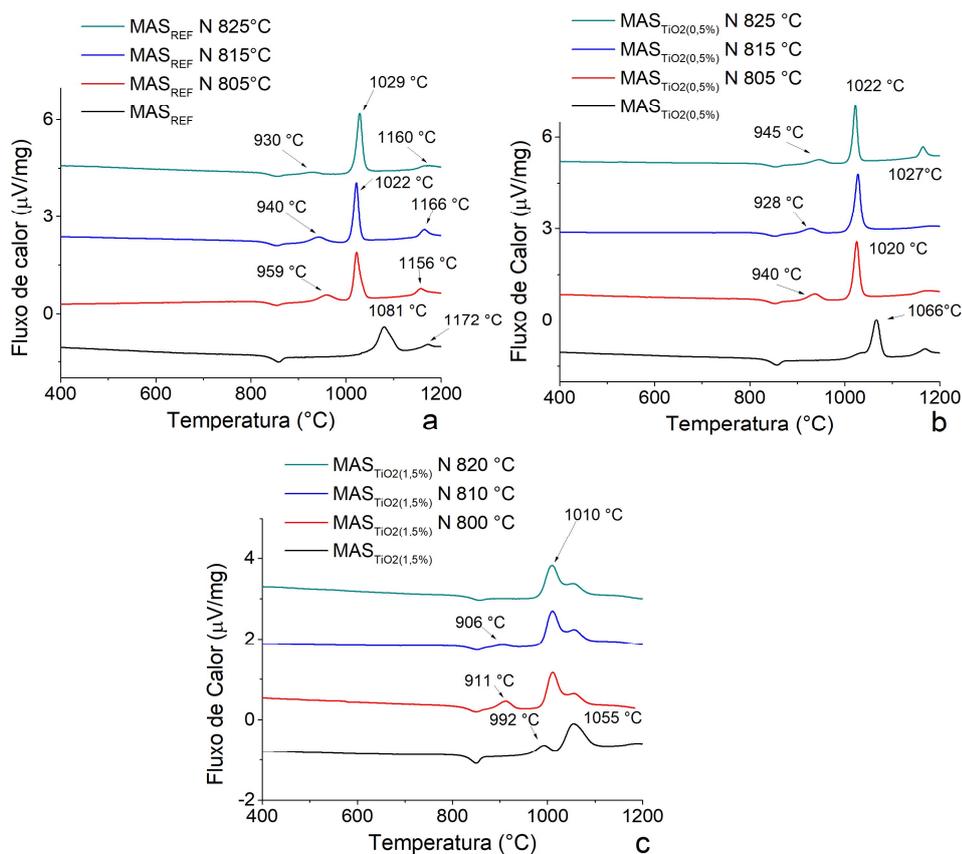


Figura 5.3. DSCs com taxa de $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ das composições nucleadas por 8h em T_g e 10°C acima e abaixo. a) MAS_{REF}; b) MAS_{TiO2} (0,5% de TiO₂); e c) MAS_{TiO2} (1,5% de TiO₂).

Para a composição com 1,5% de TiO₂ (Figura 5.3c), o efeito do TiO₂ é bastante pronunciado, sendo possível observar a separação dos picos de ZrO₂ e espinélio sem a nucleação. Após 8h de nucleação a 800°C (10°C abaixo de T_g) o pico de ZrO₂ surge em 911°C , imediatamente após T_g . O tratamento em temperaturas maiores levou a redução da intensidade deste pico até seu desaparecimento completo, indicando que o crescimento dos cristais foi iniciado. Por isto, para esta composição a temperatura de nucleação selecionada para a continuidade do trabalho é 10°C abaixo de T_g . Este dado está em concordância com a literatura, onde foi reportado que neste sistema nucleado com TiO₂ a máxima taxa de nucleação pode estar abaixo de T_g [91,92]. Apesar de levar à coloração do vidro, o uso de TiO₂ como nucleante apresenta vantagens sobre a ZrO₂ por ser solúvel em maior quantidade e reduzir a viscosidade do vidro [93].

Com base nos resultados de DSC e na avaliação visual das amostras, as composições MAS_{REF} e com adição de 1,5% TiO_2 foram selecionadas para a continuidade do trabalho.

5.1.4 Definição do tempo de cristalização

Para determinar o tempo de cristalização na temperatura selecionada foram realizados tratamentos de nucleação de 8 e 24 h. No caso em que a amostra obtida foi opaca, foi realizado um tratamento em maior tempo (72 h) para obter uma amostra transparente. Quando a amostra obtida foi transparente, foi realizado em tratamento em menor tempo (2 h) para obter uma amostra opaca. Fotos das amostras obtidas são mostradas na Figura 5.4.

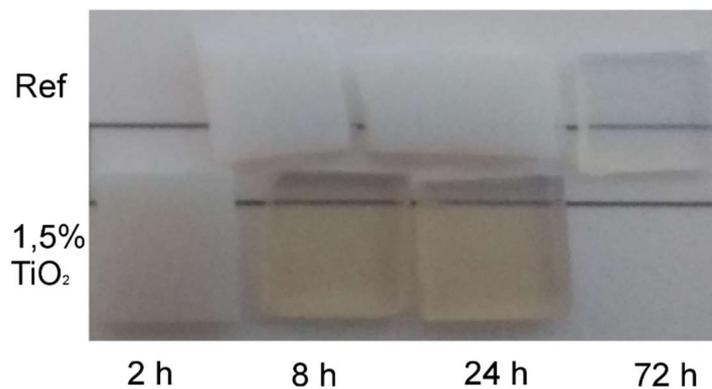


Figura 5.4. Fotografia das composições MAS_{REF} e MAS_{TiO_2} nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas a $1050^\circ C$ por 3h, mostrando que a MAS_{REF} demonstra transparência após 72h de tratamento e a amostra com 1,5% de TiO_2 após 8h de tratamento.

Após o tratamento térmico a composição 1,5% TiO_2 demonstrou coloração marrom-claro. É possível observar na fotografia que a adição de 1,5% de TiO_2 reduziu o tempo de nucleação requerido para obtenção de transparência de 72h para 8 h. Para dar seguimento ao uso da composição MAS_{TiO_2} no trabalho, as amostras foram caracterizadas com relação à transmitância (Figura 5.5).

Os resultados de espectroscopia de UV-visível mostram que os vidros precursores são similares, com transmitância acima de 80%. O tratamento de

nucleação mais efetivo para obtenção de transparência foi de 72h para MAS_{REF} e 8h pra MAS_{TiO₂}. Acima de 8h ocorre a redução da transmitância na composição com TiO₂.

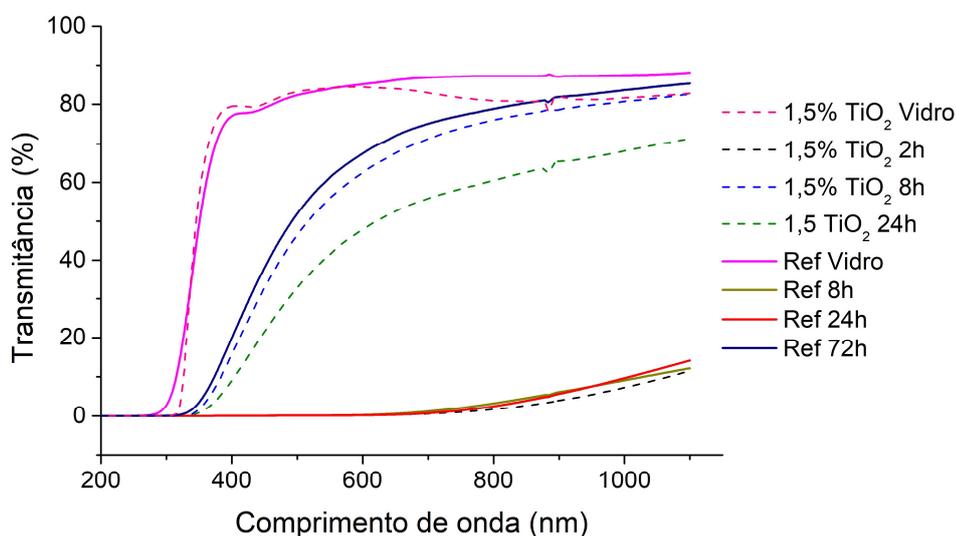


Figura 5.5. Transmitância das composições MAS_{REF} e MAS_{TiO₂} nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas a 1050°C por 3h, mostrando que a MAS_{REF} demonstra transparência após 72h de tratamento e 1,5% de MAS_{TiO₂} após 8 h. A espessura das peças usadas é de $2,5 \pm 0,1$ mm.

A transmissão de luz é possível devido ao tamanho de cristal ser inferior ao da luz visível, como mostram os MEVs e METs nas Figuras 5.6 e 5.7.

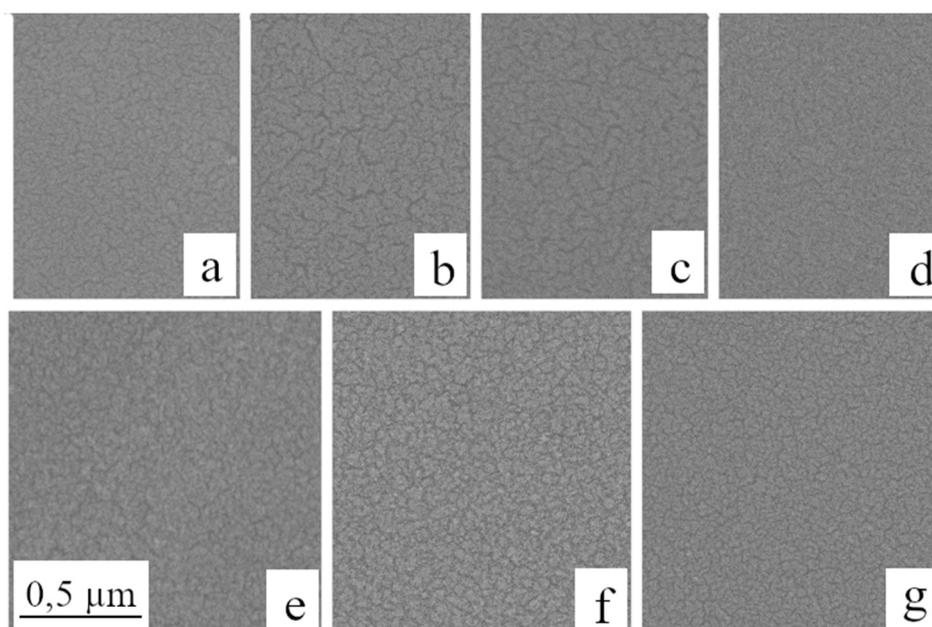


Figura 5.6. MEV das composições MAS_{REF} e MAS_{TiO₂} a) MAS_{REF} 8h; b) MAS_{REF} 24h; c) MAS_{REF} 72h; d) MAS_{REF} 120h; e) MAS_{TiO₂} 2h; f) MAS_{TiO₂} 8h; g) MAS_{TiO₂} 24h.

Os MEVs foram realizados somente no modo BSE, uma vez que não foi possível observar cristais após ataque químico em HF 1% por 5 min. As imagens em BSE demonstram contraste de peso atômico, onde os cristais esbranquiçados de tamanho inferior a 0,5 μm indicam a precipitação de ZrO_2 e TiO_2 . Devido à escala, seria errôneo inferir diferenças precisas nos tamanhos dos cristais.

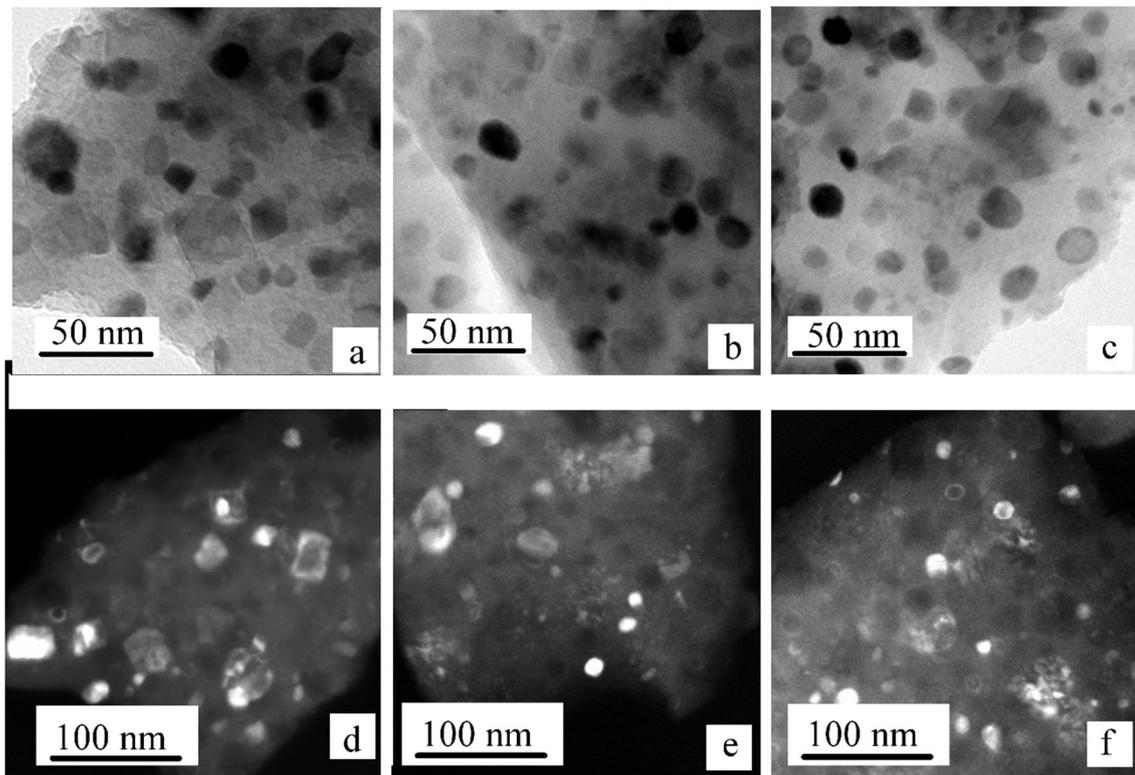


Figura 5.7. MET campo claro (a,b,c) e campo escuro (c,d e e) das composições MAS_{REF} e $\text{MAS}_{\text{TiO}_2}$ nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas a 1050°C por 3h. a,d) REF 72h; b,e) TiO_2 8h; c,f) TiO_2 24h.

Os METs demonstram que os cristais das composições transparentes testadas possuem dimensões 10-50 nm. É possível observar na MAS_{REF} N72h a presença de uma fase de formato quadrado, possivelmente relacionada à estrutura cúbica. Estes valores de transmitância e tamanho de cristal são semelhantes aos observados para vitrocerâmicos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-CaO-ZrO}_2\text{-ZnO-SrO-Al}_2\text{O}_3$ [67], onde foi possível obter transmitância superior a 80% com materiais de 78% de cristalinidade. Isto é possível devido à

similaridade do índice de refração entre fase vítrea e o dissilicato de lítio, o que não ocorre para o MAS.

A transmitância de diferentes materiais vitrocerâmicos do sistemas MAS foi avaliada em [68]. Neste caso, o material com melhor relação transmitância/dureza foi o Nb-MAS, no qual o nucleante usado foi nióbio e obteve dureza de 7,7 GPa com transmitância de 70% (2 mm). Sendo assim, os VCs MAS_{REF} com nucleação de 72h e MAS_{TiO2} com nucleação de 8h tem transmitância satisfatória, comparável à de outros materiais estudados para fins similares.

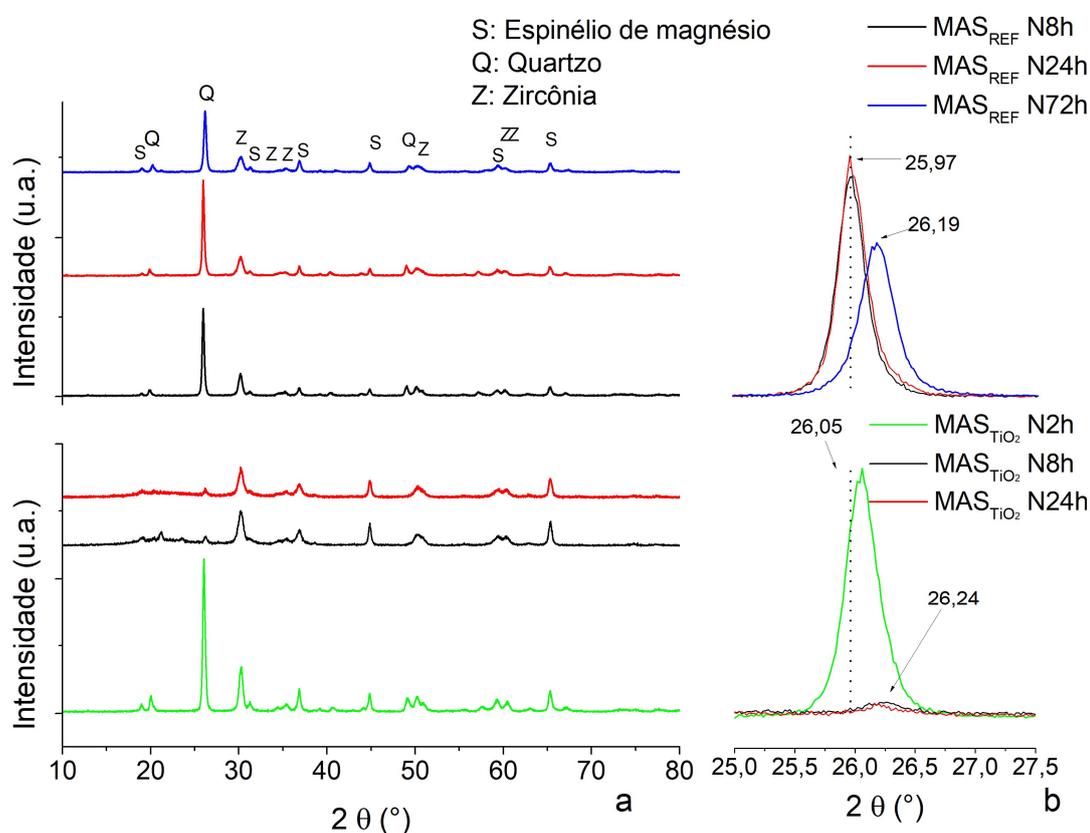


Figura 5.8. DRX das composições MAS_{REF} e MAS_{TiO2} nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas a 1050°C por 3h. a) Difrátograma indicando as fases presentes b) deslocamento do pico de 26° da fase Quartzo, a linha tracejada indica a posição teórica.

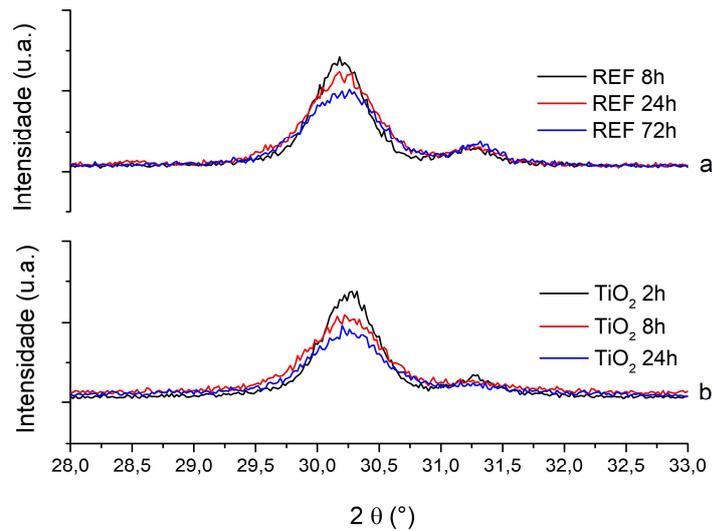


Figura 5.9. Ampliação da região do pico de 31° da zircônia dos difratogramas de Raios-X das composições MAS_{REF} e MAS_{TiO_2} tratadas a $1050^\circ C$ por 3h. a) MAS_{REF} b) 12h. O pico de zircônia não sofre deslocamento.

O padrão de DRX apresentado na Figura 5.8 demonstra que as fases formadas são quartzo, espinélio de magnésio e zircônia. A zircônia está presente em todas as composições e tratamentos térmicos, sendo sua presença menos perceptível com o aumento da intensidade dos picos referentes a outras fases. Na composição MAS_{REF} , as três fases estão presentes, sendo perceptível a redução dos picos de quartzo com nucleação de 72h. Para a composição MAS_{TiO_2} , a partir de 8h de nucleação é observada a redução da presença das fases quartzo e espinélio. A Figura 5.8b mostra a posição do pico de quartzo em $\sim 26^\circ$. O deslocamento para valores maiores de 2θ também foi observado por Dittmer et al. [88] e foi atribuído à formação de quartzo- α em substituição ao quartzo- β_{ss} . O cristal de quartzo- β_{ss} é estabilizado em baixas temperaturas pela presença de Mg e Al no seu interior, por isso, é esperado que a formação de fases como espinélio ou cordierita levem a formação do quartzo- α durante o resfriamento, já que as fases são formadas a partir do cristal de quartzo- β , também chamado de quartzo- β_{ss} . A Figura 5.9 demonstra o pico de zircônia, mostrando que não há deslocamento das outras fases do difratograma. Isto comprova que o deslocamento do pico do quartzo é efeito das tensões.

A composição MAS_{TiO_2} apresenta maior cristalização quando ocorre menor tempo de nucleação considerando a altura dos picos de DRX. As análises

de composição de fases feitas pelo método de Rietveld mostram que a MAS_{REF} com 72h de nucleação apresenta aproximadamente 2% de fase vítrea, 42% quartzo- β_{ss} (ICDS 93975), 40% de espinélio de magnésio (ICDS 31375), 13,6% de zircônia (ICDS 66789) 2% quartzo- α (ICDS 16331) e 0,5% de safirina (ICDS 34186). O valor de *Goodness of Fit* (*GOF*) desta análise foi de 2,09, o *R expected* igual a 11,7 e *R profile* igual a 12,7. A quantidade de fase vítrea abaixo do esperado está provavelmente relacionado à limitações das condições experimentais durante a obtenção do difratograma, já que as imagens de MET mostra um percentual de fase vítrea residual maior. Além disso, a quantificação de fase vítrea pela técnica de Rietveld pode ser dificultada pela presença de nanocristais, cujos picos são mais largos que os de cristais micrométricos. A amostra de MAS_{TiO2} nucleada por 8h apresentou 60% de fase vítrea residual 24% de espinélio de magnésio (ICDS 31375), 9,4% de zircônia (ICDS 66789) e 6% de safirina (ICDS 34186). O *GOF* desta análise foi de 2,4, o *R expected* igual a 11,7 e *R profile* igual a 14,1. Imagens de MET em alta resolução mostradas na Figura 5.10.

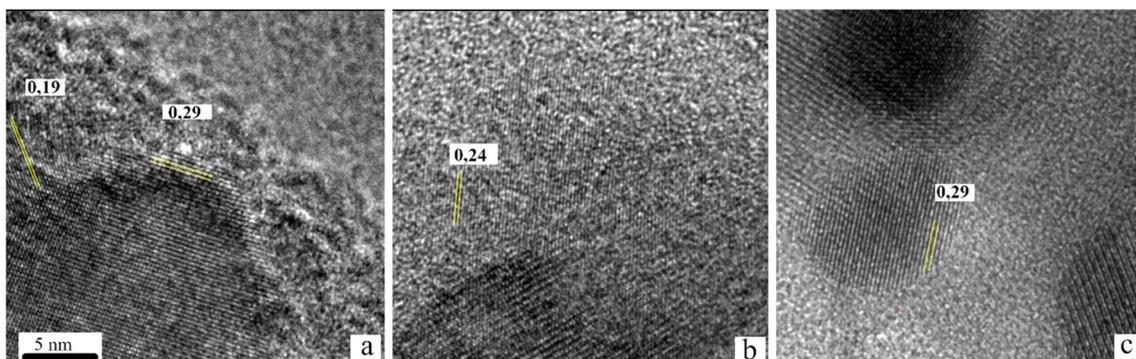


Figura 5.10. HRTEM das composições MAS_{REF} e MAS_{TiO2} nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas a 1050°C por 3h. a) MAS_{REF} N72h b) MAS_{TiO2} N8h c) MAS_{TiO2} N24h. As linhas paralelas indicam os planos medidos em nm.

As imagens de MET em alta resolução da Figura 5.10 demonstram a posição espacial das fases formadas. Em todas as amostras foram identificados planos que podem corresponder às fases quartzo, espinélio e zircônia. Na Figura 5.9a, os planos identificados de 0,29 e 0,19 nm correspondem à t-ZrO₂ (011) ou

c-ZrO₂ (111) crescendo ao plano de espinélio, quartzo ou zircônia. Os METs da MAS_{REF} também apontaram a presença de quartzo (101) com planos de 0,35-0,36 nm. As amostras de MAS_{TiO2} (Figuras 5.10b e 5.10c) apresentaram principalmente planos atômicos com distância entre 0,28 e 0,31 nm, sendo provavelmente de zircônia (planos 011 ou 111) ou espinélio (plano 220). A Figura 5.10a mostra um cristal do espinélio (plano 311).

5.1.5 Propriedades mecânicas das amostras MAS_{REF} e MAS_{TiO2}

A dureza e o módulo de elasticidade dos VCs das composições MAS_{REF} e MAS_{TiO2} são apresentados na Tabela 5.1. O módulo de elasticidade das amostras variou de 110 a 130 GPa. Estes valores estão na faixa de valores de vitrocerâmicos MAS apresentadas na literatura [36,94].

A dureza HV medida pelo método convencional aumenta com o tempo de nucleação para a composição MAS_{REF}, alcançando até $9,6 \pm 0,2$ GPa. No caso do MAS_{TiO2}, este valor segue inalterado com o aumento do tempo de tratamento de nucleação, considerando o desvio padrão, sendo de aproximadamente 9 GPa. A mesma tendência é observada para a nanodureza, que apresenta até $12,7 \pm 0,3$ GPa para a composição MAS_{REF} nucleada por 72h e até $11,4 \pm 0,6$ GPa para a MAS_{TiO2} nucleada por 8h. As indentações de microdureza Vickers são mostradas na Figura 5.10.

Tabela 5.1. Nanodureza Vickers (H_{IT}), microdureza Vickers medida pelo método tradicional (HV), módulo de elasticidade em indentação (E_{IT}) e módulo de elasticidade reduzido (E^*) das composições MAS_{REF} e MAS_{TiO2} nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas a 1050°C por 3h

	MAS _{REF} 8h	MAS _{REF} 24h	MAS _{REF} 72h	MAS _{TiO2} 2h	MAS _{TiO2} 8h	MAS _{TiO2} 24h
HV _{500g}	$8,3 \pm 0,3$	$9,3 \pm 0,4$	$9,6 \pm 0,2$	$9,1 \pm 0,2$	$8,9 \pm 0,3$	$9,0 \pm 0,1$
H _{IT}	$10,1 \pm 0,5$	$10,0 \pm 0,2$	$12,7 \pm 0,3$	$11,0 \pm 0,3$	$11,4 \pm 0,6$	$10,4 \pm 0,9$
E _{IT}	113 ± 8	110 ± 2	130 ± 1	115 ± 2	122 ± 2	120 ± 5
E*	121 ± 8	117 ± 2	138 ± 1	129 ± 2	130 ± 2	128 ± 5

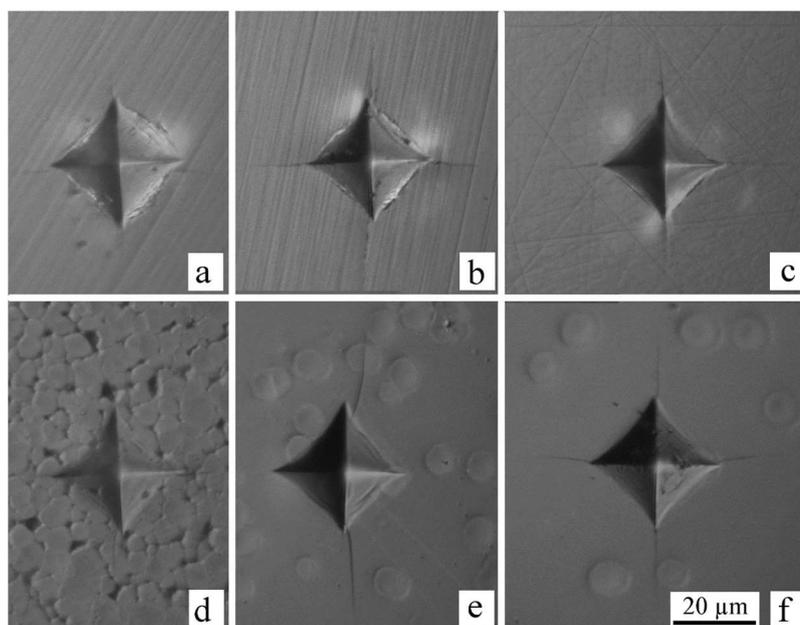


Figura 5.11. Indentações a 500g 15s das composições MAS_{REF} e MAS_{TiO_2} nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas a $1050^{\circ}C$ por 3h. a) MAS_{REF} N8h; b) MAS_{REF} N24h; c) MAS_{REF} N72h; MAS_{TiO_2} d) MAS_{TiO_2} N4 h; e) MAS_{TiO_2} N8h e f) MAS_{TiO_2} N24h.

Pode-se observar nas indentações da Figura 5.11 que o padrão de trincamento de ambas as amostras é similar. A MAS_{REF} apresenta principalmente trincas laterais até 24h de nucleação e após isto somente trincas radiais. A MAS_{TiO_2} apresenta somente trincas radiais. Também é possível perceber cristais micrométricos que estão ao longo de todo o volume dos VCs MAS_{TiO_2} . Estes cristais possivelmente são da fase quartzo, como será demonstrado na seção 4.3.

Na Figura 5.12 e na Tabela 5.2 são apresentados os dados de riscamento instrumentado das amostras de vitrocerâmicos das composições MAS_{REF} e MAS_{TiO_2} . A composição MAS_{REF} apresenta maior resistência ao riscamento com o aumento do tempo de nucleação, o que pode estar relacionado à maior dureza. No entanto, a diferença entre as composições é menor que $2 \mu m$ e não é significativa considerando o desvio padrão. Além disso, devido ao menor tamanho de cristal, o aumento do tempo de nucleação também resultou em menor carga de início de trincas radiais.

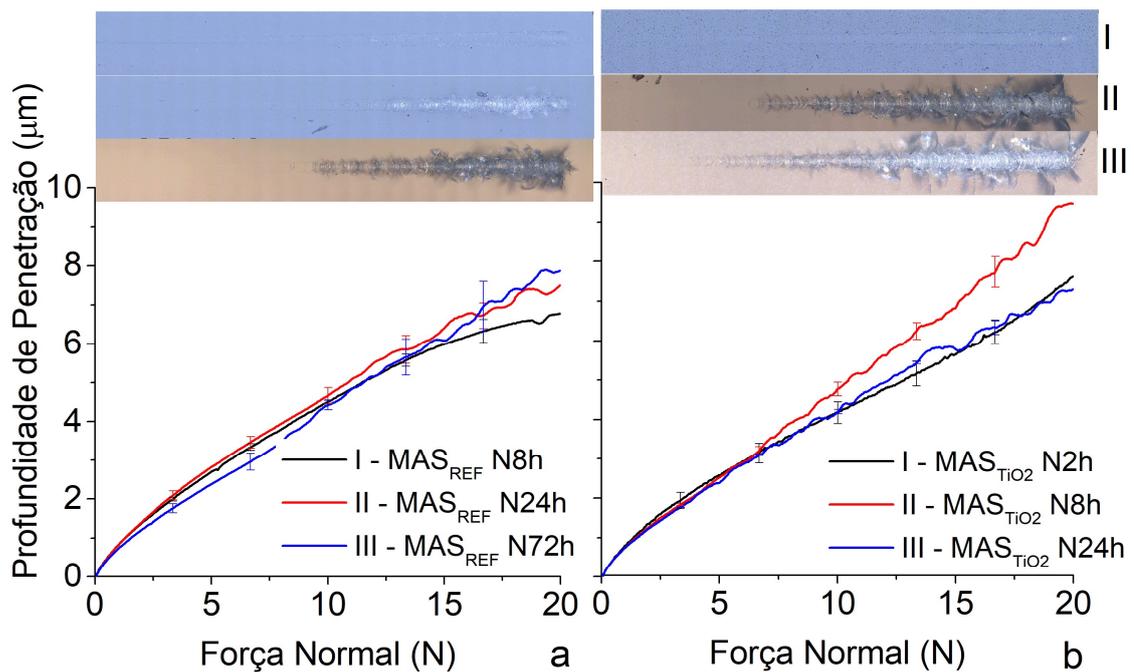


Figura 5.12. Resistência ao riscamento instrumentado as composições nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas a 1050°C por 3h a) MAS_{REF} e b) MAS_{TiO_2} .

Os resultados de riscamento do MAS_{TiO_2} não demonstraram relação entre profundidade de penetração e dureza, sendo a diferença de profundidade máxima menor que 3 μm . Nestes casos, as trincas radiais também ocorreram nas amostras transparentes e o início do regime elasto-plástico foi em cargas menores com o aumento do tempo de nucleação.

Tabela 5.2. Carga crítica para trincamento radial das composições MAS_{REF} e MAS_{TiO_2} nucleadas por diferentes tempos na temperatura de máxima taxa de nucleação e com crescimento de 3h a 1050°C. As amostras transparentes são apresentadas em negrito.

Composição	Tempo de nucleação (h)	Carga crítica para trinca radial (N)
MAS_{REF}	8	13 ± 3
	24	12 ± 1
	72	10 ± 2
MAS_{TiO_2}	2	13 ± 1
	8	7 ± 2
	24	6 ± 1

Comparando o trincamento das amostras transparentes composições MAS_{REF} e MAS_{TiO_2} é possível observar que o dano é maior no caso da composição MAS_{TiO_2} , o que pode ter relação com o maior teor de vidro residual desta composição. Para fins de comparação, a tenacidade à fratura medida pela técnica SENVB dos VC MAS_{REF} N72h, MAS_{TiO_2} N24h e MAS_{CeO_2} N16h e com crescimento a 1050°C por 3h são mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. K_{IC} das composições MAS_{REF} e MAS_{TiO_2} nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas a 1050°C por 3h.

	Tempo de Nucleação (h)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
MAS_{REF}	0	1,4 ± 0,1
MAS_{REF}	72	1,3 ± 0,2
MAS_{TiO_2}	24	1,2 ± 0,2
MAS_{CeO_2}	16	1,2 ± 0,1

A tenacidade das composições não variou significativamente, estando entre 1,0 - 1,3 MPa.m^{1/2}. Provavelmente isto está associado ao pequeno tamanho de cristal, majoritariamente inferior a 50 nm em todas as condições em que o K_{IC} foi analisado e baixa fração cristalizada. Os valores de K_{IC} corroboram os padrões de trincamento observados no ensaio de riscamento, onde trincas radiais são observadas em todas as situações. O tamanho das trincas radiais é menor na composição MAS_{REF} nucleada por 72h do que a MAS_{TiO_2} nucleada por 24h, além de ter o início do regime de microtrincamento em cargas maiores.

Os valores de K_{IC} são inferiores ao encontrado em [41], onde uma composição próxima a esta apresentou tenacidade de 1,9 ± 0,1 MPa.m^{1/2} quando tratada por 3h a 1050°C sem nucleação. Esta diferença é esperada devido ao menor tamanho de cristal dos VCs do presente trabalho, que visa estudar materiais transparentes.

5.1.6 Efeito da adição de CeO₂ nas propriedades ópticas

Considerando a redução do tempo de nucleação causado pela adição de TiO₂, os testes com esta composição foram aprofundados, visando compreender

se tratamentos térmicos poderiam melhorar as propriedades mecânicas e aumentar a transmitância. Diferentes percentuais de CeO_2 foram adicionados à composição para reduzir a coloração provocada pelo TiO_2 .

Foram adicionados 0,05, 0,1 e 0,3% em massa de CeO_2 à composição $\text{MAS}_{\text{TiO}_2}$ a fim de identificar o teor de CeO_2 que seria suficiente para alterar a coloração. Estes teores foram definidos a partir dos resultados obtidos em [3], que adicionou 0,5% em massa de CeO_2 para descolorir um VC MAS nucleado com 5% em massa de TiO_2 . Para avaliar se as características seriam diferentes das obtidas na composição $\text{MAS}_{\text{TiO}_2}$, os vidros com CeO_2 foram tratados com nucleação a $800^\circ\text{C}/8\text{h}$ e crescimento a $1050^\circ\text{C}/3\text{h}$. As amostras tratadas foram avaliadas por calorimetria exploratória diferencial, difração de raios X e espectroscopia de UV-Vis (Figura 5.13).

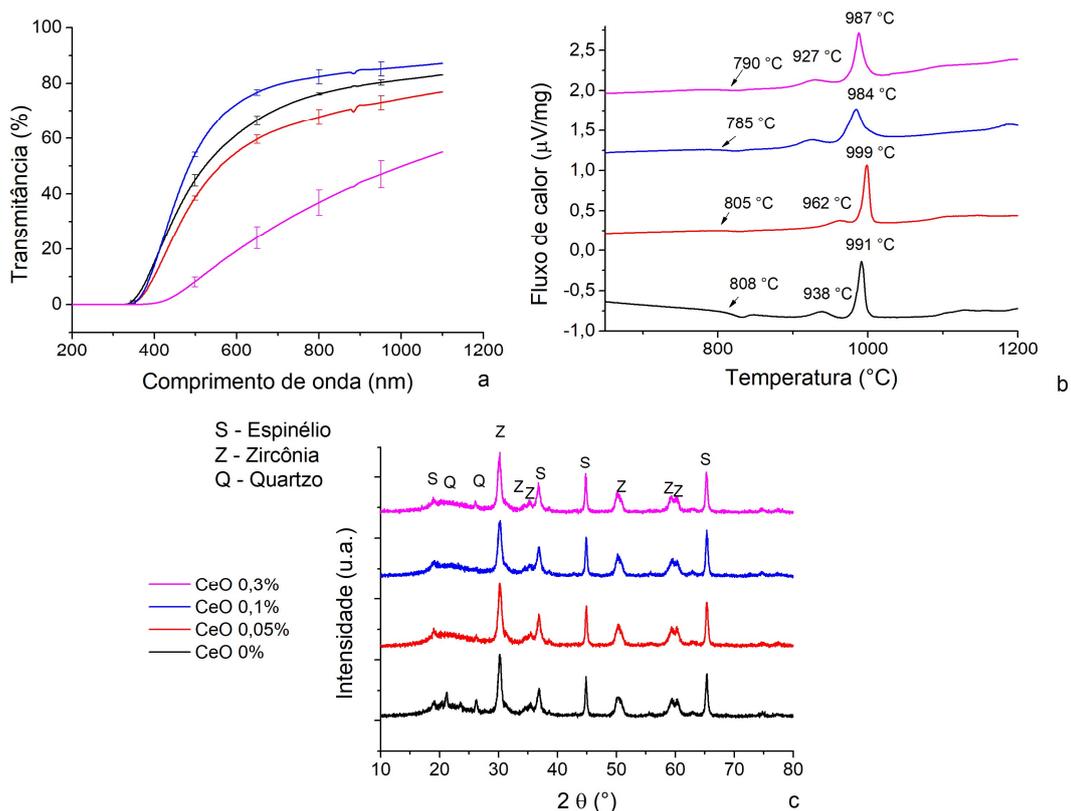


Figura 5.13. Efeito da adição de diferentes percentuais de CeO_2 na composição $\text{MAS}_{\text{TiO}_2}$. a) UV-Vis com espessura $\sim 2,6\text{mm}$; b) DSCs dos vidros precursores; c) DRXs das peças tratadas na condição $n8\text{h}/800^\circ\text{C}$ e $c1050^\circ\text{C}/3\text{h}$. A melhor condição foi a adição de 0,1 CeO_2 .

A adição de até 0,3% em massa de CeO₂ levou a alterações significativas na coloração dos vitrocerâmicos. O maior percentual adicionado tornou os materiais marrom escuros, enquanto que as adições de 0,05 e 0,1% alteraram a coloração para amarelo claro. A adição de 0,1% de CeO₂ levou também a redução da temperatura dos picos de cristalização no DSC e da T_g. O padrão de DRX (Figura 5.13c) indicou poucas alterações na formação de fases, sendo possível notar principalmente a supressão da fase quartzo, presente em maior intensidade na composição sem adição de CeO₂. A quantidade de CeO₂ escolhida para dar seguimento ao trabalho foi 0,1% (0,04% em base molar) por causar pouca alteração no DRX e levar ao maior valor de transmitância.

O efeito da adição de 0,5 mol% de CeO₂ foi avaliado em [95] para a composição 21,2MgO-21,2Al₂O₃-51,9SiO₂-5,7ZrO₂. Foi observado que a adição de CeO₂ favoreceu a cristalização da ZrO₂ bem como de quartzo-β_{ss}, e a T_g foi reduzida muito pouco, de 818°C para 814°C. A presença de Ce⁺⁴ não pode ser confirmada, contudo, a coloração amarelada das amostras cristalizadas indicou a presença de alguma quantidade do Ce neste estado oxidativo. Outro autor [96] observou que 5 ou 10% em massa CeO₂ adicionado na composição MgO-0,8Al₂O₃-4,7SiO₂ nucleada com 7% em massa de ZrO₂ ou TiO₂ reduziu a formação de quartzo e de ZrO₂. O efeito da adição de 0,5% em massa em um vidro de composição 50,6SiO₂-23,0Al₂O₃-18,4ZnO-3K₂O-5TiO₂ foi avaliado em [3]. O CeO₂ aumentou a transparência no visível da composição de MAS nucleada com TiO₂ reduzindo a coloração escura promovida pelo nucleante. Este fato foi atribuído a reação entre Ce⁺⁴ e Ti⁺³ que leva à formação de Ti⁺⁴ e Ce⁺³. O Ce⁺³ tem uma banda de absorção em 314 nm enquanto o Ti⁺⁴ não afeta a transmissão no visível.

Para determinar a temperatura de maior taxa de nucleação, a curva de nucleação qualitativa foi obtida conforme a Figura 5.14.

A curva de nucleação qualitativa indicou que a temperatura mais próxima a que ocorre maior taxa de nucleação é 795°C. Acima desta temperatura, a redução da temperatura de pico de ZrO₂ é pequena e a intensidade do pico reduz, indicando que a nucleação em temperaturas superiores a 795°C leva ao início do estágio de crescimento. Para identificar as fases formadas em cada

pico de DSC, peças nucleadas por 8h a 795°C foram tratadas por 10 min em cada temperatura. As fases formadas são mostradas na Figura 5.15.

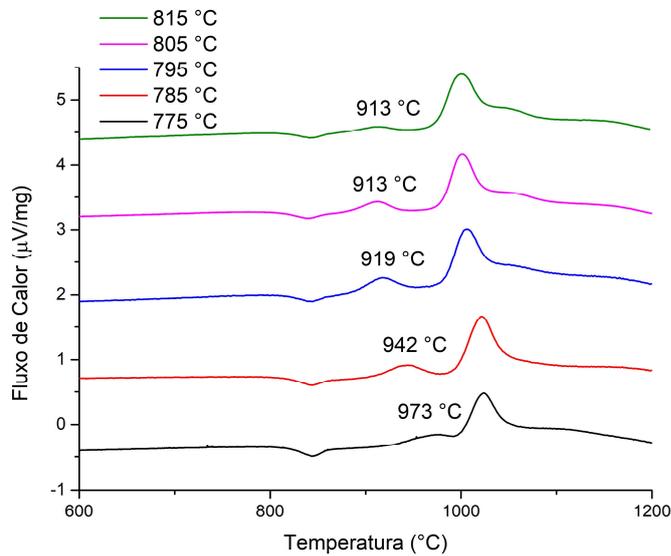


Figura 5.14. DSCs da composição MAS_{CeO_2} nucleada por 8h em temperaturas próximas a T_g para obtenção da temperatura de máxima taxa de nucleação. A temperatura mais próxima à que ocorre maior taxa de nucleação é 795°C.

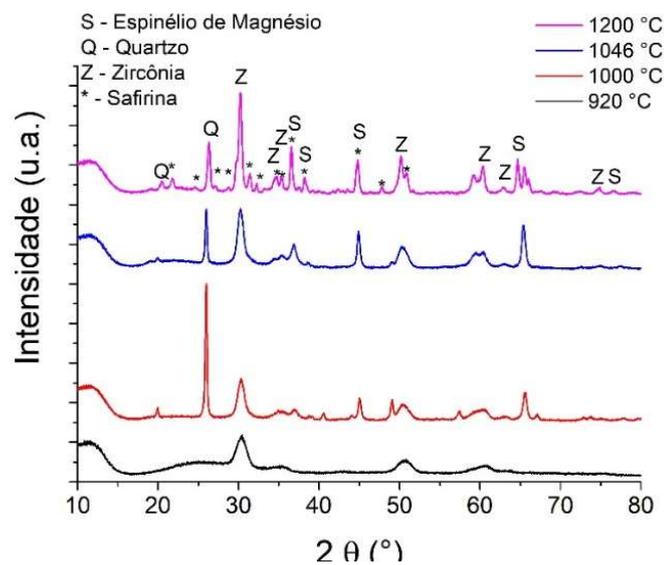


Figura 5.15. Difratogramas de Raios-X da composição MAS_{CeO_2} nucleada por 8h e aquecidas a 10°C/min até as temperaturas de pico do DSC: 920°C, 1000°C, 1046°C e 1200°C.

Para melhor entender a influência do tempo de nucleação, temperatura e tempo de crescimento nas propriedades mecânicas e transparência, estes fatores foram variados usando um planejamento fatorial 2^3 , sendo considerada

a condição N12h/C1050°C-3h como ponto central. Os limites do tempo de nucleação foram determinados a partir do aspecto visual das amostras, visando obter amostras transparentes. As temperaturas de crescimento escolhidas foram de 20°C acima ou abaixo da central, resultando nas temperaturas de 1030°C e 1070°C. O tempo de crescimento foi variado de 1 a 5h com base em testes preliminares. As fases formadas nos tratamentos descritos foram determinadas por DRX e são apresentadas na Figura 5.16.

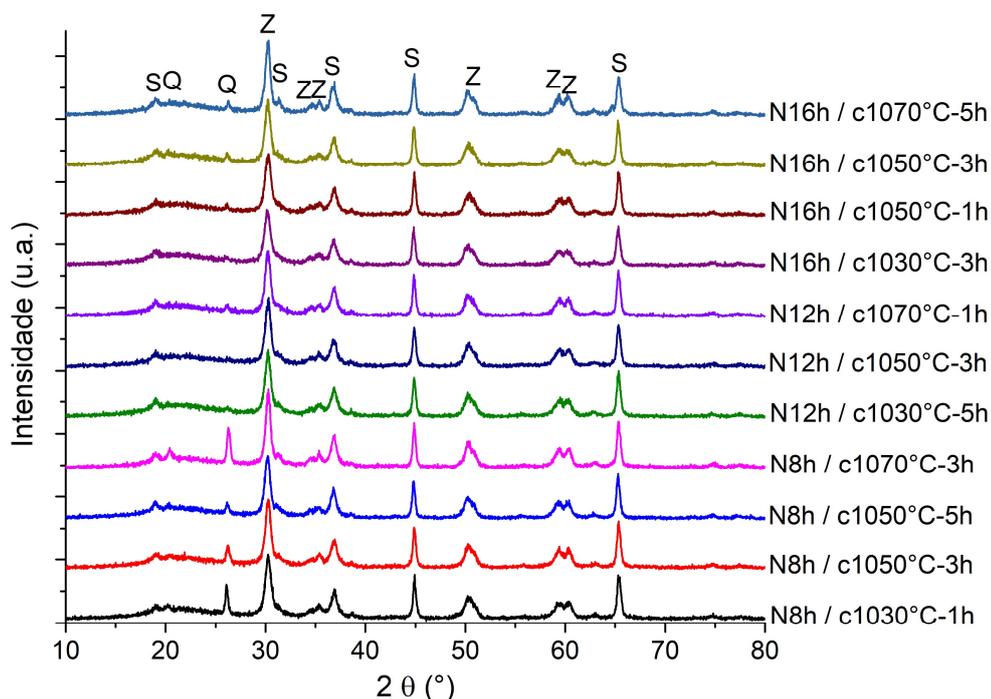


Figura 5.16. Difractogramas de Raios-X da composição MAS_{CeO_2} tratada com nucleação de 8h, 12h e 16h, temperatura de crescimento de 1030°C, 1050°C e 1070°C e tempo de crescimento de 1h, 3h e 5h.

Os ensaios de DRXs realizados na superfície das amostras MAS_{CeO_2} mostram as fases formadas variando a temperatura de nucleação entre 8 e 16 h, o tempo de crescimento entre 1 e 5h e a temperatura de crescimento entre 1030°C e 1070°C foram espinélio, zircônia e quartzo. Em menor tempo de nucleação, o quartzo aparece em maior proporção, sendo reduzido com o aumento do tempo de nucleação para 12h e volta a aumentar em 16 h. Em todos os casos, o pico de maior intensidade é o da zircônia (30,3°). Isto indica que o percentual de cristalinidade do material não é muito alto, pois a quantidade nominal de ZrO_2 nesta composição é 11,5% em massa. A análise de Rietveld

destas amostras mostrou que o teor de fase vítrea das amostras está entre 56-57%. As fases espinélio de magnésio e zircônia representam 34-35% e 9,5-10% respectivamente. Os valores de *GOF* destas análises oscilaram entre 6-9 devido à dificuldade de ajustar o background causado pelo alto teor de fase vítrea e tamanho de cristal pequeno. Embora este ajuste precise ser melhorado para uma análise precisa, as quantificações de fase estão próximas ao da composição MAS_{TiO_2} . A Figura 5.17 mostra uma ampliação da região de 26° dos difratogramas. O pico de quartzo é deslocado para a direita com o aumento da temperatura de crescimento, mostrando que esta variável é a única com influência na formação de quartzo- α . Somente a nucleação por 8h permitiu a observação deste efeito já que somente neste tempo de nucleação este pico foi visível com altura considerável em todos os tratamentos.

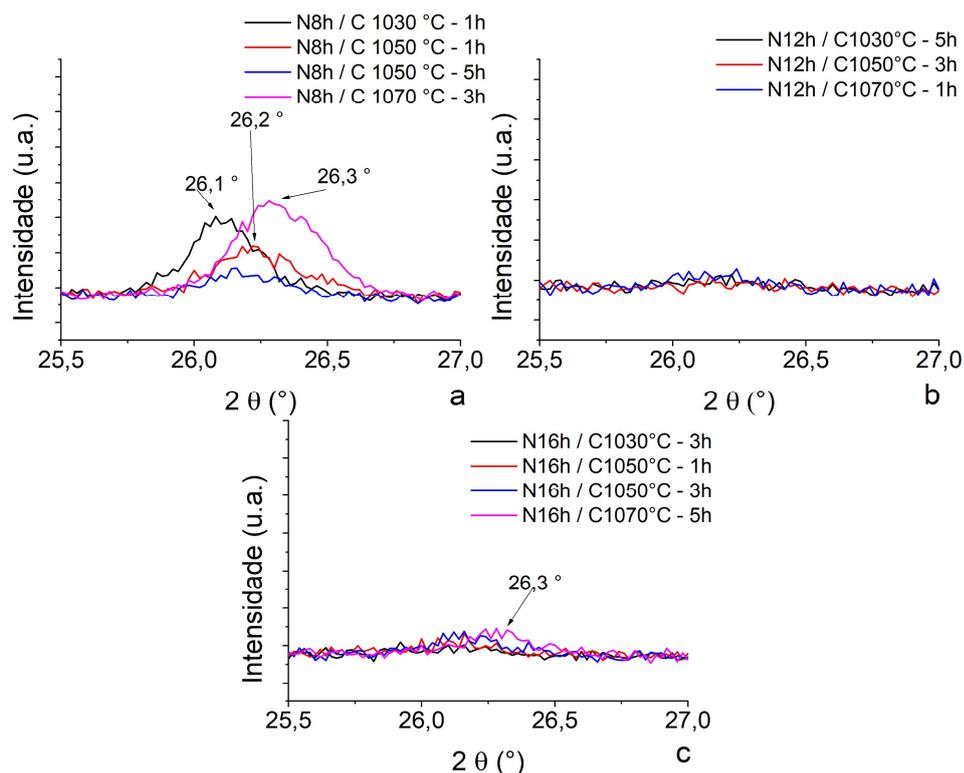


Figura 5.17. Ampliação da região do pico de 26° do quartzo dos difratogramas de Raios-X da composição MAS_{CeO_2} tratada com temperatura de crescimento de 1030°C, 1050°C e 1070°C e tempo de crescimento de 1h, 3h, e 5h e nucleação a) 8h b) 12h c) 16h. A temperatura de crescimento desloca o pico para valores mais altos, indicando a presença de quartzo- α .

Na Figura 5.18 e Figura 5.19 são apresentadas a fotografia e a transmitância das amostras MAS_{CeO_2} .

N (h)	8			12			16		
T_c t_c (h)	1030	1050	1070	1030	1050	1070	1030	1050	1070
1	[Image]			[Image]			[Image]		
3	[Image]			[Image]			[Image]		
5	[Image]			[Image]			[Image]		

Figura 5.18. Fotografia das amostras de MAS_{CeO_2} tratadas nas diferentes condições de tratamento do planejamento experimental e no tratamento de crescimento a 1050°C por 3h com nucleação de 8h, 12h e 16h (espessura $\sim 2,7$ mm).

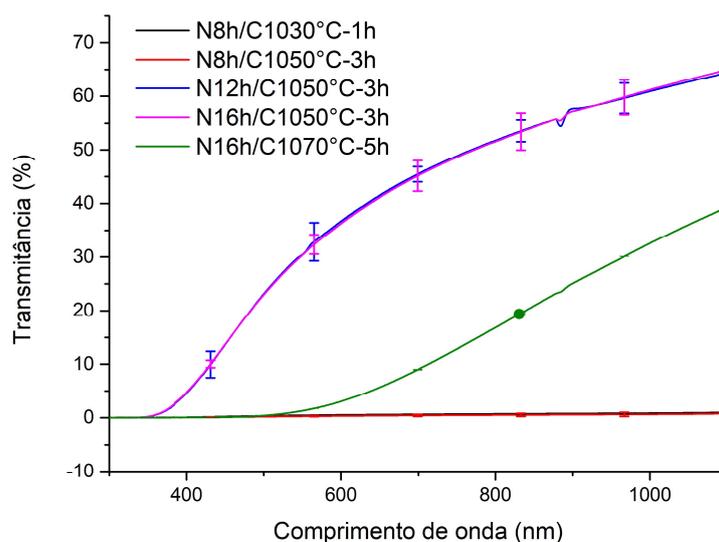


Figura 5.19. Espectroscopia de UV-Visível das amostras de MAS_{CeO_2} tratadas nos extremos do planejamento experimental e no tratamento de crescimento a 1050°C por 3h com nucleação de 8h, 12h e 16h (espessura $\sim 2,7$ mm).

As amostras N8h/C1030°C-1h e N16h/C1070°C-5h apresentaram baixa transmitância. No primeiro caso, o tempo de nucleação não foi suficiente para criar uma quantidade significativa de cristais a ponto impedir o crescimento dos mesmos. Em 16h de nucleação, o tempo e temperatura de crescimento são altos o suficiente fornecer energia para o crescimento de cristais. Além disso,

conforme apresentado nos DRXs da Figura 5.15 em 1030°C a fase quartzo é favorecida enquanto que em 1070°C é esperado que possa iniciar a formação de safirina a partir do espinélio. As amostras tratadas a 1050°C por 3h apresentaram maior transmitância que os tratamento nas condições extremas. É possível observar que até 12h de nucleação há um aumento na transmitância e esta não se altera após este tempo.

Para compreender os valores transmitância, o tamanho dos cristais foi estimado a partir do tamanho dos cristalitos medidos pela largura à meia altura dos difratogramas de DRXs (Tabela 5.4).

Tabela 5.4. Tamanho dos cristalitos das condições avaliadas de MAS_{CeO2} medidos a partir da largura à meia altura dos picos de DRX.

Condição de tratamento	tN (h)	8				12				16			
	T _c (°C)	1030	1050	1050	1070	1030	1050	1070	1030	1050	1050	1070	
	TN (h)	1	3	5	3	5	3	1	3	1	3	5	
Fase	2θ (°)	Tamanho de cristalito (nm)											
Q	26,1	52	42	44	41	--	--	34	--	20	37	67	
Z	30,3	24	25	23	29	24	25	26	23	23	24	30	
S	36,9	26	24	26	26	24	23	24	22	23	21	25	
S	44,9	51	55	53	49	53	49	53	50	47	47	47	
Z	60,4	27	29	25	30	23	28	27	23	26	24	30	

Onde: Q: Quartzo; Z: Zircônia; S: Espinélio de Magnésio

Com o tratamento a 1050°C por 3h em diferentes tempos de nucleação, é observado que o tamanho de cristalito de todas as fases reduz até ~7 nm. A fase que sofre maior redução é o espinélio. Os cristalitos com dimensões maiores são o espinélio (47-54 nm) e o quartzo (20-67 nm). Os pontos extremos do planejamento fatorial tem maior tamanho de cristalito que os intermediários, o que já esperado considerando a transmitância destes. Entre as fases consideradas, a zircônia é a que apresenta menor tamanho de cristalito e a condição com menores cristais é a nucleada por 16h com crescimento a 1050°C por 1h. Os valores de tamanho de cristalito devem ser diferentes dos calculados, já que neste caso as leituras não foram corrigidas por um padrão. Além disso, o

tamanho de cristal só pode ser considerado igual ao de cristalito no caso de monocristais e não é possível identificar este fator. Os valores também podem sofrer distorções devido as micro deformações nos cristalitos.

O MET das composições MAS_{CeO_2} indica que a morfologia dos cristais é predominantemente esférica, sendo possível discernir cristais quadrados nas Figuras 5.20 a-d. Os cristais da composição MAS_{REF} são maiores que os da MAS_{CeO_2} , sendo que na primeira podem ser visto cristais de até 50 nm e para a segunda estão na ordem de $\sim 10 \mu m$. A Figura 5.20e e 5.20f indicam os tratamentos nos pontos extremos do planejamento fatorial. É possível observar que o aumento na temperatura e tempo de crescimento levaram ao aumento no tamanho de cristal, sendo este fator mais influente que o tempo de nucleação.

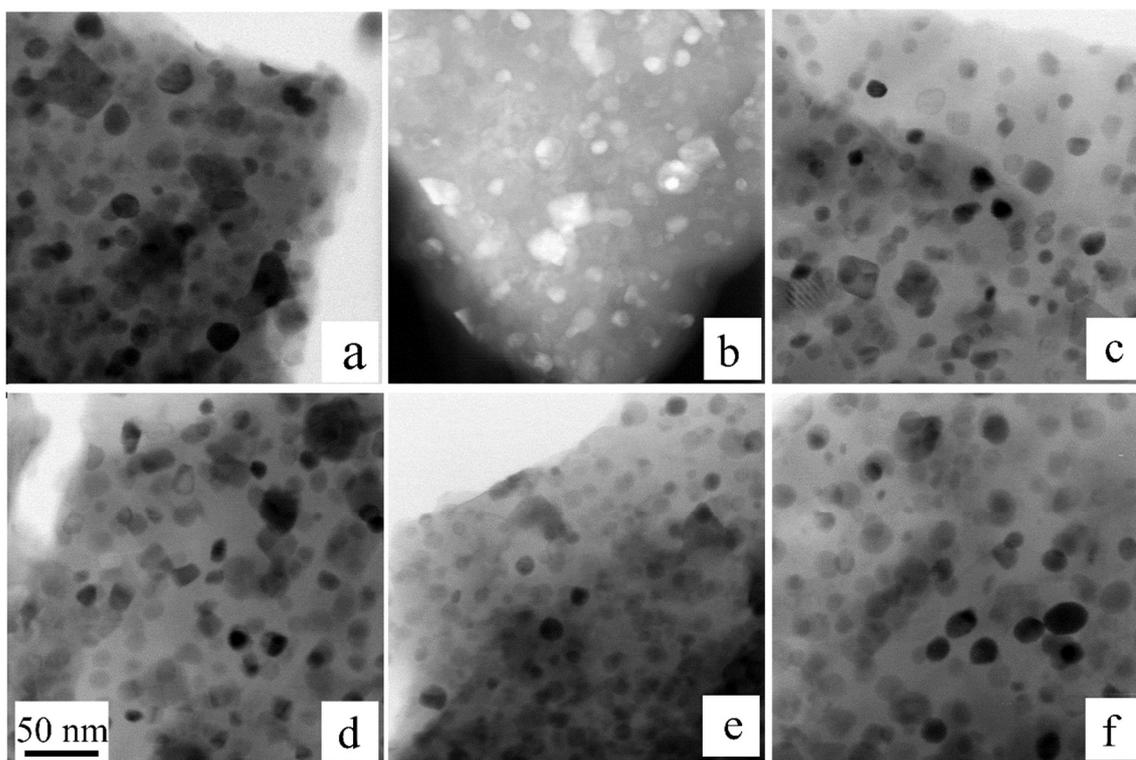


Figura 5.20. MET campo claro das composições MAS_{REF} e MAS_{CeO_2} nucleadas nas temperaturas de maior taxa de nucleação por diferentes tempos e tratadas por 3h. a) MAS_{REF} 1000°C; b) MAS_{REF} 1050°C; c) MAS_{CeO_2} 1000°C; d) MAS_{CeO_2} 1050°C; Condições mais extremas do planejamento experimental do MAS_{CeO_2} : e) MAS_{CeO_2} N8h/C1030°C-1h e f) MAS_{CeO_2} N16h/C1070°C-5h.

Os padrões de difração da Figura 5.21 mostram que há semelhanças entre as amostras MAS_{REF} e MAS_{CeO_2} tratadas nas mesmas condições de crescimento. É observada a presença de *spots* maiores no crescimento a $1000^\circ C$ (Figuras 5.21a e c) do que a $1050^\circ C$ (Figuras 5.21b e d). As Figuras 5.21e e 5.20f indicam que a amostra MAS_{CeO_2} nucleada por 16h e com crescimento durante 5h a $1070^\circ C$ (Figura 5.21f) é pouco texturizada, já que não são observados *spots* nesta imagem e as linhas de difração são mais finas quando comparado com a amostra nucleada por 8h e com crescimento de 1h a $1030^\circ C$.

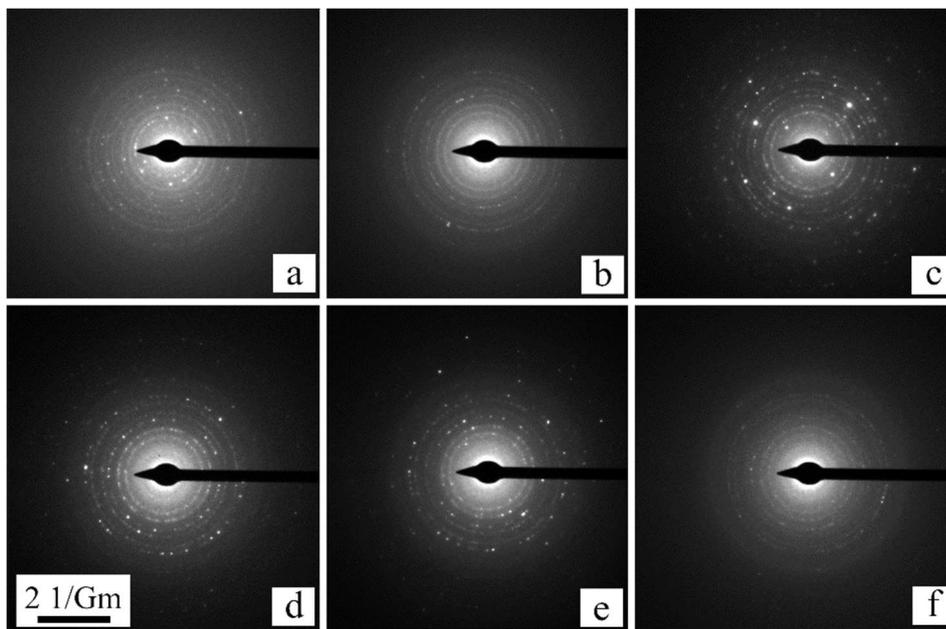


Figura 5.21. Padrão de difração das composições a) MAS_{REF} $1000^\circ C$; b) MAS_{REF} $1050^\circ C$; c) MAS_{CeO_2} $1000^\circ C$; d) MAS_{CeO_2} $1050^\circ C$; e) MAS_{CeO_2} N8h C1030°C-1h; f) MAS_{CeO_2} N16h C1070°C-5h

5.1.7 Propriedades mecânicas dos vidros com CeO_2

O módulo de elasticidade e a dureza das composições MAS_{CeO_2} são apresentados na Tabela 5.5. Em todos os casos estudados, as composições apresentaram propriedades mecânicas muito próximas. O módulo de elasticidade E_{IT} variou entre 107 e 113 GPa, a nanodureza H_{IT} entre 10,4-11,5 e a dureza Vickers, obtida a partir da profundidade de penetração, entre 9,6 e 10,7

GPa (carga de 500gf). Isto demonstra que os valores de cristalinidade não variaram apreciavelmente, pois as mudanças de propriedades são pouco perceptíveis.

As peças de MAS_{CeO_2} e MAS_{REF} nucleadas durante 16h e 72h respectivamente foram tratadas por 3h em 1000°C e 1050°C, a fim de verificar se a formação de diferentes fases levaria à mudanças na tensão de fratura. A resistência mecânica à flexão medida pela técnica de Ball-on-Three-Ball (B3B) e é apresentada na Tabela 5.6.

Tabela 5.5 – Propriedades obtidas por nanoindentação da MAS_{CeO_2} em diferentes tempos de nucleação, crescimento e temperatura de crescimento.

	HV (GPa)	H _{IT} (GPa)	E _{IT} (GPa)	E* (GPa)
N8h/C1030°C-1h	10,3 ± 0,1	11,1 ± 0,1	111 ± 1	118 ± 1
N8h/C1050°C-5h	10,3 ± 0,4	11,1 ± 0,5	111 ± 3	118 ± 3
N8h/C1050°C-3h	9,9 ± 0,3	10,7 ± 0,3	110 ± 2	118 ± 2
N8h/C1070°C-3h	10,3 ± 0,4	11,0 ± 0,4	108 ± 2	115 ± 2
N12h/C1030°C-5h	10,0 ± 0,2	10,8 ± 0,2	108 ± 2	115 ± 2
N12h/C1050°C-3h	9,6 ± 0,2	10,4 ± 0,2	109 ± 1	116 ± 1
N12h/C1070°C-1h	10,2 ± 0,2	11,0 ± 0,2	109 ± 2	116 ± 2
N16h/C1030°C-3h	10,7 ± 0,3	11,5 ± 0,3	113 ± 1	121 ± 1
N16h/C1050°C-1h	10,5 ± 0,3	11,4 ± 0,3	112 ± 2	119 ± 2
N16h/C1050°C-3h	10,1 ± 0,3	10,9 ± 0,3	108 ± 2	115 ± 2
N16h/C1070°C-5h	10,0 ± 0,2	10,8 ± 0,2	110 ± 1	117 ± 2

Tabela 5.6. Tensão de fratura em flexão biaxial avaliado pela técnica de B3B das amostras de vidro precursor MAS_{REF} e MAS_{CeO_2} e VCs tratadas a 1000°C e 1050°C durante 3h.

	Tempo de Nucleação (h)	Temperatura de Crescimento (°C)	Tensão de Fratura (10 ⁻² MPa)
M_{CeO2}	0	0	1,9 ± 0,4
	16	1000	4,3 ± 0,6
	16	1050	4,4 ± 1,1
M_{REF}	0	0	2,4 ± 0,4
	72	1000	5,1 ± 1,5
	72	1050	7,2 ± 2,4

A tensão de fratura das amostras de MAS_{CeO_2} é inferior ao das amostras de MAS_{REF} em todas as condições. Apesar disso, devido ao alto desvio padrão não é possível considerar variações significativas entre as amostras. O alto desvio padrão das amostras dos VCs é devido a heterogeneidade de microestrutura que leva à regiões esbranquiçadas no interior dos VCs transparentes, sendo visíveis a olho nu. Estas heterogeneidades podem ser atribuídas principalmente às diferentes taxas de resfriamento da superfície para o interior da amostra cilíndrica. Além disso, a proximidade entre médias da composição MAS_{CeO_2} é consequência da cristalinidade não sofrer alterações significativas independente do tratamento térmico. Como o teor de fase cristalina é inferior a 50%, existe pouca influência do teor de cada fase nas propriedades mecânicas.

Os valores de tensão de fratura são superiores aos obtidos em [41], inclusive o valor do vidro precursor é superior ao dos VCs de composição semelhante tratados em temperatura de $950^\circ C$, que atingiram 107 MPa em flexão 4 pontos. Essa diferença pode ser explicada pela área efetiva sob tração em cada técnica de medição [97].

Por fim, os vitrocerâmicos do sistema MAS nucleados com ZrO_2 apresentaram até 10 GPa de dureza, sendo satisfatório para armaduras balísticas. Por isso, este material foi selecionado para o teste de desempenho. A adição de TiO_2 e CeO_2 permitiu a obtenção de peças transparentes e de coloração moderada com menor tempo. No entanto, as propriedades mecânicas foram afetadas pelo baixo percentual de cristalinidade (menor que 50%), sendo obtido no máximo 9 GPa de dureza.

5.2 Vitrocerâmicos do Sistema LAS

Os vitrocerâmicos LAS apresentam uma camada cristalina de baixo coeficiente de expansão térmica na superfície, o que resulta em alta tensão compressiva e pode levar à melhoria das propriedades mecânicas. Esta técnica foi selecionada para verificar se permitiria obter características compatíveis com

as necessárias para telas de dispositivos eletrônicos. A composição utilizada foi obtida por Priller et. al. [28].

Esta etapa do trabalho tem como objetivos: avaliar o efeito do tempo e temperatura de tratamento térmico na microestrutura dos vitrocerâmicos; avaliar o efeito da microestrutura nas tensões residuais e nas propriedades mecânicas; e compreender o trincamento espontâneo dos vitrocerâmicos.

5.2.1 Caracterização do precursor vitrocerâmico LAS

O comportamento térmico do vidro precursor LAS bem como o efeito dos tratamentos térmicos em diferentes temperaturas sobre as fases formadas pode é apresentado na Figura 5.22.

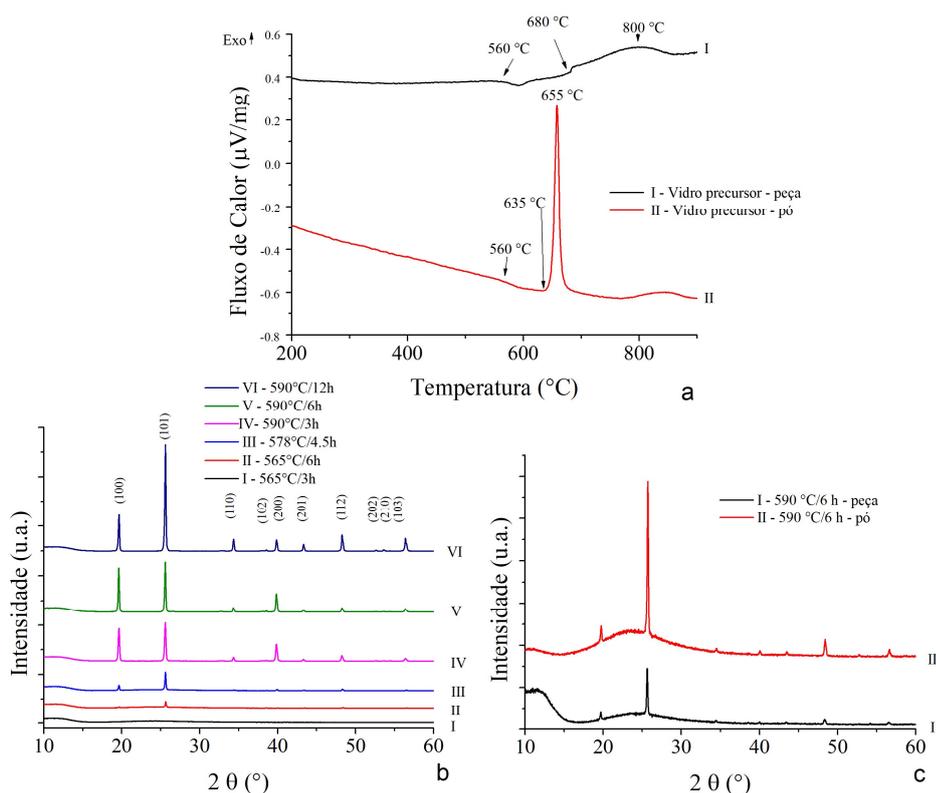


Figura 5.22. a) DSC do vidro precursor LAS em pó e em bulk, mostrando T_g e T_c; b) DRX das superfícies de LAS após tratamento em diferentes temperaturas; c) DRXs de um VC LAS tratado a 590 $^{\circ}\text{C}$ por 6h realizado na superfície de uma peça (I) e na peça moída (II)

O DSC da amostra em pó mostra que o vidro precursor apresenta T_g (*onset*) a 560°C e T_c a 655°C , com seu início a 635°C . O uso de uma amostra monolítica desloca o início do pico de crescimento para 680°C e o pico para 800°C . Este efeito pode ser explicado pela maior resistência da transferência de calor que as partículas grandes possuem em comparação as pequenas [98] e principalmente devido ao fato da cristalização ocorrer na superfície; a maior área superficial do pó é responsável pela cristalização em menor temperatura.

Estas medidas de DSC foram essenciais para definir os tratamentos térmicos necessários para produzir uma camada cristalizada uniforme na superfície das amostras. Devido à alta tensão residual relacionada à espessura da camada cristalizada, as amostras estilhaçavam durante o lixamento se tratadas acima de 590°C . Por isso, a temperatura mínima selecionada foi 565°C e a máxima 590°C , sendo esta a máxima temperatura onde foi possível desbastar a amostra na seção transversal para medir a camada cristalina sem que esta estilhaçasse.

O DRX da Figura 5.22b mostra que não foi possível identificar fases no tratamento a 565°C por 3h, porque a fração cristalizada é menor que os limites de detecção. A única fase claramente identificada foi β -espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ - ICDS 024897), a partir do tratamento $578^\circ\text{C}/4,5$ h, que aumenta de intensidade com o aumento da temperatura e do tempo.

Além disso, a intensidade relativa dos picos muda sem uma tendência, indicando que os cristais estão orientados majoritariamente de forma aleatória na superfície. A Figura 5.22c compara os difratogramas de DRX da superfície e de uma amostra moída com tratamento $590^\circ\text{C}/6$ h. Ele revela que há um aumento nos picos da direção (101) quando a amostra do VC é moída, indicando que os cristais crescem preferencialmente nesta direção.

O tamanho médio de cristal da superfície do LAS em diferentes tratamentos obtido por MO é apresentado na Tabela 5.7. As superfícies dos vitrocerâmicos destes tratamentos térmicos são mostradas na Figura 5.23.

Tabela 5.7. Valores de tamanho de cristal médio, cristalinidade na superfície e espessura de camada para os tratamentos realizados (\pm desvio padrão)

	Tratamento	Tamanho de cristal (μm)	Cristalinidade na superfície (%)	Espessura de camada (μm)
a	565°C / 3 h	9 \pm 4	1 \pm 1	5 \pm 2
b	565°C / 6 h	13 \pm 10	3 \pm 2	9 \pm 2
c	577,5°C / 4,5 h	27 \pm 14	53 \pm 19	14 \pm 6
d	590°C / 3 h	45 \pm 15	90 \pm 15	24 \pm 8
e	590°C / 6 h	43 \pm 12	99 \pm 1	56 \pm 16

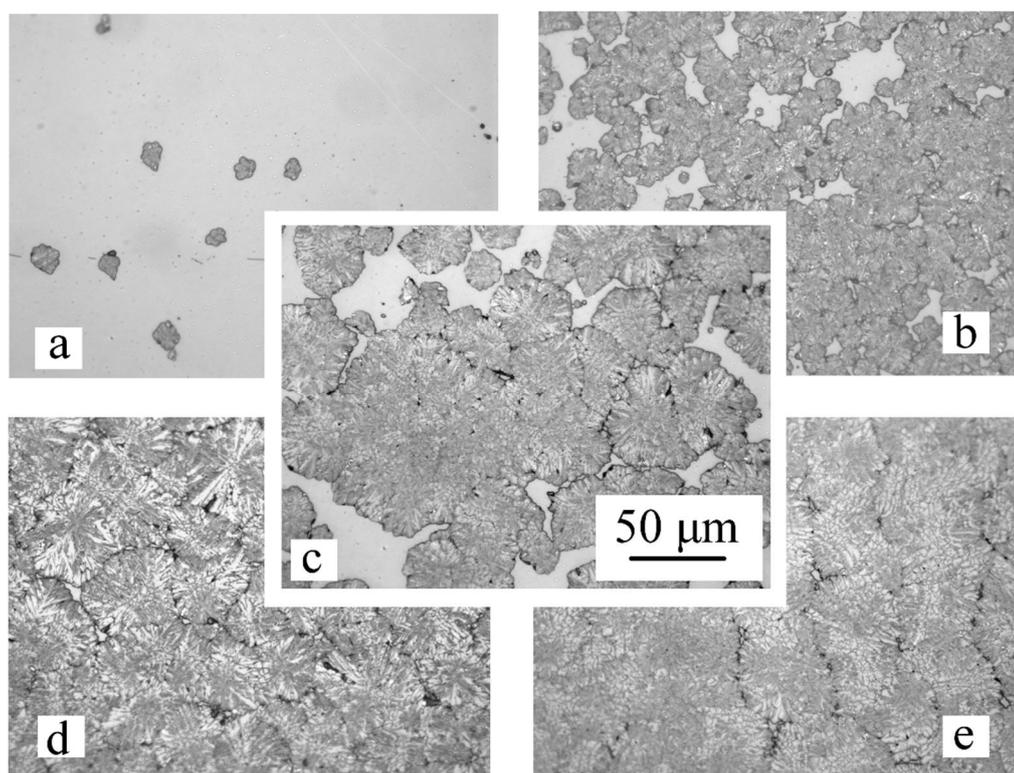


Figura 5.23. Micrografias ópticas das superfícies dos VCs após tratamento do vidro precursor durante a) 3,0h a 565°C, b) 6,0h a 565°C, c) 4,5h a 577,5°C, d) 3,0h a 590°C e e) 6,0h a 590°C.

Para a menor temperatura usada (565°C), o incremento de tempo de 3h para 6h aumenta o tamanho de cristal de 9 \pm 4 μm para 13 \pm 10 μm . Este comportamento não é observado para o tratamento na maior temperatura usada (590°C), que, considerando o erro, leva a um tamanho de cristal similar 45 \pm 15 e 43 \pm 12 μm por 3 e 6 h, respectivamente.

Assim como o tamanho de cristal na superfície, a frente de cristalização para o interior também aumenta com a temperatura e o tempo. No entanto, para

qualquer situação, a camada cristalina é menor do que a média de cristal na superfície. Esta diferença acontece porque a espessura de camada é apenas uma média das medidas da camada em vários pontos periodicamente espaçados e não representam o tamanho máximo de um cristal isolado. Além disso, a velocidade de crescimento depende da orientação cristalina, que é provavelmente diferente na superfície e no volume. Ademais, o crescimento na superfície é favorecido pelas altas taxas de difusão.

De acordo com Priller et.al [28], a fase β -espodumênio é formada a partir da β -eucryptita metaestável em qualquer temperatura e pode ser detectada após ser tratada por 24h a aproximadamente 600°C. Além disso, segundo o autor citado, o tempo para detectar a cristalização em T_g (550°C) foi de 10 h.

Embora os percentuais reportados em [28] sejam somente semi-quantitativos, os valores são similares aos resultados do presente trabalho. Após 3h a 565°C, os primeiros cristais aparecem e, após 6 h, a fração cristalina aumenta, isto é, a superfície é quase totalmente cristalizada, mas por 3h não é esperado haver cristalização completa, como mostra a Figura 5.24.

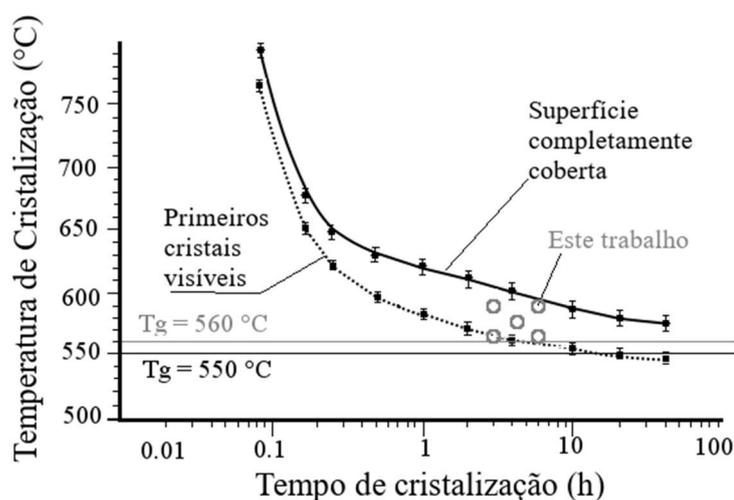


Figura 5.24. Influência do tempo e temperatura na cristalização do vidro precursor LAS adaptado de [28]. A linha tracejada representa o primeiro cristal visível por microscopia óptica, as linhas sólidas mostram a superfície totalmente cristalizada [28], enquanto que os pontos cinza mostram os tratamentos do presente trabalho. A T_g do presente trabalho e de [27] são apresentadas em linhas horizontais e diferem em apenas 10°C.

Considerando o percentual de cristalização mostrado na Tabela 5.7, é evidente que após atingir 100% de cristalização em 3h a 590°C, a cristalização na superfície para. Contudo, a frente de cristalização continua em direção ao interior do vidro, aumentando a espessura de camada. Estes resultados indicam que (para o atual número de cristais nucleados na superfície) não é possível gerar uma camada superficial cristalizada completamente com cristais menores que 12 μm . Então, para diminuir o tamanho médio de cristal, a temperatura deve ser reduzida e o tempo deve ser superior a 6 h. Um aspecto importante a ser considerado sobre este resultado é a tendência ao trincamento desta composição que pode ser magnificado pelo tamanho de cristal de ordem micrométrica. Uma relação entre tamanho de cristal de β -eucryptita e trincamento foi observada por outros autores [99,100], observando a β -eucryptita no interior de um vidro com composição $48\text{SiO}_2\text{-}38\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Li}_2\text{O}\text{-}4\text{TiO}_2$ em % mássico e para cerâmica de β -eucryptita prensada a frio. Devido à alta anisotropia de CET, elas trincaram quando o tamanho de cristal foi superior a 4 μm . Isto corrobora com a tendência ao trincamento desta amostra, já que a fase observada (β -espodumênio) também possui alta anisotropia de CET.

As camadas cristalizadas nos diferentes tempos e temperaturas de cristalização são observadas na Figura 5.25. Para temperatura de 565°C (Figuras 5.25a e b), a camada cristalizada é muito superficial e apenas alguns cristais crescem. Na condição 565°C/3h foi necessário realizar diversos testes para encontrar cristais na seção transversal. Isto acontece devido ao baixo percentual de cristalização e também pode indicar que o tempo indução para o crescimento nesta direção é diferente do crescimento ao longo do plano superficial. As camadas se tornam maiores com o aumento do tempo e temperatura (Figuras 5.25c-d).

Um comportamento similar foi reportado para vitrocerâmicos com cristalização superficial de μ -cordierita [101]. Neste caso, os cristais de μ -cordierita foram texturizados, mas a velocidade de crescimento foi similar para qualquer direção, variando de $2,9 \pm 0,2$ a $3,2 \pm 0,2 \times 10^{-10}$ m/s a 860°C. No entanto, os tempos de indução, τ_g , foram diferentes nas distintas frentes de crescimento. Primeiro, rosetas apareceram no interior da amostra ($\tau_g=1,7 \pm 0,2$

h), seguidos por hexágonos alongados na superfície ($2,9 \pm 0,2$ h), e por fim uma camada cristalina superficial (12 ± 1 h).

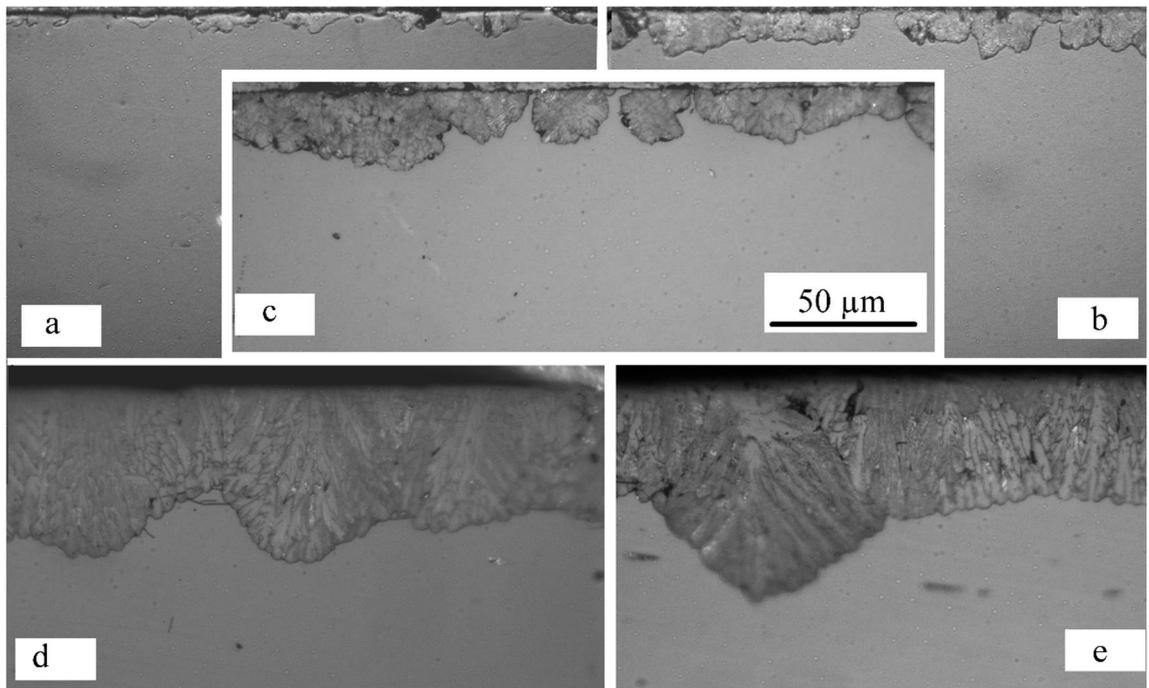


Figura 5.25. Micrografia óptica da seção transversal das peças mostrando o efeito do tempo e da temperatura de cristalização na espessura de camada após tratar o vidro precursor por: a) 3,0h a 565°C, b) 6,0h a 565°C, c) 4,5h a 577,5°C, d) 3,0h a 590°C e e) 6,0h a 590°C 6,0 h

Adicionalmente, como mostrado na Figura 5.26, a velocidade de crescimento da superfície para o interior pode ser estimada para o vidro precursor. Os valores são similares ao Sistema MAS de [101], resultando em 1,3 $\mu\text{m/h}$ ($3,6 \times 10^{-10}$ m/s) a 565°C e 7,3 $\mu\text{m/h}$ ($20,3 \times 10^{-10}$ m/s) a 590°C.

Para analisar a transparência do vitrocerâmico LAS, a transmitância óptica de uma amostra cristalizada por 6h a 590°C foi medida e comparada a seu vidro precursor (Figura 5.27).

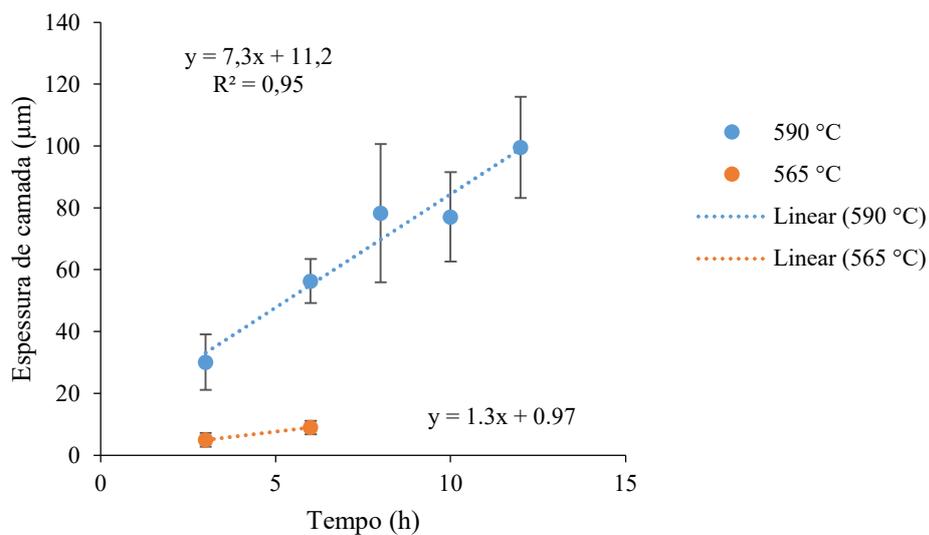


Figura 5.26. Velocidade de crescimento para o interior do vidro.

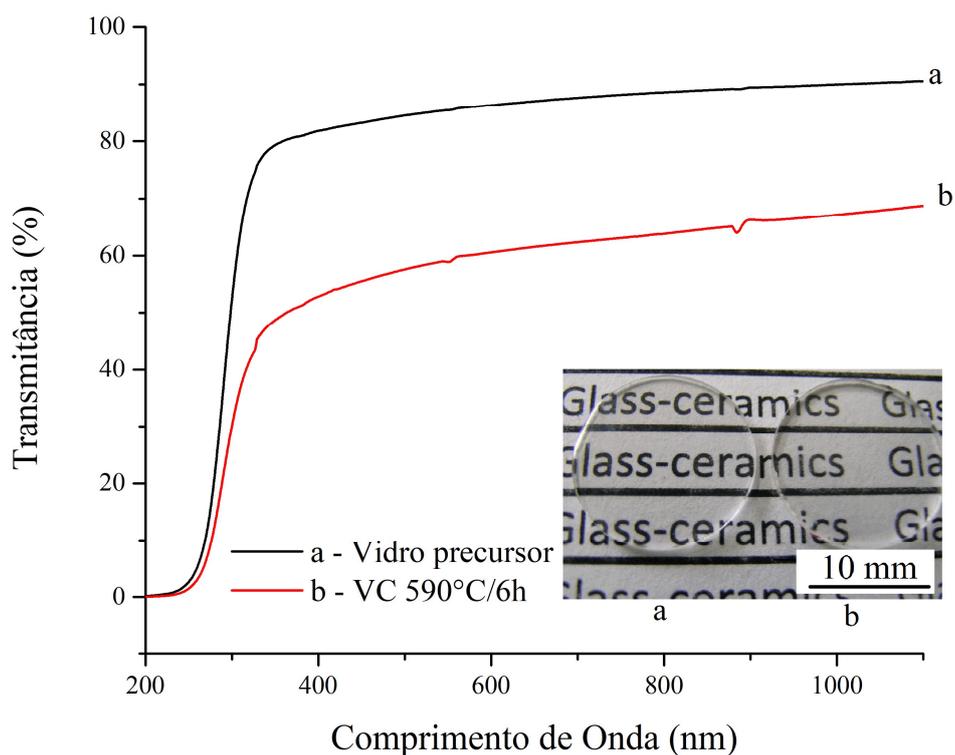


Figura 5.27. Espectro de transmissão de luz de amostras com 1,3 mm de espessura. a) Vidro precursor LAS e b) 590°C/6h VC. O insert mostra uma fotografia das duas amostras.

Como mostrado na Figura 5.27, uma amostra de vidro precursor de espessura 1,3 mm tem mais de 80% de transmissão no visível. A cristalização

superficial reduz a transmitância para 50 - 62%. Os cristais de β -espodumênio causam espalhamento de luz devido ao seu tamanho na superfície de $\sim 42 \mu\text{m}$ e $56 \mu\text{m}$ na espessura. Apesar do tamanho de grão micrométrico, uma transmissão de luz razoável ocorre devido à proximidade do índice de difração do vidro precursor e da fase cristalina [102]. Embora o índice de refração (n^*) desta composição de vidro não esteja reportada na literatura, o índice de refração determinado por medidas de infravermelho a 1550 nm é 1,530 e 1,495, para as fases cristalina (β -espodumênio_{ss}) e vítrea ($73\text{SiO}_2\text{-}12\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MgO}\cdot 2\text{TiO}_2\cdot 1\text{ZrO}_2\cdot 2\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{ZnO}$ (mol%) respectivamente [103].

O valor de n^* a 20°C calculado no Sci-glass usando o método de Appen foi 1,518 e 1,514 para o vidro precursor e o vidro residual, respectivamente. A imagem ainda é transmitida integralmente quando uma amostra de $1,3 \text{ mm}$ de espessura é colocada sobre um papel escrito e observada a olho nu, o que sugere que a transmitância é razoável e promissora para telas de dispositivos eletrônicos, embora ainda possa ser melhorada.

5.2.2 Efeito da camada cristalina nas propriedades mecânicas

A Tabela 5.8 mostra o módulo de elasticidade considerando a amostra inteira e algumas propriedades da superfície determinadas na escala nanométrica (até 800 nm de profundidade de penetração) por indentação em diferentes espessuras de camada.

Tabela 5.8. Efeito de diferentes espessuras de camada na nanodureza por indentação (H_{IT}), Módulo de elasticidade determinado por nanoindentação (E_{IT} e E^*) e determinado pela propagação de som (E).

Propriedade	Vidro precursor	585°C 6 h	590°C 6 h	590°C 9 h
Espessura de camada (μm)	0	40 ± 11	56 ± 7	105 ± 19
Tamanho de cristal (μm)	0	40 ± 15	43 ± 12	29 ± 10
H_{IT}	$8,0 \pm 0,1$	$8,3 \pm 0,2$	$8,6 \pm 0,3$	$8,5 \pm 0,3$
E_{IT}	$82,6 \pm 0,9$	$77,7 \pm 1,9$	$77,1 \pm 0,9$	79 ± 2
E^*	88 ± 1	83 ± 2	82 ± 1	84 ± 2
E	79 ± 2	80 ± 2	80 ± 0	-

O módulo de elasticidade determinado pela técnica de propagação do som, que considera a propagação através da amostra inteira é igual para qualquer condição testada. Os valores determinados por nanoindentação (camada cristalizada superficial) são somente 4 GPa menores que o do vidro precursor.

O efeito da camada cristalina nas indentações Vickers é demonstrado nas Figuras 5.28 e Figura 5.29. Os vitrocerâmicos foram tratados a 590°C/6h pois esta condição possuía maior espessura de camada, facilitando a análise. O método de microindentação foi escolhido devido ao tamanho dos cristais ser micrométrico.

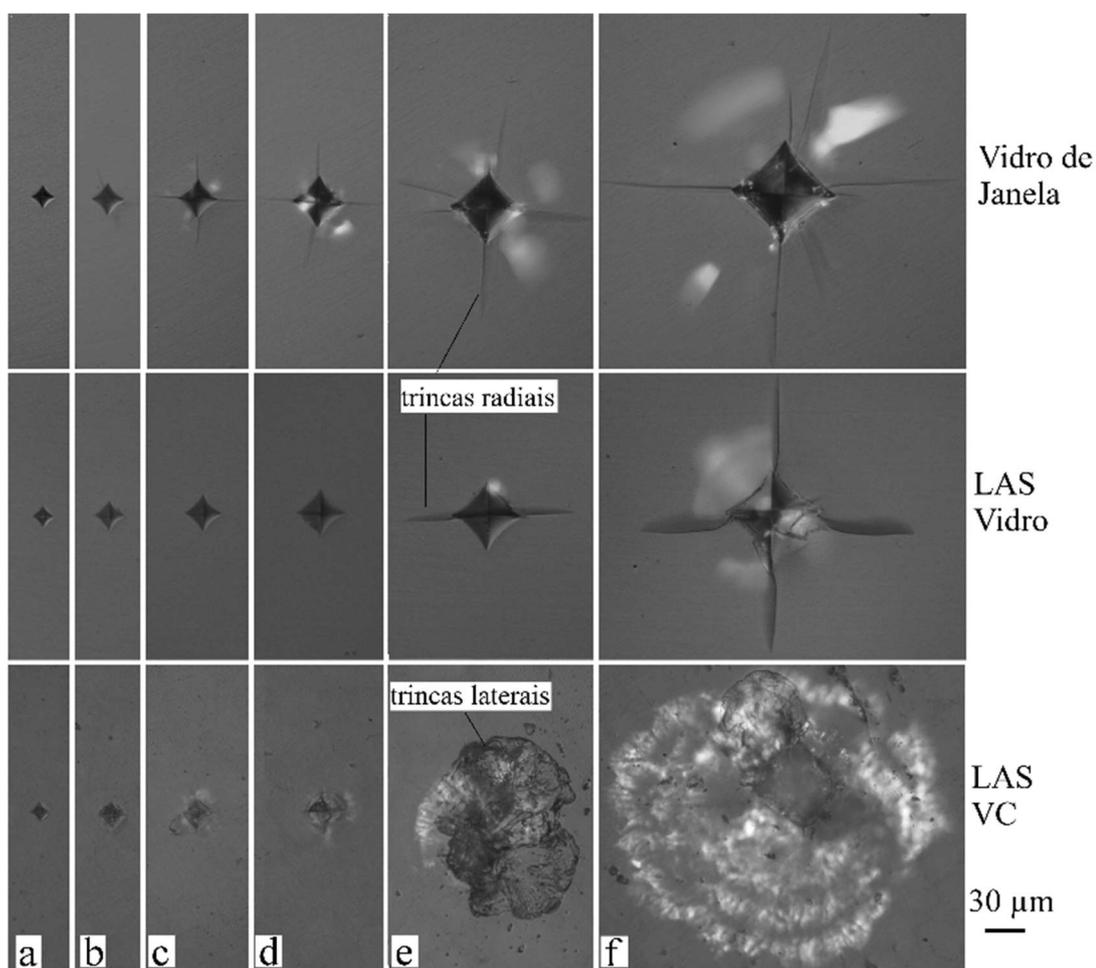


Figura 5.28. Indentações Vickers nas amostras de LAS (vidro e VC) e vidro de janela, com cargas de: a) 100 b) 200 c) 300 d) 500 e) 1000 e f) 2000 gf.

O vidro de janela, analisado para comparação, mostrou o comportamento usual. A carga para iniciar o trincamento foi 0,3 kgf e trincas radiais puderam ser

observadas nas 4 esquinas das indentações [104]. A dureza Vickers medida para este vidro foi $5,7 \pm 0,1$ GPa com cargas entre 100 gf e 200 gf. O principal mecanismo de deformação para o vidro calco-sódico em temperatura ambiente é fluxo por cisalhamento, enquanto que o trincamento nos vértices das indentações pode ser relacionado à fadiga pela interação com o vapor de água [105]. Em geral, o comportamento dos vidros durante a indentação é determinado pela composição, que dita a quantidade de oxigênios ponteantes e não ponteantes e, conseqüentemente, o coeficiente de Poisson e o processo de densificação. A densificação reduz a força motriz para aumentar a carga de início de trincamento para trincas radiais/medianas, que significa que maior densificação leva a maior carga de início de trincamento. Além disso, trincas nas bordas são consequência da abertura de defeitos criados durante o carregamento pelas tensões trativas geradas durante o ciclo de carga e descarga [106].

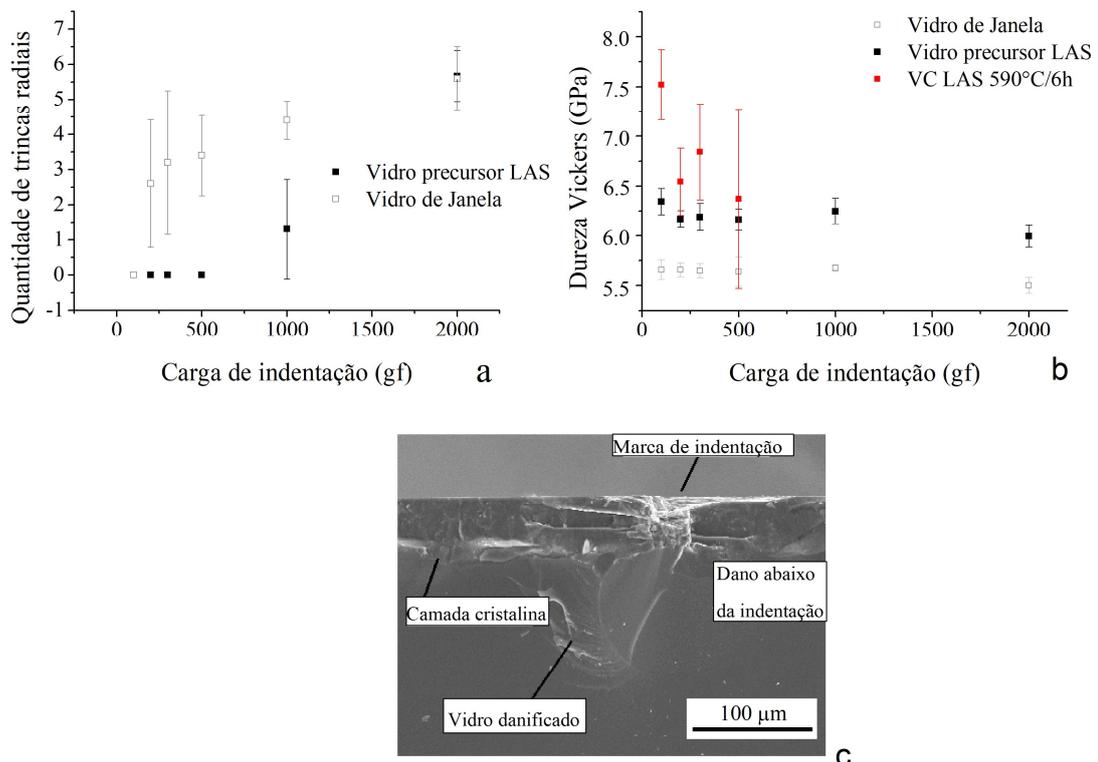


Figura 5.29. a) Dureza Vickers nas amostras de LAS (vidro e VC tratado a 590°C/6 h) e vidro de janela em cargas de 100 gf a 2000 gf. b) Probabilidade de trincamento radial dos vidros c) superfície de fratura da amostra quebrada espontaneamente após a indentação de 2 kgf.

O vidro precursor LAS tem dureza maior que o vidro de janela, sendo esta igual a $6,3 \pm 0,1$ GPa em carga de 100 gf. As trincas começaram a aparecer em 1 kgf, como mostra a Figura 5.26b. Este valor de dureza é similar ao de um vidro LAS com troca iônica, que possui 5,9 GPa em 1kgf [2], um pouco maior que o do vidro sem troca iônica, com 5,4 GPa de dureza, trincas radiais a 0,3 kgf e dano extensivo a 1 kgf [2]. No presente trabalho, não foi observado efeito do tamanho de indentação (*indentation size effect -ISE*).

Os vitrocerâmicos tem impressões Vickers menores que as do vidro precursor, embora a dureza real seja difícil de ser determinada, já que as bordas das indentações não estão claras. Em qualquer carga testada, não foi possível observar trincas radiais, e uma grande quantidade de trincas laterais surge na carga de 1 kgf. Por isso, foi impossível determinar a dureza nesta carga ou acima dela. No intervalo de 0,1 a 0,5 kgf, a dureza do vitrocerâmico reduz com a carga, indicando certo efeito do tamanho de indentação. Outro fator a ser destacado é que as amostras indentadas com 2 kgf romperam espontaneamente na indentação após 1 dia. A superfície de fratura observada por MEV (Figura 5.26c) mostra que o dano induzido pela indentação é mais profundo que a camada cristalizada, alcançando a região sob tensão tratativa.

Além disso, os valores de K_{IC} determinados pelo método de indentação (resistência ao trincamento na indentação) é $0,9 \pm 0,1$ MPa.m^{1/2} para o vidro LAS e, para comparação, $0,7$ MPa.m^{1/2} para o vidro de janela. Considerando o índice de fragilidade proposto por Sehgal e Ito [104] (H/K_{IC}), o vidro LAS é também mais frágil que o vidro de janela. Em geral, estes efeitos estão relacionados a estrutura química dos vidros, onde estruturas mais abertas são mais resistentes ao trincamento, mas menos resistentes a deformação.

Os resultados de resistência ao riscamento instrumentado são mostrados na Figura 5.30. A profundidade de penetração entre vidro e vitrocerâmico são similares, uma vez que este fator está relacionado à dureza dos dois materiais. No entanto, o comportamento frente ao trincamento é modificado pelas tensões compressivas, sendo o trincamento retardado. O trincamento pode ser explicado com base nos regimes de cargas críticas descritos por Houérou et al. [107]: o

regime micro-dúctil vai até 5,8 N e 11,5 N para o vidro e vitrocerâmico respectivamente. Neste ponto, começam a aparecer trincas radiais e lascamento, caracterizando o regime de micro trincamento, que termina a 14 N para o vidro. O vitrocerâmico LAS tem poucas trincas radiais e muitas trincas laterais e lascamentos que é concomitante com a formação de estilhaços. Então, o regime micro abrasivo, que é caracterizado por estilhaçamento e algumas trincas laterais, também inicia a 11,5 N para o vitrocerâmico e em carga um pouco maior de 14 N para o vidro. Isto é semelhante ao encontrados em [108] para um vitrocerâmico MAS, onde a carga crítica para iniciar o regime micro abrasivo foi 13-25 N e não foi possível identificar trincas laterais.

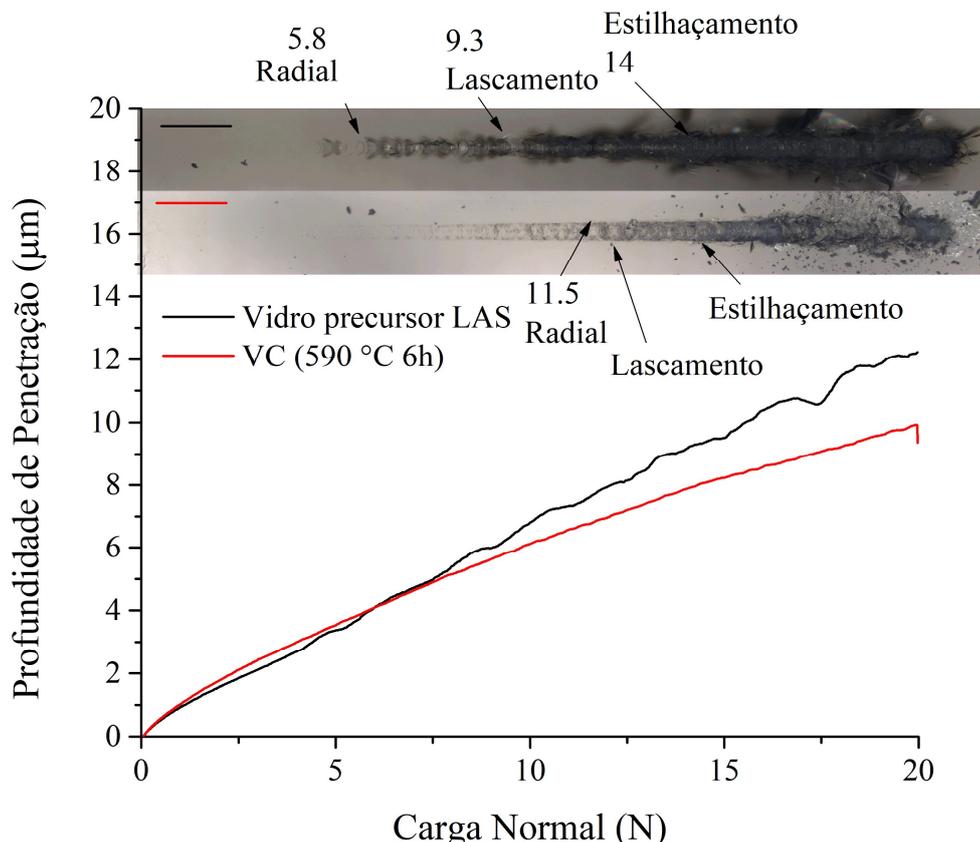


Figura 5.30. Resistência ao riscamento instrumentado do vidro e VC LAS. A micrografia óptica mostra que o VC tem mais trincas de estilhaçamento e chipping enquanto que o vidro mostra mais trincas radiais. A profundidade de penetração no VC é menor que a do vidro precursor.

Para analisar o efeito da camada cristalizada na resistência à flexão, as tensões residuais foram calculadas pelos métodos analítico, numérico e

experimental (teste de B3B) para VCs com diferentes espessuras de camada. A tensão experimental foi estimada a partir da diferença entre a tensão de fratura média dos VCs e do vidro precursor. Os resultados são mostrados na Figura 5.31.

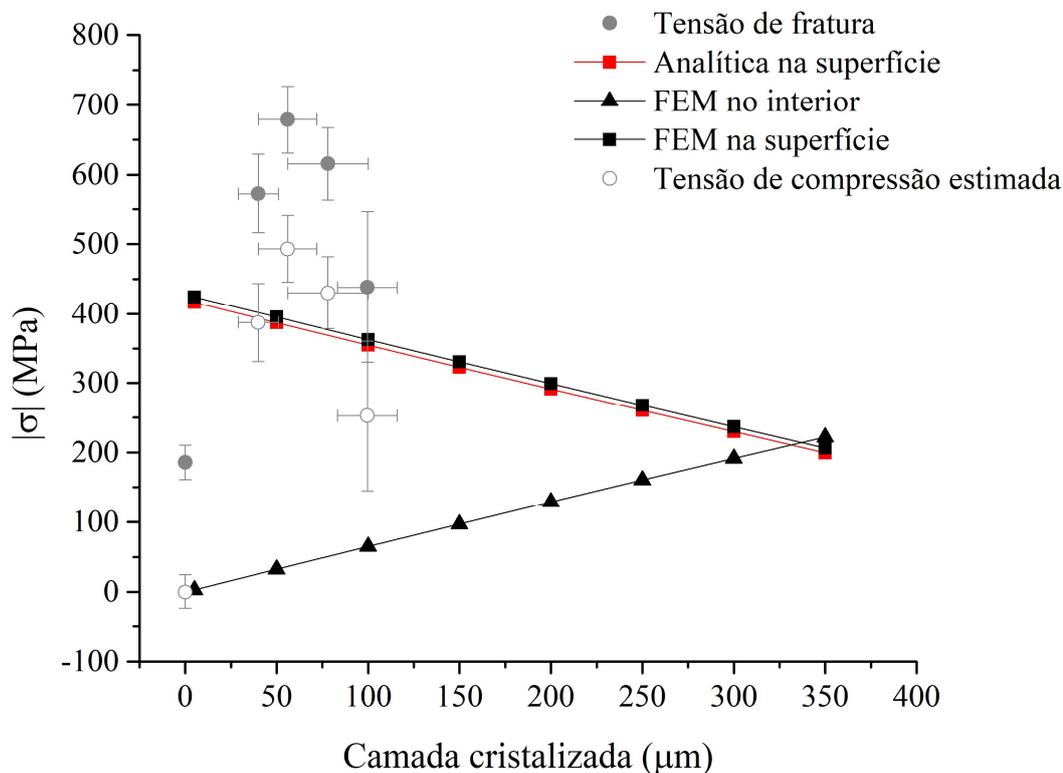


Figura 5.31. Dependência das tensões residuais (em módulo) na espessura de camada cristalizada na superfície (SUP) e no interior (Int) da amostra. Os círculos em cinza mostram os resultados experimentais de B3B (Sf) e a tensão compressiva estimada pela diferença entre os resultados de B3B dos VCs e do vidro precursor.

A Figura 5.31 mostra que aumentando a espessura da camada cristalina, a tensão compressiva na superfície reduz, de acordo com os modelos analíticos e numéricos. A maior diferença entre estes métodos foi 3,1% para a camada de 350 μm. Com o aumento da camada cristalina a tensão trativa no interior (vidro residual) aumenta. Em 350 μm, a camada cristalina e a camada de vidro residual tem espessuras semelhantes, resultando valores próximos de tração (interior) e compressão (superfície).

Os resultados de B3B demonstram tensões de compressão com magnitude similares as dos modelos analíticos e numéricos. Contudo, o

comportamento fenomenológico mostrado por B3B é diferente do comportamento calculado. A tensão compressiva aumenta até 56 μm de espessura de camada, alcançando 679 ± 48 MPa e então é reduzida drasticamente com o aumento da espessura. Um comportamento semelhante foi mostrado em [28] para a mesma composição, onde o aumento da temperatura de tratamento de 550 para 620 durante 4h e de 610 para 750°C durante ¼h geraram uma tensão máxima de 700 MPa e 800 MPa a 610°C e 720°C respectivamente. O valor máximo encontrado no presente trabalho foi de aproximadamente 700 MPa e obtido em condições de tratamento semelhantes.

Em parte, a diferença entre o comportamento experimental e calculado pode ser causado pelas orientações cristalinas e concentrações de tensão devido à microestrutura da camada cristalina. Além disso, a Figura 5.32 mostra que as beiradas das amostras são mais susceptíveis ao trincamento porque a região de vidro entre cristais é menor.

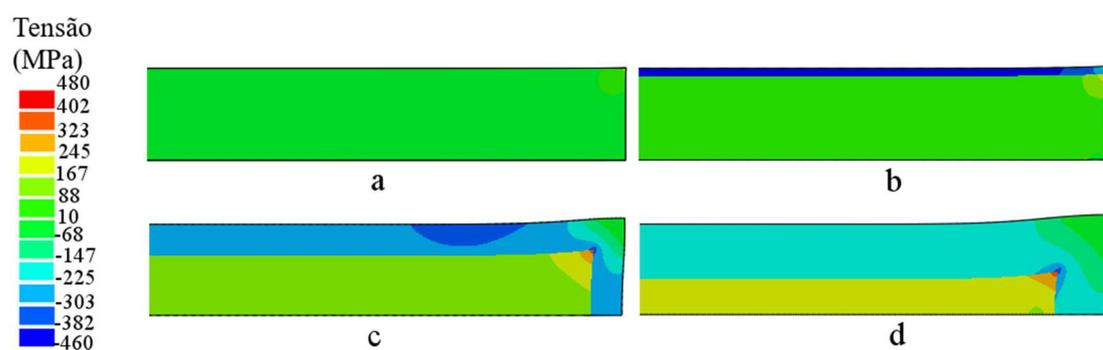


Figura 5.32. Dependência das tensões residuais na espessura de camada a) 5 μm ; b) 50 μm ; c) 200 μm ; d) 350 μm . Um fator de escala de deformação uniforme de 56.141 foi aplicado para visualização.

Com a camada cristalina irregular, muitos cristais são separados pelo vidro residual que pode estar sob alta tensão trativa. Para elucidar esta ideia, a simulação de uma microestrutura com cristais “ideais” foi realizada (Figura 5.33). Os tamanhos de cristal de 50 e 100 μm foram testados bem como a variação na profundidade da camada, sendo 20 e 40 μm e a profundidade (espessura) média de camada foi mantida constante em 60 μm .

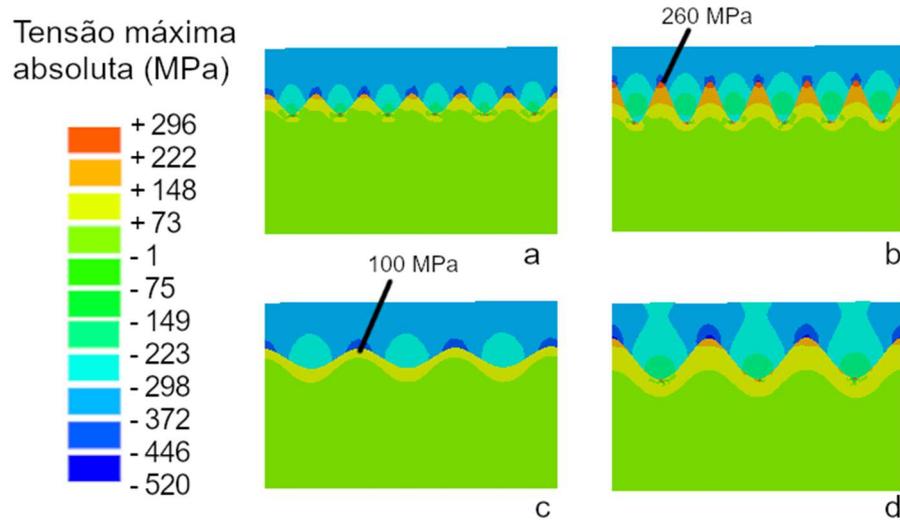


Figura 5.33. Efeito do tamanho de cristal e diferença de profundidade da camada nas tensões residuais. A figura mostra um corte da simulação realizada na seção transversal em 2D, idealizando os cristais como ondas. a) Tamanho de cristal 50 μm e diferença de profundidade de 20 μm ; b) Tamanho de cristal 20 μm e diferença de profundidade de 40 μm ; c) Tamanho de cristal 100 μm e diferença de profundidade de 40 μm ; d) Tamanho de cristal 100 μm e diferença de profundidade de 40 μm . Um fator de escala de deformação uniforme de 28,8 foi aplicado para visualização.

A simulação das camadas com diferentes tamanhos de cristais mostra que a região de interface entre cristais é a mais tracionada. A magnitude da tensão de tração aumenta com o aumento da diferença entre profundidade de camada e redução do tamanho médio de cristal, pois regiões com ângulos mais agudos são formadas. Neste caso, a tensão de tração entre cristais pode atingir 260 MPa enquanto em geometrias de cristal menos agudas é reduzida para 100 MPa. Os valores e a distribuição de tensão devem mudar se forem considerados que o módulo de elasticidade e coeficiente de expansão térmica da fase β -espodumênio são anisotrópicos. A Figura 5.34 mostra a seção transversal de um fragmento de peça do ensaio B3B e reforça a ideia de que a região de interface é responsável pela formação de trincas.

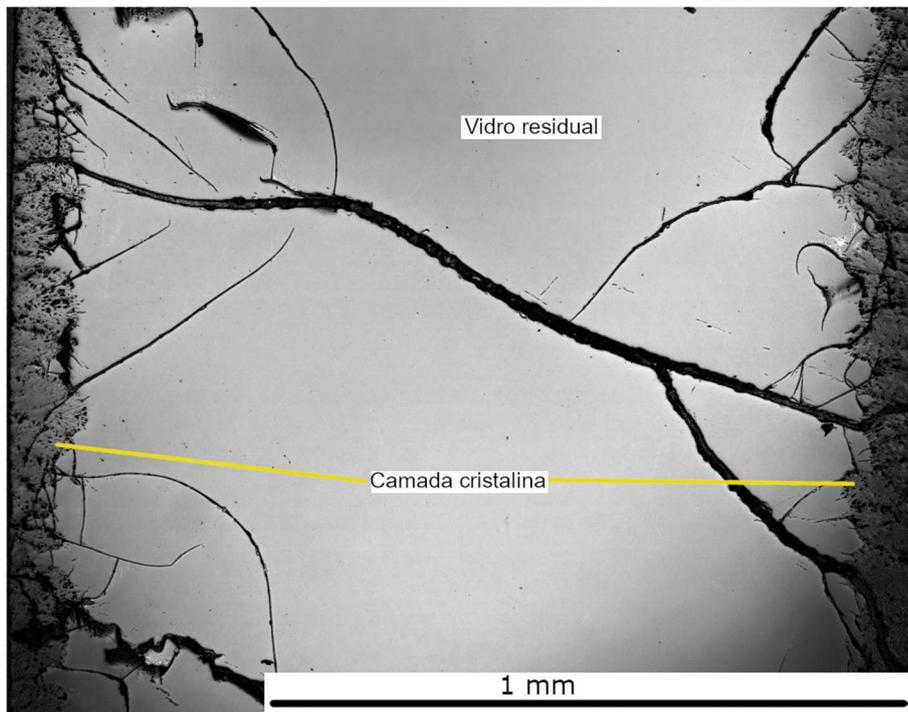


Figura 5.34. Micrografia da seção transversal de um fragmento de ensaio de B3B de peça de VC LAS tratado a 590°C por 10 h. As trincas iniciam na camada cristalina e se propagam para o interior.

5.2.3 Trincamento espontâneo dos vitrocerâmicos LAS

Como explicado na seção anterior, o aumento da camada cristalina leva ao aumento da tensão de tração no interior do vidro e na borda da amostra. Além disso, nesta região, a frente de cristalização resulta em alguns bolsões de vidro residual. Sabendo que a composição nominal da fase β -espodumênio é $1\text{Li}_2\text{O}-1\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{SiO}_2$ e o vidro precursor é (desconsiderando os outros componentes) $1\text{Li}_2\text{O}-1\text{Al}_2\text{O}_3-5.4\text{SiO}_2$ (normalizado para 1 mol de Li_2O), a composição do vidro residual consiste em uma rede de SiO_2 mais os modificadores K, Ca, Mg e Na sem ou pobre em Li e Al_2O_3 . Estes bolsões podem ser observados em micrografias ópticas da Figura 5.35, que demonstram a seção transversal após a remoção total e parcial da camada cristalina. No primeiro, as trincas iniciam na região com tensão. Contudo, devemos considerar que esta região foi polida para a microscopia e as trincas provavelmente não estão presentes nos materiais que não foram submetidos ao lixamento. No entanto, este resultado confirma que

esta região é um ponto fraco pra gerar trincas. Na segunda micrografia, as trincas propagam preferencialmente na fase vítrea residual.

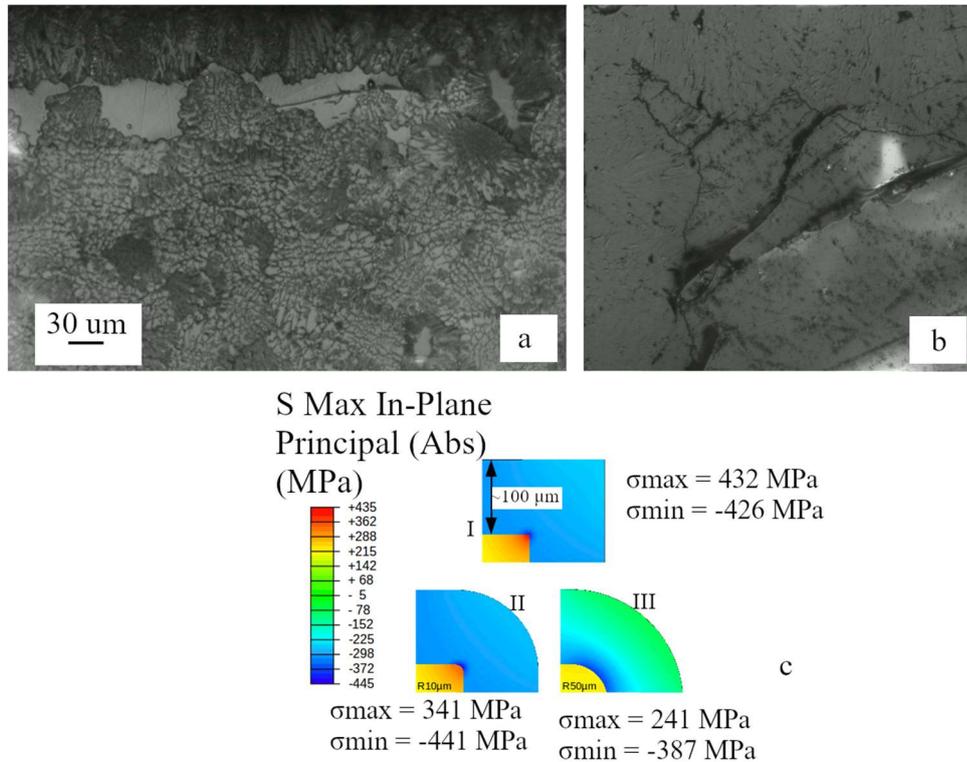


Figura 5.35. Microscopias ópticas da seção transversal após remover a camada cristalina na superfície a) parcialmente b) completamente na lateral; c) Tensão máxima absoluta principal para os casos: sem arredondar (I), arredondando a lateral com raio de 10 μm (II) ou 50 μm. Os sinais de positivo/negativo indicam que a tensão predominante em um dado ponto é de tração/compressão. A tensão no centro do disco foi de -358 MPa e na camada cristalina 71 MPa no interior do vidro, com diferenças de menos de 0,2% entre os três casos [109].

O efeito do arredondamento dos cantos sobre as tensões foi analisado em [109]. Se nenhum arredondamento é considerado (Figura 5.35c-I) a tensão de tração e o vidro residual alcançam valores muito altos, acima do valor absoluto de compressão da camada mais externa. Quando algum arredondamento é usado na interface, por exemplo, 10 μm ou 50 μm (Figura 5.35c-II e III), mantendo a espessura da camada cristalina constante, a tensão de tração é reduzida consideravelmente para valores menores que os compressão. Isto justifica o fato de algumas amostras explodirem durante o resfriamento quando os cantos não eram arredondados.

Por fim, as peças obtidas de LAS com cristalização superficial apresentaram transmitância de aproximadamente 50% no visível para amostras de 1,3 mm, alta tensão de fratura e capacidade de suprimir trincas radiais. Estas características são promissoras para as aplicações estudadas no trabalho e o desempenho mecânico será aprofundado nas próximas seções.

5.3 Fadiga dinâmica dos vitrocerâmicos dos sistemas LAS e MAS

A presença de água na superfície dos vidros pode levar à redução da resistência mecânica devido ao crescimento subcrítico de trincas. Este efeito é conhecido como fadiga ou corrosão por tensão [110]. Para melhorar o desempenho e durabilidade dos vidros usados para condições que requerem alto desempenho mecânico este fator deve ser conhecido. Por isso, o comportamento em fadiga dinâmica dos sistemas LAS e MAS foi estudado. A Tabela 5.9 sintetiza os dados obtidos.

Tabela 5.9. Parâmetros de fadiga calculados e tensão de fratura em flexão 3 pontos para as amostras de vidro precursor e VCs dos sistemas MAS e LAS.

	LAS		MAS _{REF}		MAS _{TiO2}	
	Vidro	VC	Vidro	VC	Vidro	VC
A	7,4 ± 0,1	8,5 ± 0,1	7,3 ± 0,1	7,7 ± 0,2	7,0 ± 0,2	7,5 ± 0,1
n	22 ± 8	56 ± 29	16 ± 5	18 ± 6	11 ± 3	50 ± 22
σ_f (MPa)	139 ± 46	494 ± 19	173 ± 47	394 ± 39	214 ± 21	305 ± 52
σ_{f-ind} (MPa)	79 ± 7	564 ± 36	104 ± 5	194 ± 36	83 ± 4	93 ± 5

A constante A representa a interseção do gráfico no eixo y, ou seja, a tensão de fratura quando a taxa de tensão é igual a zero. A constante n representa o coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas, onde o maior valor de n resulta em maior resistência. Devido ao alto desvio padrão característico de testes de flexão três pontos em vidros, um teste prévio foi realizado a fim de avaliar se a indentação das peças resultaria na redução do

desvio padrão. Para isto, a tensão de fratura foi medida para 3 amostras com indentação Vickers com 1 kgf de carga (σ_{f-ind}) e 3 amostras sem (σ_f) para cada condição, com velocidade de 1 mm/s e umidade relativa do ar de 50%. Na maioria dos casos a indentação levou à redução do desvio padrão, por isso esta metodologia foi adotada para a realização do teste de fadiga dinâmica.

O vitrocerâmico LAS é o material com maior tensão de fratura em flexão 3 pontos, com aproximadamente 500 MPa. Em relação aos vidros precursores, o vidro com maior resistência à flexão é o MAS_{TiO2} (214 MPa) e o LAS o menor (139 MPa).

A Figura 5.36 mostra o comportamento da composição LAS em diferentes taxas de carregamento e 100% de umidade ambiente, com amostras indentadas.

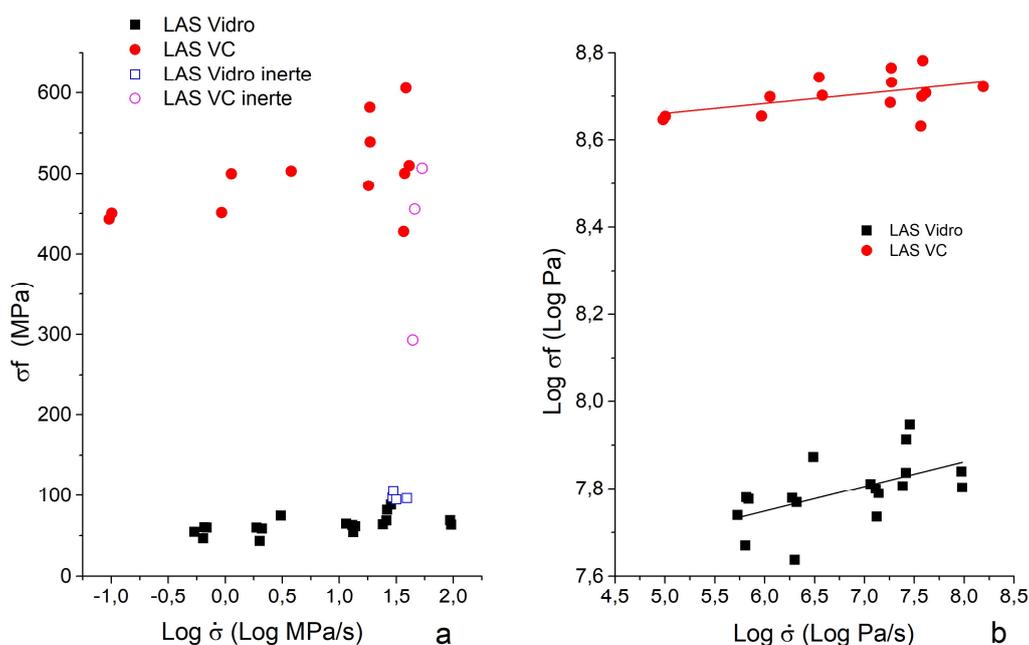


Figura 5.36. Dados de fadiga dinâmica para o vidro e vitrocerâmicos do sistema LAS vidro e VC (590°C 6h). a) Tensão de fratura em função do logaritmo da taxa de carregamento; b) Os mesmos dados linearizados para calcular o coeficiente n. O vitrocerâmico tem um n maior (menor inclinação), indicando que é menos propenso a propagação de trinca quando sujeito à fadiga dinâmica.

O vidro precursor exibe o comportamento típico de um vidro de silicato. A resistência aumenta com a taxa de carregamento, sendo o expoente $n=22$. A

resistência do vidro aumenta de 79 ± 7 MPa em ambiente úmido para 98 ± 5 MPa em ambiente inerte.

A fadiga dinâmica do vitrocerâmico leva ao n de 56. Isto indica que a camada compressiva impede o crescimento subcrítico de trincas, uma vez que a taxa de carregamento tem apenas uma pequena influência na resistência. Além disso, a resistência em ambiente úmido de 511 ± 89 MPa é igual a resistência inerte de 481 ± 51 MPa considerando o desvio padrão.

Estes resultados mostram a mesma tendência observada para vidros LAS reforçados por troca iônica em [111]. Neste caso, foi encontrado o valor de $n = 22$ para o vidro precursor e $n = 104$ e 317 para 30 min e 60 min de troca iônica em Na^+ e $n = 80$ e 1020 para troca iônica com K^+ por 30 min e 60 min K^+ .

As curvas de tensão vs taxa de tensão aplicada dos vidros e vitrocerâmicos $\text{MAS}_{\text{TiO}_2}$ são apresentadas nas Figuras 5.37 e 5.38.

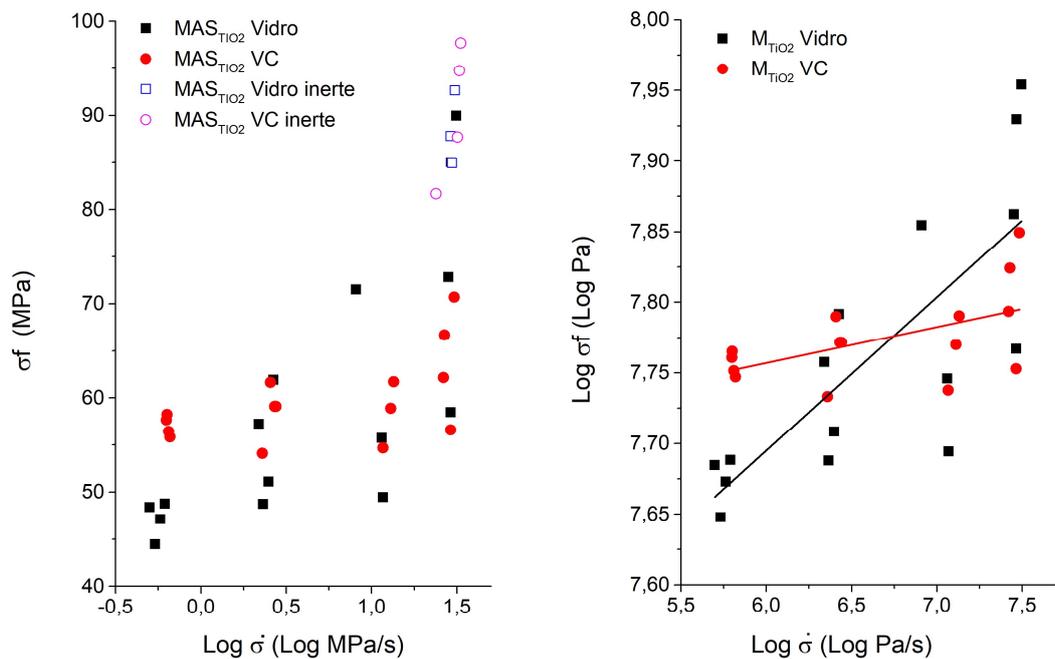


Figura 5.37. Dados de fadiga dinâmica para o vidro precursor e vitrocerâmico do sistema $\text{MAS}_{\text{TiO}_2}$ nucleado por 24h e com crescimento de 3h a 1050°C . a) Tensão de fratura em função do logaritmo da taxa de carregamento; b) Os mesmos dados linearizados para calcular o coeficiente n . O vitrocerâmico tem menor susceptibilidade ao crescimento de trincas do que o vidro precursor considerando a inclinação das retas da figura b.

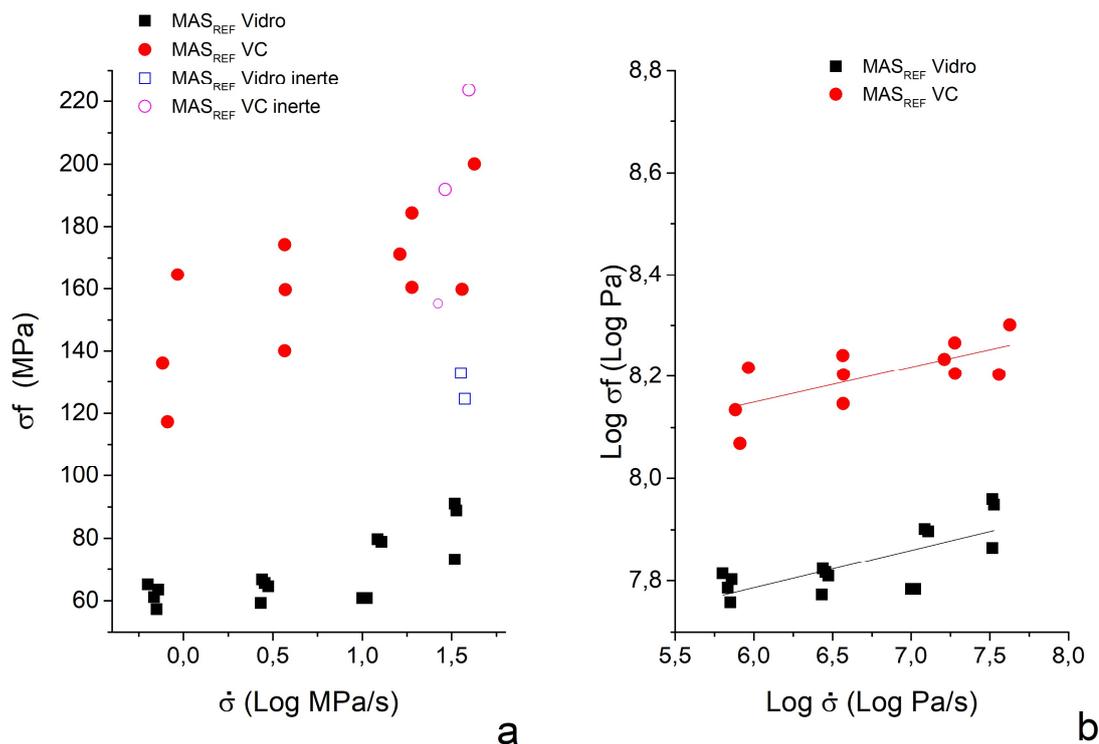


Figura 5.38. Dados de fadiga dinâmica para o vidro precursor e vitrocerâmico do sistema MAS_{REF} nucleado por 72h e com crescimento por 3h a 1050°C. a) Tensão de fratura em função do logaritmo da taxa de carregamento; b) Os mesmos dados linearizados para calcular o coeficiente n. O vitrocerâmico e o vidro precursor tem susceptibilidade ao crescimento de trincas semelhantes considerando a inclinação das retas da figura b.

O vidro e o vitrocerâmico da composição MAS_{TiO2} apresentam valores de resistência mecânica à flexão das amostras indentadas em meio inerte muito próximos ~90 MPa. Na composição MAS_{REF} ocorre um aumento significativo de aproximadamente 130 MPa para 180 MPa após a cristalização. Este aspecto está relacionado principalmente à maior fração cristalizada da composição e da quantidade de quartzo- α presente na MAS_{REF} em comparação à composição com adição de TiO₂.

Os vitrocerâmicos do sistema MAS apresentaram maior fator n que os vidros precursores, sendo este aumento mais perceptível para o MAS_{TiO2}. Os valores de n para estes vidros precursores está próximo ao observado na literatura pra silicatos. De acordo com Sglavo e Green [87] um vidro de

composição $72\text{SiO}_2.13\text{Na}_2\text{O}.1\text{Al}_2\text{O}_3.9\text{CaO}.4\text{MgO}.1\text{outros}$ apresenta n de aproximadamente 18,8.

A estrutura dos vidros está altamente relacionada a resistência à fadiga. De acordo com Smedskjaer e Bauchy (2015) [110], o teor de alumínio no vidro tem correlação com a resistência ao crescimento subcrítico de trincas, fator que pode estar relacionado ao número de constrições atômicas. Isto explica o valor de n ser maior para o vidro precursor LAS do que para os outros vidros, já que o teor de alumina é 31,2% neste vidro e 20,6% para os vidros precursores do sistema MAS.

Existem poucos dados de fadiga dinâmica de vitrocerâmicos na literatura para comparação. No estudo realizado por Dechant [112] para o sistema LS_2 (dissilicato de lítio), o parâmetro n em ambiente úmido variou de 11 a 51 em frações cristalinas que variaram de 15 a 96%. O vidro apresentou $n = 14 \pm 5$ MPa. Os valores de tensão de fratura por B3B dos vitrocerâmicos com fração cristalina acima de 60% foram de aproximadamente 200 MPa.

Em outro estudo, Sampaio [113] encontrou os valores de n iguais a 15 e 19 para vitrocerâmicos do sistema LS_2 com nucleação de 3h e 6h respectivamente. As amostras com 3h de nucleação possuíam tamanho de cristais maior que em 6h quando observado por microscopia óptica.

Os materiais vitrocerâmicos estudados na presente tese tem propriedades mecânicas maiores que o LS_2 , o que é consequência das estruturas dos vidros precursores e das fases cristalinas. Isto resulta também no aumento da resistência ao crescimento subcrítico de trincas.

Para entender melhor as diferenças estruturais dos materiais usados neste trabalho, os espectros de Raman foram obtidos (Figura 5.39). Os espectros de Raman mostram que a composição $\text{MAS}_{7\text{mol}}$ e MAS_{REF} tem espectros muito semelhantes já que a única diferença entre eles é o percentual de ZrO_2 . Eles apresentam bandas a 100 cm^{-1} e a 250 cm^{-1} devido ao movimento de oxigênios ponteantes em ligações T-O-T (T = Si, Al). As bandas a 500 cm^{-1} , e a 800 cm^{-1} são associadas ao movimento de *stretching* do Si-O, que pode ser relacionada ao estado vítreo. A banda entre 950 e 1200 cm^{-1} é relacionada a vibrações simétricas e assimétricas de *stretching* das unidades de tetraedros

$\text{Si}(\text{OAl})_y$, onde y é a quantidade de tetraedros de AlO_4 conectados aos tetraedros de SiO_4 ou podem ser relacionados ao (Si,Al)-NBO (NBO- Oxigênios não ponteantes) e (Si,Al)-BO (oxigênios ponteantes) [89].

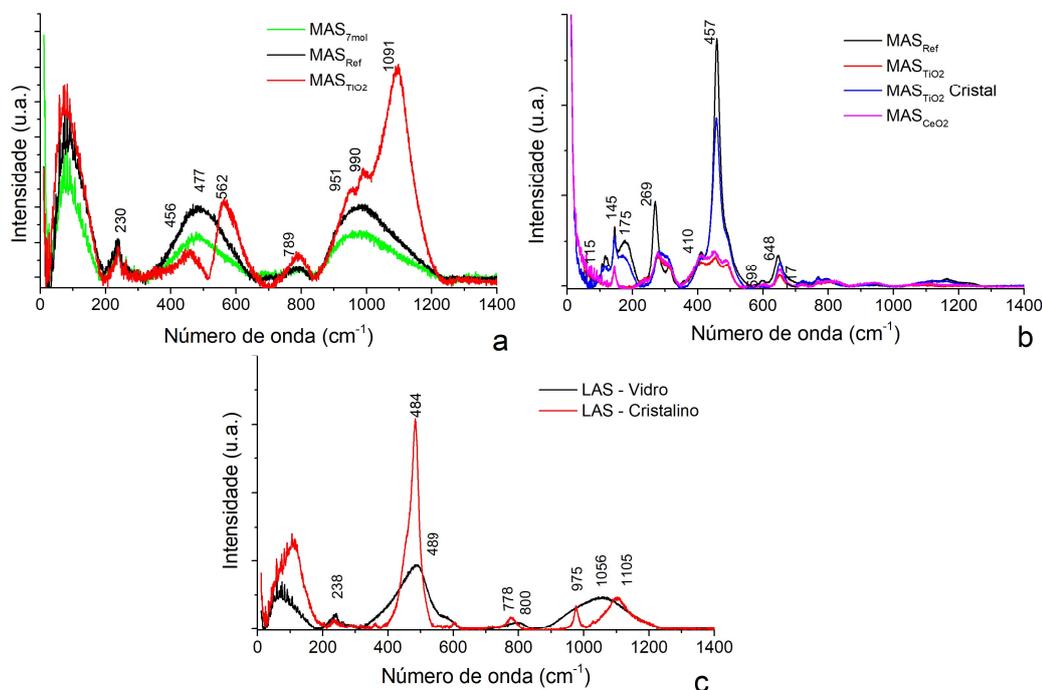


Figura 5.39. Espectro de Raman dos vidros e vitrocerâmicos estudados a) Vidros precursores do sistema MAS; b) Vitrocerâmicos do sistema MAS e c) Vidro e vitrocerâmico do tratamento 590/6h do sistema LAS

A adição de 1,5% de TiO_2 leva a alterações significativas no espectro. São adicionados ao espectro uma banda a 450 cm^{-1} relacionada à vibrações Si-O-Al e a 600 cm^{-1} associada a vibrações de *stretching* do Ti^{4+} [114] e dois ombros na banda que vai de 950 a 1200 cm^{-1} . De acordo com Mysen et al [115], esta banda está relacionada às unidades Q^0 (monômero), Q^1 (dímero), Q^2 (cadeira) e Q^3 (folha) e Q^4 do SiO_2 nos sinais de $840\text{-}860 \text{ cm}^{-1}$, $900\text{-}920 \text{ cm}^{-1}$, $960\text{-}980 \text{ cm}^{-1}$, 1050 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} respectivamente. Isso indica que a adição de TiO_2 leva à maior concentração de unidades Q^3 e Q^4 .

Os vitrocerâmicos do sistema MAS apresentam picos estreitos em substituição às bandas largas dos vidros precursores. Estas bandas mais largas estão relacionadas à maior quantidade de estados possíveis modificados por átomos NBO e configurações assimétricas [116]. Os espectros das composições $\text{MAS}_{\text{TiO}_2}$ e $\text{MAS}_{\text{CeO}_2}$ são muito semelhantes, indicando o efeito da adição de 0,1%

de CeO_2 na microestrutura do $\text{MAS}_{\text{TiO}_2}$ não altera a cristalização significativamente. A composição MAS_{REF} tem picos mais acentuados que as composições $\text{MAS}_{\text{TiO}_2}$ e $\text{MAS}_{\text{CeO}_2}$, provavelmente devido à maior cristalização. Além disso, é possível observar a presença de quartzo- α que possui picos acentuados a 145, 269, 457 e 648. Estes picos também estão presentes no espectro da fase cristalina da superfície das amostras com TiO_2 ($\text{MAS}_{\text{TiO}_2}$ cristal). Isto mostra que a fase cristalina observada em microscopia óptica é provavelmente quartzo.

No espectro do vidro e vitrocerâmico do sistema LAS é possível observar novamente que a cristalização leva à aparição de picos mais estreitos. A banda de 350 a 650 cm^{-1} pode ser relacionada aos movimentos transversais dos átomos de oxigênios ponteantes nas configurações T-O-T entre dois tetraedros adjacentes. Nesta banda existem os grupos vibracionais Si-O-Si a 490 cm^{-1} e Si-O-Al na rede da fase cristalina a 440 cm^{-1} e interações com os átomos de oxigênios não ponteantes no caso da estrutura vítrea [116,117]. O pico em 778-800 cm^{-1} pode ser originado de vibrações do silício sobre os átomos de oxigênio ponteante. As bandas de alta frequência entre 900 e 1200 cm^{-1} acontecem devido as vibrações de *stretching* para diferentes arranjos de tetraedros na rede Si-O. O pico a 1105 cm^{-1} pode ser considerado como um pico específico da fase β -espodumênio, já reportado na literatura [116].

5.4 Resistência ao impacto dos vitrocerâmicos LAS e MAS

Os testes de desempenho ao impacto foram realizados em duas condições, já que os vitrocerâmicos estudados neste trabalho podem ser usados em baixa e alta taxa de carregamento. As principais propriedades mecânicas dos materiais estudados que têm relação com o impacto são demonstradas na Tabela 5.10.

O VC MAS_{REF} é o material vítreo com maior dureza, módulo de elasticidade e dureza entre os materiais estudados. A safira foi usada para comparação no teste de impacto de alta velocidade. As propriedades mecânicas da safira são no mínimo 2x maiores que as do VC MAS_{REF} .

Tabela 5.10. Propriedades mecânicas e fragilidade dos materiais estudados em impacto.

Material	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	HV (GPa)	E_{IT} (GPa)	B (10 ⁻⁸ m ⁻¹)
MAS _{REF} Vidro	--	7,7	--	--
MAS _{REF} VC	1,3	10	130	7,7
LAS Vidro	0,9	6,5	83	6,5
LAS VC	--	7,5	79	7,3*
Vidro de Janela	0,7	5,5	71	8,0
Safira [118]	2,14	17,4	435	16,5

*Calculado considerando a tenacidade do vidro precursor.

Não é possível relacionar diretamente as propriedades mecânicas com o desempenho balístico, pois este depende das condições de teste usadas. No entanto, é possível considerar algumas recomendações gerais para projetar os materiais de armaduras. De acordo com o Ranking esquemático proposto por Krell e Strassburger [19], o modo de fragmentação é o principal parâmetro que define a resistência balística de materiais cerâmicos. Fragmentos grosseiros tem maior inércia e mantem a barreira ao projétil por mais tempo. Se este fator for semelhante para os materiais testados, a resistência balística irá depender da rigidez dinâmica (relacionada ao módulo de elasticidade) e à dureza. Materiais mais duros e rígidos tem maior capacidade de erodir o projétil e dissipar a energia cinética. O parâmetro B indica a fragilidade e pode ter correlação com a fragmentação durante o evento balístico.

5.4.1 Teste de impacto em alta taxa de carregamento

5.4.1.1 Caracterização das amostras para teste balístico

As amostras dos vidros precursores e vitrocerâmicos MAS_{REF} e LAS preparadas para ensaio balístico na dimensão 50x50x4 mm são mostradas na Figura 5.40. O VC MAS_{REF} apresenta transmissão de imagem razoável, sendo possível discernir a imagem dos objetos distantes. O VC LAS é translúcido devido aos cristais de ordem micrométrica, impedindo que seja possível discernir os objetos, mas permite que a imagem seja integralmente transmitida quando o objeto é colocado próximo à peça. A transmissão destas amostras obtida por UV-vis é apresentada na Figura 5.41.

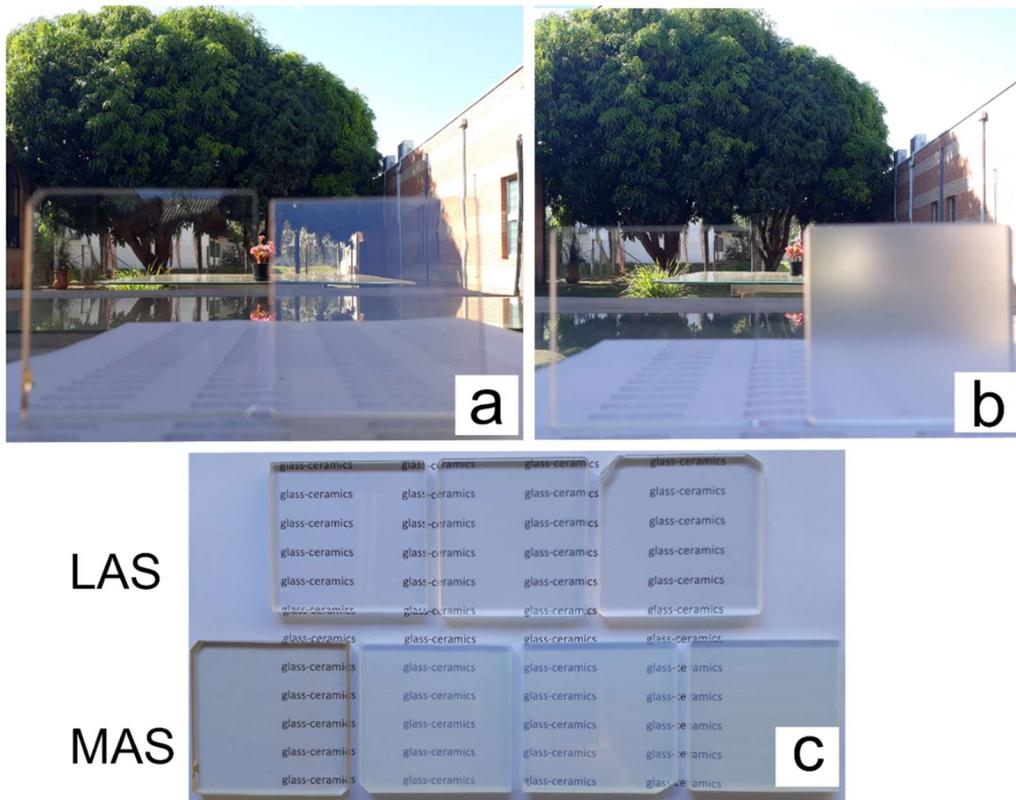


Figura 5.40. Fotografias das peças de 5 cm de lateral e 4 mm de espessura usadas para teste balístico. a) Vidro (esq.) e vitrocerâmico (dir.) do sistema MAS; b) Vidro (esq.) e vitrocerâmico (dir.) do sistema LAS e c) Peças de LAS e MAS colocadas sobre uma folha de papel, onde a primeira peça da esquerda é de vidro precursor.

Embora não exista um valor normatizado de transmitância para materiais balísticos transparentes, alguns autores [4,27] sugerem que 70% a 640 nm em uma peça de 4 mm de espessura é o valor mínimo para estes materiais. Os vidros precursores apresentam transmitância superior a 80% em 640 nm e este valor é reduzido pela cristalização. O VC MAS_{REF} tem transmitância de 70% enquanto que o VC LAS apresenta aproximadamente 50% de transmitância. Isto indica que o MAS_{REF} apresenta transmitância satisfatória para ser usado como vidro balístico.

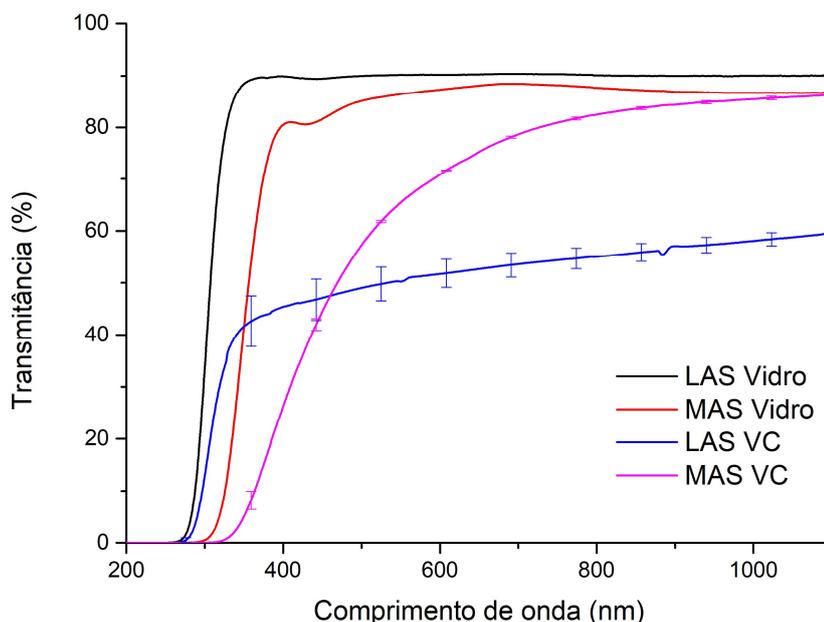


Figura 5.41. Transmissão das peças usadas para o teste balístico com 4 mm de espessura. A transmitância a 640 nm dos vidros LAS e MAS está acima de 87%, a transmitância dos vitrocerâmicos MAS e LAS é de 74% e 52% respectivamente. O valor de transmitância mínima recomendada é 70% para armaduras balísticas transparentes.

Como discutido nos itens 5.1 e 5.2, a dureza do VC MAS_{REF} é superior a do VC LAS, sendo estas de respectivamente 10 e 7 GPa. A dureza do VC MAS_{REF} tratado nas condições das peças de ensaio balístico é demonstrada na Figura 5.42.

Os valores de dureza Vickers medidos por dois métodos de análise são superiores a 10 GPa. É observado um efeito de tamanho de indentação na dureza, onde neste caso pode ser atribuído principalmente ao dano causado a partir de 1 kgf. O trincamento observado em 500gf de carga é semelhante ao apresentado na Figura 5.10, onde são observadas trincas em todas as bordas. Ocorre uma redução de aproximadamente 1,5 GPa nos valores de dureza da carga de 0,3 kgf para 1 kgf. Em geral, este efeito é atribuído as diferenças da superfície para o interior dos materiais, como energia de superfície, variações de composição e anisotropia dos cristais, e efeitos da interação do indentador com a amostra [119]. Por isso, idealmente cada material tem uma carga específica para realização destes ensaios, na qual o valor de dureza se torna independente

da carga. Para o VC MAS_{REF}, não foi possível observar este patamar, já que nas cargas em que ocorre a estabilização dos valores o material apresenta dano excessivo e conduz a erros na medição. A análise de Rietveld do MAS_{REF} nucleado por 96h mostrou que a fase vítrea residual é de 23%, e as fases cristalinas são 34% quartzo, 4% safirina, 10% zircônia, 30% espinélio de magnésio. O valor de *GOF* desta medida foi igual a 2,6, o *R expected* igual a 5,4 e *R profile* igual 6,9.

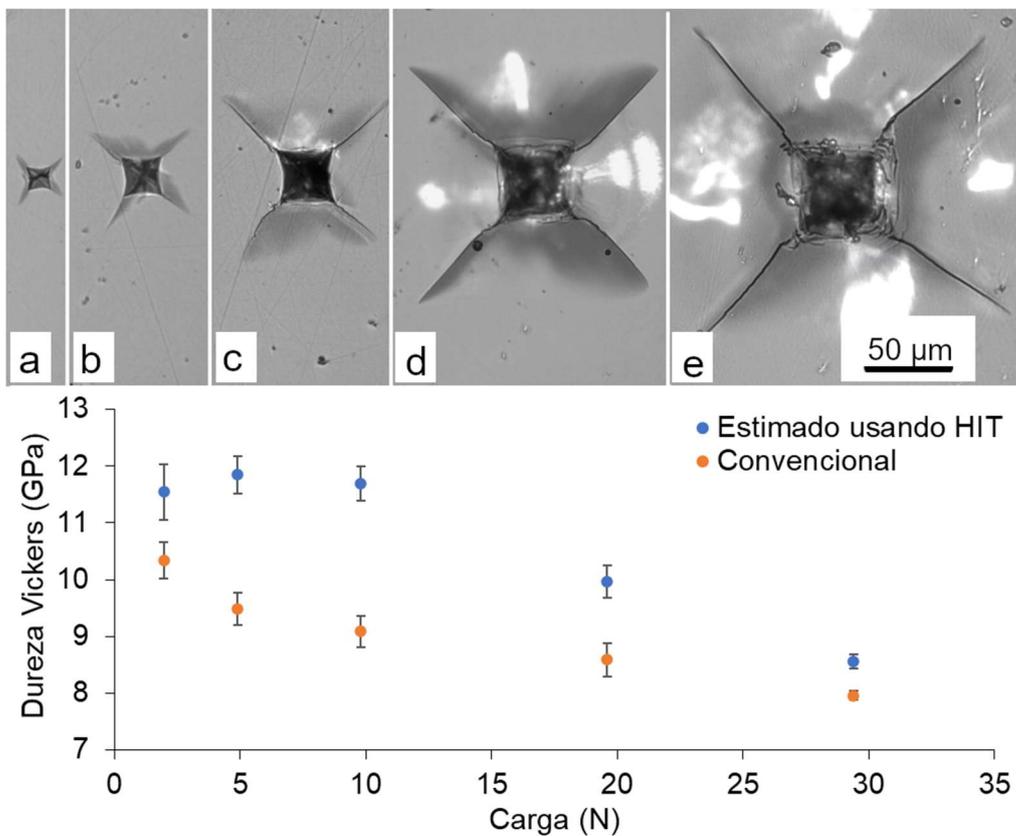


Figura 5.42. Dureza Vickers em diferentes cargas da composição MAS_{REF} nucleada por 5 dias e com crescimento de 3h a 1050°C. Dois métodos de medição foram aplicados para comprovar os valores de dureza.

5.4.1.2 Teste balístico

Os resultados do teste balístico do VC da composição MAS_{REF} são mostrados nas Figuras 5.43 e 5.44 e na Tabela 5.11.

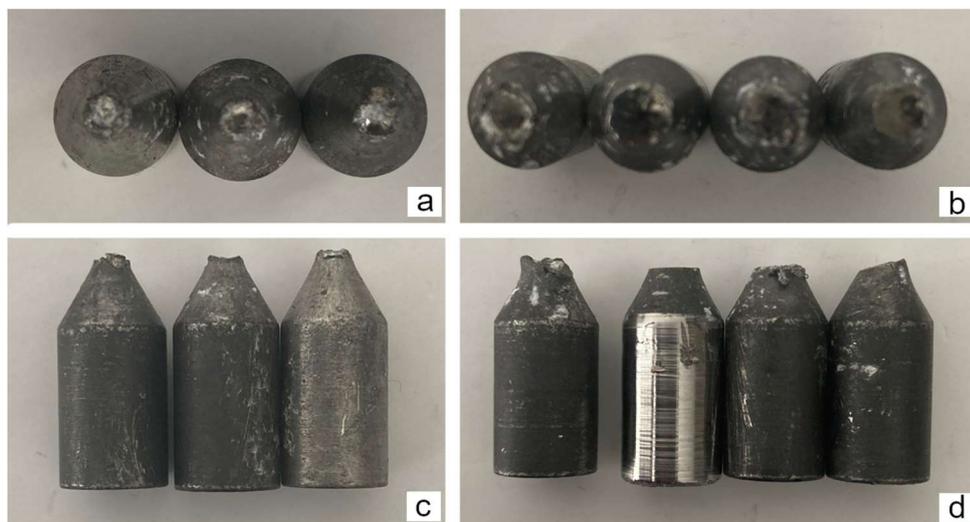


Figura 5.43. Fotografias dos projéteis após ensaio balístico. a) vista superior dos projéteis usados para a MAS_{REF}; b) vista superior dos projéteis usados para a Safira; c) vista lateral dos projéteis usados para a MAS_{REF}; d) vista lateral dos projéteis usados para a safira.

Tabela 5.11– Perda de massa dos projéteis após ensaio balístico

Amostra	Perda de massa do projétil (g)	Perda de massa do projétil (%)
Safira	0,05 ± 0,03	0,995 ± 0,003
MAS _{REF} VC	0,021 ± 0,013	0,998 ± 0,001
Vidro de Janela	0,00	0,00

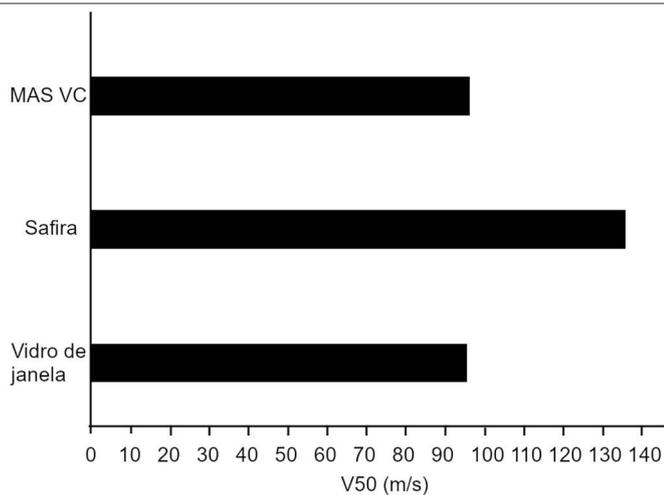


Figura 5.44. Resultados dos testes de V₅₀. A velocidade para a penetração de 50% dos corpos-de-prova é maior para a Safira (135 m/s) e de aproximadamente 95 m/s para os VC MAS_{REF} e o vidro de janela.

Para fins de comparação, corpos de prova de safira e vidro de janela foram ensaiados na mesma condição. O dano ao projétil causado durante o ensaio é semelhante para os materiais VC MAS_{REF} e safira. Não foi observado dano ao projétil no teste com vidro de janela. Este efeito é consequência da dureza dos materiais, já que a safira é um material mais duro que o MAS_{REF} e ambos têm dureza superior à dos vidros de janela.

Considerando os resultados do teste de V₅₀, a resistência balística do MAS_{REF} é semelhante ao vidro de janela. Este fato contradiz o que é esperado na literatura, que indica que com o maior dano do projétil seria esperado maior resistência balística, já que parte da energia cinética é consumida pela erosão do projétil. Neste caso, foi observado que embora tenha ocorrido erosão considerável no projétil, este dano não foi suficiente para reduzir a energia cinética.

Além disso, devemos considerar que os corpos de prova utilizados tem dimensões inferiores aos usados convencionalmente nos testes balístico. A redução do tamanho leva ao maior estilhaçamento, e neste caso, como as propriedades mecânicas do vitrocerâmico são muito mais próximas às do vidro de janela do que da safira, é esperado que o estilhaçamento destes seja semelhante. O fator estilhaçamento é o principal responsável pelo desempenho balístico [45]. Cunha et. al. [55] observaram que a combinação de dureza e tenacidade para um VC de composição Na_{4+2x}Ca_{4-x}Si₆O₁₈; 0 <x< 1 são benéficas para o desempenho balístico em arma de gás com velocidade de 80 m/s. No entanto, os fatores dureza e tenacidade isolados não mostram relação direta na resistência balística.

5.4.2 Teste de impacto em baixa taxa de carregamento

Os resultados preliminares do ensaio Charpy para os vidros precursores e vitrocerâmicos MAS_{REF} e LAS são apresentados na Tabela 5.12. A energia de fratura dos vidros precursores e do vidro de janela são muito próximas, variando entre 0,4 e 0,5 J. O vitrocerâmico MAS_{REF} apresentou energia de fratura um pouco maior, alcançando 0,6 J. Este comportamento é esperado, já que neste caso a energia de fratura aumenta com o módulo de elasticidade, tenacidade e

resistência à flexão. Estas propriedades sofreram um aumento após a cristalização, conforme discutido na seção 5.1. No entanto, é necessário realizar mais testes de impacto nestes materiais para obter uma boa aproximação do valor real. O vitrocerâmico LAS apresentou comportamento interessante em relação ao impacto. O corpo de prova foi testado com os pêndulos de 2 J, 4 J e 7,5 J e não rompeu. Além disso, não foi possível perceber a olho nu danos no material, no entanto, esta peça estilhaçou espontaneamente após algumas semanas, o que indica que havia sofrido dano.

Tabela 5.12. Resultados preliminares do teste de impacto Charpy.

Material	Energia absorvida pelo impacto		
	2 J	4 J	7,5 J
Vidro de Janela	0,5 ± 0,3	--	--
LAS Vidro	0,4	--	--
LAS VC	Sem ruptura	Sem ruptura	Sem ruptura
MAS_{REF} Vidro	0,6	--	--
MAS_{REF} VC 1	0,8	--	--

Por fim, os vitrocerâmicos testados nesta tese apresentaram desempenho ao impacto superior ao vidro de janela e vidros precursores. Isto demonstra que, do ponto de vista técnico, os vitrocerâmicos são uma boa alternativa em substituição aos vidros usados em displays de dispositivos eletrônicos e armaduras balística. No entanto, a viabilidade econômica deve ser considerada para a aplicação.

6 CONCLUSÕES

Os materiais desenvolvidos nesta tese apresentaram transmitância e propriedades mecânicas compatíveis com as aplicações.

Os vitrocerâmicos do sistema MAS apresentaram até 10 GPa de dureza e 70% de transmissão de luz, mostrando que estes são bons candidatos para armaduras balísticas transparentes. O deslocamento do pico do quartzo foi estudado, a fim de verificar em quais condições a formação de quartzo- α foi favorecida. A nucleação em diferentes tempos mostrou que em 72h o pico de quartzo a $\sim 26^\circ$ é deslocado para maiores valores, indicando que a matriz fica tensionada o que pode estar relacionado à maior dureza. A adição de 1,5% de TiO_2 à composição M_{REF} levou à redução do tempo de nucleação para obtenção de amostras transparentes de 72h para 8h. No entanto, a fração cristalina foi inferior a 50% e o valor máximo de dureza foi 9 GPa. Além disso, nas condições onde a amostra obtida foi transparente, a formação de quartzo ficou coibida.

A adição de 0,1% de CeO_2 permitiu a mudança da coloração marrom para amarelo claro. Os tratamentos térmicos variando tempo de nucleação de 8h a 16h, tempo de crescimento de 1h a 5h e temperatura de crescimento de 1030°C a 1070°C não resultaram em alterações significativas de propriedades mecânicas e no teor de fração cristalina. Os valores de dureza Vickers variaram de 9,6 a 10,7 GPa e o módulo de elasticidade entre 107 e 113 GPa. O tempo de nucleação mínimo para a amostra se tornar transparente foi de 12h. Além disso, nas amostras com 8h de nucleação a temperatura de crescimento foi a maior responsável pelo deslocamento do pico de quartzo para valores maiores, indicando que o crescimento em maior temperatura resulta na formação de quartzo- α .

No sistema LAS, a cristalização superficial de β -espodumênio resultou em na melhoria das propriedades mecânicas em relação ao vidro precursor. Neste caso, a camada com melhor tensão de fratura foi de 56 μm , alcançando até 680 MPa. Esta espessura de camada alcançou 50% de transmissão no visível, resultando em um material translúcido. No entanto, o material foi capaz de transmitir integralmente a imagem em curta distância, indicando que tem características promissoras para aplicação em telas de dispositivos eletrônicos.

A tensão de compressão do LAS foi calculada pelo método analítico e numérico utilizando o método de elementos finitos. Os valores de compressão na superfície externa atingiram 400 MPa com 3% de diferença entre as duas técnicas. A camada compressiva suprimiu a aparição de trincas radiais nos testes de riscamento instrumentado e dureza Vickers. No entanto, a tensão de tração no interior do vidro levou ao estilhaçamento durante os testes de flexão. Além disso, as bordas das peças e a irregularidade da microestrutura causaram concentração de tensões, levando à fratura espontânea de algumas peças.

A fadiga dinâmica dos vidros precursores e dos vitrocerâmicos mostrou que ocorre um aumento na resistência ao crescimento subcrítico de trincas com a cristalização. O VC com maior coeficiente n foi o LAS com cristalização superficial com n igual 56, mostrando que a tensão compressiva também é responsável por suprimir o crescimento subcrítico. O vitrocerâmico M_{TiO_2} também apresentou n elevado, de aproximadamente 50. Estes resultados indicam que estes materiais são capazes de manter as características mecânicas por maior período quando aplicados do que os vidros convencionais.

A resistência ao impacto em alta taxa de carregamento medida por arma de gás mostrou que o VC M_{REF} teve capacidade de erodir um projétil de aço duro. No entanto, esta erosão não foi suficiente para aumentar a resistência balística (V_{50}) no ensaio em relação ao vidro de janela. Os resultados para as duas composições foram de aproximadamente 100 m/s. Isto indica que o efeito da fragmentação é mais importante que a dureza na resistência balística de materiais vítreos. Os testes preliminares do ensaio Charpy mostraram que a resistência ao impacto do vitrocerâmico MAS é superior ao de um vidro de janela, sendo estas de 0,8J e 0,4J respectivamente. O vitrocerâmico LAS apresentou alta resistência ao impacto, resistindo até ao impacto de 7,5J.

Por fim, os VCs apresentaram características diferentes e podem ser aplicados em diversas aplicações. O MAS apresentou maior dureza, sendo interessante para aplicações balísticas devido à capacidade de erodir o projétil. O LAS tem alta tensão de fratura e habilidade de suprimir trincas, sendo um bom candidato a janelas de segurança e telas de smartphone.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Ampliar os tratamentos térmicos da composição $MA_{x}S_{1-x}CeO_2$ visando menor tamanho de cristal e maior cristalinidade.
- Realizar testes balísticos em placas maiores e conforme a norma NIJ 0101.06;
- Estudar o efeito da anisotropia da fase β -espodumênio nas tensões no interior do vitrocerâmico LAS.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A.K. Varshneya, Stronger glass products : Lessons learned and yet to be learned, (2018). <https://doi.org/10.1111/ijag.12341>.
- [2] P. Jannotti, G. Subhash, P. Ifju, P.K. Kreski, A.K. Varshneya, Influence of ultra-high residual compressive stress on the static and dynamic indentation response of a chemically strengthened glass, 32 (2012) 1551–1559. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.002>.
- [3] A.R. Molla, A.M. Rodrigues, S.P. Singh, R.F. Lancelotti, E.D. Zanotto, A.C.M. Rodrigues, M. Reza Dousti, A.S.S. de Camargo, C.J. Magon, I.D.A. Silva, Crystallization, mechanical, and optical properties of transparent, nanocrystalline gahnite glass-ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 100 (2017) 1963–1975.
- [4] T. Benitez, S. Y. Gómez, A.P.N. de Oliveira, N. Travitzky, D. Hotza, Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications, Ceram. Int. 43 (2017) 13031–13046. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.205>.
- [5] L. Sant'Ana Gallo, F. Célarié, N. Audebrand, A.C. Martins Rodrigues, E. Dutra Zanotto, T. Rouxel, In situ crystallization and elastic properties of transparent MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramic, J. Am. Ceram. Soc. 100 (2017) 2166–2175.
- [6] J. Lu, Z. Cao, C. Huang, K. Xiao, A. Street, Y. Dai, Microelectronics Reliability Failure analysis of projected capacitance touch panel liquid crystal displays – Two case studies, Microelectron. Reliab. (2017) 26–29. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2017.06.028>.
- [7] L. Wondraczek, J.C. Mauro, J. Eckert, U. Kühn, J. Horbach, J. Deubener, T. Rouxel, Towards ultrastrong glasses, Adv. Mater. 23 (2011) 4578–4586. <https://doi.org/10.1002/adma.201102795>.
- [8] V. V Putrolaynen, A.M. Grishin, I. V Rigoev, Anti-Scratch AlMgB₁₄ Gorilla® Glass Coating, 43 (2017) 871–874. <https://doi.org/10.1134/S1063785017100108>.
- [9] C.R. Kurkjian, P.K. Gupta, R.K. Brow, The Strength of Silicate Glasses: What Do We Know, What Do We Need to Know?, Int. J. Appl. Glas. Sci. 1

- (2010) 27–37.
- [10] Y.S. Choi, J.U. Yun, S.E. Park, Flat panel display glass: Current status and future, *J. Non. Cryst. Solids.* 431 (2016) 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.007>.
- [11] X. Chen, A.H.C. Chan, J. Yang, Simulating the breakage of glass under hard body impact using the combined finite-discrete element method, *Comput. Struct.* 177 (2016) 56–68. <https://doi.org/10.1016/j.compstruc.2016.08.010>.
- [12] C. Alter, S. Kolling, J. Schneider, An enhanced non-local failure criterion for laminated glass under low velocity impact, *Int. J. Impact Eng.* 109 (2017) 342–353.
- [13] K. Łączka, K. Cholewa-Kowalska, M. Tóda, J. Rysz, M.M. Marzec, M. Łączka, Glass-ceramics of LAS (LiO₂-Al₂O₃-SiO₂) system enhanced by ion-exchange in KNO salt bath, *J. Non. Cryst. Solids.* 428 (2015) 90–97.
- [14] Corning, Gorilla Glass - Product Information, (2018).
- [15] M. Grujicic, B. Pandurangan, N. Coutris, B.A. Cheeseman, C. Fountzoulas, P. Patel, E. Strassburger, A ballistic material model for starphire®, a soda-lime transparent-armor glass, *Mater. Sci. Eng. A.* 491 (2008) 397–411.
- [16] E. Straßburger, Ballistic testing of transparent armour ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.049>.
- [17] R. Klement, S. Rolc, R. Mikulikova, J. Krestan, Transparent armour materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1091–1095. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.036>.
- [18] G.I. Shim, S.H. Kim, H.W. Eom, D.L. Ahn, J.K. Park, S.Y. Choi, Improvement in ballistic impact resistance of a transparent bulletproof material laminated with strengthened soda-lime silicate glass, *Compos. Part B Eng.* 77 (2015) 169–178. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.035>.
- [19] A. Krell, E. Strassburger, Order of influences on the ballistic resistance of armor ceramics and single crystals, *Mater. Sci. Eng. A.* 597 (2014) 422–430.

- [20] R.L. Woodward, W. a. Gooch, R.G. O'Donnell, W.J. Perciballi, B.J. Baxter, S.D. Pattie, A study of fragmentation in the ballistic impact of ceramics, *Int. J. Impact Eng.* 15 (1994) 605–618.
- [21] C. Hermansen, J. Matsuoka, S. Yoshida, H. Yamazaki, Y. Kato, Y.Z. Yue, Densification and plastic deformation under microindentation in silicate glasses and the relation to hardness and crack resistance, *J. Non. Cryst. Solids.* 364 (2013) 40–43.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.12.047>.
- [22] J.B. Quinn, G.D. Quinn, On the hardness and brittleness of ceramics, *Key Eng. Mater.* 132–136 (1997) 460–463.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.132-136.460>.
- [23] Y. Kato, H. Yamazaki, S. Yoshida, J. Matsuoka, Effect of densification on crack initiation under Vickers indentation test, *J. Non. Cryst. Solids.* 356 (2010) 1768–1773.
- [24] M. de O.C. Villas Boas, Desenvolvimento e caracterização de vitrocerâmicos leves e transparentes para proteção balística, São Carlos - SP, 2015.
- [25] A.C. Rodrigues, E.D. Zanotto, L.S. Gallo, O. Peitl, Composições vitrocerâmicas, vitrocerâmicas obtidas, armadura de sacrifício e artigo para proteção balística, BR 10 2013 017769-5 A2, 2015.
- [26] A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke, Defect strategies for an improved optical quality of transparent ceramics, *Opt. Mater. (Amst).* 38 (2014) 61–74.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.09.030>.
- [27] F. Siebers, H.-J. Lemke, K. Schaupt, T. Zachau, Glass ceramic armor material, US 8,338,318 B2, 2012.
- [28] S. Priller, G.H. Frischat, L.D. Pye, Strengthening of glass through surface crystallization of b-spodumene ss, *J. Non. Cryst. Solids.* 196 (1996) 144–149.
- [29] V. Buljak, G. Bruno, Numerical modeling of thermally induced microcracking in porous ceramics : An approach using cohesive elements, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 4099–4108.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.041>.

- [30] H. Carré, L. Daudeville, Numerical Simulation of Soda-Lime Silicate Glass Tempering, *J. Phys. IV.* (1966) 175–185. <https://doi.org/10.1051/jp4>.
- [31] N. Pourmoghaddam, J. Schneider, Finite-element analysis of the residual stresses in tempered glass plates with holes or cut-outs, *Glas. Struct. Eng.* 3 (2018) 17–37. <https://doi.org/10.1007/s40940-018-0055-z>.
- [32] L. Sant, A. Gallo, M.O.C. Villas, A.C.M. Rodrigues, F.C.L. Melo, E.D. Zanotto, L. Sant, A. Gallo, Review article Transparent glass – ceramics for ballistic protection : materials and challenges, *Integr. Med. Res.* (2019) 1–16.
- [33] S. Bless, J. Tolman, M. Elert, M.D. Furnish, W.W. Anderson, W.G. Proud, W.T. Butler, Impact Strength of Glass and Glass Ceramic, *Shock Compression Condens. Matter.* 1421 (2009) 1421–1424.
- [34] I. Horsfall, Glass ceramic armour systems for light armour applications, in: *Proc 19th Int. Symp. Ballist., Interlaken, 2001*.
- [35] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, *J. Non. Cryst. Solids.* 471 (2017) 490–495.
- [36] W. HÖLAND, G.H. BEALL, *Glass-ceramic technology*, American Ceramic Society, Ohio, 2002.
- [37] R. Müller, E.D. Zanotto, V.M. Fokin, Surface crystallization of silicates glasses: Nucleation and kinetics, *J. Non. Cryst. Solids.* 274 (2000) 208–231.
- [38] G.H. Beall, *Glass-ceramic bodies and method of making them*, 3252811, 1966.
- [39] E. LEVIN, C.R. ROBBINS, H.F. MCMURDIE, *Phase diagrams for ceramists*, Columbus: American Ceramic Society, 1969.
- [40] C. Patzig, T. Ho, M. Dittmer, C. Ru, Temporal Evolution of Crystallization in MgO–Al₂O₃– SiO₂–ZrO₂ Glass Ceramics, (2012).
- [41] M. Dittmer, C. Ru, Colorless and high strength MgO/Al₂O₃/SiO₂ glass – ceramic dental material using zirconia as nucleating agent, (2011) 463–470.
- [42] S. Seidel, M. Dittmer, W. Wisniewski, W. Holand, C. Russel, Effect of the ZrO₂ concentration on the crystallization behavior and the mechanical

- properties of high-strength MgO – Al₂O₃ – SiO₂ glass – ceramics, (2016).
- [43] C. Patzig, M. Dittmer, A. Gawronski, Crystallization of ZrO₂ -nucleated MgO/Al₂O₃/SiO₂ glasses – a TEM study, (2014) 6578–6587.
- [44] T. T. W. M, Glass - ceramics crystallized with zirconia . In *Advances in Glass Technology* . Plenum Press , New York , pt. 2, pp. 18 – 19 ., in: *Adv. Glas. Technol.* ., New York, 1963: pp. 18–19.
- [45] E. Strassburger, S. Bauer, G. Popko, Damage visualization and deformation measurement in glass laminates during projectile penetration, *Def. Technol.* 10 (2014) 226–238. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2014.05.008>.
- [46] G. Singh, J. Singh, A Review on Finite Element Analysis of Free Fall Drop Test on Mobile Phone, 3 (2014) 2012–2014.
- [47] T.T. Mattila, L. Vajavaara, J. Hokka, E. Hussa, M. Mäkelä, V. Halkola, Evaluation of the drop response of handheld electronic products, *Microelectron. Reliab.* 54 (2014) 601–609. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2013.10.023>.
- [48] K. Hughes, R. Vignjevic, F. Corcoran, O. Gulavani, T. De Vuyst, J. Campbell, N. Djordjevic, *International Journal of Impact Engineering* Transferring momentum: Novel drop protection concept for mobile devices, *Int. J. Impact Eng.* 117 (2018) 85–101. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2018.03.001>.
- [49] J.C. Mauro, A. Tandia, K.D. Vargheese, Y.Z. Mauro, M.M. Smedskjaer, *Accelerating the Design of Functional Glasses through Modeling*, (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01054>.
- [50] Corning Inc., Corning Gorilla ® Glass Victus™, *Globe Newswire*. (2020). <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/07/23/2066674/0/en/Corning-Introduces-Corning-Gorilla-Glass-Victus-The-Toughest-Gorilla-Glass-Yet-For-Mobile-Consumer-Electronics.html>.
- [51] Z.P. Wang, X.Y. Liu, Effects of linear birefringence inside sensing head upon bulk glass current sensors' sensitivity, *Opt. Laser Technol.* 38 (2006) 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2004.11.013>.
- [52] X. Hao, X. Hu, Z. Luo, T. Liu, Z. Li, T. Wu, A. Lu, Y. Tang, Preparation and

- properties of transparent cordierite-based glass-ceramics with high crystallinity, *Ceram. Int.* 41 (2015) 14130–14136. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.034>.
- [53] A. Bertrand, J. Carreaud, G. Delaizir, M. Shimoda, J.R. Duclère, M. Colas, M. Belleil, J. Cornette, T. Hayakawa, C. Genevois, E. Veron, M. Allix, S. Chenu, F. Brisset, P. Thomas, New transparent glass-ceramics based on the crystallization of “anti-glass” spherulites in the Bi₂O₃-Nb₂O₅-TeO₂ system, *Cryst. Growth Des.* 15 (2015) 5086–5096. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01048>.
- [54] J. Darrant, C. Thompson, Processing of transparent glass-ceramic, WO 03/022767 A1, 2003.
- [55] T.B. Da Cunha, J.P. Wu, O. Peitl, V.M. Fokin, E.D. Zanotto, L. Iannucci, A.R. Boccaccini, Mechanical properties and impact resistance of a new transparent glass-ceramic, *Adv. Eng. Mater.* 9 (2007) 191–196. <https://doi.org/10.1002/adem.200600237>.
- [56] J.W. McCauley, P.J. Patel, G.A. Gilde, P.G. Dehmer, Transparent Armor, *Adv. Mater. Process. Technol.* 4 (2000).
- [57] L. Han, J. Song, C. Lin, J. Liu, T. Liu, Q. Zhang, Z. Luo, A. Lu, Journal of the European Ceramic Society crystalline transparent glass-ceramics nucleated by multiple nucleating agents, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 4533–4542.
- [58] A. Buch, M. Ish-Shalom, R. Reisfeld, A. Kisilev, E. Greenberg, Transparent glass ceramics: Preparation, characterization and properties, *Mater. Sci. Eng.* 71 (1985) 383–389. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(85\)90257-5](https://doi.org/10.1016/0025-5416(85)90257-5).
- [59] G.E. Stong, Transparent Glass-Ceramic Articles and Method for Producing, (1969) 3–5. <https://docs.google.com/viewer?url=patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US1546975.pdf>.
- [60] J. Wang, J.S. Cheng, Z.L. Deng, Effect of alkali metal Oxides on viscosity and crystallization of the MgO-Al₂O₃-SiO₂ glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 415 (2013) 34–37. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.01.039>.
- [61] R. Reisfeld, A. Kisilev, E. Greenberg, Spectroscopy of Cr in Transparent

- GC Containing Spinel and Gahnite, *Chem. Phys. Lett.* 104 (1984).
- [62] L.R. Pinckney, Transparent, high strain point spinel glass-ceramics, *J. Non. Cryst. Solids.* 255 (1999) 171–177. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00368-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00368-3).
- [63] C. Weinhold, Lightweight transparent armor window, US 8,603,616 B1, 2013.
- [64] T./ U. Carberry, John (Talbot, P./ U. Boyett, John (Garnet Valley, C./ U. Cline, Carl (Danville, C./ U. Mirata, Marcella (Livermore, D./ U. Leighton, Katherine T. (Newark, P. /US) Serafin, Wiktor (Boothwyn, M. Edgar Aleshire (Elkton, GLASS-CERAMIC WITH LAMINATES (76), US 2009/0217813 A1, 2009.
- [65] M.I. Budd, J.G. Darrant, Glass-ceramic armour, GB 2284655 A, 1995.
- [66] C.F. Cline, L.R. Pinckney, J.-Z.J. Zhang, Patent WO2008130366A1 - Transparent glass-ceramic armor, (2008).
- [67] V.O. Soares, F.C. Serbena, G. dos S. Oliveira, C. da Cruz, R.F. Muniz, E.D. Zanotto, Highly translucent nanostructured glass-ceramic, *Ceram. Int.* 47 (2021) 4707–4714. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.039>.
- [68] T. Benitez, A. Veber, K. Pagnan Furlan, L. Barros Rebouças, D. de Ligny, D. Hotza, A.P. Novaes de Oliveira, N. Travitzky, Development of magnesium-aluminum-silicate glass-ceramics nucleated with Nb₂O₅, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 11 (2020) 155–169. <https://doi.org/10.1111/ijag.13874>.
- [69] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Second edition, 2nd ed., John Wiley & Sons, Cambridge, Massachusetts, 1976.
- [70] J.B. WACHTMAN, W.R. CANNON, M.J. MATTHEWSON, Mechanical properties of ceramics, 2nd ed., Wiley, Hoboken, NJ, 2009.
- [71] M.M. Smedskjaer, J.C. Mauro, S. Sen, Y. Yue, Quantitative design of glassy materials using temperature-dependent constraint theory, *Chem. Mater.* 22 (2010) 5358–5365.
- [72] V.M. Sglavo, D.J. Green, Influence of indentation crack configuration on strength and fatigue behaviour of soda-lime silicate glass, 43 (1995).
- [73] J.E. Ritter, C.L. Sherburnei, Dynamic and Static Fatigue o f Silicate Glasses, (1971).

- [74] R.A. Palmer, W.R. Lindberg, May-June 1979, (1979) 319–320.
- [75] E.M. Aaldenberg, P.J. Lezzi, J.H. Seaman, T.A. Blanchet, Ion-Exchanged Lithium Aluminosilicate Glass: Strength and Dynamic Fatigue, 10 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1111/jace.14294>.
- [76] C. Bocker, C. Funke, C. Rüssel, Strengthening of a zinc silicate glass by surface crystallization, Mater. Lett. 207 (2017) 41–43. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.07.045>.
- [77] A. Henrique, B. Teixeira, H. Henrique, O. Rubem, K. Montedo, A. Pedro, N. De Oliveira, Materials Science & Engineering A, Mater. Sci. Eng. A. 751 (2019) 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.02.055>.
- [78] M. Grujicic, B. Pandurangan, W.C. Bell, N. Coutris, B.A. Cheeseman, C. Fountzoulas, P. Patel, D.W. Templeton, K.D. Bishnoi, M. Grujicic, B. Pandurangan, W.C. Bell, N. Coutris, B.A. Cheeseman, C. Fountzoulas, P. Patel, S.M. Branch, A. Proving, D.W. Templeton, K.D. Bishnoi, An Improved Mechanical Material Model for Ballistic Soda-Lime Glass, 18 (2009) 1012–1028.
- [79] M. Teotia, R.K. Soni, Applications of finite element modelling in failure analysis of laminated glass composites: A review, Eng. Fail. Anal. 94 (2018) 412–437. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.08.016>.
- [80] T. Pyttel, H. Liebertz, J. Cai, International Journal of Impact Engineering Failure criterion for laminated glass under impact loading and its application in finite element simulation, Int. J. Impact Eng. 38 (2011) 252–263. <https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2010.10.035>.
- [81] A. Nakagawa, H. Ohkawa, K. Yamanaka, N. Ishimaru, Establishment of Evaluation Method of Surface Fracture Mode with Front-side-origin for Cover Glass, 1 (n.d.) 2–5.
- [82] F. Huang, L. Zhang, DOP test evaluation of the ballistic performance of armor ceramics against long rod penetration, AIP Conf. Proc. 845 II (2006) 1383–1386. <https://doi.org/10.1063/1.2263582>.
- [83] S. Mil-std-, D. of Defense, Mil-Std-662F Test Method Standard V 50 Ballistic Test for Armor, (1997).
- [84] M. Timmel, S. Kolling, P. Osterrieder, P.A. Du Bois, A finite element model

- for impact simulation with laminated glass, 34 (2007) 1465–1478.
<https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2006.07.008>.
- [85] J.D. Clayton, *Methods for Analysis and Simulation of Ballistic Impact*, 11 (2017) 49–61.
- [86] J. Sehgal, S. Ito, *A New Low-Brittleness Glass in the Soda–Lime–Silica Glass Family*, (n.d.).
- [87] V.M. Sglavo, D.J. Green, Influence of indentation crack configuration on strength and fatigue behaviour of soda-lime silicate glass, *Acta Metall. Mater.* 43 (1995).
- [88] M. Dittmer, C. Rüssel, Colorless and high strength MgO/Al₂O₃/SiO₂ glass-ceramic dental material using zirconia as nucleating agent, *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* 100 B (2012) 463–470.
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.31972>.
- [89] P.H.D. Ferreira, D.C.N. Fabris, M.O.C. Villas Boas, I.G. Bezerra, C.R. Mendonça, E.D. Zanotto, Transparent glass-ceramic waveguides made by femtosecond laser writing, *Opt. Laser Technol.* 136 (2021) 106742.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106742>.
- [90] G. Carl, T. Höche, B. Voigt, Crystallisation behaviour of a MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-ZrO₂ glass, *Phys. Chem. Glas.* 43cC (2002) 256–258.
<https://doi.org/10.7868/s0869565215290150>.
- [91] X. Zhou, M. Yamane, Effect of heat-treatment for nucleation on the crystallization of MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass containing TiO₂, *Yogyo Kyokai Shi/Journal Ceram. Soc. Japan.* 96 (1988) 152–158.
- [92] Z. Xuelu, M. YAMANE, L. Jiazhi, W. Chengyu, Effect of phase separation on nucleation and growth of magnesium-aluminium-titanate crystals in MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 112 (1989) 268–271.
- [93] A. Goel, E.R. Shaaban, F.C.L. Melo, M.J. Ribeiro, J.M.F. Ferreira, Non-isothermal crystallization kinetic studies on MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 353 (2007) 2383–2391.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.04.008>.
- [94] L. Sant'Ana Gallo, F. Célarié, N. Audebrand, A.C. Martins Rodrigues, E. Dutra Zanotto, T. Rouxel, In situ crystallization and elastic properties of

- transparent MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramic, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 2166–2175. <https://doi.org/10.1111/jace.14767>.
- [95] S. Seidel, C. Patzig, M. Krause, T. Höche, A. Gawronski, Y. Hu, C. Rüssel, The effect of CeO₂ on the crystallization of MgO–Al₂O₃–SiO₂–ZrO₂ glass, *Mater. Chem. Phys.* 212 (2018) 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.01.016>.
- [96] W. ZDANIEWSKI, DTA and X-Ray analysis study of nucleation and crystallization of MgO–Al₂O₃–SiO₂ glasses containing ZrO₂, TiO₂, and CeO₂, *Chem. Informationsd.* 6 (1975) 163–169. <https://doi.org/10.1002/chin.197536007>.
- [97] S. Rasche, S. Strobl, M. Kuna, R. Bermejo, T. Lube, Determination of strength and fracture toughness of small ceramic discs using the small punch test and the ball-on-three-balls test, *Procedia Mater. Sci.* 3 (2014) 961–966. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.06.156>.
- [98] V.C.S. Reynoso, K. Yukimitu, T. Nagami, C.L. Carvalho, J.C.S. Moraes, E.B. Arau, Crystallization kinetics in phosphate sodium-based glass studied by DSC technique, 64 (2003) 27–30.
- [99] A. Pelletant, H. Reveron, J. Chêvalier, G. Fantozzi, L. Blanchard, F. Guinot, F. Falzon, Grain size dependence of pure β -eucryptite thermal expansion coefficient, *Mater. Lett.* 66 (2012) 68–71. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.07.107>.
- [100] A. Shyam, J. Muth, E. Lara-Curzio, Elastic properties of β -eucryptite in the glassy and microcracked crystalline states, *Acta Mater.* 60 (2012) 5867–5876. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.07.028>.
- [101] N. Diaz-Mora, E.D. Zanotto, R. Hergt, R. Müller, Surface crystallization and texture in cordierite glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 273 (2000) 81–93. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00147-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00147-2).
- [102] G.H. Beall, D.A. Duke, Transparent Glass-Ceramics, 4 (1969) 340–352.
- [103] A. Sakamoto, S. Yamamoto, Infrared optical properties of β -spodumene solid solution glass-ceramic for fiber-optic devices, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 45 (2006) 6969–6973. <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.6969>.

- [104] J. Sehgal, S. Ito, Brittleness of glass, *J. Non. Cryst. Solids*. 253 (1999) 126–132.
- [105] C.R. Kurkjian, G.W. Kammlott, M.M. Chaudhri, Indentation Behavior of Soda-Lime Silica Glass, Fused Silica, and Single-Crystal Quartz at Liquid Nitrogen Temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 737–744. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08241.x>.
- [106] S. Yoshida, Compositional variation of indentation-induced deformation and cracking in glass, (2020).
- [107] V. Le Houérou, J.C. Sangleboeuf, S. Dériano, T. Rouxel, G. Duisit, Surface damage of soda-lime-silica glasses: Indentation scratch behavior, *J. Non. Cryst. Solids*. 316 (2003) 54–63. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01937-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01937-3).
- [108] I.C.J. Dechandt, P. Soares, M.J. Pascual, F.C. Serbena, Sinterability and mechanical properties of glass-ceramics in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO/ZnO}$, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 6002–6013. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.032>.
- [109] D.C.N. Fabris, E.H. Miguel, R. Vargas, R.B. Canto, M. de O.C. Villas Boas, V.M. Sglavo, E.D. Zanutto, Microstructure, residual stresses, and mechanical performance of surface crystallized, *Acta Mater.* (2021).
- [110] M.M. Smedskjaer, M. Bauchy, Sub-critical crack growth in silicate glasses: Role of network topology, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4932377>.
- [111] E.M. Aaldenberg, P.J. Lezzi, J.H. Seaman, T.A. Blanchet, M. Tomozawa, Ion-Exchanged Lithium Aluminosilicate Glass: Strength and Dynamic Fatigue, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 2645–2654. <https://doi.org/10.1111/jace.14294>.
- [112] I.C.J. Dechandt, Fadiga e viscosidade de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio e propriedades mecânicas de vitrocerâmicas do sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{/ZnO}$, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2021. <http://www.riss.kr/link?id=A99932365>.
- [113] A.S. Sampaio, Study of the biaxial flexural strength of lithium disilicate glass-ceramics for application as dental prosthesis, 2018.

<http://ci.nii.ac.jp/naid/40020815310/en/>.

- [114] K. Zheng, J. Liao, X. Wang, Z. Zhang, Raman spectroscopic study of the structural properties of CaO-MgO-SiO₂-TiO₂ slags, *J. Non. Cryst. Solids*. 376 (2013) 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2013.06.003>.
- [115] B. Mysen, D. Neuville, Effect of temperature and TiO₂ content on the structure of Na₂Si₂O₅-Na₂Ti₂O₅ melts and glasses, *Geochim. Cosmochim. Acta*. 59 (1995) 325–342.
- [116] A. Wei, Z. Liu, F. Zhang, M. Ma, G. Chen, Y. Li, Thermal expansion coefficient tailoring of LAS glass-ceramic for anodic bondable low temperature co-fired ceramic application, (2020) 4771–4777.
- [117] S. Ross, A.M. Welsch, H. Behrens, Lithium conductivity in glasses of the Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ system, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 465–474. <https://doi.org/10.1039/c4cp03609c>.
- [118] L.S.A. Gallo, M.O.C. Villas Boas, A.C.M. Rodrigues, F.C.L. Melo, E.D. Zanotto, Transparent glass-ceramics for ballistic protection: Materials and challenges, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 3357–3372. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.05.006>.
- [119] D. Chicot, Hardness length-scale factor to model nano- and micro-indentation size effects, 499 (2009) 454–461. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.09.040>.