

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA

MARIZA VEIGA SENK

EFEITO DO TAMANHO DO CRISTAL E DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA  
CRISTALIZADA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO  $5BaO.8SiO_2$  E CURVA-R  
EM VITROCERÂMICAS

PONTA GROSSA  
2023

MARIZA VEIGA SENK

EFEITO DO TAMANHO DO CRISTAL E DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA  
CRISTALIZADA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO  $5BaO.8SiO_2$  E CURVA-R  
EM VITROCERÂMICAS

Tese submetida ao Programa de Pós  
- Graduação em Ciências - Área de  
concentração:Física - da Universidade  
Estadual de Ponta Grossa, como requi-  
sito parcial para obtenção do Grau de  
Doutora em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos  
Serbena

PONTA GROSSA  
2023

S477 Senk, Mariza Veiga  
Efeito do tamanho do cristal e da fração volumétrica cristalizada nas propriedades mecânicas do  $5BaO.8SiO_2$  e curva-R em vitrocerâmicas / Mariza Veiga Senk. Ponta Grossa, 2023.  
144 f.

Tese (Doutorado em Ciências - Área de Concentração: Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena.

1. Vidro. 2. Dissilicato de lítio. 3. Resistência - flexão. 4. Tenacidade - fratura. 5. Curva-R. I. Serbena, Francisco Carlos. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Física. III.T.

CDD: 530

## TERMO DE APROVAÇÃO

MARIZA VEIGA SENK

### EFEITO DO TAMANHO DO CRISTAL E DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA CRISTALIZADA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO 5BaO.8SiO<sub>2</sub> E CURVA-R EM VITROCERÂMICAS


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Ciências, no Programa de Pós-Graduação em Ciências, Área de Concentração Física, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador \_\_\_\_\_

 Documento assinado digitalmente  
**FRANCISCO CARLOS SERBENA**  
Data: 16/12/2023 18:52:26-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Francisco Carlos Serbena– UEPG– Presidente

\_\_\_\_\_

 Documento assinado digitalmente  
**ALUISIO ALVES CABRAL JUNIOR**  
Data: 14/12/2023 14:17:46-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Aluisio Alves Cabral Junior– IFMA- Titular

\_\_\_\_\_

 Documento assinado digitalmente  
**DANIELE TONIOLO DIAS FERREIRA ROSA**  
Data: 14/12/2023 14:33:49-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Daniele Toniolo Dias Ferreira Rosa– UTFPR – Titular

\_\_\_\_\_

 Documento assinado digitalmente  
**ADRIANA SCOTON ANTONIO CHINELATTO**  
Data: 14/12/2023 15:42:06-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto – UEPG–Titular

\_\_\_\_\_

 Documento assinado digitalmente  
**GELSON BISCAIA DE SOUZA**  
Data: 14/12/2023 18:06:05-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Gelson Biscaia de Souza – UEPG– Titular

Ponta Grossa, 14 de dezembro de 2023.

Dedico este trabalho à minha amada avó Rosa (*in memoriam*) pelo exemplo de força, confiança e dedicação.

A todas as mulheres cientistas.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena, pela orientação, compreensão, paciência e confiança para realização deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Edgar D. Zanotto pela disponibilização do LAMAV para a preparação dos vidros;

Ao meu noivo José Ricardo pelo companheirismo, amor, e incentivo, principalmente durante a pandemia da COVID 19;

À minha amiga Janaina Schardosin, pelo incentivo e conversas que me ajudaram a continuar em frente;

À Iolanda, Simone, Crislaine e Jaqueline pelo companheirismo, troca de ideias e pelas risadas compartilhadas;

À minha família, pelo apoio e credibilidade no meu sucesso;

À Lais, pela auxílio nas medidas realizadas no LAMAV.

A todos os meus colegas e amigos da UEPG que me acompanharam durante todo esse tempo;

Ao C-LABMU da UEPG pela disponibilização de toda a estrutura necessária para a realização das diversas medidas relativas ao trabalho.

Ao Laboratório Multiusuário (LabMult) da UTFPR de Ponta Grossa -PR pela disponibilização do perfilômetro para análises de superfícies de fratura.

Ao CNPq, CAPES e Fundação Araucária pelo auxílio financeiro ao projeto.

“A resiliência se sobrepõe ao medo do fracasso.”

*Mariza Veiga Senk*

## RESUMO

Os vidros  $5BaO.8SiO_2$  (*B5S8*) e  $Li_2O.2SiO_2$  (*LS2*) são um dos poucos vidros estequiométricos que nucleiam homogêneo no volume. O (*B5S8*) é um sistema pouco avaliado em estudos de propriedades microestruturais mecânicas. Nesta pesquisa foram investigadas propriedades mecânicas como módulo de elasticidade ( $E$ ), dureza ( $H$ ), variação da resistência à flexão ( $\sigma_s$ ) e tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) em materiais vitrocerâmicos de *B5S8*, com controle do tamanho do precipitado e da fração volumétrica de esferulitos ( $f'$ ). Também foi realizado um estudo preliminar de curva-R e mecanismos de tenacificação para a vitrocerâmica de dissilicato de lítio (*LS2*). Para o *B5S8* foi observado que os esferulitos apresentam vidro residual, com aproximadamente 48 % de cristalização interna e que é constante para esferulitos maiores de 10  $\mu\text{m}$ , sendo o núcleo dos esferulitos uma região rica em sílica. Os valores de  $E$  e  $H$  aumentam com  $f'$  e apresentam pouca variação com relação aos tamanhos dos esferulitos. A resistência à fratura do sistema *B5S8* decai nos primeiros 20 % da fração volumétrica de esferulitos, para todos os tamanhos de esferulitos, em torno de 15 % com relação ao valor de  $\sigma_s$  do vidro. Para  $f'$  maiores de 30 %, a resistência biaxial aumenta com o volume de fração cristalizada, para todos os tamanhos de esferulitos. Para amostras altamente esferulitizadas ( $f' > 40$  %)  $\sigma_s$  decresce proporcional a  $d^{-1/2}$ , onde  $d$  é o diâmetro do esferulito. Tal fato indica que  $d$  controla o tamanho do defeito crítico para amostras com alto  $f'$ . A tenacidade à fratura no *B5S8* aumenta com a fração volumétrica de esferulitos, e para  $f' > 20$  % permanece constante e não apresenta variação significativa com relação ao tamanho do esferulito. Quando comparado com outras vitrocerâmicas que nucleiam no volume, o aumento do  $K_{IC}$  do *B5S8* é pequeno. O modelamento a partir de medida experimental das topografias de superfícies permitiram observar que o aumento de tenacidade é devido à deflexão da trinca. A vitrocerâmica *LS2* apresentou comportamento de curva-R, comportamento este não observado para o *B5S8*. A partir dos dados experimentais, os mecanismos de curva-R na vitrocerâmica de *LS2* foram estudados. Todos os mecanismos propostos, preveem uma dependência do aumento de  $K_{IC}$ , devido a curva-R, proporcional a  $\sqrt{f \cdot d}$ . Essa dependência foi verificada para as vitrocerâmicas de *LS2*. Os principais mecanismos de tenacificação que operam no *LS2* foram discutidos. A cristalização de uma fase com alta tenacidade e esferulitos com alto grau de cristalização interna são importantes para a obtenção de vitrocerâmicas com alta tenacidade.

**Palavras Chaves:** Vidro, Vitrocerâmica, Dissilicato de Lítio,  $5BaO.8SiO_2$ , Resistência a Flexão, Tenacidade à Fratura, Curva-R.



## ABSTRACT

The stoichiometric glass  $5BaO.8SiO_2$  (*B5S8*) and  $Li_2O.2SiO_2$  (*LS2*) are among the few stoichiometric glasses that exhibit homogeneous nucleation in the volume. *B5S8* is a glass system that has received limited examination regarding its mechanical and microstructural properties. This study concentrates in the mechanical properties of *B5S8* glass-ceramic materials, including the measurement of elastic modulus ( $E$ ), hardness ( $H$ ), variation in flexural strength ( $\sigma_s$ ) and fracture toughness ( $K_{IC}$ ) dependence on the microstructure. The evaluation of these properties was carried out while maintaining control over the size of the crystals and the volumetric fraction of spherulites. A preliminary study of the R-curve and toughening mechanisms for lithium disilicate glass ceramic (*LS2*) was conducted. We found that in *B5S8*, spherulites contain residual glass and approximately 48% internal crystallization for spherulites larger than 10  $\mu\text{m}$ . The core of the spherulites consists of a silica-rich region. The values of  $E$  and  $H$  increase with  $f'$  and do not depend on the size of the spherulites. The fracture resistance of the *B5S8* system experiences a reduction of approximately 15 % in the first 20 % of the spherulite volume fraction for all spherulite sizes in comparison with the strength of the glass. When  $f'$  exceeds 30 %, the biaxial resistance for all spherulite sizes rises with the volume of the crystallized fraction. For highly spherulized samples with a volume fraction of  $f'$  over 40 %, strength decreases proportionally to  $d^{-1/2}$ , where  $d$  represents the spherulite size. This finding suggests that the value of  $d$  determines the size of the critical defect for samples that have a high  $f_0$  value. The fracture toughness of *B5S8* increases as the volume fraction of spherulites increases. However, when  $f > 20$  %, the fracture toughness remains constant and the spherulite size does not significantly affect the toughness. When compared to other glass-ceramics that nucleate in bulk, the increase in  $K_{IC}$  of *B5S8* is minimal. Through modeling based on surface topography measurements, we observed that the observed increase in toughness is caused by crack deflection. The *LS2* glass-ceramic displayed R-curve behavior, which was not present in *B5S8*. Previous experimental data was used to study the mechanisms behind the R-curve in *LS2* glass-ceramics. All proposed mechanisms indicated a correlation between the increase in  $K_{IC}$ , due to the R-curve proportional to  $\sqrt{f \cdot d}$ . This correlation was confirmed for *LS2* glass-ceramics. Moreover, the primary toughening mechanisms involved in *LS2* were analyzed. The crystallization of a phase with high toughness and the formation of spherulites with a high degree of internal crystallization are crucial for the production of tougher glass-ceramics.

**Keywords:** Glass, Glass-ceramic, Lithium Dissilicate,  $5BaO.8SiO_2$ , Flexural Strength, Fracture Toughness, R-curve.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Representação das estruturas cristalinas bidimensionais da sílica A) cristalina e B) amorfo.....	17
Figura 02 - Representação dos diferentes estados na formação do vidro. $T_g$ é a temperatura de transição vítrea, $T_m$ é a temperatura de fusão.....	19
Figura 03 - Vitrocerâmicas Fotoform e Fotoceram, descobertas por Stookey.....	20
Figura 04 - Densidade numérica de núcleos em função do tempo de nucleação para o vidro $5BaO - 8SiO_2$ , em $T_N = 948$ K. As linhas contínuas correspondem ao ajuste com as equações de: (a) Kashchiev modificada e (b) Shneidman. As linhas tracejadas indicam a assíntota com inclinação igual a $I_{st}$ .....	22
Figura 05 - Dependência com a temperatura (a) do tempo de indução para nucleação e (b) da taxa de nucleação estacionária resultantes da regressão não-linear dos dados experimentais do vidro B5S8 com as equações de Kashchiev modificada e de Shneidman .....	23
Figura 06 - Variação das taxas de nucleação (I) e de crescimento (u) de núcleos em função da temperatura .....	24
Figura 07 - Raio dos maiores cristais em função do tempo de tratamento térmico em um estágio entre 1013-1153K para o vidro B5S8. As linhas contínua e tracejada correspondem ao ajuste linear dos dados experimentais referentes aos cristais esféricos e irregulares, respectivamente.....	25
Figura 08 - Representação esquemática da célula unitária do sistema $Ba_5Si_8O_{21}$ .....	27
Figura 09 - Microscopia ótica da impressão deixada pelo indentador com ponta tipo Vickers, na vitrocerâmica $5BaO - 8SiO_2$ , com esferulitos de tamanho $26 \mu m$ e fração cristalina de 19%.....	31
Figura 10 - Tensões residuais vistas em um material transparente, a partir do uso de lentes polarizadas.....	33
Figura 11 - Perfil de tensão em um precipitado de acordo com o modelo Selsing. A tensão radial é constante no interior do precipitado e decai com $1/r^3$ fora dele.....	34
Figura 12 - Morfologia das trincas descritas por Cook e Pharr: a) trinca cônica; b) trinca radial; c) trinca mediana; d) trinca semicircular; e) trinca lateral.....	36
Figura 13 - Representação esquemática dos três modos de propagação de trincas: (a) Rachadura/bico fechado (b) Modo I (modo de abertura); (c) Modo II (modo deslizante) e (d) Modo III (modo de rasgamento).....	37
Figura 14 - Geometria da superfície como uma placa infinita carregada com uma trinca elíptica interna.....	39
Figura 15 - Efeito da espessura das amostras influenciando o comportamento da curva-R.....	42
Figura 16 - Representação ilustrativa das três formas da curva-R.....	42
Figura 17 - Dependência do tipo de entalhe no comportamento da curva-R.....	43

Figura 18 - a) Configuração da ponta da trinca, e b) zona de processo frontal seguido de ponteamento e região de rastro da propagação da trinca, para corpos que obedecem a (MFEL).....	44
Figura 19 - Curvas-R em alumina variando o tamanho de grão .....	45
Figura 20 - Diagrama esquemático do ponteamento de ligamentos elásticos da trinca.....	46
Figura 21 - Diagrama esquemático de um grão encravado trabalhando contra o atrito devido ao movimento relativo das faces de trinca.....	46
Figura 22 - Diagrama esquemático do ângulo de rotação de um grão ligante causado pelo atrito entre as faces da trinca.....	47
Figura 23 - Curva descarregamento-descarregamento. O ciclo demonstra os parâmetros: profundidade de penetração máxima ( $h_{max}$ ), carga máxima de indentação ( $P_{max}$ ), profundidade de contato ( $h_c$ ), profundidade final ( $h_f$ ) e a rigidez de descarga inicial (S).....	50
Figura 24 - Indentação do tipo Vickers no vidro B5S8. A medida do comprimento das trincas radiais é dada por $2c$ e a medida da impressão por $2a$ .....	51
Figura 25 - Esboço esquemático da técnica B3B.....	52
Figura 26 - Esquema do aparato de flexão em quatro pontos, com braço de torção $L/4$ ..	53
Figura 27 - Geometria dos entalhes utilizados em ensaios de mecânica da fratura, sendo o SENB e SEPB, os usuais nos ensaios de flexão em quatro pontos.....	54
Figura 28 - Ilustração do aparato de torção dupla, onde onde $W_m$ é o braço de torção, $W$ é a largura, $t$ é a espessura e $L$ o comprimento da amostra.....	55
Figura 29 - Esquema de carregamento para uma barra individual da geometria de torção dupla.....	56
Figura 30 - Método para obter a curva de calibração da flexibilidade.....	57
Figura 31 - Aparato utilizado para medidas de densidade, baseado no Princípio de Arquimedes. Em a) esquema para medir $m_c$ e em b) $m_{ap}$ é a massa aparente imersa no líquido.....	59
Figura 32 - Curvas de dilatométrica para vitrocerâmicas de diferentes composições.....	59
Figura 33 - a) Esboço esquemático da técnica B3B. b) Aparato utilizado para o ensaio de B3B, com esferas de alumina de raio 4 mm.....	67
Figura 34 - Microscopia óptica da Indentação Vickers, na vitrocerâmica B5S8 com tamanho de cristal de $6 \mu\text{m}$ e fração cristalizada de 6 %. As flechas indicam as trincas radiais.....	68
Figura 35 - Aparato utilizado para o ensaio de flexão em 4 pontos, com esfera de alumina de raio 4 mm.....	69
Figura 36 - Microscopia óptica após ensaio de flexão de quatro pontos, com taxa de deslocamento $500 \mu\text{m}=\text{min}$ , com entalhe tipo SEPB: a) vidro B5S8 b) vitrocerâmica com tamanho de cristal $6 \mu\text{m}$ e fração cristalizada de 39 %. As flechas indicam a profundidade da trinca.....	69

Figura 37 - Lâmina comercial de microscópio com ilustração do risco (entalhe inicial), para guiar o caminho da trinca.....	70
Figura 38 - (a) Entalhe sendo realizado com disco de diamante, em uma das faces menores da amostra de LS2; (b) perfil da mostra de vitrocerâmica de LS2 após o entalhe.....	72
Figura 39 - Aparato utilizado para ensaio de torção dupla em uma amostra de vitrocerâmica de LS2, com esferas de alumina de raio 4 mm.....	72
Figura 40 - Curva de carregamento e descarregamento para obtenção da curva de calibração da flexibilidade em uma amostra de vitrocerâmica de LS2, obtida pelo teste de dupla torção.....	73
Figura 41 - Curvas de DSC para os sistema vítreo B5S8. Os valores de $T_g$ , foram de 720 °C tanto para a amostra em pó como na amostra de corpo de prova (bulk).....	75
Figura 42 - Curvas de DSC para o sistema vítreo LS2. A temperatura de transição vítrea $T_g$ foi de 455 °C, a temperatura de cristalização $T_c$ foi de 635 °C e a temperatura de fusão $T_f$ igual a 1027 °C.....	76
Figura 43 - Microscopia óptica das amostras de B5S8. a) $d = 6 \mu\text{m}$ e $f' = 39 \%$ , b) $d = 15 \mu\text{m}$ e $f' = 35 \%$ , c) $d = 17 \mu\text{m}$ e $f' = 63 \%$ em d) diâmetro médio de $35 \mu\text{m}$ e fração $f' = 75 \%$ , reveladas por ataque químico.....	78
Figura 44 - Micrografias obtidas por microscopia ótica das superfícies das amostras de B5S8. a) $d = 5 \mu\text{m}$ e $f' = 12 \%$ , b) $d = 15 \mu\text{m}$ e $f' = 75 \%$ .....	79
Figura 45 - Micrografias obtidas por MEV das superfícies das amostras de B5S8. a) $t = 15 \mu\text{m}$ e $f' = 48 \%$ , b) $t = 35 \mu\text{m}$ e $f' = 75 \%$ .....	79
Figura 46 - Espectro em linha do esferulito de B5S8 com diâmetro de $15 \mu\text{m}$ , obtido por EDS.....	80
Figura 47 - MEV do cristal de LS2, da superfície de fratura de uma amostra, com cristais de tamanhos médios de $35 \mu\text{m}$ e $f = 24 \%$ .....	81
Figura 48 - Difratoogramas de Raios X das amostras de B5S8, com fases cristalinas averiguadas nas temperaturas 40 a 978 °C.....	81
Figura 49 - Difratoogramas de alta temperatura das amostras em pó de B5S8 em várias temperaturas.....	82
Figura 50 - Difratoogramas das amostras de LS2 de vidro e vitrocerâmica com 98 % de fração volumétrica cristalizada, respectivamente.....	83
Figura 51 - Coeficientes de expansão térmica associada à variação dos parâmetros de rede, na vitrocerâmica B5S8.....	84
Figura 52 - Variação do volume da célula unitária, obtido por refinamento Rietveld, na vitrocerâmica B5S8.....	84
Figura 53 - Difratoogramas de alta temperatura para a vitrocerâmica B5S8 + $\alpha$ -alumina (50-50% em peso de mistura em pó).....	86
Figura 54 - a) Diâmetro do esferulito em função de $f$ , medida por DRX comparada com fração volumétrica cristalizada de esferulitos, $f'$ , medidos por microscopia óptica. b) Razão de $f/f'$ para cada diâmetro de esferulitos.....	86

Figura 55 - Coeficientes de expansão térmica associada à dilatação térmica, na vitrocerâmica e no vidro B5S8.....	87
Figura 56 - Módulo de Elasticidade do vidro e vitrocerâmica B5S8 em função de a) fração volumétrica cristalizada em b) fração volumétrica de esferulitos, obtidos pela técnica de indentação instrumentada.....	91
Figura 57 - Dureza do vidro e vitrocerâmica B5S8 em função da a) fração volumétrica cristalizada, em b) fração volumétrica de esferulitos, obtidos pela técnica de nanoindentação.....	92
Figura 58 - Dureza e Módulo Elástico do vidro e vitrocerâmica LS2 em função da fração volumétrica cristalizada, obtidos pela técnica de indentação instrumentada.....	93
Figura 59 - Micrografia óptica das trincas geradas na superfície da vitrocerâmica com esferulitos de tamanhos $13 \mu\text{m}$ e $f' = 100 \%$ de B5S8, por indentação Vickers, com carga de 20 N.....	94
Figura 60 - Dureza Vickers do vidro e vitrocerâmica B5S8 em função de a) fração volumétrica cristalizada e, b) em função da fração volumétrica de esferulitos, ambos obtidos pela técnica de indentação instrumentada, com carga de 20N.....	94
Figura 61 - Dureza Vickers do vidro e vitrocerâmica LS2 em função da fração volumétrica cristalizada, obtidos pela técnica de indentação instrumentada.....	95
Figura 62 - Resistência ao trincamento por indentação calculada pelo modelo de (a) Nihara e (b) Anstis, para o vidro e vitrocerâmicas B5S8 em função da fração volumétrica de esferulitos.....	96
Figura 63 - Resistência à fratura por indentação calculada pelo modelo de (a) Nihara e (b) Anstis, para o vidro e vitrocerâmicas LS2 em função da fração volumétrica cristalizada .....	97
Figura 64 - Resistência ao trincamento por indentação calculada pelo modelo de (a)Nihara e (b) Anstis, para o vidro e vitrocerâmicas LS2, com cristal de diâmetro $12 \mu\text{m}$ , em função da fração volumétrica cristalizada.....	98
Figura 65 - Resistência à flexão biaxial, para o vidro e vitrocerâmicas B5S8 em função de a) fração volumétrica de esferulitos e b) fração volumétrica cristalizada, obtidas pela técnica de B3B.....	99
Figura 66 - Resistência à flexão biaxial como uma função do diâmetro do esferulito <sup>0,5</sup> para vitrocerâmicas com $f' = 100 \%$ .....	100
Figura 67 - Resistência à flexão biaxial, para o vidro e vitrocerâmicas LS2 em função da fração volumétrica cristalizada, obtidos pela técnica de B3B.....	100
Figura 68 - Resistência à flexão de amostras vitrocerâmicas de LS2 em função da fração volumétrica cristalizada com a remoção da camada superficial. A linha apresentada no gráfico serve apenas de guia para os olhos.....	101
Figura 69 - Tensão residual média ao redor do precipitado, na matriz vítrea ( $\sigma_g$ ) e tensão residual no precipitado ( $\sigma_c$ ), em função da fração volumétrica de esferulitos, para o B5S8.....	103
Figura 70 - Esquema representativo do livre caminho médio ( $\lambda$ ) entre os esferulitos de diâmetro $d$ .....	105

Figura 71 - Tamanho crítico da trinca e livre caminho médio entre os esferulitos para a vitrocerâmica de (a) B5S8 e (b) LS2 em função de $f'$ e $f$ , respectivamente.....	106
Figura 72 - Variação de resistência em função de $K_{IC}/\lambda^{0,5}$ para diferentes tamanhos de cristas de (a) B5S8 e (b) LS2.....	107
Figura 73 - Variação da resistência à fratura com o livre caminho médio. Em (a) o ponto de dados mais alto é para $f = 80 \%$ . A inserção mostra a variação incluindo as maiores frações de volume cristalizado de 95 e 98 %. Em (b) o ponto de dados mais alto é para $f' = 100 \%$ . As linhas são apenas um guia para os olhos.....	108
Figura 74 - Variação da resistência à fratura com a fração volumétrica cristalizada e as curvas simuladas de acordo com a Eq. (44) com $C = 0,35 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .....	109
Figura 75 - Variação da resistência à fratura com a fração volumétrica cristalizada para o LS2, prevista pela equação (49).....	110
Figura 76 - Tenacidade à fratura obtido pela técnica de flexão de quatro pontos, para o vidro e vitrocerâmicas B5S8 em função de a) fração volumétrica cristalizada e b) fração volumétrica de esferulitos.....	111
Figura 77 - Imagens da superfície da fratura após ensaio de flexão de quatro pontos, obtidas por MEV, usando um detector de elétrons retroespalhados (BSE), revelando o comportamento das trincas radiais no vidro e nos cristais de B5S8, em (a) e (b) cristais de diâmetros $26 \mu\text{m}$ e $f' = 33 \%$ , (c) cristais de $13 \mu\text{m}$ e $f' = 42\%$ .....	112
Figura 78 - Tenacidade à fratura (a) obtida pela técnica de flexão de quatro pontos (SENK et al., 2023), (b) obtida pela técnica de dupla torção (SERBENA et al., 2015) para o vidro e vitrocerâmicas LS2 em função da fração volumétrica cristalizada .....	113
Figura 79 - Micrografias ópticas mostrando possíveis mecanismos de tenacidade de trincas, indicados por setas, em vitrocerâmicas de LS2 com diferentes frações de volume cristalizado: a) deflexão de trinca (d) e parada de trinca (a) em um cristal ( $f = 13 \%$ ); b) aprisionamento e arqueamento da trinca (t) na superfície de fratura ( $f = 13 \%$ ); c) ponteamento de trinca (bd) e ramificação da trinca (br) ( $f = 32 \%$ ); d) fechamento da trinca (cc) no cristal e retenção da trinca (a) no precipitado ( $f = 32 \%$ ); e) caminho da trinca seguindo principalmente as ilhas de vidro alongadas (g) que está sob tensões residuais de tração ( $f = 79 \%$ ); f) deflexão da trinca, ponte de trinca (bd) e ramificação da trinca (br) ( $f = 91 \%$ ). Os cristais são mais claros e a matriz de vidro é mais escura. Barras de escala: $20 \mu\text{m}$ .....	115
Figura 80 - Micrografias ópticas mostrando mecanismos de tenacidade de trincas, indicados por setas, em vitrocerâmicas de B5S8 com diferentes frações de volume cristalizado: a) trincas (c) na superfície da amostra ( $f = 37 \%$ ); b) microtrincamentos (mc) e deflexão da trinca (d) na superfície da amostra ( $f = 42 \%$ ); c) ponteamento da trinca (bd) e ramificação da trinca (br) na superfície da amostra ( $f = 57 \%$ ); d) deflexão da trinca (d) e ramificação da trinca (br) na superfície da amostra ( $f = 32\%$ ). Os cristais são mais escuros e a matriz de vidro é mais clara.....	116

Figura 81 - Micrografias ópticas por transmissão, mostrando trincas espontâneas, indicadas por setas, em GCs de LS2 e B5S8 com diferentes frações de volume cristalizado: a) LS2 com cristal de 13 $\mu\text{m}$ e $f = 16\%$ ; b) LS2 com cristal de 34 $\mu\text{m}$ e $f = 24\%$ ; c) B5S8 com esferulito de 11 $\mu\text{m}$ e $f' = 15\%$ ; d) B5S8 com esferulito de 30 $\mu\text{m}$ e $f' = 75\%$ .....	117
Figura 82 - Perfil óptico a laser das superfícies de fratura das amostras de B5S8, com tamanho médio de esferulito 5 $\mu\text{m}$ , variando a fração volumétrica de esferulitos, $f'$ . Sendo a) vista de cima e b) vista em perspectiva das amostras de $f' = 4\%$ ; c) vista de cima e d) vista em perspectiva das amostras de $f' = 36\%$ ; e) vista de cima e f) vista em perspectiva das amostras de $f' = 100\%$ .....	119
Figura 83 - Perfil óptico a laser das superfícies de fratura das amostras de B5S8, variando o tamanho médio de cristal, $t$ , e a fração volumétrica de esferulitos, $f'$ . Sendo a) vista de cima e b) vista em perspectiva das amostras de vidro c) vista de cima e d) vista em perspectiva das amostras com $t = 13\ \mu\text{m}$ e $f' = 36\%$ ; e) vista de cima e f) vista em perspectiva das amostras com $t = 26\ \mu\text{m}$ e $f' = 7\%$ .....	120
Figura 84 - Mapeamento superficial das superfícies de fratura das amostras de B5S8, testadas pela técnica de flexão de quatro pontos, variando o tamanho médio de cristal, $t$ , e a fração volumétrica de esferulitos, $f'$ . Sendo a) para $t = 6\ \mu\text{m}$ , b) para $t = 15\ \mu\text{m}$ e c) para $t = 26\ \mu\text{m}$ .....	121
Figura 85 - Distribuição dos ângulos de deflexão das superfícies das trincas da vitrocerâmica B5S8 em função de $f'$ . Sendo a) para $t = 6\ \mu\text{m}$ , b) para $t = 15\ \mu\text{m}$ e c) para $t = 26\ \mu\text{m}$ .....	122
Figura 86 - Contagem cumulativa dos ângulos de deflexão das superfícies das trincas da vitrocerâmica B5S8 em função de $f'$ . Sendo a) para $t = 6\ \mu\text{m}$ , b) para $t = 15\ \mu\text{m}$ e c) para $t = 26\ \mu\text{m}$ .....	123
Figura 87 - Contribuição da deflexão da trinca para o B5S8.....	123
Figura 88 - Contribuição da deflexão da trinca para o LS2, nos modelos de Faber e Evans (1983) e Kotoul (2008).....	124
Figura 89 - Contribuição da deflexão da trinca para várias vitrocerâmicas.....	125
Figura 90 - Variação da (a) tenacidade à fratura com o tamanho do cristal para $f$ constante e (b) coeficiente angular das linhas em (a) com fração volumétrica cristalizada.....	128

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diâmetro médio de cristais, intervalos de tempo para nucleação e crescimento cristalino e fração volumétrica de esferulitos <i>B5S8</i> .....	77
Tabela 2 - Tamanho médio de cristais e intervalos de tempo dos tratamentos térmicos de nucleação e crescimento para o sistema <i>LS2</i> .....	80
Tabela 3 - Densidade ( $\rho$ ), densidade relativa ( $\rho_r$ ) do vidro e vitrocerâmicas <i>B5S8</i> , referentes às frações volumétricas de esferulitos, $f'$ .....	89
Tabela 4 - Densidade do vidro e vitrocerâmicas em função da fração volumétrica cristalizada ( $f$ ).....	89
Tabela 5 - Resultados de análise FRX para o vidro <i>B5S8</i> .....	90



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a	Metade do comprimento da trinca
$a_0$	Comprimento inicial da trinca
A	Área da impressão
$A_0$	Seção reta
b	Largura da amostra
B3B	Esferas sobre três esferas
C	Flexibilidade
d	Diâmetro do cristal
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DRX	Difração de Raios X
E	Módulo de elasticidade
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia
f	Fração volumétrica cristalizada
f'	Fração volumétrica cristalizada de esferulitos
G	Módulo de cisalhamento
$G_c$	Taxa crítica de liberação
H	Dureza
$H_v$	Dureza Vickers
$I_{st}$	Taxa de nucleação estacionária
K	Fator de intensidade de tensão
$K_{IC}$	Tenacidade à fratura
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
r	Raio dos esferulitos
R	Resistência da propagação da trinca
$T_d$	Tempo de desenvolvimento dos núcleos
$T_f$	Temperatura de fusão
$T_g$	Transição vítrea
$\tau_r$	Tempo de relaxamento estrutural
u(t)	Taxa de crescimento cristalino
$\sigma_s$	Resistência à flexão
$\nu$	Coefficiente de Poisson

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.</b> . . . . .	<b>18</b>
1.1 OBJETIVOS . . . . .	20
<b>2 MATERIAIS VÍTREOS E VITROCERÂMICOS.</b> . . . . .	<b>21</b>
2.1 MATERIAIS CRISTALINOS E NÃO CRISTALINOS . . . . .	21
2.1.1 Vidros . . . . .	21
2.1.2 Vitrocerâmicas . . . . .	24
2.2 MECANISMOS DE CRISTALIZAÇÃO . . . . .	25
2.2.1 Nucleação . . . . .	26
2.2.2 Crescimento Cristalino . . . . .	29
2.3 SISTEMAS SILICATOS DE BÁRIO . . . . .	31
2.4 SISTEMA DISSILICATO DE LÍTIUO . . . . .	32
<b>3 PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS VITROCERÂMICAS.</b> . . . . .	<b>34</b>
3.1 TENSÃO E DEFORMAÇÃO . . . . .	34
3.2 MÓDULO DE ELASTICIDADE . . . . .	35
3.3 DUREZA VICKERS . . . . .	35
3.4 RESISTÊNCIA À FLEXÃO . . . . .	35
3.5 TENSÃO RESIDUAL . . . . .	37
3.6 MODOS DE PROPAGAÇÃO DE TRINCAS . . . . .	41
3.7 FATOR INTENSIFICADOR DE TENSÃO E TENACIDADE À FRATURA . . . . .	42
3.8 CURVA-R . . . . .	45
<b>4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.</b> . . . . .	<b>54</b>
4.1 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA . . . . .	54
4.2 TÉCNICA DA MICROINDENTAÇÃO . . . . .	55
4.3 TÉCNICA ESFERA SOBRE TRÊS ESFERAS (B3B) . . . . .	56
4.4 TÉCNICA DE FLEXÃO DE 4 PONTOS . . . . .	57
4.5 TÉCNICA DE TORÇÃO DUPLA (DT) . . . . .	59
4.6 TÉCNICA DE SUBMISSÃO ELÁSTICA PARA OBTENÇÃO DA CURVA-R . . . . .	61
4.7 DENSIDADE . . . . .	62
4.8 DILATOMETRIA . . . . .	64
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b> . . . . .	<b>65</b>
5.1 PRODUÇÃO DE VIDROS E PREPARO DAS AMOSTRAS . . . . .	65
5.1.1 Sistema B5S8 . . . . .	65
5.1.2 Sistema LS2 . . . . .	66
5.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) . . . . .	66
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) . . . . .	67
5.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X . . . . .	68
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) . . . . .	69
5.6 MICROSCOPIA ÓPTICA . . . . .	70
5.7 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA . . . . .	70
5.8 RESISTÊNCIA À FLEXÃO PELA TÉCNICA ESFERA SOBRE 3 ESFERAS . . . . .	70
5.9 TENACIDADE À FRATURA PELA TÉCNICA DE FLEXÃO DE 4 PONTOS . . . . .	71

5.10 PERFILOMETRIA ÓPTICA . . . . .	73
5.11 MÉTODO PARA MEDIR A CURVA-R . . . . .	74
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO. . . . .</b>	<b>78</b>
6.1 PROPRIEDADES TÉRMICAS . . . . .	78
6.1.1 Cristalização . . . . .	78
6.2.2 Tratamentos térmicos e microestrutura . . . . .	80
6.2 ANÁLISE ESTRUTURAL . . . . .	85
6.3 DILATOMETRIA . . . . .	91
6.4 DENSIDADE . . . . .	93
6.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X . . . . .	94
6.6 MÓDULO DE ELASTICIDADE E DUREZA . . . . .	95
6.7 DUREZA VICKERS . . . . .	97
6.8 RESISTÊNCIA AO TRINCAMENTO POR INDENTAÇÃO . . . . .	100
6.9 RESISTÊNCIA À FLEXÃO BIAXIAL . . . . .	103
6.10 TENACIDADE À FRATURA PELA TÉCNICA DE FLEXÃO DE 4 PONTOS	114
6.11 TOPOGRAFIA DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA . . . . .	122
6.12 CURVA-R . . . . .	131
<b>7 CONCLUSÃO. . . . .</b>	<b>134</b>
<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS. . . . .</b>	<b>135</b>
<b>REFERÊNCIAS. . . . .</b>	<b>136</b>
<b>APÊNDICE A - PUBLICAÇÕES. . . . .</b>	<b>144</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A etimologia da palavra vidro é derivada do Latim *vitreum* "vítreo" que deriva de *vitrum* "vidro", originalmente o nome de uma erva da família da mostarda, de cujas folhas se extraía um pigmento azul (CUNHA, 2015). Este nome deveu-se devido às impurezas dos vidros antigos, que os deixavam em tons azul-esverdeado. Outra curiosidade interessante é a etimologia da palavra química, em que uma das definições está relacionada ao vidro. Química é um palavra derivada do latim de *chimia*, *alchimia* "alquimia" que por sua vez, tem muitas origens: do egípcio (7000 a.C) *kmt* "pigmento negro usado na pintura dos olhos" ou *Aner chem* "vidro ou pedra negra" nome dado ao vidro natural obsidiana (SILVA e FILGUEIRAS, 2023), dentre outras definições de alquimia, temos a derivação árabe (sec. XV1) *al-kimiyâ*, e a grega (sec. XVII) *alquime* "ouro falso" (CUNHA, 2015).

Os vidros sempre fascinaram a humanidade. Tem-se relatos que desde 6000 a.C. os fenícios já fabricavam alguns tipos de vidros, feitos a partir de blocos de salitre sobre a areia, que quando aquecidos sob o fogo, escorriam em forma de uma substância líquida e brilhante, que se solidificava rapidamente (ALVES, 2001). Entretanto, os primeiros vidros incolores só foram obtidos por volta de 100 d.C., em Alexandria. No Brasil, a primeira fábrica de vidros: chamada Real Fabrica de Vidros, foi instalada na Bahia em 1810, após a instalação da corte portuguesa (SILVA e FILGUEIRAS, 2023).

Mesmo conhecendo a origem e a história do vidro, defini-lo é uma tarefa delicada (ZANOTTO *et al.*, 1986). Desde 1830 até os dias de hoje, inúmeras definições foram dadas para o vidro, sendo a mais aceita atualmente a definição descrita por Zanotto e Mauro (ZANOTTO e MAURO, 2017) que diz: "vidro é um material em estado de não-equilíbrio, não-cristalino que tem aparência sólida durante um pequeno período, mas continuamente caminha para o estado líquido". Uma descrição mais elaborada e alternativa para a descrição dos vidros é a de que vidro é um estado da matéria em não-equilíbrio e não cristalino que exhibe uma transição vítrea.

Quando submetido a um tratamento térmico de cristalização controlada, o vidro dá origem a um novo tipo de material, que chamamos de vitrocerâmico ou vitrocerâmica. O mecanismo de cristalização controlada apresenta duas etapas: nucleação e crescimento cristalino. Dependendo desse processo e suas composições químicas e físicas, o produto final pode ser opaco ou transparente, e ter suas microestruturas potencializadas em relação às propriedades do vidro precursor ou podem até resultar em propriedades totalmente novas.

Atualmente, com a alta demanda por materiais mais resistentes, de diferentes formatos, melhores propriedades mecânicas e aplicações nas mais variadas áreas da ciência e tecnologia, as vitrocerâmicas tem se destacado, devido às suas propriedades térmicas, químicas, biológicas e dielétricas, sendo possível obter geometrias complexas com controle de microestrutura, dentre outras características almejadas pela indústria (BEALL 2022,

CALLISTER; HOLAND, 2002).

A definição mais recente de vitrocerâmica é: Vitrocerâmicas são materiais inorgânicos e não metálicos, preparados por cristalização controlada de vidros através de diferentes métodos de processamento, que contém pelo menos um tipo de fase cristalina funcional e uma fase de vidro residual" (DEUBENER *et al.*, 2018). As propriedades mecânicas das vitrocerâmicas são normalmente superiores às dos vidros. Por meio de um controle cuidadoso de sua composição e microestrutura, as vitrocerâmicas podem ser projetadas para uso domésticos e tecnológicos, em materiais odontológicos e bioativos, como implantes, dispositivos ópticos e materiais de baixa expansão térmica, dentre outras aplicações (PEITL *et al.*, 2012; SERBENA *et al.*, 2011; ZANOTTO, 2010).

As propriedades mecânicas estão relacionadas ao comportamento do material quando estão sob a ação de esforços, e são expressas em função de tensões. Entender as propriedades mecânicas do material é importante para que a ciência e a indústria avaliem em quais situações esse material poderá ser utilizado. Por exemplo, sistemas vitrocerâmicos com baixa tenacidade à fratura ou baixa resistência à flexão não são bons para aplicações que exigem algum tipo de contato ou tensão/força sobre ele, por outro lado, materiais de alta tenacidade e resistência à flexão e ao risco, podem ser utilizados como telas de smartphones e notebooks, para-brisas e até louças, dependendo da sua propriedade térmica.

O dissilicato de lítio (LS2) foi um dos primeiros vitrocerâmicos desenvolvido e estudado desde a década de 50. A partir destes estudos foi possível a produção em larga escala, com diferentes composições químicas e microestruturais (HOLAND e BEALL, 2002; FOKIN *et al.*, 2010; SERBENA e ZANOTTO, 2012; SERBENA *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2016). Nesse trabalho foram investigados os mecanismos responsáveis pela tenacificação e o comportamento de curva-R presente na vitrocerâmica de LS2, a partir de resultados existentes, em função da variação sistemática e independente, do tamanho do cristal e da fração volumétrica cristalizada.

Diferente do LS2, para o sistema estequiométrico  $5BaO.8SiO_2$  (B5S8), existem pouquíssimos estudos sobre propriedades mecânicas na literatura. Os sistemas vítreos de silicatos de bário são frequentemente estudados devido às suas ótimas propriedades térmicas e aplicações tecnológicas, como por exemplo, selantes de células combustíveis e eletrodos (GOMES *et al.*, 2021). Quando dopados com íons de terras raras, eles podem ser utilizados para desenvolver materiais óticos com propriedades luminescentes (ASAMI *et al.*, 2019). Dentre estes sistemas, os mais estudados, desde 1965, são o dissilicato de bário  $BaO.2SiO_2$  (RODRIGUES, 2018; SABINO, 2021), e  $2BaO.3SiO_2$  (MORICEAU *et al.*, 2021). Como sistemas compostos de bário, já conhecidos na literatura, possuem baixos coeficientes dielétricos. Recentes pesquisas tem incorporado o B5S8, para estudos de constantes dielétricas e aplicações em eletrodos e filtros de caráter luminescente (SONG *et al.*, 2017; GOMES *et al.*, 2021). Estes sistemas vitrocerâmicos apresentam caracterís-

ticas únicas: nucleação de esferulitos com vidro residual interno, e uma dependência não forte de  $E$  e  $H$  com a fração volumétrica cristalizada  $f$ . Para melhor compreensão dos mecanismos responsáveis pela tenacificação em vitrocerâmicas, o  $B5S8$  é um sistema a ser estudado. Nesse trabalho foram estudadas e analisadas as propriedades mecânicas do  $B5S8$ : dureza, módulo de elasticidade, tenacidade à fratura e resistência à flexão, variando o tamanho do esferulito e a fração volumétrica de esferulitos, de maneira controlada e independente.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral é a caracterização mecânica e microestrutural da vitrocerâmica  $5BaO.8SiO_2$  ( $B5S8$ ) e a compreensão dos mecanismos de curva-R para o dissilicato de lítio ( $LS_2$ ).

Os objetivos específicos são:

- Produzir amostras de vidro de  $B5S8$  e caracterizar suas propriedades estruturais, mecânicas e morfológicas;
- Produzir amostras de vitrocerâmica de  $B5S8$ , variando a fração cristalina e com tamanho de esferulitos constante, e caracterizar suas propriedades mecânicas em função de sua microestrutura, com diferentes tamanhos de esferulitos;
- Comparar as características mecânicas da vitrocerâmica e do vidro de  $B5S8$  e  $LS_2$ ;
- Quantificar os mecanismos responsáveis pela curva-R em dissilicato de lítio;
- Evidenciar os fatores determinantes para a resistência mecânica em materiais vitrocerâmicos.

## 2 MATERIAIS VÍTREOS E VITROCERÂMICOS

Este capítulo tem como objetivo reunir um apanhado da literatura sobre o que é conhecido a respeito das vitrocerâmicas abordadas nesse trabalho e, depois utilizarmos para aprofundarmos a discussão dos resultados encontrados.

### 2.1 MATERIAIS CRISTALINOS E NÃO CRISTALINOS

Existem muitas maneiras de classificar os materiais, uma delas é denotar suas propriedades físicas e/ou químicas. Dentre estas, a regularidade com que os átomos ou íons se arranjam entre si podem descrever sua estrutura atômica e classificar os materiais como cristalinos ou não cristalinos (amorfo). A palavra estrutura vem do latim *structura*, derivada do verbo *struere*, construir, ou seja, organização das partes ou dos elementos que formam um todo (PADILHA, 2000; CALLISTER, 2002).

Os cientistas e estudiosos da área da química e física suspeitavam que as formas externas de um cristal poderiam estar relacionadas com sua ordem interna, mas a comprovação experimental da existência de estrutura cristalina nos cristais só aconteceu em 1912 com a difração de raios X.

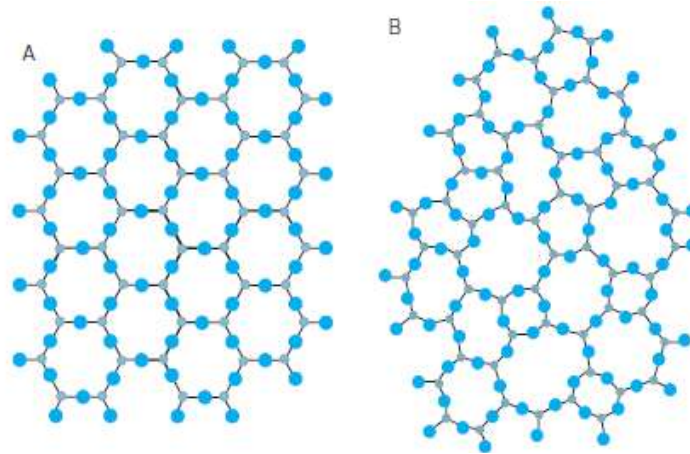
Um cristal é usualmente definido como um sólido, com seus átomos arranjados em uma rede periódica tridimensional, em que estes estão situados em posições repetitivas ao longo de grandes distâncias atômicas. Os materiais cristalinos apresentam valores diferentes de elasticidade, índice de refração e condutividade elétrica, em diferentes direções, e essa direcionalidade das propriedades é denominada anisotropia. A maioria dos sólidos e dos metais são classificados como materiais cristalinos, assim como alguns polímeros e materiais cerâmicos (CALLISTER, 2002 ; PADILHA, 2000).

Os sólidos amorfo ou não cristalinos, como os vidros, não apresentam ordenação atômica de grande alcance e são isotrópicos, ou seja, suas propriedades são independentes da direção cristalográfica medida. Alguns materiais, como as vitrocerâmicas, podem apresentar ambos os aspectos de estrutura: amorfa e cristalina, dependendo da quantidade de cristais existentes no volume do material (PADILHA, 2000). A Figura 1 representa em (A) a estrutura cristalina e em (B) a estrutura amorfa da sílica (ALVES, 2001).

#### 2.1.1 Vidros

No ano 23 da era cristã, Plínio em sua enciclopédia *Naturalis* atribui aos fenícios a obtenção dos vidros. Nessa mesma época, na região costeira da Síria, eles improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia, e perceberam que decorrido certo tempo de fogo, escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente (vidro). A partir da observação desse fenômeno eles o reproduziram e obtiveram alguns materiais

**Figura 1:** Representação das estruturas cristalinas bidimensionais da sílica A) cristalina e B) amorfo.



**Fonte:** ALVES (2001)

utilizáveis (ALVES, 2001). Contudo, os primeiros vidros incolores só foram obtidos por volta de 100 d.C., em Alexandria, graças à introdução de óxido de manganês nas composições e de melhoramentos importantes nos fornos, como a produção de altas temperaturas e o controle da atmosfera de combustão. Os primeiros vitrais e espelhos foram produzidos por volta do ano 1000 e 1200, na Europa.

Os homens pré históricos utilizavam vidros, como a obsidiana, para produção de pontas de flechas e facas, e por um longo tempo na história, os vidros foram usados apenas como artigos de decoração. Algumas dessas peças foram encontradas por arqueólogos, no Egito. Com a invenção da técnica do sopro, por volta do século 1 a.C., aumentou o interesse dos romanos na produção de materiais como garrafas e janelas. Após a queda do Império Romano, Veneza tornou-se referência na produção de vidros e com isso ocorreu a popularização de objetos como copos, tigelas, jarros e a criação de edifícios com janelas. A partir do século XVII, as pesquisas foram concentradas nos vidros à base de óxidos utilizando processos tradicionais de fusão. Na atualidade, foram desenvolvidos novos métodos de fabricação de vidros, como o processo sol-gel e os processos baseados na deposição química de vapor (ALVES, 2001). Com isso, foi possível produzir materiais de vidros utilizados para fins domésticos a grandes aplicações na indústria, como as fibras óticas (SHELBY, 2005).

Os vidros fascinavam os cientistas, mas como cita Zanotto (1986) defini-lo é tarefa delicada. Na história do vidro, as definições foram muitas: para Michael Faraday, em 1830, vidros são materiais mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si. Para Doremus e colaboradores (1994), vidro é um sólido amorfo. Já para Shelby. (2005) vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea,  $T_g$ . Qualquer material,



inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.

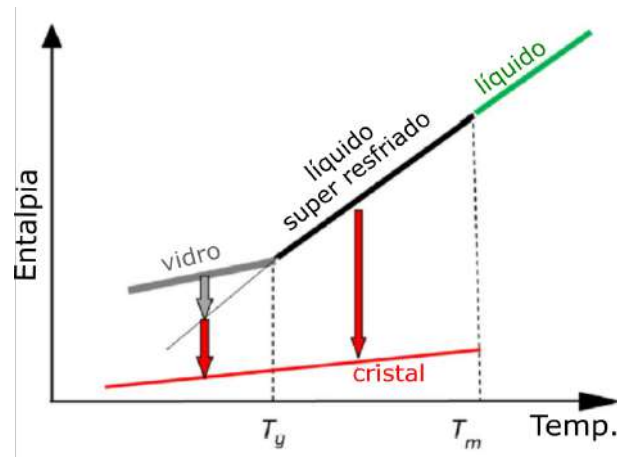
Atualmente, a definição mais aceita e completa foi descrita por Zanotto e Mauro (2017). Eles discutiram uma série de conceitos tais como  $T_g$ , materiais sólidos, líquido, líquido super-resfriado, sólidos não cristalinos e estrutura vítrea e, propuseram a seguinte definição: "vidro é um material em estado de não-equilíbrio, não-cristalino que tem aparência sólida durante um pequeno período, mas continuamente caminha para o estado líquido, em temperatura ambiente". Uma descrição mais elaborada e alternativa para a descrição dos vidros é a de que vidro é um estado da matéria em não-equilíbrio e não cristalino que exhibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é semelhante aos líquidos super-resfriados, e eles espontaneamente caminham para o estado líquido. Seu estado final é a solidificação (cristalização). O estado vítreo pode ser classificado como um próprio estado da matéria. Esta definição pode ser aplicada para outros vidros "fora do padrão", tais como cristais líquidos vitrificantes, os quais são parcialmente cristalinos, porém possuem uma matriz vítrea com comportamento de transição vítrea.

Pela teoria cinética, a formação do vidro se dá pela resistência do sistema para induzir cristalização durante o resfriamento do líquido fundido (SHELBY, 2005). No processo de resfriamento, o material pode passar por duas etapas: a transição vítrea e a cristalização. Se resfriado lentamente, ocorrerá a cristalização. Por isso, para formação de vidros, o fundido deve ser resfriado rapidamente (BRAUM, 2008; ZANOTTO *et al.*, 2017).

Na Figura 2, a dependência da taxa de resfriamento, a partir da temperatura de fusão  $T_f$ , pode ocorrer dois fenômenos: cristalização ou vitrificação. Quando o líquido é resfriado abaixo da temperatura de fusão sua entalpia diminui e, se a taxa de resfriamento for lenta ocorre um arranjo atômico periódico e cristalino. Entretanto, se a taxa de resfriamento for rápida o suficiente ocorre a formação de um líquido super resfriado. Conforme a reorganização da estrutura do líquido acontece, ocorre a diminuição da temperatura sem a diminuição abrupta na entalpia, devido à descontinuidade do rearranjo estrutural.

À medida que o líquido é resfriado, sua viscosidade aumenta até uma certa temperatura em que os átomos não irão mais se movimentar para se reorganizar, neste ponto a entalpia começa a diminuir gradativamente e, temos a transição vítrea,  $T_g$ . A transição vítrea pode ser caracterizada quando o tempo de relaxação da estrutura é muito grande se comparada à escala de tempo de observação no laboratório, em outras palavras,  $T_g$  refere-se a uma temperatura onde o tempo de observação de um experimento ( $t_{obs}$ ) é da mesma ordem do tempo de relaxamento estrutural médio ( $\tau_r$ ) do líquido super resfriado, portanto  $T_g$  pode ser descrita como a razão entre  $\frac{\tau_r}{t_{obs}}$ . O tempo de relaxação e a temperatura de transição vítrea dependem de cada composição e da história térmica do vidro (SHELBY, 2005; FOKIN *et al.*, 2006; ZANOTTO, MAURO, 2017).

**Figura 2:** Representação dos diferentes estados na formação do vidro.  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea,  $T_m$  é a temperatura de fusão.



Fonte: Adaptado ZANOTTO, MAURO (2017)

### 2.1.2 Vitrocerâmicas

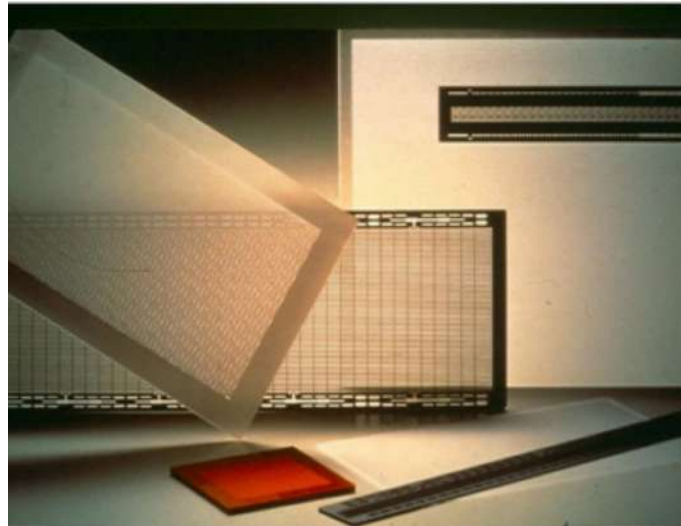
Com a crescente demanda por materiais com diferentes formatos, melhores propriedades mecânicas e inúmeras aplicações, as vitrocerâmicas tem ganhado destaque nas pesquisas, principalmente por sua fácil fabricação. Estudos mostram que as vitrocerâmicas têm propriedades térmicas, químicas, biológicas e dielétricas superiores aos metais e polímeros orgânicos, sendo possível obter geometrias complexas, controle da microestrutura, ausência de porosidades, dentre outras características (BEALL, 2022; CALLISTER, HOLAND, 2002).

A primeira definição de vitrocerâmica foi introduzida em 1958 por Stookey, com a seguinte descrição: "Vitrocerâmicas são feitas por uma fusão inicial e formam vidros especiais contendo agentes nucleantes, causando na sequência a cristalização controlada do vidro". Com o desenvolvimento tecnológico e científico, desde a década de 50 até os dias de hoje, Deubener e colaboradores (DEUBENER *et al.*, 2018) propuseram uma definição atualizada para as vitrocerâmicas: "Vitrocerâmicas são materiais inorgânicos e não metálicos, preparados por cristalização controlada de vidros através de diferentes métodos de processamento, que contém pelo menos um tipo de fase cristalina funcional e uma fase de vidro residual. A fração volumétrica cristalizada das vitrocerâmicas pode variar de ppm até 100%."

Vitrocerâmicas naturais, como a obsidiana, sempre existiram. Por outro lado, a vitrocerâmica sintética, assim como muitas invenções, foi descoberta por acaso, em 1953, pelo famoso químico norte-americano S. Donald Stookey (ZANOTTO, 2010). Stookey que na época era um jovem pesquisador da Corning Glass Works acidentalmente superaqueceu o vidro de dissilicato de lítio com precipitados de prata, e quando retirou do forno, a peça

estava branca e com o mesmo formato, não bastando esse erro, ele deixou cair o vidro no chão e, observou que a peça não quebrou como ocorreria normalmente. Esse fato o surpreendeu e, foi a partir desse episódio que Stookey criou a primeira vitrocerâmica que nomeou de Fotoceram. Ele também descobriu que os compostos de vidros silicatos, como o dissilicato de bário e o metassilicato de lítio podiam ser nucleados em pequenas quantidades. Em um desses vidros contendo lítio, em áreas que o metassilicato de lítio era foto precipitado, podiam ser facilmente atacados com ácido fluorídrico, enquanto as outras áreas do vidro eram muito resistentes a este processo. Esse novo material fotogravável foi chamado de Fotoform, que na época não fez muito sucesso, mas 30 anos depois foi amplamente utilizado nas áreas de comunicação e eletrônica. A Figura 3 mostra as duas vitrocerâmicas descobertas por Don Stookey (BEALL, 2016).

**Figura 3:** Vitrocerâmicas Fotoform e Fotoceram, descobertas por Stookey.



**Fonte:** BEALL (2016)

A década de 50 foi um período em desenvolvimento de vitrocerâmicas com as mais variadas aplicações, desde cooktops, utensílios de cozinha, espelhos até revestimento de narizes de aeronaves e foguetes (ZANOTTO, 2010).

O processo de obtenção da vitrocerâmica é realizado por mecanismos de cristalização controlada. Se não é possível controlar a cristalização, o material não é uma vitrocerâmica.

## 2.2 MECANISMOS DE CRISTALIZAÇÃO

Um dos processos de cristalização controlada mais utilizado, consiste na combinação de dois processos: nucleação e crescimento cristalino (HOLAND, 2002). Assim,

controlando o tempo na temperatura de nucleação pode-se controlar o número de cristais e, controlando o tempo de tratamento na temperatura de crescimento pode-se controlar o tamanho dos grãos cristalinos e a fração da fase cristalina (FOKIN *et al.*, 2006 ; SENK, 2017).

### 2.2.1 Nucleação

A nucleação é o processo onde são formados os núcleos precursores da fase cristalina. É a primeira etapa da cristalização. Em um vidro que já atingiu valores de viscosidade que permite a difusão atômica, pode ocorrer a formação de pequenos arranjos atômicos ordenados a partir de aglomerados, ou embriões. Isto pode ser feito em temperaturas próximas do valor de temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , do vidro. Estes embriões apresentam variações contantes no tamanho e são criados e destruídos, dependendo das mudanças estruturais provocadas pela agitação térmica. Contudo, existe um tamanho crítico em que estes embriões não são mais destruídos e formam uma nova fase cristalina, chamada núcleo (ARAUJO *et al.*, 1998; HOLLAND, 2002).

A nucleação é dita homogênea quando ocorre com a mesma probabilidade em qualquer elemento num dado volume (ou de superfície). A nucleação heterogênea ocorre em locais de nucleação preferidos, por exemplo, interfaces pré-existentes, as fases anteriormente nucleadas e os defeitos de superfície e é denominada nucleação heterogênea. Este tipo de nucleação é difícil de evitar.

Xia e colaboradores (2019) em seus estudos sobre taxa de nucleação em função do tempo, descrevem que a taxa máxima de nucleação é em 712 °C e 725 °C para os sistemas dissilicato de bário  $BaO.2SiO_2$  (BS2) e  $5BaO.8SiO_2$  (B5S8), respectivamente. Eles também observaram que para o sistema B5S8, a taxa de nucleação realizada a 50 K abaixo do pico de nucleação apresenta certa "anomalia", onde a energia crítica de formação de aglomerados entra em um platô e aumenta lentamente ao invés de diminuir constantemente com a diminuição da temperatura. Segundo os próprios autores (XIA *et al.*, 2021), dois anos após a publicação do trabalho citado acima, isso se deve a insuficiente tempos de tratamentos de nucleação a baixas temperaturas. Eles realizaram experimentos em tempos mais longos, e os resultados foram consistentes com a Teoria Clássica de Nucleação, em que a energia livre interfacial diminui com a diminuição da temperatura.

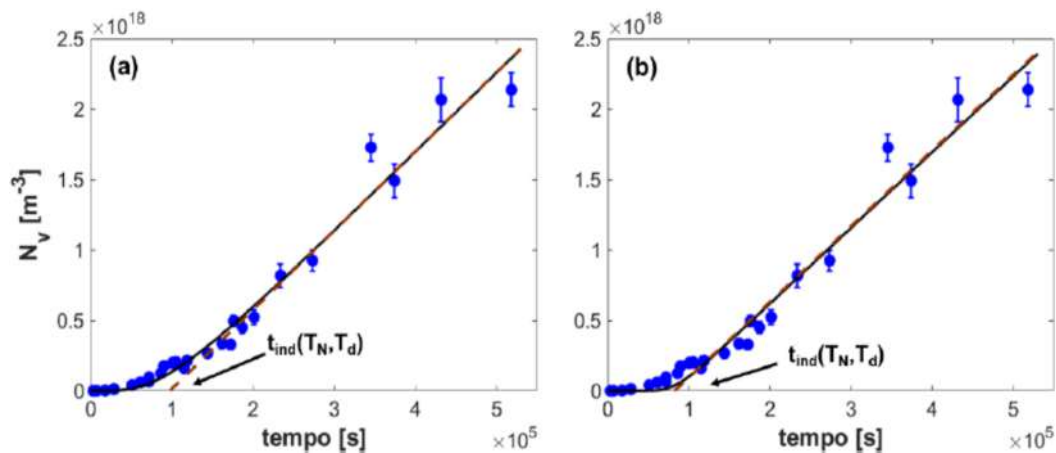
Sabino (2022) estudou as propriedades mecânicas do sistema  $BaO.2SiO_2$  (BS2) variando o tamanho do cristal e a fração volumétrica cristalizada. A autora usou temperaturas de nucleação de 700°C, mesmo valor de temperatura de transição vítrea  $T_g$  por ela encontrada e, também variou o tempo de nucleação entre 5 a 180 min e, depois do tratamento duplo de nucleação e cristalização, obteve cristais de diâmetros variando de 5 a 100  $\mu\text{m}$ .

Moriceau e colaboradores (2021) investigaram o efeito da nucleação e cresci-

mento cristalino na tenacidade à fratura e módulo de elasticidade, do sistema vítreo  $BaO.SiO_2.Al_2O_3$  referido como  $B_2S_3$  com a fase cristalizada  $Ba_2Si_3O_8$ . Os autores relatam que a fase de nucleação envolve a formação de cristais ricos em Ba e a faixa de temperatura ideal para nucleação desses cristais é de  $690^\circ$  e a  $720^\circ C$ , também observaram núcleos formados a partir da impureza do cadinho de platina utilizado por eles.

Rodrigues (2021) estimou a cinética de nucleação do  $B_5S_8$  desprezando o efeito da relaxação em temperaturas dentro ou abaixo da região de transição vítrea, e avaliou a partir do ajuste dos dados experimentais a densidade de núcleos por unidade de volume ( $N_v$ ) utilizando as equações de Kashchiev modificada (KS) e de Shneidman (SH), sendo que o ajuste destas equações levou a valores próximos da taxa de nucleação estacionária ( $I_{st}$ ) (RODRIGUES, 2021). A autora também encontrou dificuldades para encontrar a temperatura de desenvolvimento dos núcleos ( $T_d$ ) que não levasse à colisão entre os cristais. A Figura 4 apresenta a curva  $N_v(t)$  para temperatura de nucleação  $T_N = 948$  K e os ajustes com as equações KS e SH, indicando o tempo de indução experimental para nucleação  $t_{ind}(T_N, T_d)$  estimado por cada modelo.

**Figura 4:** Densidade numérica de núcleos em função do tempo de nucleação para o vidro  $5BaO - 8SiO_2$ , em  $T_N = 948$  K. As linhas contínuas correspondem ao ajuste com as equações de: (a) Kashchiev modificada e (b) Shneidman. As linhas tracejadas indicam a assíntota com inclinação igual a  $I_{st}$

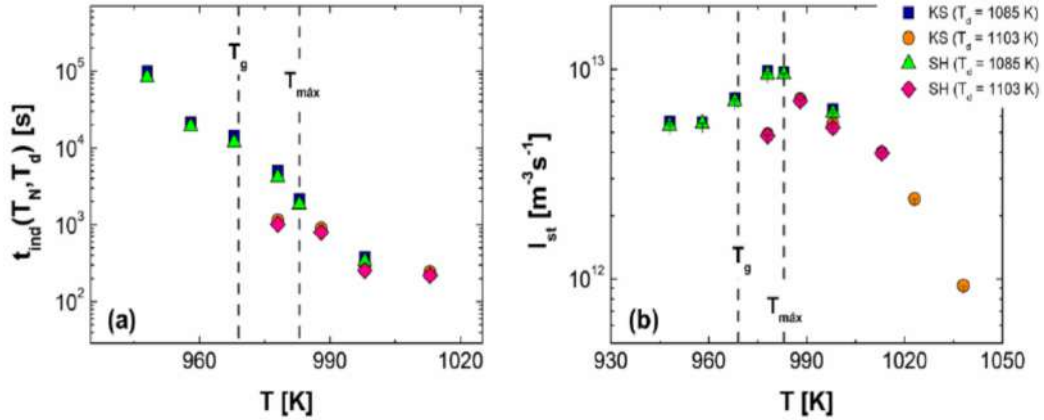


Fonte: RODRIGUES (2021)

A Figura 5 mostra a dependência com a temperatura (a) do tempo de indução para a nucleação e (b) da taxa de nucleação estacionária. Mesmo em temperaturas fora da temperatura de nucleação máxima é possível nuclear cristais no interior da vitrocerâmica, mas numa velocidade menor. No caso do  $B_5S_8$ , de acordo com a Figura 5, é possível nuclear a partir de aproximadamente 950 K até 1040 K.

A autora relata que em  $T_N = 978$  K o tempo  $t_{ind}(978$  K, 1103 K) é cerca de 5 vezes maior do que  $t_{ind}(978$  K, 1085 K) e  $I_{st}$  para  $T_d = 1085$  K é aproximadamente o dobro do estimado pelos dados com  $T_d = 1103$  K. Isso pode ser consequência do menor

**Figura 5:** Dependência com a temperatura (a) do tempo de indução para nucleação e (b) da taxa de nucleação estacionária resultantes da regressão não-linear dos dados experimentais do vidro *B5S8* com as equações de Kashchiev modificada e de Shneidman



Fonte: RODRIGUES (2021)

tempo  $t_{max}$  usado para as medidas em  $T_N = 978$  K e  $T_d = 1103$  K, mas que isso não apresenta deslocamento significativo nos dados experimentais de  $N_v$  devido a diferentes  $T_d$ .

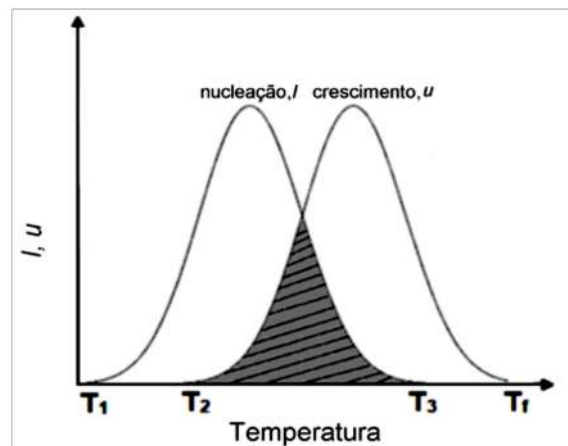
McKenzie e colaboradores (2021) estudaram possibilidades de nucleação em vidros silicatos de bários, utilizando modelos de simulação computacional, como Modelo Grande Canônico de Monte Carlo (GCMC) e dinâmica molecular, aplicada à várias teorias incluindo: a Teórica Clássica de Nucleação (CNT), a Teoria da Interface Difusa (DTI), a Teoria de nucleação de energia livre (NFE). Algumas das composições estudadas foram o dissilicato de bário e  $5BaO.8SiO_2$ , denotada pelos autores como 1-2 e 5-8, respectivamente. Eles demonstraram a riqueza da nucleação ao: (1) mostrar como um núcleo se desenvolve elucidado a partir das teorias CNT, DIT, com diferentes simulações e experimentos; (2) identificaram a viabilidade de uma fase alternativa rica em sílica; (3) identificaram diferentes caminhos próximos de CNT levando à cocristalização de outras fases de Ba-Si, e (4) demonstraram que as contribuições termodinâmicas para a nucleação também diminuem e não podem descrever a aparente anomalia de  $T_{max}$ . Outro fato é que a Teoria Clássica da Nucleação discretiza o mundo macroscópico em um reino microscópico, e esses resultados mostraram que a nucleação é um processo complexo. A discretização é um espectro de possíveis microestados, todos interagindo entre si, conforme mostrado no modelo GCMC. A Teoria da Interface Difusa começa a preencher o espectro adicionando uma região interfacial e conectando o aglomerado emergente ao fundido; à medida que o cluster (cristal) cresce, a largura interfacial diminui. Eles também mostraram por simulação que para tamanhos de clusters subcríticos e críticos, a interface é uma parte significativa dos clusters, o que pode levar a uma variedade de caminhos de

nucleação, onde cada cristal tem uma força motriz termodinâmica diferente e energia livre interfacial, todas dependentes da composição local.

### 2.2.2 Crescimento cristalino

Posterior ao processo de nucleação, a segunda etapa é o crescimento dos cristais a partir destes núcleos pré existentes, que crescem com certa velocidade dependendo da fase e da temperatura. Existe uma faixa de temperatura em que a taxa de nucleação e crescimento é maior do que em outras. Nessas temperaturas, mais núcleos são formados e mais rápido a fase cristalina cresce, sendo que em certas faixas de temperatura podem ocorrer os dois processos, nucleação  $I$  e crescimento  $u$ , simultaneamente, como mostra a Figura 6:

**Figura 6:** Variação das taxas de nucleação ( $I$ ) e de crescimento ( $u$ ) de núcleos em função da temperatura..



**Fonte:** Adaptado ARAÚJO (1997).

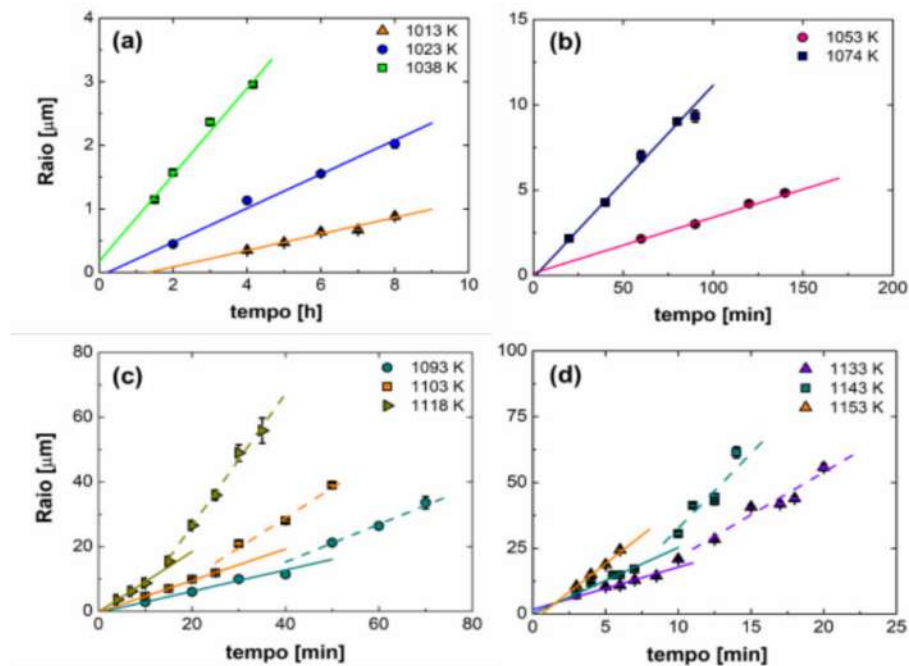
Controlando o tempo de nucleação, em temperaturas próximas de  $T_g$ , pode-se controlar o número de núcleos. E, controlando a temperatura de crescimento cristalino, em temperaturas mais altas, pode-se controlar o tamanho dos cristais (SERBENA *et al.*, 2015).

Em outras palavras, para a produção do vidro a partir da fase líquida é preciso resfriá-lo rapidamente a fim de evitar a cristalização. Quando o líquido é rapidamente resfriado até uma temperatura abaixo da temperatura de fusão  $T_f$  (Figura 6), o crescimento de núcleos é teoricamente possível entre  $T_f$  e  $T_2$ . A formação inicial de núcleos, que ocorre entre  $T_1$  e  $T_3$ , consiste em uma condição necessária antes que o crescimento seja possível. Logo, existe uma região crítica entre  $T_1$  e  $T_2$  que possibilita a cristalização.

Se a região compreendida pelo intervalo  $T_1$  e  $T_2$  for pequena, nenhuma cristalização perceptível ocorrerá e o sistema passará para o estado vítreo. Se a nucleação e o crescimento forem grandes e existir uma superposição razoável entre as curvas, poderá ocorrer uma completa cristalização. Se, no intervalo entre  $T_1$  e  $T_2$ , a taxa de nucleação for pequena e a taxa de crescimento for grande, ocorrerá a cristalização de um pequeno número de cristais no interior da fase amorfa. Finalmente, se a taxa de nucleação for grande e a taxa de crescimento for pequena, o resultado será um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos (ARAÚJO, 1997).

Rodrigues (2021) observou a dependência do tempo  $t$  com o raio  $r$ , dos maiores cristais, observados na seção transversal das amostras, como mostra a Figura 7. Segundo a autora, a inclinação aumenta quanto maior o tempo de tratamento térmico, isso pode ser devido à morfologia dos cristais, indicando a presença de diferentes cinéticas de crescimento.

**Figura 7:** Raio dos maiores cristais em função do tempo de tratamento térmico em um estágio entre 1013-1153K para o vidro B5S8. As linhas contínua e tracejada correspondem ao ajuste linear dos dados experimentais referentes aos cristais esféricos e irregulares, respectivamente.



Fonte: RODRIGUES (2021).

A autora explica que mesmo os resultados de DRX e DSC apresentando a mesma fase, uma possível segunda fase cristalina pode estar ocorrendo, pois a vitrocerâmica apresenta diferentes taxas de crescimento cristalino nos estágios mais avançados de cristalização. Outro detalhe observado na Figura 7 é que a mudança de inclinação  $R(t)$  ocorre aproximadamente para os mesmos tamanhos de cristais ( $r \approx 20 \mu\text{m}$ ) em todas as tem-



peraturas, e como a sobreposição das curvas de taxa de nucleação  $I(T)$  e de crescimento  $u(T)$  ficam maiores e elevam o número de núcleos formados durante o tratamento isotérmico, impedindo que o raio dos cristais sejam superiores a  $r \approx 20 \mu\text{m}$ , mantendo assim a velocidade de crescimento constante (RODRIGUES, 2021).

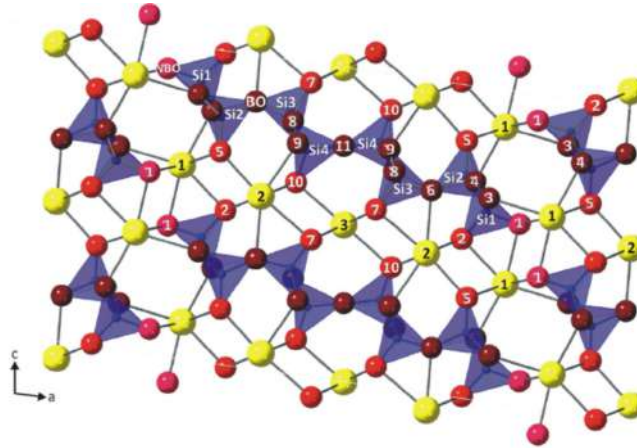
### 2.3 SISTEMAS SILICATOS DE BÁRIO

O sistemas vítreos de silicatos de bário são frequentemente estudados devido às suas ótimas propriedades térmicas e aplicações tecnológicas, como por exemplo, selantes de células combustíveis e eletrodos (GOMES *et al.*, 2021). Quando dopados com íons de terras raras podem ser utilizados para desenvolver materiais óticos com propriedades luminescentes (ASAMI *et al.*, 2019). Dentre estes sistemas, os mais estudados desde 1965, são o dissilicato de bário  $BaO - 2SiO_2$  (RODRIGUES, 2018; SABINO, 2021) e a fase  $Ba_2Si_3O_8$  (RODRIGUEZ-LÓPEZ *et al.*, 2017; MORICEAU *et al.*, 2021). Os sistemas estudados apresentam cristais em forma de esferulitos que podem ser regulares ou irregulares. A nucleação também pode ser homogênea ou heterogênea. Um exemplo de aplicações tecnológicas, é a patente da *Corning Code 9609<sup>R</sup>*, com o sistema  $SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O - BaO - TiO_2$ , que foi utilizada para fabricar louças da marca *Centura*, que acabou sendo removida do mercado devido à sua alta absorção de micro ondas (HOLAND, 2002).

A sarbonite  $BaSi_2O_5$  é um mineral incomum encontrado em Big Creek, Califórnia (EUA), e o sistema  $Ba_5Si_8O_{21}$  (B5S8) é uma fase sintética que apresenta relação Si:O igual a 8:21. Ambos os sistemas tem chamado atenção dos cientistas devido à sua formação desejável como agregados aciculares (formato de agulhas), levando a um considerável fortalecimento da vitrocerâmica produzida e devido à seu alto coeficiente de expansão térmica (GOMES *et al.*, 2021). A fase  $Ba_5Si_8O_{21}$  (B8S8) exibe uma rara característica que é uma fase anídrica, contendo tiras de tetraedros de sílica cercados por cátions de Ba que estabilizam as cadeias. Cada tira é composta de dois tipos de unidades de  $SiO_4$  que podem ser distinguidos pelo número de ligações inter-tetraédricas que eles contêm, como mostra a Figura 8.

O vidro B5S8, produzido para este trabalho, possui composição estequiométrica  $5BaO.8SiO_2$  (com concentração de 38,46 % mol de  $Ba_2O$  e 61,54 % mol de  $SiO_2$ ). A nucleação e crescimento da fase cristalina B5S8 ocorre abaixo de 1400 °C, sendo que o tamanho e o formato dos cristais depende do tratamento térmico estabelecido. Rodrigues (2021) em seu trabalho sobre nucleação e crescimento de cristais do sistema  $5BaO - 8SiO_2$  relata que a nucleação pode ser assumida como homogênea no espaço bidimensional e tridimensional e, também estimou a densidade de núcleos por unidade de volume ( $N_v$ ) e número de cristais por área de secção transversal ( $N_S$ ), viscosidade, relaxação e difusão estrutural, além de medir a espessura da camada superficial de cristalização da amostra

**Figura 8:** Representação esquemática da célula unitária do sistema  $Ba_5Si_8O_{21}$ .



Fonte: GOMES *et al.* (2021)

que pode chegar até  $23 \mu\text{m}$ , dependendo do tratamento térmico utilizado.

Wang e colaboradores (2014) em seus estudos de fosforescência em estruturas contendo Ba, testaram a estrutura do B5S8 codopado com  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$  e descobriram uma nova vitrocerâmica com excelentes propriedades de luminescência visível de longa duração, que pode ser ativada efetivamente pela luz solar ou em condições climáticas severas, e até mesmo em meio aquoso. Os cientistas relatam que após a ativação do B5S8 codopado, ele possui uma intensa emissão em 380-680 nm com fosforescência persistente por mais de 16h, estável inclusive na água, o que favorece o uso desse material em tintas e lugares úmidos, ou expostos ao ar livre. O novo produto fosforescente também apresentou comportamento de tunelamento quântico ilustrado no mecanismo de pós luminescência.

Como os sistemas compostos de bário já conhecidos na literatura possuem baixos coeficientes dielétricos, recentes pesquisas tem incorporado o B5S8, para estudos de coeficientes dielétricos e de micro ondas em aplicações em eletrodos e filtros de caráter luminescente. (SONG *et al.*, 2017; GOMES *et al.*, 2021)

## 2.4 SISTEMA DISSILICATO DE LÍTIO

O dissilicato de lítio foi um dos primeiros vitrocerâmicos desenvolvidos e estudado desde a década de 50. A partir destes estudos foi possível a produção em larga escala, com diferentes composições químicas e microestruturais (HOLAND, BEALL, 2002; FOKIN *et al.*, 2010; SERBENA, ZANOTTO, 2012; SERBENA *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2016).

O vidro dissilicato de lítio ( $\text{LS}_2$ ) possui composição estequiométrica  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$  (com concentração de 33,33 % mol de  $\text{Li}_2\text{O}$  e 66,66 % mol de  $\text{SiO}_2$ ). A nucleação e crescimento da fase cristalina  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ocorre abaixo de  $1033 \text{ }^\circ\text{C}$ , e possui estrutura monoclinica, com uma pseudo-simetria ortorrômbica, sendo que o tamanho e o formato dos cristais,

depende do tratamento térmico estabelecido (HOLAND, BELL, 2002).

O dissilicato de lítio nucleia homoganeamente no volume, com a mesma composição que a fase amorfa e cristaliza-se mais facilmente que outros vidros dissilicatos alcalinos, pois apresenta nucleação espontânea sem adição de agentes nucleantes, servindo como modelo para o estudo de materiais vitrocerâmicos mais complexos (SOARES *et al.*, 2003). Outra preferência pelo LS2 é que suas temperaturas nas quais ocorrem as maiores taxas de nucleação e crescimento cristalino são conhecidas e já foram estudadas por vários pesquisadores, devido a facilidade de produzir o vidro e o mesmo possuir dados termodinâmicos detalhados na literatura (SOARES *et al.*, 2003; FOKIN *et al.*, 2006; SERBENA *et al.*, 2015). A maior taxa de nucleação ocorre na temperatura de 454°C.

Dentre as propriedades mecânicas, o LS2 se destaca devido ao seu alto valor de dureza, chegando a 6,5 GPa para o vidro e 8,3 GPa para a vitrocerâmica (SERBENA *et al.*, 2015; VILLAS-BOAS *et al.*, 2019), e sua alta tenacidade e resistência à fratura (SENK, 2017; ZHANG *et al.*, 2019; DECHANDT, 2021). Com estas características a vitrocerâmica dissilicato de lítio possui inúmeras aplicações, dentre elas, odontológicas (SOARES *et al.*, 2021; LUBAUER *et al.*, 2022), biomédicas (ZORZIN *et al.*, 2019) e balística (GALLO *et al.*, 2019).

Cruz e colaboradores (2020) investigaram as características tribológicas da vitrocerâmica LS2 com fração volumétrica cristalizada em torno de 64% variando os tamanhos dos cristais entre 8 e 34  $\mu\text{m}$ . As amostras foram testadas utilizando um tribômetro pino no disco com esferas de alumina e de carboneto de tungstênio (WC). Eles observaram que o coeficiente de atrito durante o decorrer do teste variou de 0,8 a 1,0 e, que aumentando os ciclos de deslizamento, o coeficiente de atrito diminuía, devido à formação de uma tribofilme de detritos removidos plasticamente, quando testadas com esferas de alumina. Os testes com a esfera de WC apresentaram menor taxa de desgaste específico e nenhuma variação da taxa de desgaste com o tamanho do cristal foi observada. O coeficiente de atrito aumentou continuamente até um valor estacionário. No geral, a cristalização melhorou a resistência ao desgaste da vitrocerâmica LS2 quando comparado com o vidro original. E isso é um resultado importante para aplicações odontológicas, uma vez que o LS2 possui translucidez similar a dos dentes naturais (CRUZ *et al.*, 2020).

### 3 PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS VITROCERÂMICAS

Conhecer as propriedades mecânicas dos materiais é de suma importância, pois esta reflete a correlação entre a deformação e uma força aplicada. Entendendo as propriedades mecânicas do material, é possível determinar em quais áreas, tais vitrocerâmicas podem ser aplicadas.

Algumas das principais propriedades mecânicas são resistência à flexão, dureza, tenacidade à fratura e módulo de elasticidade. De forma geral, os materiais cerâmicos apresentam alto módulo de elasticidade, são frágeis e possuem alta dureza.

#### 3.1 TENSÃO E DEFORMAÇÃO

A mecânica da fratura (MF) permite a quantificação das relações entre as propriedades dos materiais, o nível de tensão, a presença de defeitos geradores de trincas e os mecanismos de propagação de trincas. Ela possui duas vertentes de estudo: A mecânica da fratura linear elástica (MFLE) e a mecânica da fratura elasto-plástica (MFEP). A Mecânica da Fratura Linear Elástica surgiu em função das limitações na aplicação dos conceitos tradicionais para prever o comportamento dos materiais quanto à presença de defeitos internos ou superficiais, como as trincas, e introduziu o conceito do fator de intensidade de tensão  $K$ , que será descrito e estudado nesse trabalho. A MFEP surgiu em função das limitações na aplicação do critério de  $K_{IC}$  em materiais dúcteis, onde a existência de uma zona plástica de tamanho significativo em relação à espessura invalida as considerações de tensões elásticas na ponta da trinca controlando o processo de fratura (ANDERSON, 1995).

As tensões podem desenvolver-se em um material como consequência de esforços (força ou momento) aplicados. Considerando uma carga estática ou variando lentamente com tempo, aplicada uniformemente sobre uma seção reta ou superfície de um corpo, a tensão média ( $\sigma_m$ ) pode ser descrita como a distribuição do efeito da força pela área de atuação:

$$\sigma_m = \frac{F}{A_0} \quad (1)$$

onde  $F$  (medida em N) é a carga instantânea aplicada perpendicularmente à seção reta  $A_0$  (medida em  $m^2$ ) da amostra (CALLISTER, 2002). A tensão é um elemento tensorial e pode ser descrito no espaço seguindo três direções ortogonais. Isto permite dividir as componentes da tensão do ponto em duas categorias:

1. Tensões Tangenciais ou de Cisalhamento ( $\tau$ ) - paralelas à superfície.
2. Tensões Normais ( $\sigma_N$ ) - perpendiculares à superfície (CALLISTER, 2002).

### 3.2 MÓDULO DE ELASTICIDADE

As relações para o cálculo do módulo de elasticidade dependem do teste utilizado. Para materiais isotrópicos, a equação utilizada para calcular o módulo de elasticidade dos vidros e cerâmicas policristalinas, é escrita em função do coeficiente de Poisson ( $\nu$ ), que relaciona as deformações transversal e longitudinal de um material, o qual está associado com os módulos volumétrico e de cisalhamento. A equação é dada por:

$$E = 2G(1 + \nu). \quad (2)$$

onde E é o módulo de elasticidade, G é o módulo de cisalhamento e  $\nu$  é o coeficiente de Poisson.

### 3.3 DUREZA VICKERS

A dureza Vickers, é obtida pela microindentação com ponta de diamante tipo Vickers. O método foi introduzido em 1925 por Smith e Sandland e recebeu o nome de Vickers pois foi a Companhia Vickers-Armstrong Ltda que fabricou as máquinas para operar esse tipo de dureza (GARCIA *et al.*, 2000). O método para determinar a dureza é visualizando a impressão deixada pelo indentador após a execução do teste. O cálculo é dado pela razão da carga aplicada pela área interna da impressão residual, que para o caso do indentador Vickers é realizado conforme a relação:

$$H_V = \frac{P}{A} = \frac{2.P.\text{sen}(136^\circ/2)}{d_v^2} = \frac{1,8544.P}{d_v^2} \quad (3)$$

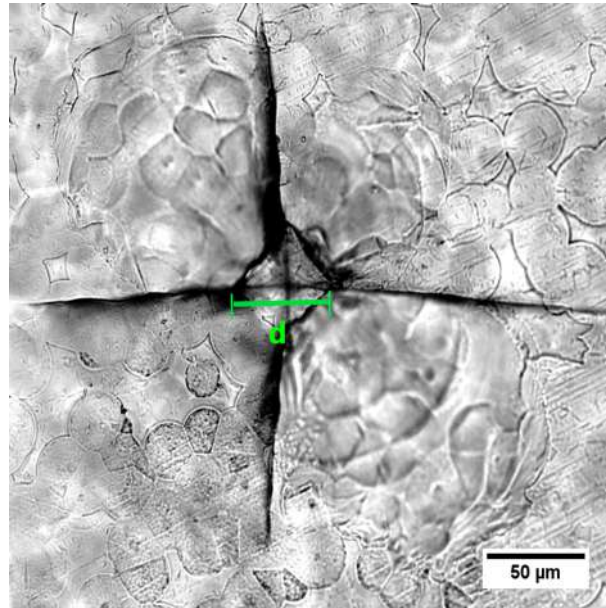
onde  $d_v$  é a medida da diagonal da impressão residual, P é a carga aplicada e A é a área da impressão. A Figura 9 mostra uma impressão deixada pelo indentador com ponta Vickers, na vitrocerâmica B5S8.

### 3.4 RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Testes de flexão são frequentemente utilizados (QUINN *et al.*, 2009; SERBENA *et al.*, 2015; SABINO *et al.*, 2022) para testar a resistência em materiais frágeis, como vidro e vitrocerâmicas, pois são relativamente mais simples de serem executados e preparadas as amostras, quando comparado com testes conduzidos nos modos de compressão e de tração, por exemplo (CALLISTER, 2002).

A tensão máxima, ou tensão de fratura usando um teste de flexão, é conhecida como o módulo de ruptura, ou a resistência à flexão, um importante parâmetro mecânico para materiais frágeis. A tensão é calculada a partir da espessura da amostra (e), do momento de flexão (M) e do momento de inércia (I) da seção reta ou circular e da força aplicada (F).

**Figura 9:** Microscopia ótica da impressão deixada pelo indentador com ponta tipo Vickers, na vitrocerâmica  $5BaO.8SiO_2$ , com esferulitos de tamanho  $26 \mu m$  e fração cristalina de 19%.



Fonte: A autora.

Para uma seção reta retangular, a resistência à flexão ( $\sigma$ ) é igual a:

$$\sigma = \frac{3FL}{2be^2} \quad (4)$$

onde  $F$  é carga de ruptura,  $L$  é a distância entre os pontos de apoio,  $e$  é a espessura e  $b$  a largura da amostra. Se a seção reta for circular, temos:

$$\sigma = \frac{FL}{\pi r_a^3} \quad (5)$$

sendo  $r_a$  o raio da amostra.

Serbena e colaboradores (2015) mediram a resistência à flexão no vidro e vitrocerâmicas de LS2, utilizando a técnica de flexão de quatro pontas, variando a fração volumétrica cristalizada e mantendo o tamanho de grão constante de  $12 \mu m$ . Os dados mostraram um aumento significativo da resistência à flexão com a fração cristalizada, passando de  $(103 \pm 3)$  MPa para a amostras vítrea para  $(260 \pm 20)$  MPa para a totalmente cristalizada.

Sabino (2022) mediu a resistência à flexão para vidros e vitrocerâmicas de BS2, utilizando a técnica de esferas sobre 3 esferas. A autora encontrou que a resistência do vidro foi de  $(124 \pm 6)$  MPa, enquanto para a amostra de fração de volume de esferulito 80% ( $30 \mu m$ ), foi de  $(254 \pm 4)$  MPa, um aumento de 105%. Porém, para as vitrocerâmicas com um tamanho de esferulito de  $100 \mu m$ , a resistência à fratura média foi de apenas 67 MPa em  $f' = 35\%$ , uma diminuição de 46% em relação ao vidro original. A autora

explica que esse decréscimo se deve a microtrincas espontâneas, produzidas pelas tensões residuais térmicas, nos esferulitos e no vidro residual ao longo da interface cristal/vidro para os maiores esferulitos, de 30 e 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

### 3.5 TENSÃO RESIDUAL

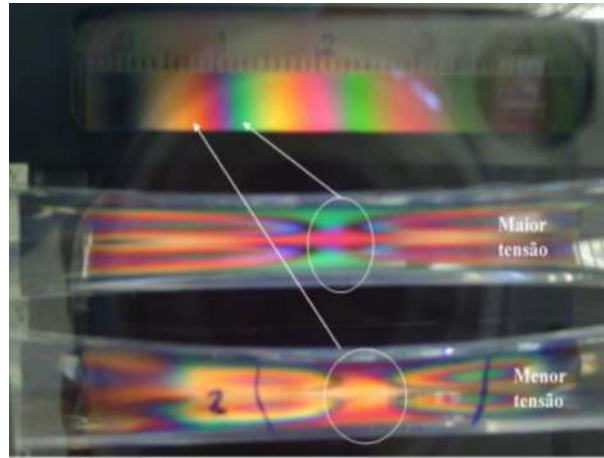
As tensões residuais podem ser definidas de um ponto de vista diferente, devido a várias causas da formação, como fabricação, umidade, tratamento térmico, dentre outras. Para Kandl e colaboradores, (2002) tensões residuais podem ser descritas como as tensões que permanecem em um material ou corpo, após a fabricação e processamento, na ausência de forças externas ou gradientes térmicos. Para Withers e Bhadeshia (2001) as tensões residuais podem ser definidas como macro ou micro tensões e ambas podem estar presentes no mesmo corpo. Tensões residuais macro, que são muitas vezes referidas como tensões residuais do Tipo I, variam dentro da amostra em um intervalo muito maior do que o tamanho de grão. Micro tensões residuais, que resultam de diferenças dentro da microestrutura de um material, podem ser classificadas como Tipo II ou III. As tensões residuais tipo II são tensões microresiduais que operam no nível do tamanho do grão, cobrindo a distância de um grão ou parte dele; Tipo III são geradas no nível atômico (KANDIL *et al.*, 2002).

Em materiais multifásicos naturais ou artificiais, tensões residuais podem resultar principalmente de diferenças de expansão térmica e/ou tensão oriunda do processo de produção (MASTELARO e ZANOTTO, 1996). As tensões residuais podem ser prejudiciais para o desempenho e vida útil de um material, em contrapartida, podem ser benéficas quando introduzidas de forma controlada (ASSMANN *et al.*, 2018). A Figura 10 mostra uma imagem de diferentes áreas com tensão residual, feita em um material transparente, com o auxílio de luz polarizada.

Nos materiais vitrocerâmicos, os cristais formados durante o tratamento térmico possuem, em geral, propriedades diferentes de sua matriz vítrea, dentre elas o coeficiente de expansão térmica. Isso pode ocasionar tensões residuais que surgem durante o resfriamento da amostra, nas temperaturas de tratamentos térmicos (fusão, nucleação ou crescimento de cristais) até a temperatura ambiente. Para o caso onde o coeficiente de expansão térmica do cristal é menor do que o da matriz vítrea, há uma compressão gerada pela matriz sobre o cristal. Enquanto que, para o caso onde o coeficiente de expansão térmica é maior no cristal, há o comportamento inverso, ou seja, a matriz exerce uma tração sobre a superfície dos cristais enquanto que os cristais exercem tração sobre a matriz, em sentido oposto (FOKIN, ZANOTTO, 2010).

Existem muitos métodos experimentais e modelos teóricos utilizados para medir e calcular tensão residual, respectivamente (KANDIL *et al.*, 2002; ZANOTTO, SERBENA, 2012; ASSMANN, 2018). Eshelby foi um dos primeiros pesquisadores a propor uma

**Figura 10:** Tensões residuais vistas em um material transparente, a partir do uso de lentes polarizadas.



**Fonte:** (<https://innova.com.br/arquivos/documentos/relatorio/artigo/56785ca71d140.pdf>) Acesso 14/02/23.

técnica para calcular tensões em torno de grãos, dentro de uma matriz anisotrópica. Mas seus cálculos dependiam de fatores difíceis de se obter, como propriedades elásticas e térmicas do cristal (MASTELARO, ZANOTTO, 1996). O modelo mais simples para se calcular tensões residuais em vitrocerâmicas, foi proposto por Selsing, o qual considera que o cristal é esférico e suas propriedades e da matriz vítrea são isotrópicas (SERBENA, ZANOTTO, 2012).

O modelo de Selsing descreve a tensão residual dentro do cristal e na interface matriz/cristal pela equação:

$$\sigma_p = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T}{K_E}, \quad (6)$$

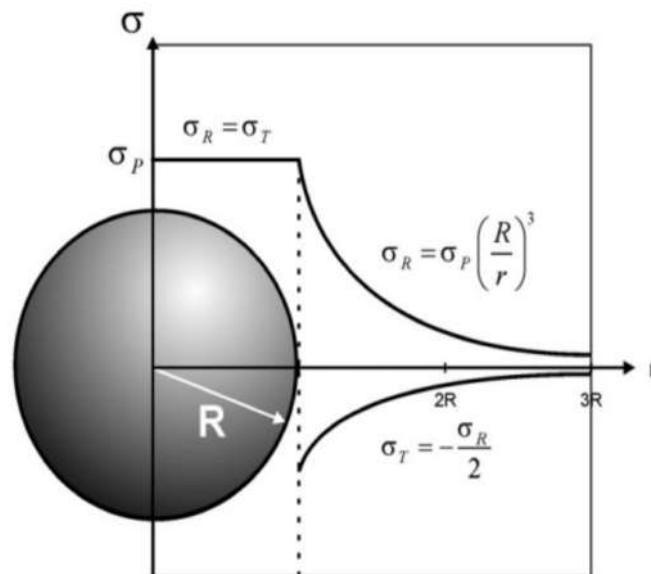
onde  $K_E = \frac{1+\nu}{2E_m} + \frac{1-2\nu_p}{E_p}$ ,  $E$  e  $\nu$  são módulo de elasticidade e a razão de Poisson, sendo os subscritos  $p$  e  $m$ , relativos à partícula e a matriz, respectivamente,  $\Delta\alpha$  é a variação do coeficiente de expansão térmica entre a matriz e a partícula,  $\Delta T$  é a diferença entre a temperatura em que o vidro para de fluir, próximo de  $T_g$ , e a temperatura ambiente (MASTELARO e ZANOTTO, 1996; SERBENA e ZANOTTO, 2012).

A tensão dentro da partícula ( $\sigma_p$ ) é contante. Na interface matriz/partícula, a tensão radial ( $\sigma_R$ ) é igual a pressão hidrostática que atua na partícula, e a tensão tangencial ( $\sigma_T$ ) é igual a metade de ( $\sigma_p$ ) e com sinal contrário. As tensões decaem com a terceira potência da distância, conforme é afastada da interface matriz/partícula, tal como mostra a Figura 11.

Para vitrocerâmicas com volume de fração cristalizada maior que 10 % a equação de Selsing não é válida. Mori e Tanaka (1973) e Hsueh e Becher (1996) calcularam a tensão residual levando em consideração a fração cristalizada da amostra. Mori e Tanaka (1973) calcularam a tensão média numa matriz com precipitados, enquanto que no segundo, os



**Figura 11:** Perfil de tensão em um precipitado de acordo com o modelo Selsing. A tensão radial é constante no interior do precipitado e decai com  $\frac{1}{r^3}$  fora dele.



Fonte: SERBENA, ZANOTTO (2012).

autores utilizaram o modelo de Eshelby para calcular as tensões residuais em precipitados nos formatos de esferas, discos e fibras. Os resultados dos cálculos que utilizam estas equações foram comparados com simulações realizadas pela análise de elementos finitos.

As tensões residuais ocorrem devido a grandes diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre os cristais e a matriz vítrea, e um elevado módulo de elasticidade. Sendo que estas tensões residuais em inclusões diminuem com o aumento do volume de fração cristalizada, aproximadamente numa relação linear. Das três geometrias testadas, o maior valor de tensão foi encontrado nos precipitados em formato de discos, e de menores tensões nos precipitados em formatos de fibras na sua direção radial (SERBENA, ZANOTTO, 2012).

Mastelaro e Zanotto (1996) mediram a tensão residual em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio parcialmente cristalizadas, e observaram que o coeficiente de expansão térmica do vidro é maior que o do cristal, indicando que os cristais embutidos na matriz vítrea estão sob compressão, além das tensões residuais e os coeficientes de dilatação térmica serem altamente anisotrópicos.

Pinto e colaboradores (2007) investigaram as tensões residuais volumétricas geradas em vitrocerâmicas  $Li_2O \cdot 2SiO_2$  parcialmente cristalizadas, com diferentes tratamentos térmicos. Os resultados revelaram que nos cristais da maior parte das amostras, as micro tensões residuais foram geradas pela anisotropia térmica dos cristalitos individuais isolados e dependem da direção cristalográfica. Em contraste, o estado de tensão residual na zona próxima à superfície foi isotrópico devido à superposição de tensões residuais

térmicas dentro e ao redor dos cristais da área próxima à superfície. Os autores também usaram o modelo de Selsing modificado para calcular as tensões residuais e encontraram um boa estimativa das tensões residuais anisotrópicas nos cristais. Para o estado de tensão residual isotrópico na camada superficial cristalizada eles sugerem que podem ser descrito por um modelo de tensão elástica para filmes finos.

Serbena e colaboradores (2011) realizaram análises de difração de raios X síncrotron (XRD) de tensões residuais internas em amostras monolíticas da vitrocerâmica  $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  (LAS) produzida por sinterização e em uma vitrocerâmica LAS comercial, CERAN, produzida pelos tratamentos tradicionais de nucleação e crescimento de cristais. Os autores observaram que a tensão interna medida é bastante baixa para ambas as vitrocerâmicas e pode ser explicada pela modelagem teórica se for considerada a alta fração volumétrica da fase cristalina (virgilita). Sendo que as tensões residuais médias nos cristais de virgilita na vitrocerâmica LAS sinterizada e no CERAN foram de apenas 34 MPa (compressivo) e 87 MPa, respectivamente. Por outro lado, tensões residuais em experimentos nas vitrocerâmica com cristais individuais de 5 mm na superfície ou uma camada cristalizada de 15 mm eram de aproximadamente 250 e 380 MPa, respectivamente. Outro fator é que devido à anisotropia de expansão térmica da virgilita, as deformações da rede se mostraram altamente anisotrópicas, e a partir dos dados experimentais foram estimados os cálculos dos diâmetros críticos dos cristais para microfissuras nos limites de grão devido à anisotropia da expansão térmica da virgilita, e para microfissuras na fase vítrea residual que envolve as partículas de virgilita.

Sabino e colaboradores (2022) mediram a tensão residual, utilizando radiação síncrotron à temperatura ambiente, para o vidro e vitrocerâmicas de dissilicato de bário (*BS2*). Os autores mencionam que os esferulitos de *BS2* contêm algum vidro residual, e a fração cristalizada dentro de cada um dos esferulitos aumenta com o aumento do raio deste. Para os esferulitos de 30  $\mu\text{m}$ , tem-se aproximadamente 32 % de vidro residual dentro deles (68 % da fração cristalizada). Devido ao pequeno tamanho do cristalito dentro dos esferulitos e com os picos de XRD muito largos, os autores não conseguiram identificar as fases cristalinas, mas acreditam que provavelmente são *BS2-L*, *BS2-H* e algumas fases ricas em Ba, como *B5S8* e *B3S5*. Na presença dessas fases ricas em Ba, o vidro residual dentro dos esferulitos seria empobrecido em Ba e mais rico em Si, o que diminuiria o coeficiente de expansão térmica do vidro residual e aumentaria as tensões residuais.

Sabino e colaboradores (2022) relataram que o estado de tensão residual em vitrocerâmicas de *BS2* é bastante complexo. Existem tensões na matriz vítrea, nos esferulitos, nos dendríticos internos e no vidro residual dentro dos esferulitos. Contudo, se *BS2-L* for a fase cristalina, as tensões residuais nos esferulitos ficaram na faixa de 60-170 MPa; enquanto para a fase *BS2-H*, seria na faixa de 40-100 MPa. Os valores de tensão residuais mais altos e mais baixos são encontrados para os esferulitos de 30  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$ , respecti-

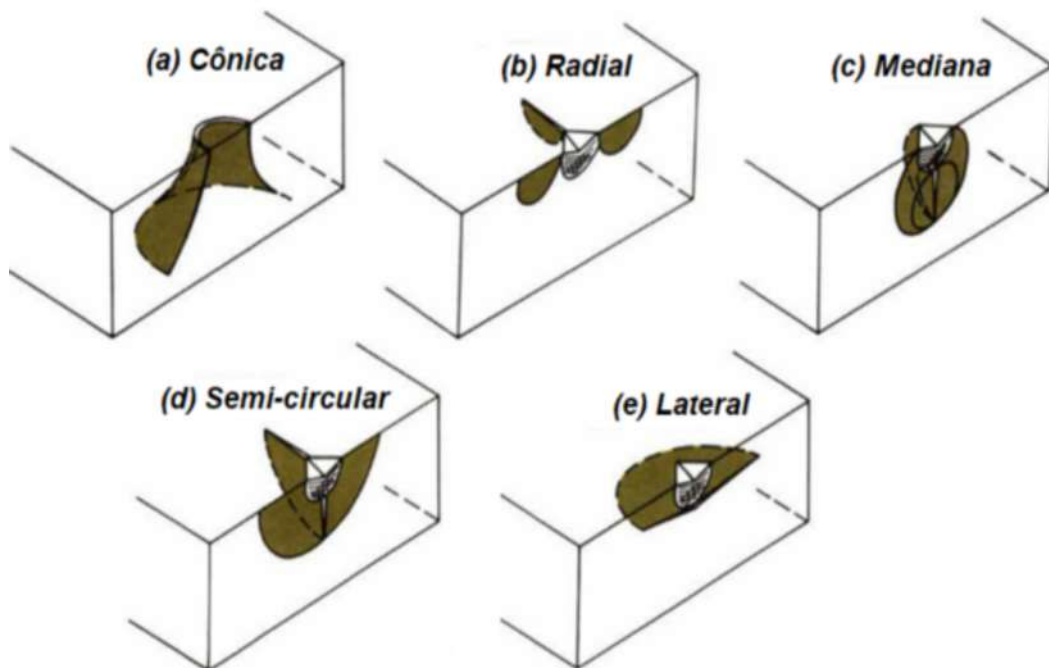
vamente.

### 3.6 MODOS DE PROPAGAÇÃO DE TRINCAS

Fratura é a separação ou fragmentação de um corpo, em duas ou mais partes, devido a ação de uma tensão. Dependendo da quantidade de absorção de energia e deformação plástica durante o processo de fratura, podemos classificar os tipos de fratura como frágil ou dúctil (CALLISTER, 2002).

A geometria das trincas formadas durante os testes de indentação depende da configuração da ponta utilizada nos testes, da carga aplicada e das propriedades do material. De acordo com Cook e Pharr (1990), existem cinco tipos principais de trincas geradas por penetração, e estas são classificadas de acordo com sua morfologia: cônica, radial, mediana, semicircular e lateral, como mostra a Figura 12:

**Figura 12:** Morfologia das trincas descritas por Cook e Pharr: a) trinca cônica; b) trinca radial; c) trinca mediana; d) trinca semicircular; e) trinca lateral.



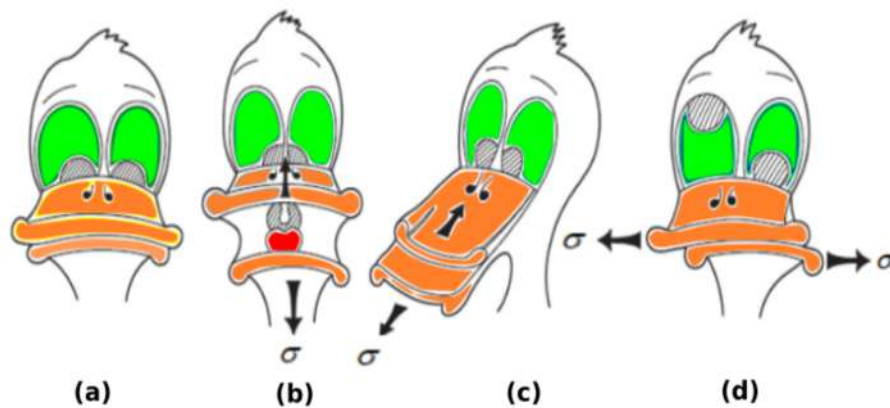
**Fonte:** COOK, PHARR (1990)

A Figura 12 (a) representa as trincas cônicas. Estas se espalham a partir da superfície em um ângulo característico com relação ao eixo de carregamento, após a nucleação de uma trinca anelar tipicamente formada ao redor da zona plástica, e se estende para dentro da amostra. As trincas radiais (Figura 12 (b)) são paralelas ao eixo de carregamento e localizadas a partir da ponta da impressão plástica (canto da indentação) e permanecem perto da superfície. Trincas medianas, como as da Figura 12 (c) também

se formam paralelas ao eixo de carregamento e abaixo da zona de deformação plástica no contato elástico-plástico, na forma de círculos completos ou segmentos circulares. A trinca semicircular é uma combinação de trincas do tipo radial e mediana (Figura 12 d)) e as trincas laterais (Figura 12 (e)), formadas abaixo da zona de deformação, se distribuem na direção paralela à superfície do material e na forma circular (COOK e PHARR, 1990).

Existem três modos de carregamento de trincas, apresentados na Figura 13, de maneira simples interpretada pelo "pato pateta", em que seu bico representa os modos de carregamento da trinca.

**Figura 13:** Representação esquemática dos três modos de propagação de trincas: (a) Rachadura/bico fechado (b) Modo I (modo de abertura); (c) Modo II (modo deslizante) e (d) Modo III (modo de rasgamento).



**Fonte:** Adaptado de MEYERS (2009)

A Figura 13 (a) mostra o bico do pato inicialmente fechado. O Modo I, ilustrado na Figura 13 (b), também chamado de modo de abertura, corresponde à separação das paredes da trinca sob a ação de tensões normais as faces da trinca. O Modo II ou modo deslizante, lustrado pela Figura 13 (c), é aquele no qual a tensão de cisalhamento é perpendicular à frente da trinca. O Modo III, chamado de modo de rasgamento, é apresentado na Figura 13 (d), no qual a tensão de cisalhamento é paralela a frente da trinca. Dos três modos, o Modo I é o mais frequente e é o mais pertinente à propagação de trincas em materiais frágeis (CALLISTER, 2002; MEYERS, 2009).

### 3.7 FATOR INTENSIFICADOR DE TENSÃO E TENACIDADE À FRATURA

A resistência à fratura de um material sólido é uma função das forças coesivas que existem entre os átomos. Teoricamente essas resistências coesivas para um material sólido elástico frágil é de aproximadamente  $E/10$ , mas experimentalmente a resistência à fratura pode ser de 10 a 1000 vezes menores que os valores teóricos de resistência coesiva

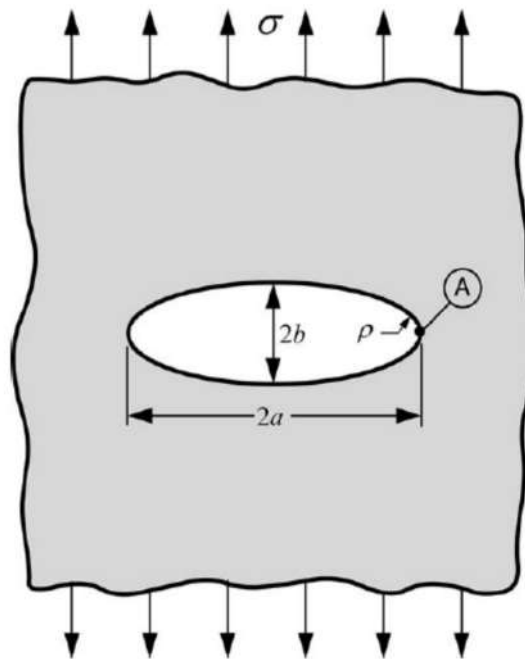
(ANDERSON, 1995; CALLISTER, 2002). Na década de 1920, Griffith propôs que essa discrepância entre a força coesiva teórica e a resistência à fratura observada, poderia ser causada por micro trincas ou defeitos muito pequenos na superfície ou no interior do material, fazendo com que esse defeito em uma das pontas da trinca possa fazer com que a falha cresça rapidamente. Se esses defeitos não existissem, o valor teórico de resistência coesiva seria igual ao da resistência à fratura (ANDERSON, 1995; CALLISTER, 2002).

Baseado nos estudos de Inglis (1913), Griffith (*apud in* ANDERSON, 1995) estabeleceu uma relação entre tensão de fratura e tamanho da trinca. Essa relação é conhecida como balanço de energia de Griffith. Ele estabeleceu que existe um balanço de energia simples consistindo do decréscimo na energia potencial elástica armazenada no corpo sob tensão, devido à extensão da trinca e este decréscimo é balanceado pelo aumento na energia de superfície devido ao aumento na área superficial da trinca. Do balanço de energia de Griffith temos que:

$$\frac{\pi\sigma^2 a}{E'} = 2\gamma_0 \quad (7)$$

sendo  $a$  a metade do comprimento de uma trinca central interna (ver Figura 14),  $E'$  é o módulo de elasticidade efetivo, sendo  $E = E'$  para tensão plana e  $E' = \frac{E}{(1-\nu)^2}$  para deformação plana e  $\gamma_0$  é a energia de superfície. A equação 7 não leva em consideração o raio da ponta da trinca  $\rho$  (ANDERSON, 1995; CALLISTER, 2002).

**Figura 14:** Geometria da superfície como uma placa infinita carregada com uma trinca elíptica interna.



Fonte: (ANDERSON, 1995)

O lado esquerdo da equação 7 representa a energia de deformação elástica ar-

mazenada no corpo. Esta energia é definida como um parâmetro chamado de taxa de liberação de energia de deformação elástica, denotado por  $G_E$  em homenagem a Griffith. Assim, a equação 7 pode ser reescrita como:

$$G_E = \frac{\pi\sigma^2 a}{E'} \quad (8)$$

Tem-se que a condição crítica para iniciação da propagação da trinca é quando  $G_E = G_c$ , sendo  $G_c$  a taxa crítica de liberação de energia de deformação elástica, na qual ocorre a ruptura e é uma característica própria do material.

Na equação 7, o lado direito representa a energia de superfície da trinca, que é a energia necessária para uma extensão unitária da trinca (em termos de área) e é uma medida de resistência à propagação da trinca,  $R$ , definida como:

$$R = 2\gamma_0 \quad (9)$$

$R$  é independente do comprimento inicial da trinca,  $a_0$ , mas é uma função da extensão da trinca,  $\Delta a$  (ANDERSON, 1995; ALBUQUERQUE, 2006). Uma condição crítica alternativa, então, é que a taxa de liberação de energia de deformação elástica,  $G_E$ , deve ser igual à resistência para o crescimento da trinca,  $R$ , antes que ocorra a propagação instável da trinca. A condição de equilíbrio para início da propagação pode ser expressa como dada pela equação abaixo:  $G_c = R$ .

Para deslocamentos e deformações em regiões próximas da trinca, podemos definir um parâmetro chamado intensificador de tensão  $K$ , que é diretamente proporcional à tensão aplicada no material, onde a trinca se propaga de maneira estável.  $K$  depende do modo de tensão aplicada e deve ser definido para os três modos de propagação, onde o índice de "K" indica o modo de tensão aplicado e é descrito pela Equação 10:

$$K = Y\sigma\sqrt{\pi a_t} \quad (10)$$

em que  $Y$  é uma constante adimensional que depende da geometria da amostra e do tipo de carregamento,  $\sigma$  é a tensão aplicada externamente e  $a$  é o tamanho da trinca. Para uma trinca semicircular pequena, de raio  $a$ ,  $a_t$  equação 10 se torna (SAMUELS e ROBERTS, 1989):

$$K = 1,28\sigma\sqrt{a_t} \quad (11)$$

Enquanto o fator intensificador de tensão,  $K$ , é um parâmetro local de análise das trincas, a taxa de liberação de energia de deformação elástica ( $G_c$ ) é um parâmetro global, introduzido por Irwin em 1956, que quantifica a mudança de energia potencial elástica na amostra que acompanha um incremento na extensão da trinca (ANDERSON, 1995). Estes dois parâmetros, para o estado de deformação plana, são correlacionados:

$$G_c = \frac{K_I^2(1 - \nu^2)}{E} \quad (12)$$

sendo  $E$  o módulo de elasticidade do material e  $\nu$  o coeficiente de Poisson.

Quando a magnitude do fator de intensificação de tensão do modo I de propagação de trincas atinge um valor crítico, ocorre a propagação da trinca, e o fator de intensificação de tensão crítico,  $K_{IC}$ , é chamado de tenacidade à fratura.  $K_{IC}$  descreve o início de extensão da trinca, para materiais sem curva-R, e pode ser usado para caracterizar sua tenacidade, tendo seu valor sempre menor que  $K$  (CALLISTER, 2002). Materiais com comportamento de curva-R, o início da extensão da trinca é chamado de  $K_0$ .

A tenacidade à fratura é a medida da capacidade de um material de absorver energia até a fratura, e também pode ser descrita como uma propriedade fundamental do material, que geralmente decresce com o aumento da taxa de deformação, com o decréscimo da temperatura e pode variar com o tamanho de grão, quando a composição é mantida constante.

Há vários métodos utilizados para medir tenacidade à fratura. Podemos citar a barra de entalhe chevron (chevron notch beam, CNB), trinca superficial em flexão (surface crack in flexure, SCF), barra com entalhe em V (single edge v-notched beam, SEVNB), haste curta com entalhe chevron (short chevron notched rod, SR), torção dupla (double torsion, DT) e fratura de indentação (Indentation fracture, IF). A escolha do método depende das características e limitações da amostra (MORREL, 2006; SERBENA *et al.*, 2015).

### 3.8 CURVA-R

A trinca se propaga quando a taxa crítica de liberação de energia de deformação elástica,  $G_c$ , é igual ao lado direito da equação 9, isto é,  $G_c = 2\gamma_0$ . Comparando com a equação (11), temos que a medida da resistência da trinca,  $R$ , é igual a  $R = G_c$ . O crescimento desta trinca pode ser estável ( $G_c = R$  ou  $\frac{dG_c}{da} \leq \frac{dR}{da}$ ) ou instável ( $\frac{dG_c}{da} > \frac{dR}{da}$ ), e vai depender de como  $G_c$  e  $\gamma_0$  comportam-se com a variação do tamanho da trinca (ANDERSON, 1995).

Munz (2007) relata que falhas podem ser rachaduras, poros, inclusões ou regiões fracas ("*weak region*") que podem ocorrer ao longo do processamento ou durante o tratamento da superfície, como o polimento. As trincas podem surgir no decorrer do carregamento em testes, por uma superposição de microtensões residuais e tensões externas, sendo que podem ocorrer três maneiras distintas de propagação da trinca: (1) propagação da trinca estável ou catastrófica, de falhas iniciais ou de falhas que cresceram de uma falha inicial de tamanho  $a_0$  para um tamanho de falha crítica  $a_c$ ; (2) propagação subcríticas de trincas sob carregamento constante ou cíclico e, (3) propagação de trinca

estável sob aumento de carga ou deslocamento crescente.

A propagação estável de trincas é causada pela existência de uma curva de resistência ao crescimento de trincas íngreme e ascendente (curva-R). No vidro, uma trinca de tamanho inicial  $a_0$  cresce de forma instável, se o fator de intensidade de tensão aplicada externamente  $K_{appl}$  atinge um ponto de valor crítico  $K_{IC}$ , sendo que a trinca, na maioria das cerâmicas, começa a crescer em um ponto crítico de valor  $K_{appl} = K_0$ . Durante a extensão da trinca,  $K_{appl}$  deve aumentar do valor inicial  $K_0$  e, eventualmente, um valor de platô  $K_{max}$  é atingido. Isso é descrito pela relação entre a resistência ao crescimento da trinca (R ou  $K_R$ ) pela extensão da trinca  $\Delta a$ , e seus valores dependem da geometria da amostra, da ponta e do tamanho inicial da trinca (MUNZ, 2007).

O gráfico de R x  $\Delta a$  (extensão da trinca) é chamado de curva de resistência ou curva-R e, caracteriza o aspecto energético da fratura dos materiais, podendo ser descrita como curva de resistência à propagação da trinca R(a), em função do tamanho instantâneo da trinca,  $a$ , ou em função do incremento do comprimento da trinca  $\Delta a$  (ALBUQUERQUE, RODRIGUES, 2006; KRUZIC *et al*, 2008).

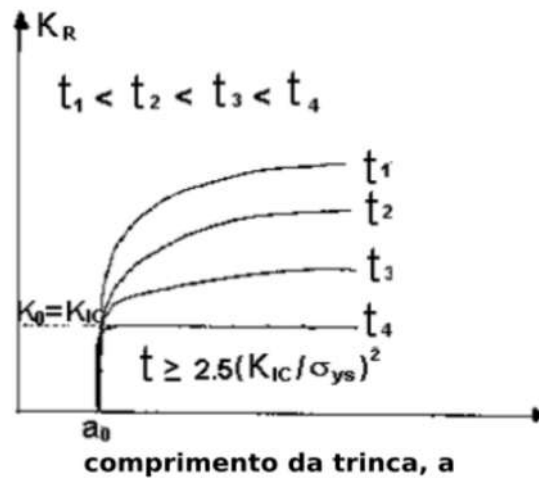
A curva-R é uma maneira importante de se caracterizar a propagação de uma trinca e, é relevante que durante a obtenção dessa curva, seja mantida a condição de propagação estável da trinca, uma das coisas mais difíceis de se obter durante o ensaio. A curva-R, idealmente, deveria ser uma propriedade apenas do material e não depender da geometria da amostra. Entretanto, sabe-se por exemplo, que placas mais finas tendem a produzir uma curva-R mais acentuada que uma trinca em placas mais espessas, pois a tensão na ponta da trinca da placa mais grossa pode estar sob deformação plana. A largura da placa também pode influenciar (ANDERSON, 1995). Whittaker e colaboradores (1992) estudaram o comportamento da curva-R em materiais cerâmicos comerciais, e representaram os dados em um gráfico de  $K_I$  em função do comprimento da trinca (ver Figura 15), onde  $R = \frac{K_I^2}{E}$  e  $K_R = K_I$ .

Observando a Figura 15 nota-se que R diminui com o aumento da espessura da amostra, pois quando a espessura  $t$  é suficientemente grande, a propagação estável da trinca predomina e a curva-R tende a ser uma linha horizontal plana. Nos materiais dúcteis, como os metais, isto corresponde ao caso de deformação plana onde  $t$  tem que ser maior ou igual a  $2,5 \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_{ys}}\right)^2$ , sendo  $K_{IC}$  a tenacidade à fratura e  $\sigma_{ys}$  é a tensão de escoamento. Isso significa que  $t$  deve ser grande o suficiente em relação à zona de processo em frente a ponta da trinca, para que a curva-R alcance a linha reta horizontal. Dependendo se o material for frágil ou dúctil, a curva-R pode se manifestar em uma dos três tipos de formas: crescente, crescente com platô ou plana, como ilustra a Figura 16:

Sakai e Bradt (1988) mostraram que o tipo de teste utilizado para iniciar a trinca também pode influenciar na forma da curva-R, como mostra a Figura 17. Eles relatam que as espécimes com entalhe Chevron introduzem complicações adicionais na medição das curvas-R devido a medida não direta a frente do entalhe, no entanto, a geometria do

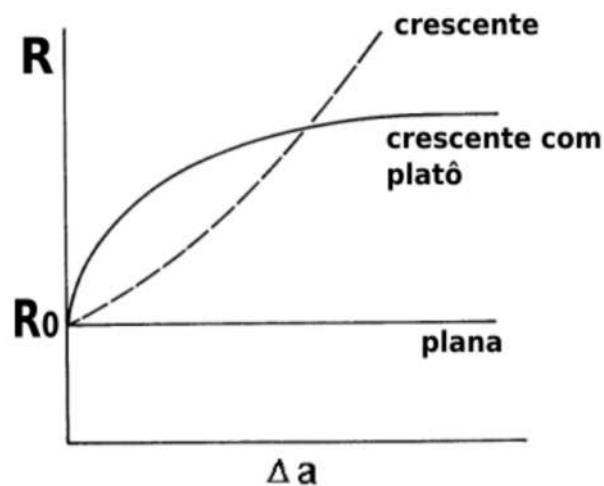


**Figura 15:** Efeito da espessura das amostras influenciando o comportamento da curva-R.



Fonte: Adaptado de (WHITTAKER *et al.*, 1992)

**Figura 16:** Representação ilustrativa das três formas da curva-R.

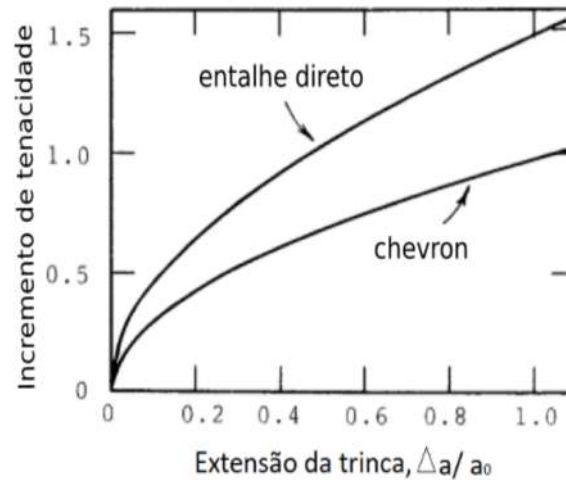


Fonte: Adpatado de SAKAI, BRADT (1988).

entalhe chevron facilita experimentalmente a obtenção de uma extensão de trinca estável ou quase estática, que é uma necessidade para medições de curva-R.

Os autores também relatam que o comportamento de curva-R crescente, para corpos que obedecem a mecânica da fratura elástica linear (MFEL), ocorre devido aos mecanismos de tenacificação. Esse fenômeno deve necessariamente ser limitado pela extensão da região (tamanho da zona) de deformação inelástica e o processos micromecânicos que ocorrem na região da ponta de uma trinca. Ao usar o parâmetro de intensidade de tensão  $K_I$ , a tensão deve ser confinada a uma região 'suficientemente' pequena, como mostra a Figura 18 a). Esta zona de processo, vista de forma frontal, na Figura 18 b) deve ser

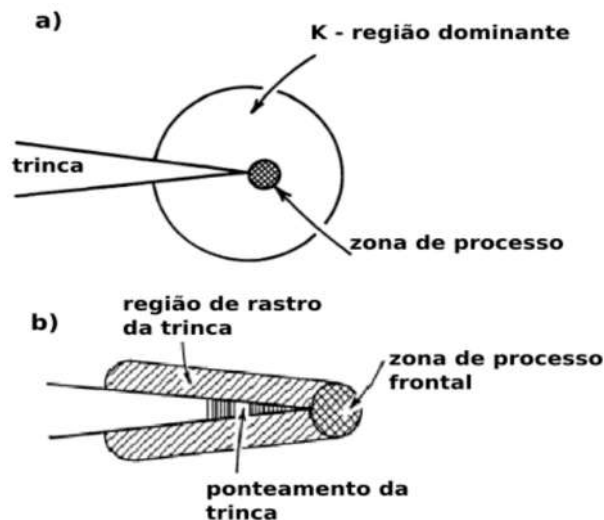
**Figura 17:** Dependência do tipo de entalhe no comportamento da curva-R.



Fonte: Adpatado de SAKAI, BRADT (1988).

pequena o suficiente em comparação com o tamanho característico da região K-dominante e qualquer outra dimensões geométricas (espessura, largura, altura) da amostra.

**Figura 18:** a) Configuração da ponta da trinca, e b) zona de processo frontal seguido de ponteamto e região de rastro da propagação da trinca, para corpos que obedecem a (MFEL)



Fonte: Adpatado de SAKAI, BRADT (1988).

Para materiais frágeis com comportamento de curva-R crescente, pré-trincamentos introduzem um série de dificuldades para determinações de  $K_{IC}$ , pois a pré trinca deixa uma região de rastro ativa, entre as superfícies de fratura e atrás da ponta da pré-trinca (SAKAI e BRADT, 1993). Nesse rastro, tensões residuais compressivas por transfor-

mações de fase cristalográficas, microfissuras, e o ponteamto podem frequentemente ocorrer e, acredita-se que sejam a causa do comportamento crescente da curva-R. Os valores de tenacidade à fratura obtidos a partir de corpos de prova pré-trincados de materiais com comportamento de curva R acentuadamente crescente, irão sempre ser maiores do que o verdadeiro valor de  $K_{IC}$ . Por esse motivo, os autores recomendam evitar procedimentos de pré trincas com entalhes diretos ou crescimento de trincas lentas, como nos entalhes chevron, para medidas de  $K_{IC}$ , em materiais cerâmicos com comportamento de curva-R ascendente.

Munz (2007) descreve três efeitos que sozinhos ou combinados podem ser responsáveis pela existência de uma curva-R crescente: efeito frontal da trinca (microtrincamentos e ramificações da trinca), efeito frontal da trinca (transformação de fase) e efeitos do rastro da trinca (*crack wake effect*). No primeiro caso, a frente da ponta da trinca, tem-se uma zona de material perturbado (zona de processo) que estende-se com o aumento da carga e geram microfissuras, especialmente por limite de coesão de grãos, que surgem devido às altas tensões próximas a ponta da trinca. Se a zona danificada à frente da trinca principal for estável desde o início da extensão da trinca, nenhuma curva-R crescente é esperada. Se esta zona aumenta, com o aumento da extensão da trinca ou ramificação da falha, ocorre um aumento da curva-R, pois o consumo de energia aumenta com o aumento da extensão da trinca. No segundo caso, a curva R aumenta até a zona de transformação de um estado estacionário desenvolvido, quando ocorre transformação de fase na frente da trinca. Isso pode levar um aumento de volume depois da transformação e a redução do campo de tensão.

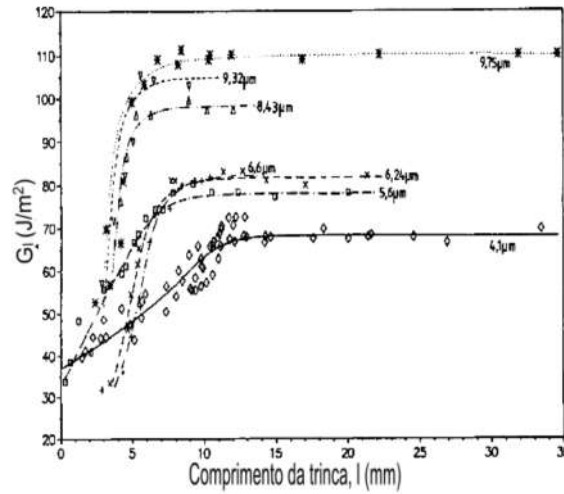
Para o terceiro caso, em materiais de grãos maiores, a curva-R é causada por interação da borda da trinca e a sequência do avanço da trinca (rastro da trinca, ver Figura 18). Nesse mecanismo surgem pontes intactas atrás da ponta da trinca, deslizamento por atrito e pontes de bloqueio mecânico (MUNZ, 2007). O fator de intensidade na ponta da trinca pode ser descrito como:

$$K_{tip} = K_{appl} - K_{br} \quad (13)$$

sendo  $K_{br}$  o fator de tensão de ponteamto causado pela contenção da interação da borda da trinca. Pode-se assumir que durante a extensão da trinca  $K_{tip} = K_0$ , sendo que  $K_0$  depende das características do material.

Vekinis e colaboradores (1990) estudaram o comportamento da curva-R em um alumina com fase vítrea intergranular pela técnica de dupla torção, comparando valores experimentais e modelos teóricos para trincas transgranulares. Os grãos desse material variavam de 2-35  $\mu m$ , sendo que para grãos maiores o valor da tenacidade aumenta a um valor limite, ver Figura 19, enquanto diminui o comprimento da zona de ponteamto.

Eles calcularam e concluíram que a alumina apresenta um comportamento de

**Figura 19:** Curvas-R em alumina variando o tamanho de grão.

Fonte: Adpatado de VEKINIS (1990).

curva-R, onde a resistência à extensão da trinca aumenta a medida que esta cresce. Isto acontece por causa das trincas que atravessam os grãos que não se fraturaram. A geometria irregular dos grãos também influenciam, pois o efeito de compressão das tensões térmicas residuais significa que o trabalho tem de ser feito contra o atrito e no esmagamento em pontos de contato à medida que os grãos livres são arrancados.

Os autores consideraram três fatores responsáveis pela curva-R. O primeiro fator refere-se ao ponteamento da trinca. O ligamento elástico é considerado em forma de feixe, sendo este feixe ancorado na face superior da trinca em uma das extremidade e na face inferior da trinca na outra, como mostra a Figura 20.

Para o cálculo da contribuição dos ponteamentos da trinca, tem-se a seguinte equação:

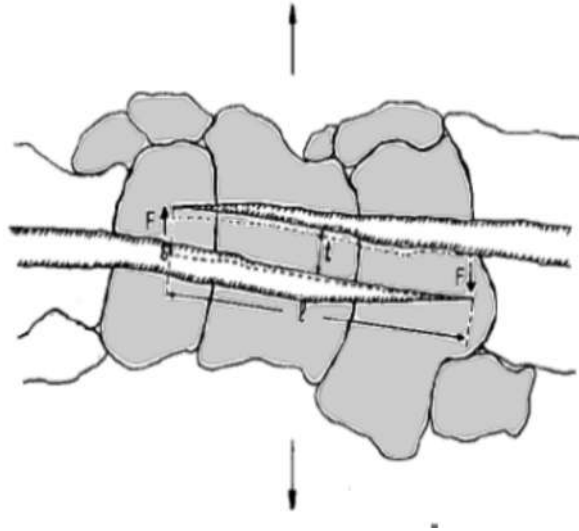
$$\Delta G = \frac{1}{18} f \frac{\sigma_{max}^2}{E} d, \quad (14)$$

em que  $d$  é o diâmetro do grão,  $f$  é a fração volumétrica cristalizada,  $E$  é o módulo elástico e  $\sigma_{max}$  é o módulo de ruptura.

A conclusão dos autores é a de que estes ligamentos elásticos não contribuem significativamente para o aumento nos valores de tenacidade.

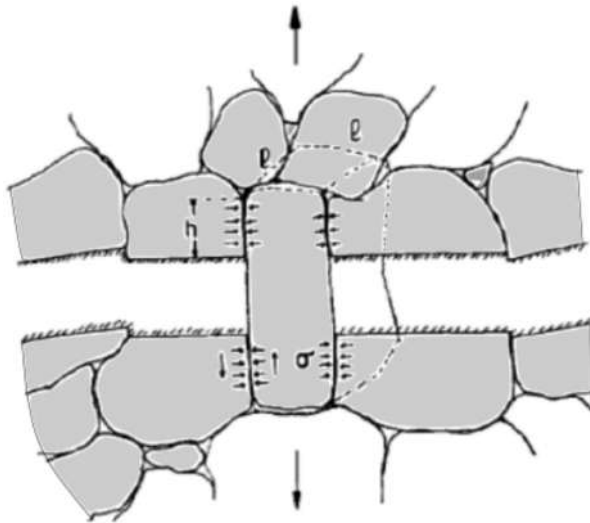
O segundo fator considerado foi o da energia dissipada por um grão ligante devido ao atrito. Considerando-se um grão, trincado em torno de seu limite mas ligado pela geometria ou comprimido por tensões térmicas em ambas as faces de fratura. As faces da trinca, ao se distanciarem com o aumento da carga aplicada, farão o grão ligado as duas faces trabalhar contra o atrito, quando um grão livre é arrancado, como mostra a Figura 21.

**Figura 20:** Diagrama esquemático do ponteamto de ligamentos elásticos da trinca.



**Fonte:** Adpatado de VEKINIS (1990).

**Figura 21:** Diagrama esquemático de um grão encravado trabalhando contra o atrito devido ao movimento relativo das faces de trinca.



**Fonte:** Adpatado de VEKINIS (1990).

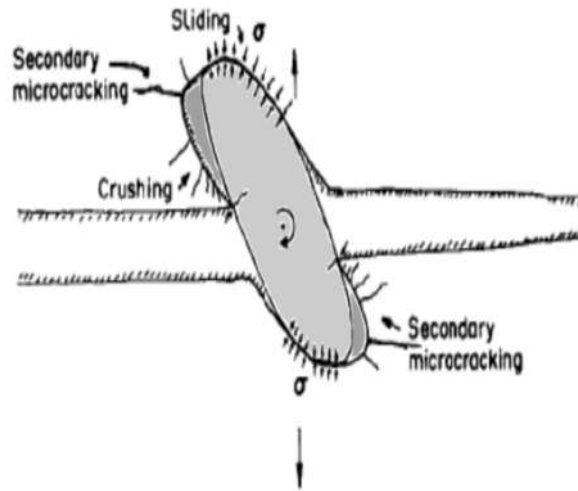
A equação proposta por (VEKINIS *et al.*, 1990) para estimar a curva-R neste caso é:

$$\Delta G = \frac{1}{2} \mu f \sigma d, \quad (15)$$

em que  $\mu$  é o coeficiente de fricção.

Geralmente são os grãos maiores que unem as faces da trinca, sendo que estes

**Figura 22:** Diagrama esquemático do ângulo de rotação de um grão ligante causado pelo atrito entre as faces da trinca.



**Fonte:** Adpatado de VEKINIS (1990).

grãos são os que mais contribuem para o aumento da tenacidade. É observado que apenas uma pequena fração dos grãos interligados estão sujeitos a forças de atrito. O terceiro fator considerado é o da rotação de um grão ligante quando as faces da trinca se afastam. Observa-se que pequenas rotações, causadas por atrito, estão associadas a micro trinca-mentos secundários, como mostra a Figura 22. A equação dada para estimar a curva-R, para este caso, é dada por:

$$\Delta G = \frac{\mu}{4} f \sigma_{max} d_{min}, \quad (16)$$

sendo  $d_{min}$  o menor tamanho do grão. Assim, grãos maiores são responsáveis pelo aumento da tenacidade, que está associado a alta falha de dissipação de energia de atrito.

Saadaoui (1991) estudou o comportamento da curva-R para a alumina e zircônia, obtida por ensaio de flexão de três pontos e, testadas no ar e no etanol. No etanol não houve queda na curva-R e os valores se mostraram maiores do que no ar. Segundo o autor, a queda da curva-R está associada com o crescimento sub-crítico da trinca devido à umidade do meio (ar). Para a zircônia, a queda da curva-R desaparece quando se aumenta a velocidade de deslocamento do atuador da máquina. O autor relata que a queda da curva-R foi devida à extensão da trinca por corrosão, mais do que pela carga mecânica aplicada.

Para um mesmo material pode-se obter diferentes formatos de curva-R, já que esse parâmetro depende da forma e geometria da amostra, do tamanho do entalhe inicial da trinca, do ensaio e de outros tantos fatores. Por isso, a fim de se concluir algo sobre mecanismos que influenciam na forma da curva-R, é importante manter sempre as mesmas

condições de ensaio para todas as amostras, caso contrário não seria possível comparar ou analisar os resultados.

## 4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo aborda-se as principais técnicas experimentais, para as medidas das propriedades mecânicas, dos vidros e vitrocerâmicas.

### 4.1 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

O método de indentação consiste em forçar um pequeno indentador contra uma superfície que se deseja testar, em condições controladas de carga e taxa de carregamento. Existem vários tipos de indentadores, sendo dos muitos usados, os indentadores Vickers e Knoop (CALLISTER, 2002).

A impressão da ponta Vickers possui a forma geométrica piramidal de base quadrada com quatro faces, e um ângulo de  $136^\circ$  formado entre as faces opostas da ponta. A impressão da ponta Knoop que possui a forma geométrica piramidal de base romboédrica e quatro faces, têm ângulos de canto a canto da diagonal maior são de  $172^\circ 30'$  e da diagonal menor  $130^\circ$ .

Os ensaios de indentação instrumentada são frequentemente utilizados para medir dureza,  $H$ , e no caso de indentação instrumentada o módulo de elasticidade. Um das vantagens desse tipo de teste é que além de ser rápido, não são necessárias amostras grandes e o material não é destruído durante o teste. Esta técnica leva em consideração a interação entre o penetrador e o material da amostra testada, gerando curvas de carga-deslocamento, como mostra a Figura 23, referentes ao carregamento e ao descarregamento do penetrador na amostra. Com esses dados é possível determinar dureza ( $H$ ) e módulo de elasticidade ( $E$ ) do material (OLIVER e PHARR, 1992).

Para testes de indentação instrumentada (OLIVER e PHARR, 1992; ZHAO *et al.*, 2010), o módulo de elasticidade é dado pela relação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_i^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (17)$$

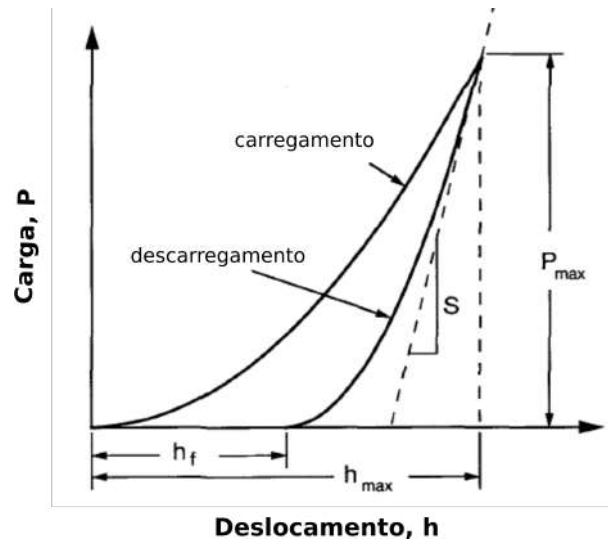
onde  $E$  e  $E_i$  são os módulos de elasticidade da superfície e do indentador respectivamente,  $\nu$  e  $\nu_i$  são os coeficientes de Poisson da amostra e do indentador, respectivamente (OLIVER e PHARR, 1992). Os indentadores comercializados são de diamante e apresentam alta dureza ( $E_i = 1141$  GPa e  $\nu_i = 0,07$ ). O módulo de elasticidade reduzido,  $E_r$ , é descrito pela equação que relaciona a rigidez elástica de contato ( $S$ ):

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2\beta\sqrt{A}} \quad (18)$$

sendo  $\beta$  uma constante adimensional que depende da geometria da ponta do indentador e  $A$  a área da superfície projetada em função da profundidade de contato, que pode ser assumida como a área medida opticamente da impressão do indentador (OLIVER e



**Figura 23:** Curva descarregamento-descarregamento. O ciclo demonstra os parâmetros: profundidade de penetração máxima ( $h_{max}$ ), carga máxima de indentação ( $P_{max}$ ), profundidade de contato ( $h_c$ ), profundidade final ( $h_f$ ) e a rigidez de descarga inicial (S).



**Fonte:** Adaptado de OLIVER, PHARR (1992).

PHARR, 1992).

#### 4.2 TÉCNICA DA MICROINDENTAÇÃO

A determinação da tenacidade pelo método de indentação Vickers ( $K_c$ ) baseia-se no tamanho das trincas radiais geradas pela indentação no material. A Figura 24 mostra um exemplo de indentação Vickers, denominando os valores  $2a$  (medida da impressão deixada pelo indentador) e  $2c$  (medida da trinca radial gerada pela indentação), utilizados nas equações a seguir.

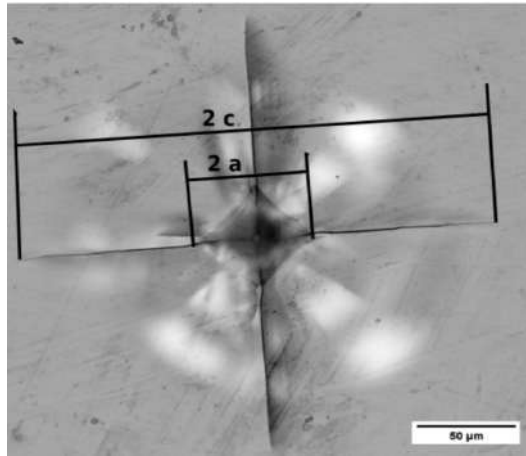
Nihara e colaboradores (1982) consideraram seu método baseado na geometria da indentação e no formato da trinca, que podem ser do tipo semicirculares ou Palmqvist. O modelo sugere que se o valor da razão  $\frac{c}{a}$  for maior do que 2,5, o tipo de trinca produzida no material é semicircular. Caso o valor da razão  $\frac{l}{a}$  (onde  $l$  é a medida da borda da indentação até o final da trinca) esteja entre 0,25 e 2,5, as trincas formadas no material são do tipo Palmqvist. A relação entre os dois tipos de trinca é dada por:

$$\frac{l}{a} = \frac{c}{a} - 1. \quad (19)$$

Para o caso de trincas semicirculares, o valor de  $K_c$  expresso por Nihara e colaboradores (NIHARA *et al.*, 1982) é dada pela equação:

$$K_c = 0,129 \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \left(\frac{H}{3E}\right)^{-2/5} \left(\frac{H\sqrt{a}}{3}\right), \quad (20)$$

**Figura 24:** Indentação do tipo Vickers no vidro *B5S8*. A medida do comprimento das trincas radiais é dada por  $2c$  e a medida da impressão por  $2a$ .



**Fonte:** A autora.

em que  $H$  é a dureza e  $E$  o módulo de elasticidade da amostra. Para o caso em que as trincas são do tipo Palmqvist, o modelo propõe a relação:

$$K_c = 0,035 \left( \frac{l}{a} \right)^{-1/2} \left( \frac{H}{3E} \right)^{-2/5} \left( \frac{H\sqrt{a}}{3} \right), \quad (21)$$

Anstis e colaboradores (1981) propuseram um modelo mais simples, utilizando a geometria da trinca como semicircular, dada por:

$$K_c = 0,016 \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}, \quad (22)$$

sendo  $P$  o valor da carga, em N.

A obtenção de valores de  $K_c$  utilizando microindentação Vickers é um método utilizado por vários pesquisadores (SERBENA *et al.*, 2015; BRAUM *et al.*, 2018; SABINO, 2022). Torna-se útil para fins comparativos, onde tendências de aumento ou redução da resistência à fratura podem ser inferidas devido à variação de alguma característica dos materiais analisados, como a variação de tamanho de cristal e fração cristalina.

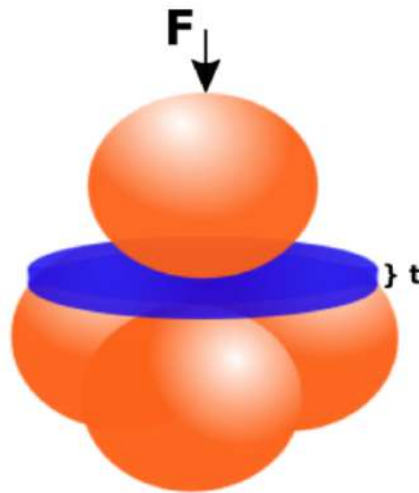
#### 4.3 TÉCNICA ESFERA SOBRE TRÊS ESFERAS (B3B)

A técnica utilizada para medir resistência à flexão foi a de esferas sobre três esferas (B3B) que tem sido amplamente utilizada (SENK, 2017; DECHANDT, 2021, SABINO *et al.*, 2022) para estudar as propriedades mecânicas das vitrocerâmicas, devido à sua simplicidade, baixo custo e facilidade de preparo das amostras. Este teste utiliza amostras em formatos de discos, o que diminui ou pode até excluir efeitos de bordas, sendo que o

principal fator que pode influenciar no teste é a espessura da amostra. (DANZER *et al.*, 2002; DANZER *et al.*, 2007). O módulo de elasticidade não tem importância nesse teste, entretanto, o coeficiente de Poisson deve ser conhecido.

A técnica consiste em um aparato com três esferas de alumina com 8 mm de diâmetro e uma quarta esfera de mesmo tamanho posicionada no centro da amostra, como mostra a Figura 25.

**Figura 25:** Esboço esquemático da técnica B3B.



**Fonte:** A autora.

As esferas podem ser fixas ou soltas (neste trabalho utilizamos as esferas soltas em sulcos pré determinados no porta amostra (jig), para desconsiderar o atrito entre as esferas e o aparato). As amostras, para esse trabalho, possuem formatos de discos, com espessuras de  $(1,2 \pm 0,3)$  mm com diâmetro de  $(12 \pm 0,2)$  mm.

Para este método a resistência à flexão máxima ( $\sigma_{max}$ ) pode ser expresso pela seguinte relação:

$$\sigma_{max} = f(\alpha, \beta, \nu) \frac{F}{t^2}, \quad (23)$$

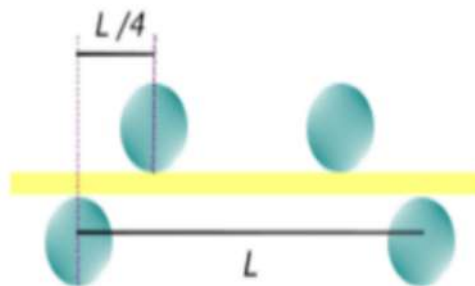
em que F é a força aplicada, t é a espessura da amostra e f é um fator adimensional de tração máxima de tensão que depende da razão da espessura para o raio R do disco ( $\alpha = \frac{t}{R}$ ), a relação do raio do suporte  $R_{um}$  para o raio do disco ( $\beta = \frac{R_{um}}{R}$ ) e o coeficiente de Poisson  $\nu$  do material analisado. Esta equação é válida somente para parâmetros em que a função f está entre -1 e 3 (DANZER *et al.*, 2007).

#### 4.4 TÉCNICA DE FLEXÃO DE 4 PONTOS

A técnica de flexão de quatro pontos é muito utilizada para medidas de tenacidade à fratura em vitrocerâmicas (SENK, 2017; SABINO *et al.*, 2022) e de resistência

à flexão (SERBENA *et al.*, 2015). A técnica consiste em forçar uma pequena esfera de cerâmica sobre um jig, que transfere a carga aplicada pela haste da máquina ao aparato. A existência dessa esfera, que está levemente encaixada na haste, serve para corrigir pequenos desalinhamentos que existem entre o jig e a haste da máquina, uma vez que o alinhamento é feito manualmente para cada amostra que é testada. O teste chama-se flexão sobre quatro pontos, pois a amostra fica entre dois apoios inferiores separados por uma distância  $L$  e dois apoios superiores de distância conhecida, formando quatro pontos de flexão, como mostra a Figura 26.

**Figura 26:** Esquema do aparato de flexão em quatro pontos, com braço de torção  $L/4$ .

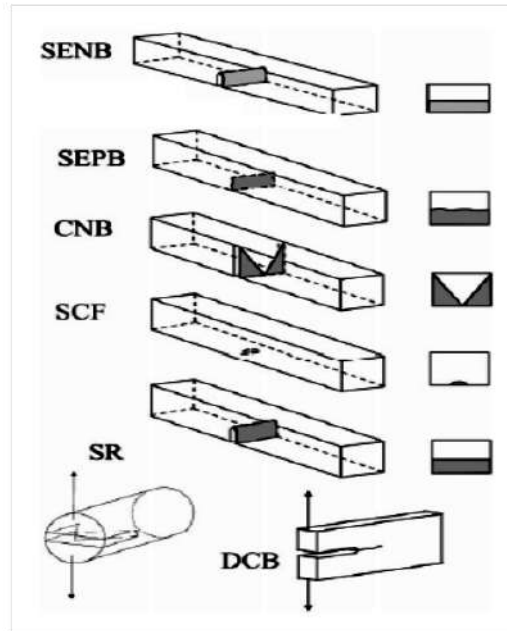


**Fonte:** A autora.

O ensaio de flexão de quatro pontos é mais vantajoso quando comparado ao ensaio de flexão de três pontos, pois possui uma região em que a tensão aplicada na amostra é constante, região esta que fica situada entre os dois apoios internos do aparato. No ensaio de flexão de três pontos, a tensão aumenta das laterais para o centro, sendo de maior intensidade na região central onde é aplicada a força. Embora o baixo custo, as amostras para este tipo de ensaio são retangulares, exigem polimentos nas 4 faces para minimizar os efeitos de borda, e espaçamentos precisos entre os pontos de apoio e nivelamento planar nas espécimes, para se ter incertezas mínimas na reprodução do teste. No caso da amostra para medidas de tenacidade à fratura, com indentações no meio da amostra, estas amostras devem ser encaixadas no aparato de modo que essa pré trinca fique virada para baixo, seguindo o sentido que ocorrerá a fratura durante o teste.

Segundo Morrel (2006) o entalhe do tipo SEPB (ensaio em corpos de prova de viga prismática com entalhe reto simples – “*Single edge precracked beam*”) é mais vantajoso, pois o raio da ponta da trinca gerada é muito menor que no caso do SENB (ensaio em corpos de prova de viga prismática com entalhe – “*Single edge notched beam*”), por exemplo, onde o defeito inicial é introduzido pelo corte com serra convencional, ou nos casos CNB (ensaio em corpos de prova de viga prismática com entalhe tipo Chevron – “*Chevron notch beam*”) e SR (ensaio em corpos de prova de haste curto com entalhe tipo Chevron – “*Short chevron notched rod*”) que são difíceis de produzir. A Figura 27 ilustra alguns desses tipos de entalhes.

**Figura 27:** Geometria dos entalhes utilizados em ensaios de mecânica da fratura, sendo o SENB e SEPB, os usuais nos ensaios de flexão em quatro pontos.



Fonte: Adaptado de MORREL (2006).

Para o cálculo de tenacidade à fratura, para entalhes do tipo SEPB, tem-se a equação:

$$K_{IC} = \frac{3YF(L-l)\alpha^{\frac{1}{2}}}{2bd^{\frac{3}{2}}(1-\alpha)^{\frac{3}{2}}}, \quad (24)$$

onde  $Y$  depende de  $\alpha$ , e é dado por:

$$Y(\alpha) = 1,9887 - 1,326\alpha - (3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2) \frac{\alpha(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2}. \quad (25)$$

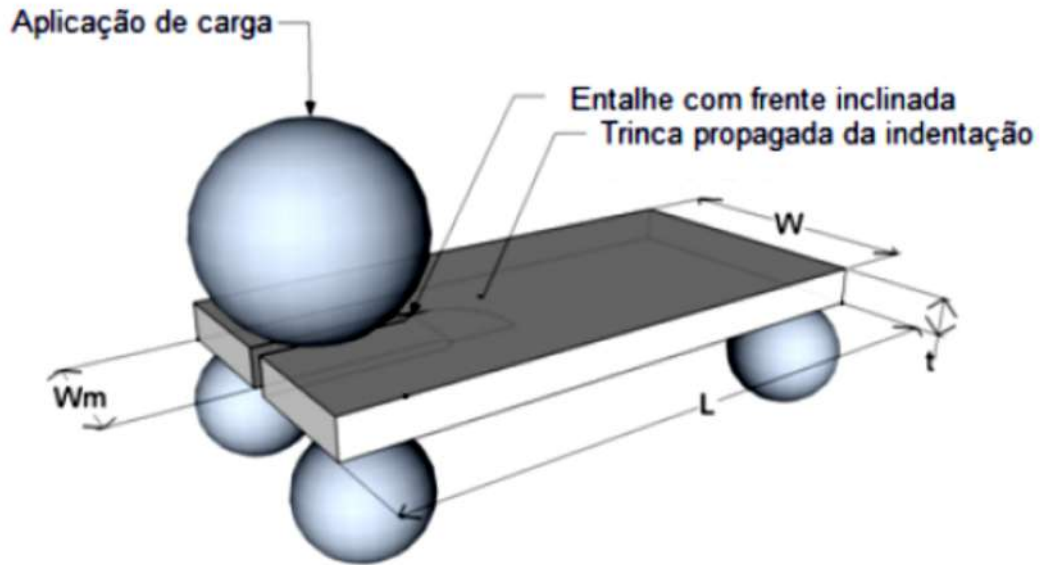
O valor de  $\alpha = \frac{a}{d}$ ,  $a$  é o comprimento médio ou profundidade da pré-trinca,  $d$  é a espessura e  $b$  a largura da amostra,  $F$  é a carga em que ocorre a fratura,  $L$  é a separação dos apoios inferiores com valores de  $20 \text{ mm}$  e  $l = 10 \text{ mm}$  e a separação dos apoios superiores do jig utilizado para flexão em quatro pontos (MORREAL, 2006).

#### 4.5 TÉCNICA DE TORÇÃO DUPLA (DT)

A técnica de torção dupla foi introduzida na década de 60 e ganhou popularidade devido sua simplicidade, tanto para o preparo de amostras quanto para o preparo e ensaio experimental (WILLIAMS e EVANS, 1973). A performance do teste consiste em carregar uma amostra retangular, que possui um entalhe na extremidade de uma de suas faces

menores, em um aparato composto por quatro pontos simétricos de aplicação de carga, produzindo uma deformação (torção) na extremidade em que se encontra a trinca, como mostra a Figura 28. Onde  $W_m$  a medida do braço de torção,  $W$  é a largura,  $t$  é a espessura e  $L$  o comprimento da amostra.

**Figura 28:** Ilustração do aparato de torção dupla, onde onde  $W_m$  é o braço de torção,  $W$  é a largura,  $t$  é a espessura e  $L$  o comprimento da amostra.



Fonte: Adaptado de SERBENA *et al.* (2015).

Williams e Evans (1973) propuseram ue em cada uma das barras em torção, elas são carregadas com uma carga  $P/2$ , como ilustra a Figura 29.

Para pequenas deflexões e para barras onde a largura é muito maior que a espessura do corpo de prova, a deformação torcional, no ponto de aplicação da carga,  $\theta$ , é dada pela seguinte equação:

$$\theta = \frac{y}{W_m} = \frac{6.T.a}{W.t^3.g} \quad (26)$$

sendo  $T = \frac{P.W_m}{2}$  o momento torçor e  $g$  o módulo de cisalhamento do material. Substituindo  $T$  na equação 26, temos:

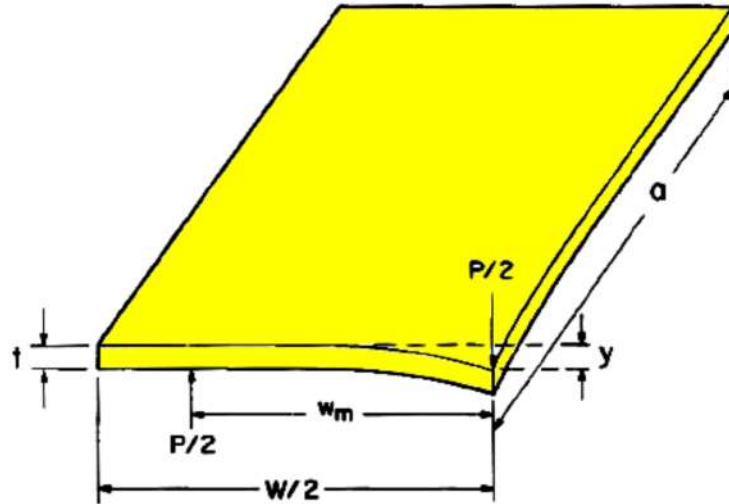
$$\frac{y}{P} = \frac{3.W_m^2.a}{W.t^3.g} = C \quad (27)$$

onde  $C$  é a flexibilidade torcional da placa (WILLIAMS e EVANS, 1973). Para o corpo de prova de dupla-torção, no qual a deflexão além da trinca é negligenciável, a taxa de liberação de energia de deformação elástica,  $G_c$ , é igual a:

$$G_c = \frac{3.P^2.W_m^2}{2.W.t^3.t_n.g} \quad (28)$$

$t_n$  é a espessura da placa no plano da trinca. Como o fator de intensidade de tensão  $K$

**Figura 29:** Esquema de carregamento para uma barra individual da geometria de torção dupla.



**Fonte:** Adaptado de WILLIAMS, EVANS (1973).

pode ser relacionado com  $G_c$  como  $K_I = (E.G_c)^{0,5}$ , (WILLANS e EVANS, 1973; SAKAY, 1993) sendo E o módulo de elasticidade da amostra, podemos escrever a seguinte relação:

$$K_I = P.W_m \left( \frac{3.(1 + \nu)}{W.T^3.t_n} \right)^{1/2} \quad (29)$$

#### 4.6 TÉCNICA DE SUBMISSÃO ELÁSTICA PARA OBTENÇÃO DA CURVA-R

Esta técnica pode ser aplicada utilizando o método de torção dupla, no modo carregamento e descarregamento. Para o cálculo do comprimento instantâneo da trica,  $a_i$ , utilizando o teste de torção dupla, parte-se da equação (27), considerando que a flexibilidade,  $C$ , está linearmente relacionada com a variação do comprimento da trinca, dada por:

$$C_i = b. \Delta a_i + C_0 \quad (30)$$

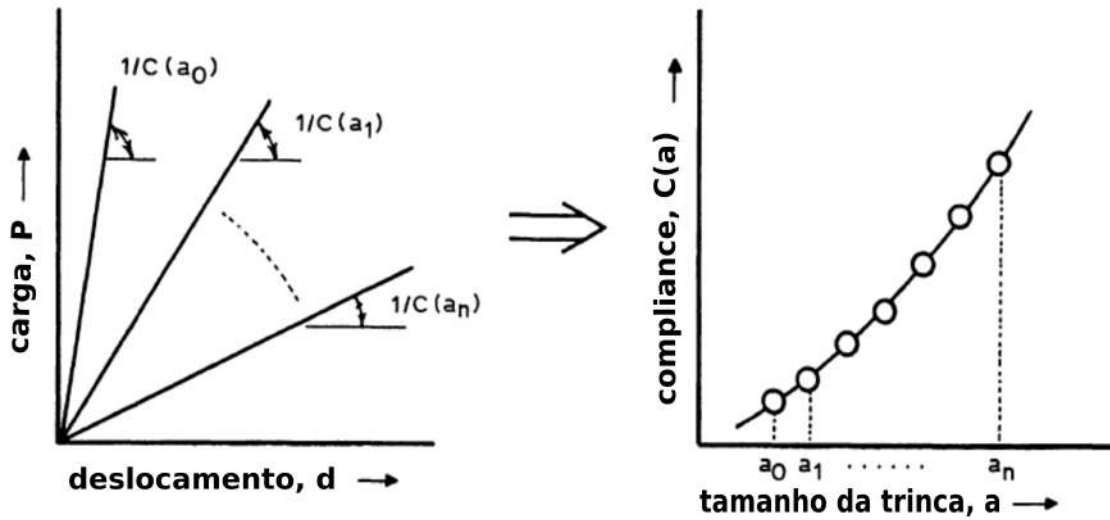
onde  $C_0$  é a flexibilidade do corpo de prova com entalhe  $a_0$  e  $b$  é uma constante que deve ser encontrada fazendo-se uma curva de calibração da flexibilidade, determinada experimentalmente por curvas de carga,  $P$ , versus deslocamento,  $d$ , para corpos com diferentes tamanhos de entalhe, como mostra a Figura 30 (SAKAI e BRADT, 1993).

O valor de  $b$  também pode ser calculado pela inclinação do gráfico  $C$  versus  $a$ , e é descrito por:

$$b = \frac{dC}{da} = \frac{3.W_m^2}{W.t^3.g.\epsilon} \quad (31)$$

sendo  $\epsilon$  um fator de correção para a espessura da placa. O termo  $a_i$  deve ser expressado como:

**Figura 30:** Método para obter a curva de calibração da flexibilidade.



Fonte: SAKAI, BRADT (1993).

$$a_i = a_0 + \Delta a_i = a_0 + \frac{C_i - C_0}{b} \quad (32)$$

Albuquerque e Rodrigues (2006) estudaram o comportamento da curva R pela técnica de torção dupla, para um material com composição de 65 % de  $SiO_2$ , 31 % de  $Al_2O_3$  e 1 % de  $Fe_2O_3$ , duas cerâmicas comerciais com tamanhos de comprimento 107 mm, largura 240 mm e espessura de 8 mm. Os autores estimaram o comprimento instantâneo da trinca pelo método da curva de calibração da flexibilidade, e verificou-se que a complacência experimental subestima o comprimento real da trinca. As curvas de carga versus deslocamento também diminuíram após o carregamento máximo, fazendo com que o fator de intensidade de tensão diminuísse. Os autores compararam os valores por dois métodos: o método energético (EM) e o da mecânica da fratura elástica linear (LEFM). Os valores de resistência a propagação da trinca inicial,  $R_0$ , com valores de  $43 J/m^2$  pelo método energético e de  $57 J/m^2$  pelo outro método. Tanto  $R_0$  e o  $R_{max}$  não variaram com o tamanho do entalhe inicial,  $a_0$  da amostra. Albuquerque e Rodrigues (2006) relatam que método de torção dupla mostrou-se adequado para determinar a curva-R de materiais cerâmicos, alcançando facilmente a propagação estável de trincas em materiais grosseiros como cimentos e cerâmicas, entretanto recomendam que mais estudos sejam feitos utilizando o método de torção dupla para melhor entender o comportamento da curva-R em materiais com espessuras e granulometrias diferentes.

#### 4.7 DENSIDADE

A densidade é uma propriedade específica de cada material, sendo a que a densi-



dade absoluta é definida como a quantidade de massa ( $m$ ) por unidade de volume ( $V$ ):

$$d = \frac{m}{V} \quad (33)$$

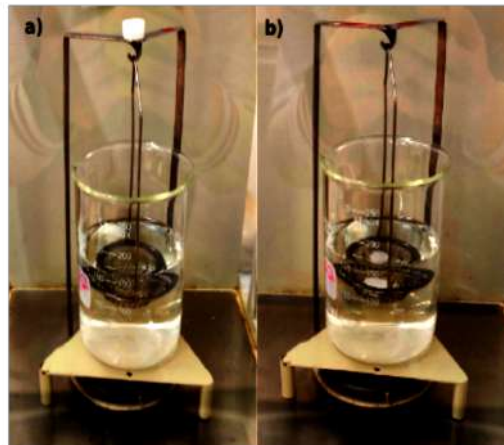
No Sistema Internacional de Medidas a densidade é expressa em quilograma por metro cúbico ( $Kg/m^3$ ), entretanto é comum encontrar essa medida, em unidades de gramas por centímetro cúbico ( $g/cm^3$ ). A densidade relativa de um material é a razão entre sua densidade absoluta e a densidade absoluta de uma substância conhecida, estabelecida como padrão. Usualmente na estimativa de densidade relativa dos sólidos e líquidos, o padrão escolhido é a água (MAZALI, 2021).

Para determinação de densidade relativa  $d_r$  dos vidros e vitrocerâmicas desse trabalho, utilizamos o método de Arquimedes, representada na Figura 31, pois este envolve somente as medidas de massa. Os valores de densidades foram calculados pela equação:

$$d_r = \frac{m_c}{m_u - m_{ap}} \cdot d_{liq}, \quad (34)$$

em que  $m_c$  é a massa do corpo seco,  $m_u$  é a massa do corpo com os poros preenchidos pelo líquido,  $m_{ap}$  é a massa aparente imersa no líquido e  $d_{liq}$  é a densidade do líquido. Foram realizadas quatro medidas para cada vidro e vitrocerâmicas com fração volumétrica totalmente cristalizada.

**Figura 31:** Aparato utilizado para medidas de densidade, baseado no Princípio de Arquimedes. Em a) esquema para medir  $m_c$  e em b)  $m_{ap}$  é a massa aparente imersa no líquido.



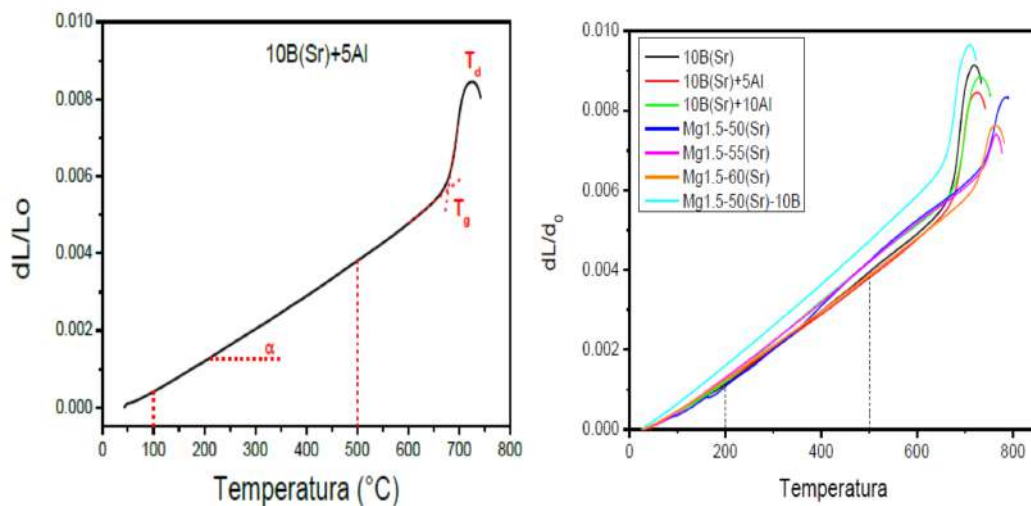
**Fonte:** A autora.

As medidas de densidade aparente foram obtidas no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da UEPG por meio de uma balança analítica marca Shimadzu modelo AUY220 com sistema de imersão acoplado e precisão  $\pm 0,0001g$ .

#### 4.8 DILATOMETRIA

A técnica de dilatometria é usualmente utilizada para averiguar a variação dimensional (dilatação ou contração) de um material sólido sob ação controlada da taxa de variação da temperatura, que é característico da composição química e microestrutura do material. Pode-se estimar por meio de regressão linear os valores de coeficientes de expansão térmica linear ( $\alpha$ ), a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de amolecimento ou ponto de dilatação máxima ( $T_s$ ) como mostra a Figura 32, para as vitrocerâmicas estudadas por JUSTO (2020) e SABINO (2022).

**Figura 32:** Curvas de dilatometria para vitrocerâmicas de diferentes composições.



**Fonte:** Adaptado de JUSTO (2020).

O coeficiente de dilatação térmica linear pode ser estimado pela equação:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T}, \quad (35)$$

onde  $L_0$  é o comprimento inicial da amostra,  $\Delta L$  é a variação do seu comprimento e  $\Delta T$  é a variação de temperatura.

Medidas de dilatometria foram realizadas em amostras de *B5S8* vítreas e totalmente cristalizadas, para a obtenção dos coeficientes de expansão térmica correspondentes. Os ensaios foram realizados em um dilatômetro Netzsch DIL 402 PC pertencente ao no LaMaV - UFSCar, no intervalo de temperatura de 40 até 650 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. As amostras foram preparadas no formato de barras com dimensões 8 x 8 x 24 mm<sup>3</sup>. O coeficiente de expansão térmica linear (CTE) foi calculado a partir da regressão linear da curva de expansão térmica na faixa de 200-700°C.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção descreve-se o processo de obtenção das amostras, tratamentos térmicos de nucleação e de cristalização. Também são abordadas as principais técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, com o intuito de caracterizar e analisar os espécimes obtidos.

### 5.1 PRODUÇÃO DE VIDROS E PREPARO DAS AMOSTRAS

#### 5.1.1 Sistema B5S8

Para a realização deste trabalho as amostras de vidro *B5S8* foram fabricadas no Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV) da Universidade Federal de São Carlos. O vidro *B5S8* possui composição estequiométrica  $Ba_5Si_8O_{21}$  (com concentração de 38,46 % mol de  $Ba_2O$  e 61,54 % mol de  $SiO_2$ ). Foram utilizados para a preparação os pós de carbonato de bário ( $BaCO_3$ , 99,98 % Dinâmica) e sílica ( $SiO_2$ , 99,5 % EMSR - Santa Roza Zentasil 2).

Após a pesagem dos pós, eles permaneceram na estufa a 120 °C por 12 h para remoção da umidade. Depois da secagem, os pós foram misturados utilizando um moinho de rolo durante 30 min, para homogeneizar a composição. As misturas foram fundidas em forno elétrico Deltech à 1380 °C por 2 h para calcinação e mais 1,5 h a 1520 °C para a fusão. O vidro líquido foi vertido três vezes no período de 2 horas, utilizando um cadinho de platina, em atmosfera ambiente (ar), e vertido entre placas maciças de aço inox. Após verter o vidro pela terceira vez, a amostra obtida foi recozida durante 2 h a 640 °C (após vários testes experimentais, escolhemos uma temperatura 80° abaixo de  $T_g$ , e não o comumente utilizado o valor de 20 ° abaixo de  $T_g$ , para não aumentarmos a quantidade de cristais atérmicos) e resfriada lentamente na taxa de 1 °C/min, para alívio das tensões geradas na fabricação.

As amostras em formatos cilíndricos e retangulares foram cortadas com disco de diamante, em tamanhos específicos para cada teste mecânico a ser realizado.

Para realizar os tratamentos térmicos de nucleação e crescimento cristalino, foi utilizado um forno elétrico EDG modelo 3000. As amostras foram tratadas termicamente no intervalo de temperatura de 685 °C a 704 °C, para a formação dos núcleos, durante intervalos de tempo de 5 min a 180 min e para cristalização, na faixa de temperatura de 812 °C a 850 °C, entre 11 min e 63 min.

Após os tratamentos térmicos, as amostras foram polidas para remover a cristalização superficial e nivelar a superfície. O polimento foi feito em lixas d'água, com granulometria entre 100 e 1200, finalizando em um pano com solução de óxido de cério diluído em água.

### 5.1.2 Sistema LS2

As amostras de vidro dissilicato de lítio foram fabricadas no Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV) da Universidade Federal de São Carlos e no Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies do Departamento de Física da UEPG. O vidro preparado é estequiométrico com composição de 66,6 % mol de  $SiO_2$  e 33,3 % mol de  $Li_2O$ . Foram utilizados para a preparação os pós de carbonato de lítio ( $Li_2CO_3$  - Synth 99,0%) e sílica ( $SiO_2$ , EMSR - Empresa Mineradora Santa Rosa (zetasil 2)).

Após a pesagem exata dos pós eles permaneceram na estufa a 100 °C por 8 h, na sequência foram colocados em um recipiente de plástico e misturados no moinhos de rolo por 2 h, para homogeneizar a composição. A mistura foi fundida em forno elétrico a 1450 °C e o vidro resultante foi vertido três vezes no período de 2 horas, utilizando um cadinho de platina em atmosfera ambiente (ar) entre placas maciças de aço inox. Após verter o vidro pela terceira vez, a amostra obtida foi recozida lentamente a 435 °C (20 °C abaixo de  $T_g$ ), para alívio das tensões geradas na fabricação. As amostras cilíndricas e retangulares foram cortadas em tamanhos diferentes para cada teste mecânico a ser realizado.

Para efetuar os tratamentos térmicos de nucleação e crescimento cristalino, foi utilizado um forno elétrico tubular horizontal. As amostras foram tratadas termicamente a 460 °C para a formação dos núcleos durante intervalos de tempo de 2 h a 50 horas e 553 °C para o crescimento dos cristais de 4 a 7 horas.

O polimento foi feito em placas de aço inox com solução de pó de carbetto de silício em água. Após nivelar as amostras nas placas de aço, estas foram polidas em lixas d'água, com granulometria entre 180 e 1200, finalizando o processo de polimento em um pano com solução de óxido de cério dissolvido em água.

As amostras de *LS2* retangulares de tamanhos 2x2x25 mm e as amostras cilíndricas foram produzidas pela autora durante a realização do mestrado (SENK, 2017). As amostras retangulares 45x15x3 mm para o teste de dupla torção e curva-R, foram produzidas durante o doutorado. Nestas amostras, uma das faces foi polida somente em placa de aço até a granulometria de 1200, devido à dificuldade para polir amostras de *LS2* desse tamanho. A outra face foi polida até o pano, com solução de óxido de cério.

## 5.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica termoanalítica, que mede temperaturas e fluxos de calor relacionados às transições térmicas em um material, também muito utilizada para caracterização de materiais devido a sua simplicidade, velocidade e pelo fato de consumir pouca amostra, sem preparos prévios. A técnica foi desenvolvida por E. S. Watson e M. J. O'Neill em 1962 e introduzido comercialmente em

1963 (KODAL *et al.*, 2019). Dentro do equipamento DSC são colocadas duas panelinhas planas ou pequenos cadinhos, lado a lado, em que uma é a referência (material inerte) e a outra a amostra a ser analisada. Rampas de aquecimento podem ser estabelecidas ou manter o equipamento a uma temperatura constante (SKOOK *et al.*, 2007).

Equipamentos modernos de DSC possuem programas que determinam o ponto de fusão dos materiais, temperaturas de transição vítrea dos vidros e até valores de calor específico. As temperaturas de transição e eventos cinéticos geralmente são determinadas como temperaturas de início, isto é, uma transição de segunda ordem, associadas a mudanças da linha de base da curva, que está relacionada com a alteração da capacidade térmica do material quando passa pela transição de um estado para outro. Picos endotérmicos podem ser associados a reações de fusão como também reações de decomposição ou dissociação. Os picos exotérmicos são associados a mudanças de fase cristalina ou cristalização do vidro.

As medidas de DSC foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG, e no Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV) da Universidade Federal de São Carlos, com intuito de verificar a temperatura de cristalização e transição vítrea. No C-LABMU, o equipamento utilizado foi da marca Setaram Instrumentation, modelo LABSYS EVO DTA/DSC, em amostras em pó e em bulk, com taxas de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 1100 °C. As mesmas condições foram utilizadas no LAMAV, no equipamento Netzch DSC 404.

### 5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X (DRX), é uma técnica não destrutiva, que fornece dados qualitativos e quantitativos para a identificação das estruturas cristalinas, características de cada material. Raios X são uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e pequenos comprimentos de onda. Quando os raios X incidem em um material, com um conjunto de planos cristalinos cuja distância inter planar é  $d_i$  e o ângulo de incidência é  $\theta$ , interagem com os seus elétrons sendo espalhados por colisões elásticas (CULLITY, 1978; CALLISTER, 2002).

A difratometria de raios X pode ser aplicada para a determinação da estrutura cristalina, que se dá pela posição dos picos (ângulo em que ocorre a difração) e a intensidade, característico de cada material. Em estruturas amorfas, onde não há ordem de longo alcance, são observados alguns picos de difração largos e localizados em baixos ângulos. Estes picos tem sua origem na difração entre os primeiros e segundos átomos mais próximos na rede, refletindo a ordem de curto alcance nestes materiais. No caso das substâncias cristalinas, as linhas são bem definidas e intensas (CULLITY, 1978).

As análises de fases cristalinas foram identificadas por DRX, utilizando um difratômetro de raios X da marca Rigaku modelo Ultima IV, com radiação CuK  $\alpha$ , tensão

de 40kV e corrente de 30mA, em geometria Bragg-Bretano. Os difratogramas foram obtidos no intervalo  $\theta - 2\theta$  entre 5 e 80°, com passo angular de 0,02° e velocidade de varredura de 0,2°/min, partindo de 40°C até 1000 °C. As medidas de difratometria de raios X foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da UEPG.

O difratômetro foi equipado com um forno Anton-Paar, que foi utilizado para investigar a evolução da cristalização com a temperatura. A evolução da fase foi estudada usando o pó de vidro B5S8 aquecido a 5 °C/min e scaneados em diferentes temperaturas (com a temperatura mantida constante durante a varredura) com velocidade contínua e uma taxa de 0,5°/min no intervalo de  $2\theta$  de 5 - 80°, com passo de a 0,02°. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, o mesmo pó cristalizado foi submetido a outro DRX de alta temperatura (HT-DRX) para medição do coeficiente de expansão térmica da fase cristalizada. O pó foi aquecido a 5°C/min, e as medidas de DRX foram realizadas de 40 a 1100 °C no intervalo de  $2\theta$  de 5 - 80°, com passo de 0,025-0,03° e velocidade de 0,5°/min. O mesmo procedimento foi realizado determinar o teor de vidro residual das amostras com cristalização superiores a 60 % e as totalmente cristalizadas, para os três tamanhos de cristais. Estas espécimes foram moídas, peneiradas e misturadas com  $\alpha$ -alumina em proporções iguais em peso (50-50% em peso de mistura em pó).

O cálculo da fração volumétrica e da quantidade de vidro residual, para a vitrocerâmica de B5S8 foram obtidas pela técnica de refinamento Rietveld utilizando o software TOPAS-Academic (COELHO, 2018). As fases cristalinas foram identificadas comparando-se os resultados experimentais dos difratogramas com as fichas padrões do banco de dados ICSD (Inorganic crystal structure Database).

#### 5.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A fluorescência de raios X (XRF - *X-Ray Fluorescence*) é um método semi-quantitativo, multi elementar e não destrutivo, baseado na medida das intensidades (número de fótons detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando irradiada com elétrons, prótons, raios X ou radiação gama com energias apropriadas. A identificação dos raios X característicos pode ser feita por meio da dispersão de comprimento de onda (WDXRF - *Wave Length Dispersive X-Ray Fluorescence*) ou por dispersão de energia ( EDXRF - *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) (NASCIMENTO FILHO, 1999; ASFORA, 2010).

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons dos níveis mais internos dos átomos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam uma transição para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos

elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X (NASCIMENTO FILHO, 1999; ASFORA, 2010).

O equipamento utilizado nesse trabalho para a realização das medidas de fluorescência de raio X com energia dispersiva foi (EDX - 720) da Marca Shimadzu, com voltagem (V) de 15kV na faixa de energia de Na-Sc e de Ti-U com voltagem de 50 kV, com intervalo de 2 a 3 min, em ambiente à vácuo para se obter boa resolução dos espectros, em amostras de vidro moído. O equipamento pertence ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG. Este método foi utilizado para complementar a técnica de raio X, na averiguação da composição e das fases da vitrocerâmica obtida em diferentes frações cristalizadas.

## 5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os microscópios ópticos estão limitados a um aumento de até 2000x e não revelam algumas propriedades estruturais da amostra. Para tal é utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que pode aumentar a imagem em até 300.000 vezes, com alta resolução, para amostras na ordem de 20 a 50 nm, dependendo do modelo do equipamento e do tipo de material a ser analisado. Ele é utilizado para caracterizar amostras em estado sólido, mostrando sua morfologia, profundidade de campo tridimensional e tipos de superfície (DEDAVIS *et al.*, 2007).

A maioria dos microscópios eletrônicos de varredura possui acoplado neles um pequeno detector de raios X para microanálise. Esta microanálise chamada de espectroscopia por dispersão em energia (EDS), consiste na medida de raios X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra, bombardeada pelo feixe de elétrons.

Os microscópios que utilizam de canhão de elétrons por efeito de campo (FEG), emitem elétrons por tunelamento, em uma ponteira de tungstênio, com tamanho inferior a 5 nm, devido a aplicação de um campo elétrico na ordem de 109 V/m. As principais diferenças entre esses dois sistemas concentram-se na vida útil do equipamento e na qualidade da imagem. No MEV-FEG, a qualidade da imagem é superior em resolução e brilho, fornecendo imagens com contornos mais detalhados e aumentos superiores às demais fontes (PRANDEL, 2015).

Ambas as técnicas de MEV e FEG não são destrutivas, mas exigem que as amostras sejam planas, polidas e sem imperfeições para se obter boas imagens. Amostras não condutoras elétricas, como as vitrocerâmicas, exigem que sejam recobertas com uma fina camada de ouro, para facilitar a interação com o feixe de elétrons na superfície.

Para confirmar os tamanhos médios dos cristais (comparando com microscópio óptico) sua composição e morfologia, e análise das trincas, foi utilizado um Microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Tescan, modelo Vega 3, do Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG. Para obtenção das imagens as amostras foram recobridas

com um filme de ouro e paládio, durante 120 s, com corrente elétrica de 15 mA e tensão 20 kV. As medidas de EDS (Energy Dispersion Spectroscopy) foram realizadas no mesmo equipamento, com um detector da Oxford Instruments acoplado no microscópio, para obter o espectro com os elementos presentes na amostra.

## 5.6 MICROSCOPIA ÓPTICA

Esta técnica é importante para estimar o tamanho médio dos cristais e a fração cristalina das amostras. Para isso, uma média de 10 imagens de cada amostra foi obtida, em diferentes pontos. Para o cálculo do tamanho do cristal e da fração, essas imagens foram tratadas com a utilização do *software* livre ImageJ (SCHNEIDER *et al.*, 2012).

Micrografias ópticas com aumentos de 50x até 1000x foram obtidas com o uso de um microscópio óptico, da marca Olympus, modelo BX51 pertencente ao Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies do Departamento de Física da UEPG.

Para revelar as imagens da microestrutura foi necessário realizar ataque químico em meio ácido, de composição igual em volume a 0,6 mol de ácido clorídrico e 0,2 mol de ácido fluorídrico, exposto durante 15 s. Para o cálculo da fração de esferulitos de cada amostra e do tamanho dos esferulitos, foi utilizado o *software* livre ImageJ. Cada amostra foi fotografada em microscópio óptico, em pelo menos 7 regiões diferentes, e posteriormente estimada a média e desvio padrão das frações e tamanhos de esferulitos.

## 5.7 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

A indentação Vickers foi empregada nesse trabalho para o estudo de tenacidade da fratura, como pela técnica de introdução de microtrincas para os testes de flexão de quatro pontos,  $K_c$  e dureza Vickers ( $H_v$ ). Foi utilizado um microindentador digital da marca Leica modelo VMHT-MOT com ponta Vickers de diamante, com carregamento de 10 N, durante 15 s, em temperatura ambiente de 23 °C e umidade de 57 %, utilizado no laboratório de Engenharia dos Materiais da UEPG.

Para realizar as medidas de dureza e módulo de elasticidade foi utilizado nanoindentador instrumentado (UNAT-ASMEC/Zwick/Roell) com ponta de diamante tipo Berkovich. A carga máxima aplicada foi de 400 mN usando o método QCSM (Quasi Continuous Stiffness Measurement), com matrizes de indentações 5x5 e separação de 100  $\mu m$ . O nanoindentador está no complexo de laboratórios multiusuários, C-LABMU, da UEPG.

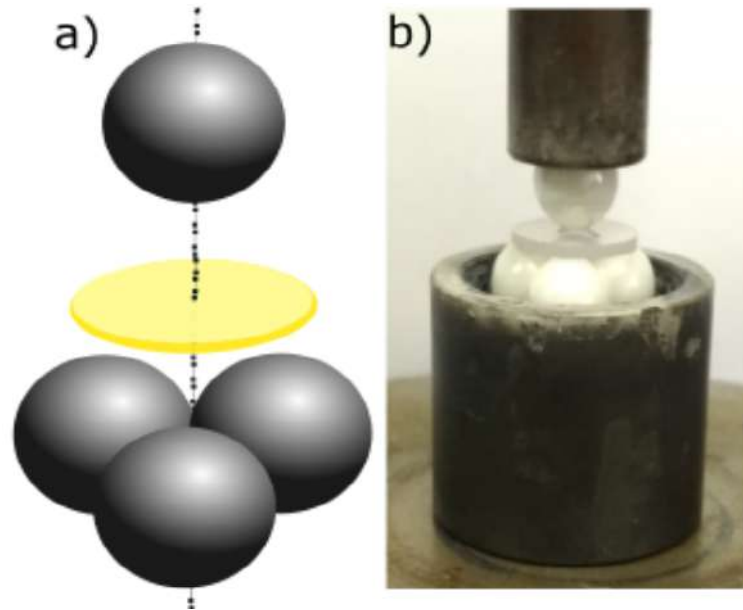
## 5.8 RESISTÊNCIA À FLEXÃO PELA TÉCNICA ESFERA SOBRE TRÊS ESFERAS (B3B)

Para este trabalho as amostras testadas possuem formatos de disco com espessura entre (0,7 e 1,7  $\pm$  0,3) mm e diâmetro de aproximadamente (12  $\pm$  0,2) mm, para ambos



os sistemas vítreos estudados nesse trabalho. A Figura 33 mostra em a) o esquema da técnica e em b) o aparato utilizado para o ensaio de B3B. Todos os espécimes foram polidos nas duas faces e as quatro esferas utilizadas são de alumina com 4 mm de raio cada uma. Os testes foram feitos em temperatura ambiente de 22 °C e umidade relativa do ar de 65 %.

**Figura 33:** a) Esboço esquemático da técnica B3B. b) Aparato utilizado para o ensaio de B3B, com esferas de alumina de raio 4 mm.



**Fonte:** A autora.

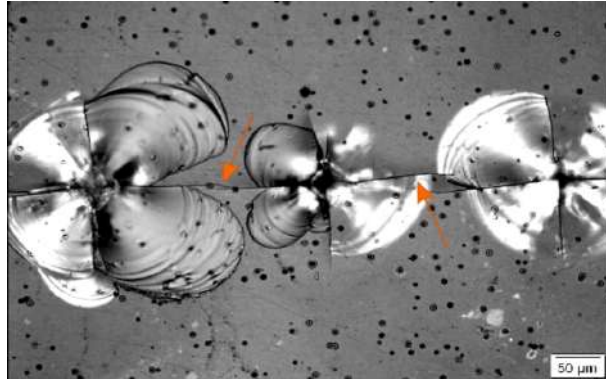
Para os ensaios de B3B, com carregamento de 500  $\mu\text{m}/\text{min}$ , foi utilizada a máquina de ensaio universal da marca Shimadzu, modelo AGS-X 5 kN, e o *software* Trapezium Lite X, do Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies da UEPG.

### 5.9 TENACIDADE À FRATURA PELA TÉCNICA DE FLEXÃO DE 4 PONTOS

A técnica de flexão de quatro pontos foi utilizada nesse trabalho para determinação da tenacidade à fratura dos vidros e vitrocerâmicas de B5S8. As amostras para esse testes, foram feitas em formato de barras retangulares de dimensões 2 x 2 x 25 mm, com seção transversal retangular, e entalhe central do tipo SEPB (ensaio em corpos de prova de viga prismática com entalhe reto simples – “*Single edge precracked beam*”). O entalhe foi produzido utilizando indentação com ponta Vickers, por toda sua largura, espaçadas entre si de 200  $\mu\text{m}$  e carga de 20 N, como mostra a Figura 34. Os testes foram feitos em temperatura ambiente de 22 °C e umidade relativa do ar de 65 %.

Após feitas as indentações para gerar o pré entalhe, as amostras foram tratadas termicamente a 600 °C durante 6 h, e resfriadas a uma taxa 2 °C/min, para alívio das

**Figura 34:** Microscopia óptica da Indentação Vickers, na vitrocerâmica *B5S8* com tamanho de cristal de  $6 \mu\text{m}$  e fração cristalizada de 6 %. As flechas indicam as trincas radiais.

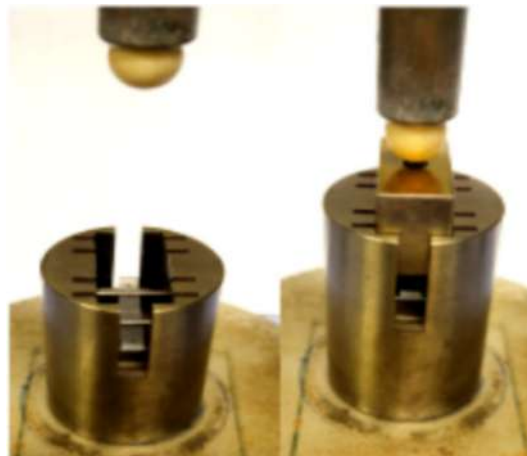


**Fonte:** A autora.

tensões residuais causadas pelas indentações. Essa temperatura foi escolhida para não gerar cristais atérmicos durante o tratamento térmico.

Depois de polir, indentar e aliviar a tensão residual das amostras, estas foram testadas em um aparato de flexão de quatro pontos, ver Figura 35, a fim de obter os valores para o cálculo de tenacidade à fratura. Durante o ensaio, o material rompe na carga crítica associada ao maior defeito estrutural na região sob o efeito da carga, neste caso, na pré-trinca introduzida pelas indentações.

**Figura 35:** Aparato utilizado para o ensaio de flexão em 4 pontos, com esfera de alumina de raio  $4 \text{ mm}$ .

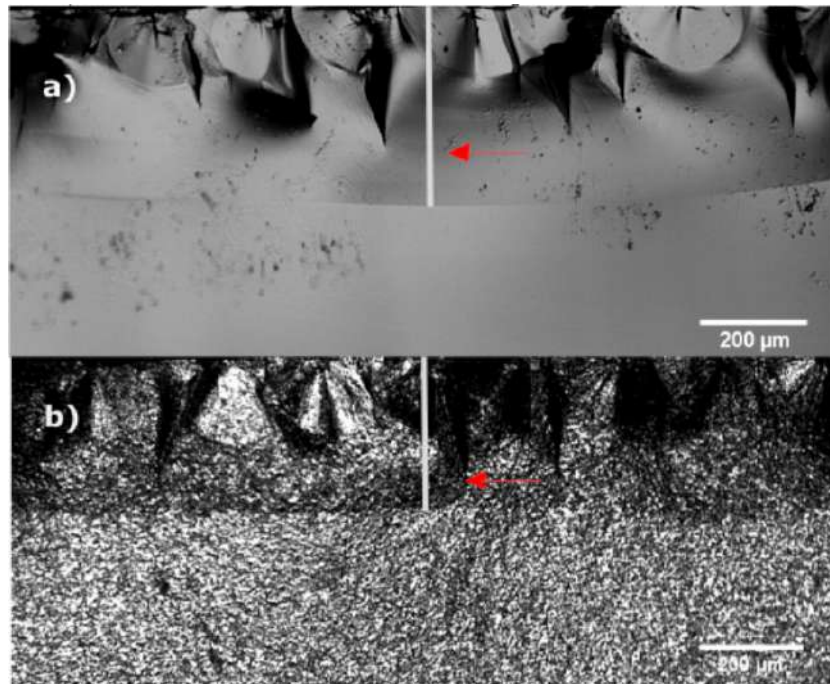


**Fonte:** A autora.

Após a realização do ensaio, o tamanho médio da largura da pré-trinca das amostras precisa ser analisado em um microscópio óptico, averiguando-se em pelo menos quatro pontos diferentes. Se o valor máximo e mínimo exceder 10 % o teste deve ser considerado (MORREAL, 2006). A Figura 36 exhibe a profundidade da trinca obtida por

microscopia óptica, após o ensaio de flexão por quatro pontos, com taxa de deslocamento de  $500 \mu\text{m}/\text{min}$ , em uma amostra vítrea (a) e em uma vitrocerâmica (b) de *B5S8*.

**Figura 36:** Microscopia óptica após ensaio de flexão de quatro pontos, com taxa de deslocamento  $500 \mu\text{m}/\text{min}$ , com entalhe tipo SEP/B: a) vidro *B5S8* b) vitrocerâmica com tamanho de cristal  $6 \mu\text{m}$  e fração cristalizada de 39 %. As flechas indicam a profundidade da trinca.



Fonte: A autora.

Para os ensaios de flexão de quatro pontos, foi utilizada a máquina de ensaio universal da marca Shimadzu, modelo AGS-X 5kN, e o *software* Trapezium Lite X, do Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies da UEPG, com carregamento de  $500 \mu\text{m}/\text{min}$ . Assim como para o teste de B3B, os testes de flexão de quatro pontos foram realizados em temperatura ambiente de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , em ar, e com uma umidade relativa entre 60% a 80%.

### 5.10 PERFILOMETRIA ÓPTICA

As amostras de vidro e vitrocerâmicas, após terem sido testadas por flexão de quatro pontos, foram submetidas a análise do perfil de fratura. Para essa análise de perfil foi utilizado um perfilômetro óptico a laser da marca Taylor Hobson CCI Lite, do Departamento de Mecânica do Campus da UTFPR de Ponta Grossa-PR.

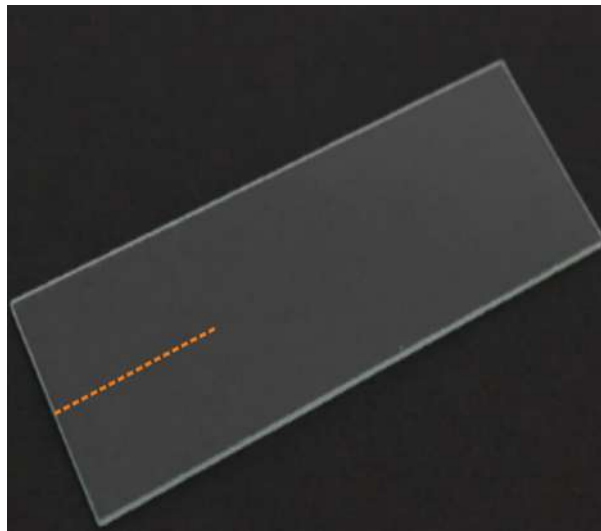
O mapeamento desses perfis foi medido na região de frente à fratura, com objetiva de 50x, em região de  $600 \mu\text{m}$  e linhas com  $250 \mu\text{m}$  de comprimento que estavam alinhadas na direção da profundidade da trinca. O ângulo da trinca em cada ponto foi determinado

com base na derivada do perfil da superfície. As distribuições dos ângulos de deflexão da trinca foram calculadas em função da fração de volume de esferulito e do tamanho médio, para o *B5S8*.

### 5.11 MÉTODO PARA MEDIR A CURVA-R

Para realizar as medidas de curva-R, é necessário obter os valores da abertura da trinca, como descrito na seção 3.8 deste trabalho. Para a calibração da técnica, utilizamos primeiramente lâminas comerciais de vidro de microscópio, devido ao seu tamanho ideal e seu baixo custo. Para observar e medir o caminho a trinca, as lâminas foram riscadas suavemente com uma caneta cortadora de vidro, cerca de um terço do comprimento da lâmina, como ilustra a Figura 37.

**Figura 37:** Lâmina comercial de microscópio com ilustração do risco (entalhe inicial), para guiar o caminho da trinca.



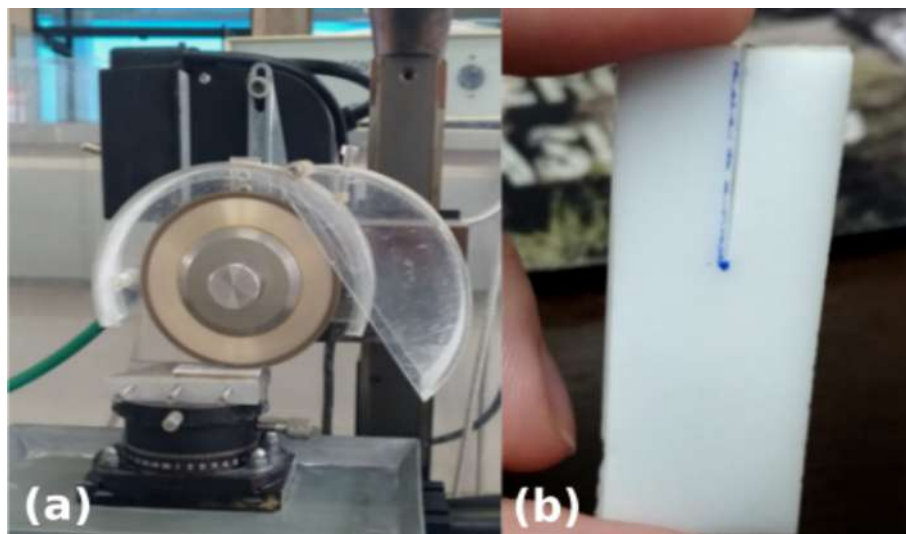
**Fonte:** A autora.

A ideia era realizar várias medidas de deslocamento da trinca, a partir do risco, desenhado com a caneta de corte, no vidro. Inúmeras formas de medidas diretas foram testadas, aplicando forças na horizontal ou prendendo a amostra e aplicando a força na vertical. Em todos os casos a trinca não abria, ou quando a trinca abria era impossível medir seu deslocamento, sendo que na maioria das vezes ocorria a fratura catastrófica. Todo esse processo de tentativas de medir a curva-R, levou cerca de dois anos. A produção do vidro e vitrocerâmica de *LS2* para estas medidas, foi um desafio a parte, pois as amostras eram maiores que a região estável da temperatura do forno, fazendo com que as amostras não ficassem homoganeamente cristalizadas, consumindo muito tempo em laboratório para calibrar o forno. Foi necessário adquirir fornos maiores para sanar este

problema. Outro detalhe, conforme a fração cristalizada no dissilicato de lítio aumenta, a dificuldade para polir a superfície da amostra também aumenta, isso devido à sua dureza. Diferente das lâminas de microscópio, na vitrocerâmica de *LS2* não foi possível riscar a superfície para observar o caminho da trinca, pois o risco ficava muito superficial, e quando a força era aplicada a trinca não seguia o caminho do risco. Foi necessário estudar outras formas de realizar estas pré-trincas nessa vitrocerâmica. Em contrapartida, devido a estas dificuldades, foram produzidos vidro e vitrocerâmicas de  $5BaO.8SiO_2$  e estudadas suas propriedades, em paralelo ao trabalho de encontrar formas de medir a curva-R para o *LS2*.

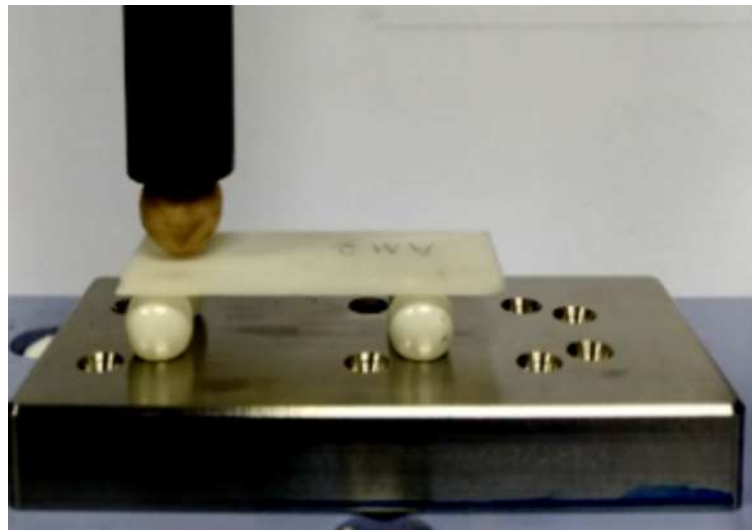
Em parceria com o departamento de pós graduação em Engenharia de Materiais da Universidade de São Carlos (UFSCAR), foi possível realizar o entalhe inicial nas vitrocerâmicas de *LS2*. Na Figura 38 (a) observa-se uma das maneiras de realizar este entalhe inicial em um dos lados menores da amostra retangular, da vitrocerâmica totalmente cristalizada de *LS2*. A amostra foi cortada com disco de diamante, cerca de um terço do comprimento longitudinal, como mostra o perfil desta na Figura 38 (b) e depois feito um fino entalhe (risco), com o mesmo disco de diamante, sobre toda a superfície inferior a partir do entalhe, como um "guia" longitudinal com profundidade de  $200\ \mu\text{m}$ . A finalidade dessa ranhura era manter a trinca numa trajetória de propagação retilínea a partir da ponta do entalhe. É possível também fazer a ranhura nas duas superfícies (inferior e superior), porém neste trabalho somente o lado inferior foi riscado com o objetivo de visualizar a trinca "caminhando" na superfície superior, durante o teste de carregamento e descarregamento. Esse método de pré entalhe e risco, foi escolhido devido à alta dureza para entalhar a vitrocerâmica de dissilicato de lítio.

**Figura 38:** (a) Entalhe sendo realizado com disco de diamante, em uma das faces menores da amostra de *LS2*; (b) perfil da mostra de vitrocerâmica de *LS2* após o entalhe.



Não foi possível medir por métodos diretos o tamanho da abertura de trinca. Medidas indiretas de abertura da trinca foram testadas, utilizando a técnica da submissão elástica com o teste de torção dupla, descrito na seção 4.9 deste trabalho. Para os ensaios de torção dupla foram utilizados a máquina de ensaio universal da marca Shimadzu, modelo AGS-X 5 kN, e o *software* Trapezium Lite X, do Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies da UEPG, como mostra a Figura 39. O *software* da máquina foi programado para medir a partir do instante que a força fosse aplicada na amostra e permanecesse durante 15 s, aplicando essa força, depois voltasse ao início. Ou seja, deixava de aplicar a força instantaneamente e regulava a força novamente, realizando este ciclo até o rompimento total da amostra.

**Figura 39:** Aparato utilizado para ensaio de torção dupla em uma amostra de vitrocerâmica de *LS2*, com esferas de alumina de raio 4 mm.

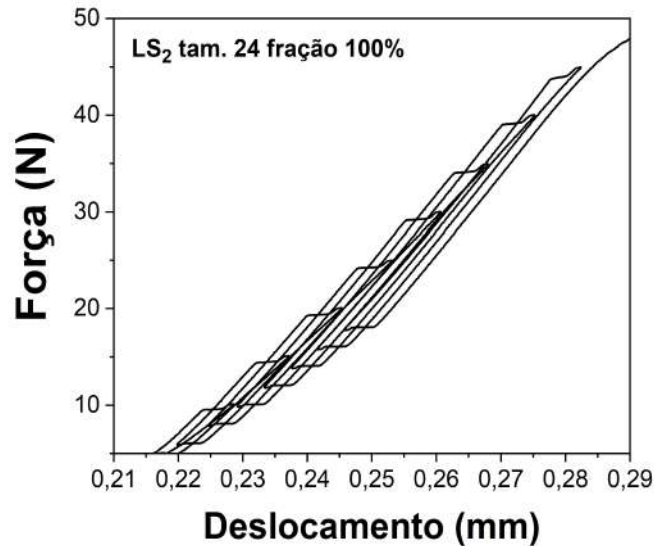


**Fonte:** A autora.

Nas amostras de lâminas de microscópio, devido à sua fragilidade não foi possível realizar as medidas de torção dupla. Nas amostras de vidro e vitrocerâmica totalmente cristalizada de *LS2*, essas medidas foram feitas. O resultado das curvas de calibração de flexibilidade estão plotados na Figura 40:

Como observado na Figura 40, se comparado com a Figura 30, ocorre um desvio da curva no início do descarregamento. Tal fato fez com que não fosse possível obter a submissão elástica do conjunto máquina + amostra, inviabilizando o uso desse método para a medida do tamanho da trinca. Tentativas foram feitas para o cálculo da submissão elástica de maneira reprodutível em outros pontos das curvas, mas sem sucesso. Essa não linearidade no início do descarregamento se deve provavelmente ao sistema mecânico responsável pelo movimento da travessa da máquina, que sendo um sistema esfera circulante, apresenta um mínimo de folga mecânica que afeta as medidas.

**Figura 40:** Curva de carregamento e descarregamento para obtenção da curva de calibração da flexibilidade em uma amostra de vitrocerâmica de *LS2*, obtida pelo teste de dupla torção.



Fonte: A autora.

Tentativas de medida ótica do tamanho da trinca foram realizadas. As amostras durante o teste eram filmadas de forma a captar a abertura e caminho da trinca. Depois estes filmes eram analisados, congelando as imagens afim de medir a abertura da trinca, porém nenhuma das câmeras utilizadas foi capaz de capturar imagens da trinca caminhando no vidro. Outra tentativa foi utilizar um sensor para medir de maneira direta o movimento da haste aplicadora da carga. Porém, devido à pandemia da Covid 19, o trabalho precisou ser interrompido e não foi possível prosseguir com esse trabalho que demandaria muito tempo. Devido ao transtorno provocado pela pandemia e a falta de acesso por mais de um ano aos laboratórios de pesquisa, o trabalho foi direcionado no estudo das propriedades mecânicas das vitrocerâmicas *B5S8* e modelos para explicar a curva-R nas vitrocerâmicas de *LS2* a partir dos dados obtidos experimentalmente.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

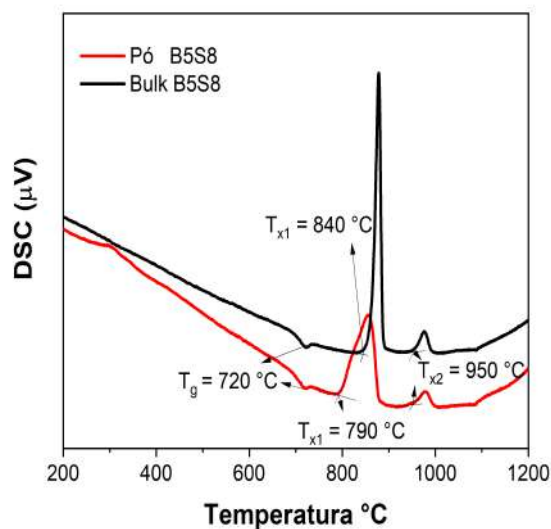
Neste tópico serão abordados os resultados e discussões das análises estruturais, microestruturas, ensaios de difração e fluorescência de raios X, dureza, elasticidade, densidade, resistência à flexão e tenacidade à fratura do vidro e vitrocerâmicas *B5S8* e os dados de *LS2* que foram caracterizados para obtenção das amostras para os testes de curva-R.

### 6.1 PROPRIEDADES TÉRMICAS

#### 6.1.1 Cristalização

Com intuito de nuclear e crescer os cristais de *B5S8*, foi aplicada a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de cristalização desse sistema. Estudos recentes sobre nucleação de crescimento de cristais de *B5S8* (XIA *et al.*, 2019; RODRIGUES, 2021) indicam que a faixa de temperatura para nucleação de cristais, para o sistema  $5BaO.8SiO_2$  é entre  $690^\circ\text{C}$  e  $720^\circ\text{C}$ . Os valores específicos dessa composição *B5S8*, nos sistemas próximos como  $Ba_2Si_3O_8$  (*B2S3*) e dissilicato de bário também possuem valores na mesma faixa de temperaturas (MORICEAU *et al.*, 2021; SABINO, 2022). As análises de DSC estão na Figura 41.

**Figura 41:** Curvas de DSC para os sistema vítreo *B5S8*. Os valores de  $T_g$ , foram de  $720^\circ\text{C}$  tanto para a amostra em pó como na amostra de corpo de prova (*bulk*).



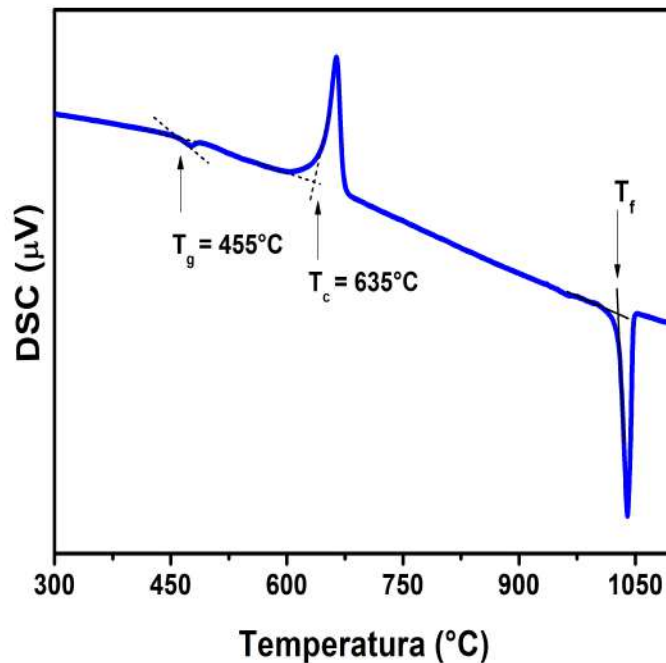
Fonte: A autora.



A temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , foi de 720 °C tanto para a amostra em pó como na amostra de corpo de prova (*bulk*). Este sistema vítreo apresenta dois picos de início da cristalização  $T_{x1}$  em torno de 790 °C no pó e 840 °C no *bulk* e  $T_{x2} = 950$  °C para ambos. Rodrigues (2021) em seu trabalho sobre nucleação e crescimento de cristais em vitrocerâmicas, encontrou valores semelhantes ao obtidos neste trabalho. As causas de dois picos de exotérmicos  $T_{x1}$  e  $T_{x2}$  ainda são desconhecidas. Rodrigues (2021) sugere que a causa do segundo pico  $T_{x2}$  deve-se à transformação polimórfica ou formação de segunda fase, que é um comportamento semelhante ao que ocorre em curvas de DSC do vidro  $BaO.2SiO_2$ , onde o segundo pico exotérmico foi atribuído à cristalização de vidro residual e de fases não estequiométricas, e o primeiro pico  $T_{x1}$  correspondente a cristalização da fase monoclinica (BS2-H) em alta temperatura (SABINO, 2022).

Por outro lado, o vidro dissilicato de lítio tem suas temperaturas de nucleação e crescimento de cristais bem estudadas e conhecidas na literatura (FOKIN *et al.* , 2010; SERBENA *et al.* , 2015; SENK, 2017). Os resultados de DSC mostrados na Figura 42 apresentam a temperatura de transição vítrea  $T_g$  que foi de 455 °C, a temperatura de cristalização  $T_c$  de 635 °C e a temperatura de fusão  $T_f$  igual a 1027 °C.

**Figura 42:** Curvas de DSC para o sistema vítreo  $LS_2$ . A temperatura de transição vítrea  $T_g$  foi de 455 °C, a temperatura de cristalização  $T_c$  foi de 635 °C e a temperatura de fusão  $T_f$  igual a 1027 °C.



Fonte: A autora.

### 6.1.2 Tratamentos térmicos e microestrutura

Conhecendo-se estas temperaturas obtidas por DSC, foi possível planejar os tratamentos térmicos de nucleação e crescimento cristalino, variando o tamanho do cristal e as frações volumétricas cristalizadas. A obtenção das frações cristalinas intermediárias, para a vitrocerâmica *B5S8*, foi um desafio, pois esse sistema vítreo além de possuir cristais atérmicos, seus núcleos formam-se rapidamente, em questão de poucos minutos, deixando a amostra totalmente cristalizada.

Foram feitos quatro lotes diferentes de vidro, devido a quantidade necessária de amostras. Os lotes diferentes de vidros podem influenciar na microestrutura devido aos fatores de fabricação, composição e tratamentos térmicos (SENK, 2017; SABINO *et al.*, 2022). Na Tabela 1 tem-se os variados tratamentos térmicos, em razão de diferentes formatos geométricos e lotes das amostras. Todos os vidros apresentaram as mesmas características de DSC e fases cristalinas.

A Figura 43 mostra fotos obtidas por microscopia óptica de quatro amostras com diferentes diâmetros dos esferulitos ( $d$ ) e frações esferulíticas ( $f'$ ), as amostras foram atacadas quimicamente para revelar a superfície. Observam-se na Figura 43 a) esferulitos de diâmetro médio de  $6 \mu m$  e fração  $f' = 39 \%$ , b) diâmetro médio de  $15 \mu m$  e fração  $f' = 35 \%$ , c) diâmetro médio de  $17 \mu m$  e fração  $f' = 63 \%$  e em d) diâmetro médio de  $35 \mu m$  e fração  $f' = 75 \%$ .

A Figura 44 apresenta as imagens de duas amostras diferentes, obtidas por microscopia óptica, de uma das regiões escolhidas, após polimento e ataque em meio ácido para revelar a microestrutura obtida.

Outra técnica utilizada para verificar a fração esferulítica na superfície da amostra, o tamanho do esferulito e se haviam trincas na microestrutura, foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 45 revela algumas micrografias da vitrocerâmica *B5S8*.

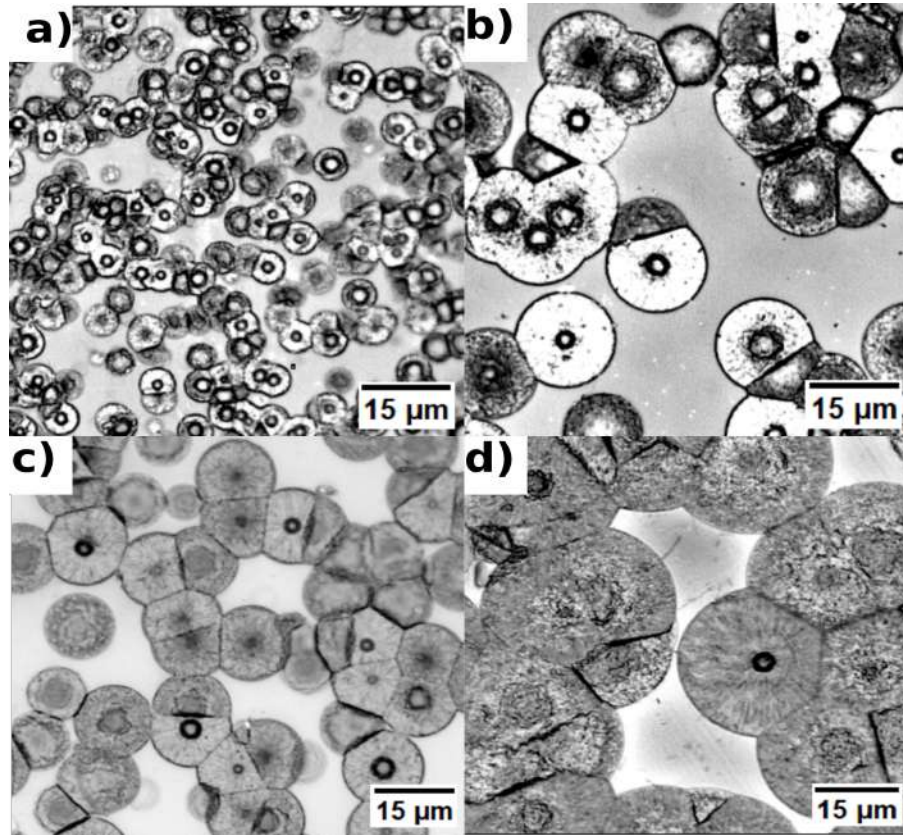
**Tabela 1:** Diâmetro médio de cristais, intervalos de tempo para nucleação e crescimento cristalino e fração volumétrica de esferulitos *B5S8*

Diâmetro	Nucleação (I)		Crescimento (u)		Fração de esferulitos
$\mu\text{m}$	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	t (min)	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	t (min)	%
5	704	20	850	13	4
	704	5	850	14	6
	685	60	850	14	12
	704	120	850	13	39
	685	160	850	13	95
	685	180	850	13	100
7	704	10	850	14	3
	704	20	850	20	14
	704	30	850	15	20
	685	40	850	20	100
11	704	5	850	20	8
	704	15	850	20	50
	704	25	850	20	71
	685	35	850	22	100
13	685	7	812	63	35
	685	2	812	63	42
	685	30	812	63	75
	685	80	850	14	100
15	685	7	850	22	30
	704	18	850	19	48
	704	35	850	22	100
17	685	0	812	63	37
24	704	30	850	13	7
	704	5	850	23	10
	685	7	850	22	33
	685	1	850	24	57
	704	17	850	20	70
	704	10	850	23	83
	704	11	850	24	95
	704	19	850	24	100
35	685	6	850	24	75
	685	7	850	24	100

Fonte: A autora.

Por meio da técnica de EDS foi possível quantificar os valores de Ba e Si no vidro e nos esferulitos, para elucidar a morfologia e composição, como visto na Figura 46. Várias medidas foram realizadas em distintas áreas das amostras, com diferentes tamanhos de esferulitos. Na fase vítrea as porcentagens de Ba e de Si são equivalentes, sendo o valor médio de aproximadamente  $52 \pm 0,1$  % atômica de Ba e  $48 \pm 0,2$  % atômica de Si. No corpo da esfera a concentração foi de  $42 \pm 0,2$  % atômica de Ba e  $58 \pm 0,1$  % atômica de Si já no centro da esfera  $38 \pm 0,2$  % atômica de Ba e  $62 \pm 0,2$  % atômica de Si.

**Figura 43:** Microscopia óptica das amostras de *B5S8*. a)  $d = 6 \mu\text{m}$  e  $f' = 39 \%$ , b)  $d = 15 \mu\text{m}$  e  $f' = 35 \%$ , c)  $d = 17 \mu\text{m}$  e  $f' = 63 \%$  em d) diâmetro médio de  $35 \mu\text{m}$  e fração  $f' = 75 \%$ , reveladas por ataque químico.

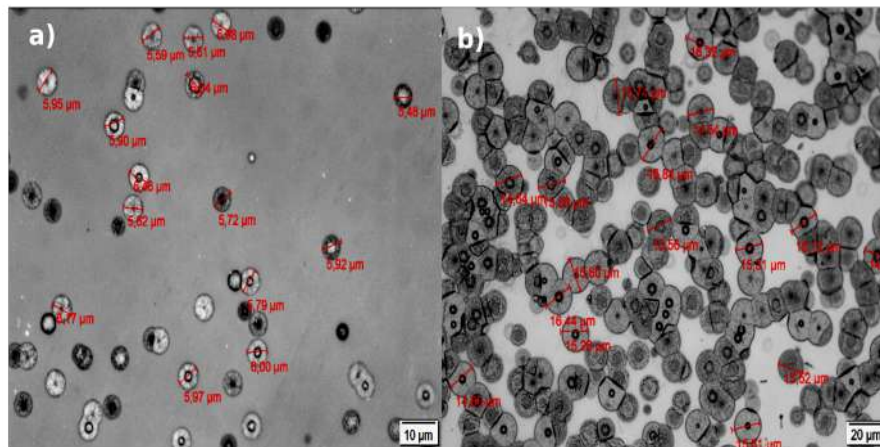


Fonte: A autora.

Rodrigues (2021) analisou por DSC, DRX e microscopias as superfícies das vitrocerâmicas de *B5S8* e assim como nesse trabalho, encontrou cristais de formatos esféricos e de formas irregulares, mas com a mesma composição morfológica da fase vítrea, indicando ausência de fases metaestáveis. A autora também calculou a espessura da camada cristalina em função do tratamento térmico isotérmico, e encontrou indícios de que a velocidade de crescimento superficial é constante e cresce apenas uma fase cristalina a partir da superfície.

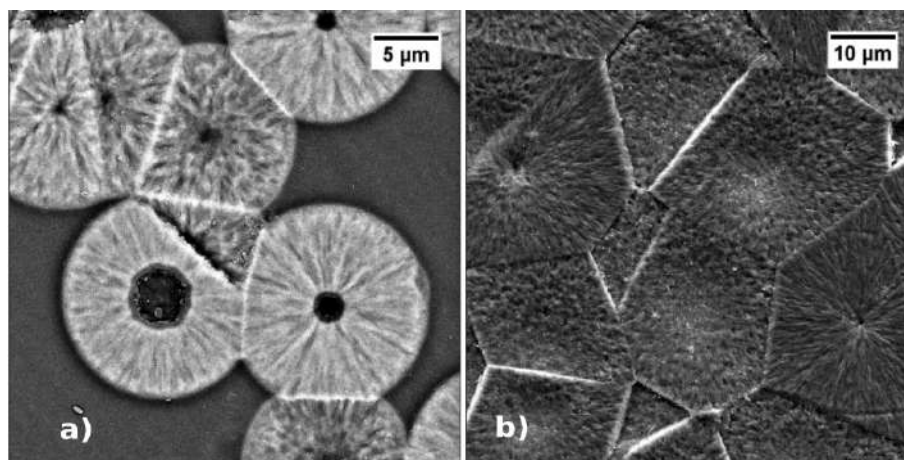
McKenzie e colaboradores (2021) estudaram caminhos de nucleação em vidros de silicatos de bário, baseados no modelo *Grand Canonical Monte Carlo* (GCMC), modelos de dinâmica molecular (MD) e observações experimentais. Dentre os sistemas estudados estão o dissilicato de bário e o  $5\text{BaO}.8\text{SiO}_2$ , denotado pelos autores como 1-2 e 5-8, respectivamente. Na composição de  $5\text{BaO}.8\text{SiO}_2$  após um tratamento de nucleação por 2 h a  $780 \text{ }^\circ\text{C}$ , os autores estudaram a morfologia do cristal sem e com exposição ao ácido fluorídrico (HF) a 0,1 %, utilizando a técnica SEM e EDS. Os autores concluíram que de fato, o ataque ácido gera vazios e aguça o contraste na parte central da esfera se

**Figura 44:** Micrografias obtidas por microscopia ótica das superfícies das amostras de *B5S8*. a)  $d = 5 \mu\text{m}$  e  $f' = 12 \%$ , b)  $d = 15 \mu\text{m}$  e  $f' = 75 \%$ .



Fonte: A autora.

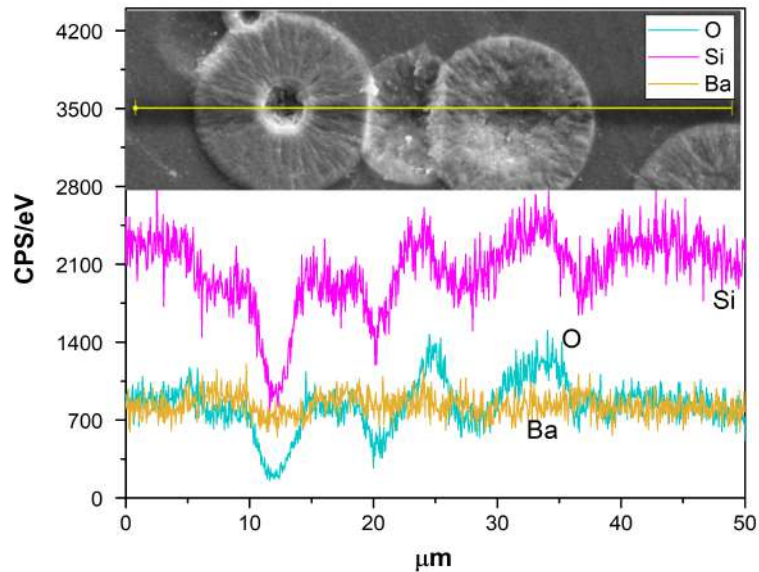
**Figura 45:** Micrografias obtidas por MEV das superfícies das amostras de *B5S8*. a)  $t = 15 \mu\text{m}$  e  $f' = 48 \%$ , b)  $t = 35 \mu\text{m}$  e  $f' = 75 \%$ .



Fonte: A autora.

comparado com a região externa do cristal, como observado nas Figuras 45 e 46. Isso se deve a suscetibilidade da sílica ao ácido fluorídrico, e como vimos por EDS, o núcleo é mais rico em sílica, e portanto, são removidos mais facilmente no ataque com HF. McKenzie e colaboradores (2021) em suas análises de EDS da região central versus as partes externas e a casca dos esferoides confirmam uma diferença de composição significativa, com a região central sendo enriquecida em Si e empobrecida em Ba. Isso certamente é consistente com a observação de diferentes comportamentos do contraste ao longo do núcleo, observados na Figura 46. Além disso, os resultados do estudo GCMC também apontaram que todos

**Figura 46:** Espectro em linha do esferulito de *B5S8* com diâmetro de  $15\ \mu\text{m}$ , obtido por EDS.



**Fonte:** A autora.

os aglomerados em qualquer temperatura contêm um núcleo rico em sílica e que uma região rica em sílica pode servir como um melhor local de nucleação.

As temperaturas e tempos de tratamento térmico do *LS2*, para as amostras que foram utilizadas nos testes de curva-R, estão estabelecidos como mostra a tabela 2, em que  $d$  é o diâmetro médio dos cristais,  $T_n$  é a temperatura de nucleação, e  $T_c$  de crescimento com os tempos  $t_n$  e  $t_c$ , respectivamente.

**Tabela 2:** Tamanho médio de cristais e intervalos de tempo dos tratamentos térmicos de nucleação e crescimento para o sistema *LS2*.

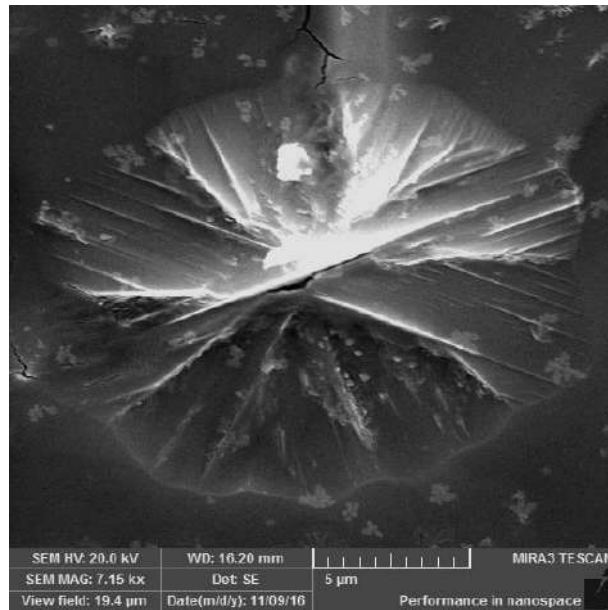
Diâmetro $d$	$t_n$ (h) com $T_n = 463\ ^\circ\text{C}$	$t_c$ (h) com $T_c = 553\ ^\circ\text{C}$	Fração Cristalina $f$ (%)
$21\ \mu\text{m}$	4	4,5	13
	7	4,5	64
	19	4,5	85
	47	4,5	98
$40\ \mu\text{m}$	2	7	13
	3	7	33
	25	7	98

**Fonte:** A autora.

Para o estudo da fração cristalina e tamanho de cristal, foi realizado processo análogo descrito para o *B5S8*, com diferença que, para revelar os cristais do *LS2* bastou deixar as amostras algumas horas em temperatura ambiente antes de fotografá-las, sem necessidade de ataque ácido.

A Figura 47 ilustra a imagem de um cristal de  $LS_2$  obtida pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), da superfície de fratura de uma amostra testada por flexão de 4 pontos, com cristais de tamanhos médios de  $35 \mu m$  e  $f = 24 \%$ . Trincas podem ser observadas no cristal.

**Figura 47:** MEV do cristal de  $LS_2$ , da superfície de fratura de uma amostra, com cristais de tamanhos médios de  $35 \mu m$  e  $f = 24 \%$ .



**Fonte:** A autora.

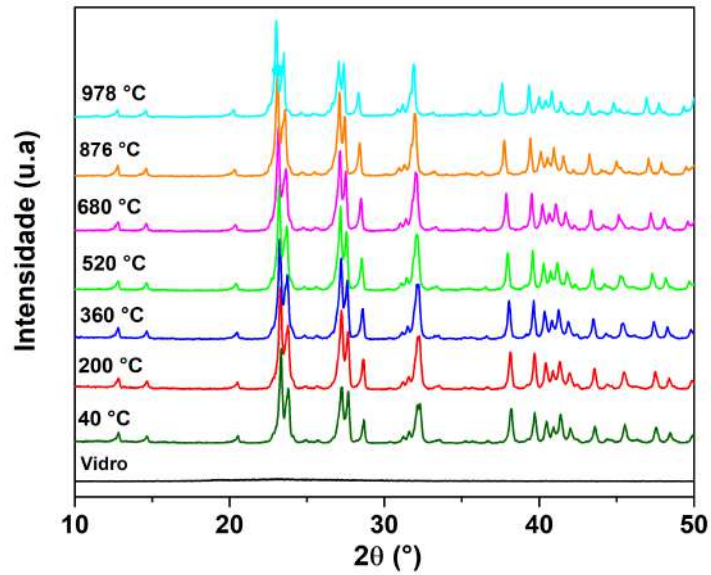
## 6.2 ANÁLISE ESTRUTURAL

As fases cristalinas foram identificadas pela técnica de difração de Raios X, descritas na seção 4.2. A evolução das fases foi estudada usando pó de vidro aquecido a uma taxa de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e escaneado em temperatura ambiente (mantendo a temperatura constante durante o escaneamento) com velocidade contínua de varredura de  $0,5^\circ/\text{min}$ . Depois de resfriado em temperatura ambiente o mesmo pó cristalizado foi submetido a (DRX-HT) DRX em temperaturas de 40, 200, 876, 978  $^\circ\text{C}$ . Como mostram os difratogramas das Figuras 48 e 49, observa-se as fases de cristalização.

Na Figura 48, a fase observada foi indexada pela ficha JCPDS 35-0766 (*Barium Silicate*), de estrutura monoclinica, C2/c e fórmula  $Ba_5Si_8O_{21}$ .

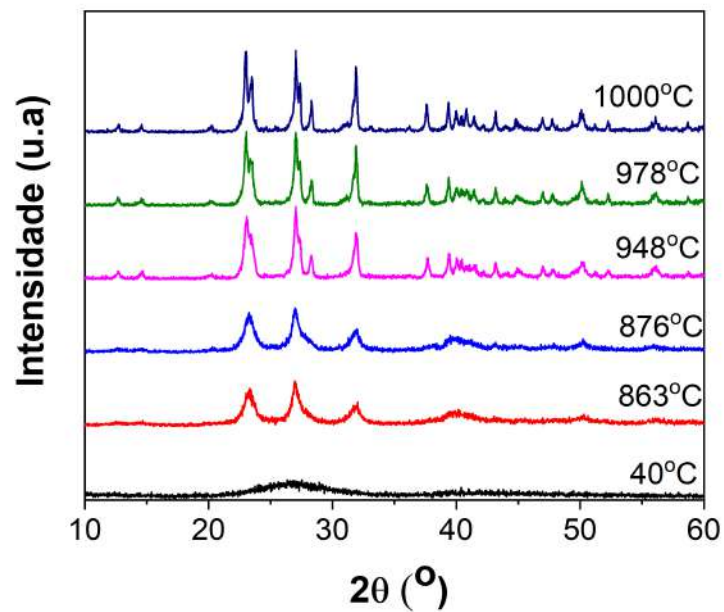
Para o sistema  $LS_2$  os picos de cristalização e a fase observada foram indexados pela ficha JCPDS 72-102 (Lithium Silicate), de estrutura monoclinica e fórmula  $Li_2Si_2O_5$ , ver Figura 50. Estes dados estão de acordo com a literatura, (SOARES *et al.*, 2003; SERBENA *et al.*, 2015; SOARES *et al.*, 2021) ou seja, as principais fases encontradas na cristalização do vidro dissilicato de lítio são: dissilicato de lítio  $Li_2Si_2O_5$  ( $LS_2$ ) e metassilicato de lítio  $Li_2SiO_3$  ( $LS$ ). Sendo a fase  $LS_2$  sempre notada, e a fase  $LS$  muito

**Figura 48:** Difratogramas de Raios X das amostras de *B5S8*, com fases cristalinas averiguadas nas temperaturas 40 a 978 °C.



Fonte: A autora.

**Figura 49:** Difratogramas de alta temperatura das amostras em pó de *B5S8* em várias temperaturas.

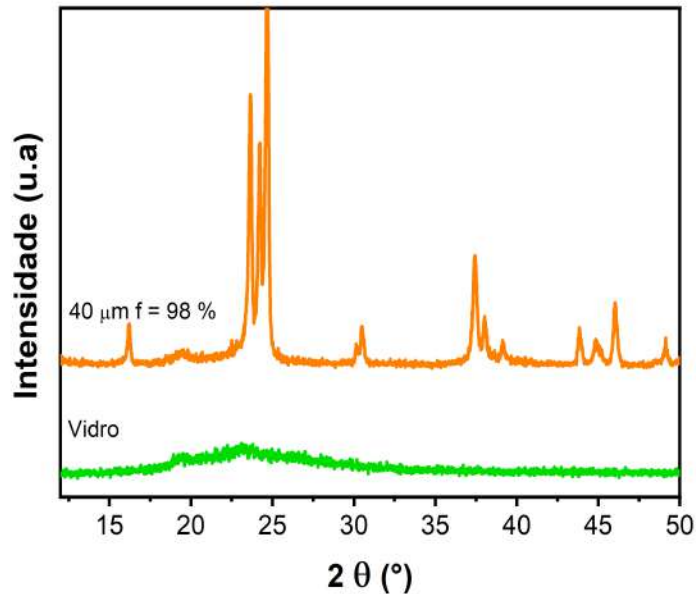


Fonte: A autora.



difícil de ser observada.

**Figura 50:** Difratogramas das amostras de *LS2* de vidro e vitrocerâmica com 98 % de fração volumétrica cristalizada, respectivamente.



**Fonte:** A autora.

A partir dos difratogramas, obtidos, por DRX de alta temperatura, os coeficientes de expansão térmica da rede cristalina foram estimados. A amostra utilizada foi a mesma submetida à temperatura de 978 °C (Figura 49).

No geral a expansão térmica é definida como qualquer variação dimensional que ocorre com a mudança de temperatura à pressão constante. Esta propriedade pode ser medida em termos de expansão térmica linear  $\alpha_l$  ou volumétrica  $\alpha_v$ . Para materiais em que a expansão térmica é isotrópica, o valor de  $\alpha_v$  é aproximadamente 3  $\alpha_l$ . O coeficiente de expansão térmica linear  $\alpha_l$  pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$\alpha_l = \frac{1}{l_0} \frac{\partial l}{\partial T_p}, \quad (36)$$

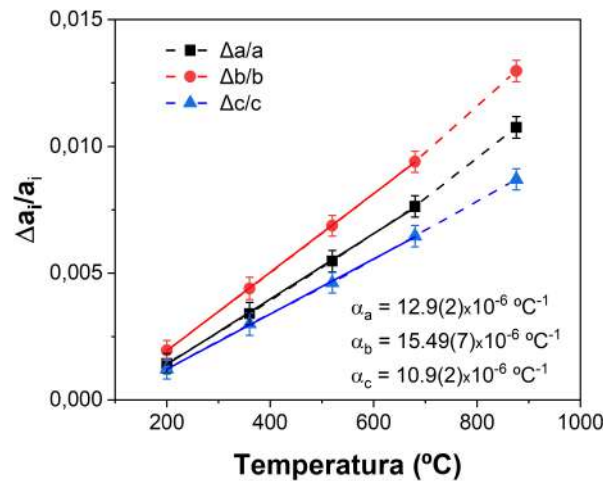
em que  $\alpha_l$  é o coeficiente de expansão térmica linear,  $l$  é o parâmetro de rede em função da temperatura,  $l_0$  valor do parâmetro de rede em temperatura ambiente e  $T$  é a temperatura. Do ponto de vista atômico, a expansão térmica pode ser interpretada como a variação na distância média entre os átomos com o aumento da temperatura. Este fenômeno pode ser entendido por meio da curva de energia potencial em função da distância interatômica para materiais sólidos (RODRIGUES, 2005).

Geralmente, os coeficientes de expansão térmica de materiais metálicos e cerâmicos variam entre  $10^{-5}$  e  $10^{-6} K^{-1}$  (RODRIGUES, 2005). Já em muitos materiais cristalinos a expansão térmica pode ser anisotrópica, ou seja, o seu valor depende da

direção cristalográfica considerada, e o conhecimento desta anisotropia é de fundamental importância, pois materiais que apresentam fases com um alto grau de anisotropia de expansão térmica estão sujeitos a geração de importantes tensões internas, favorecendo o aparecimento de trincas durante o processamento e aplicações em altas temperaturas, e no caso das vitrocerâmicas nos processos de nucleação e crescimento dos cristais.

A Figura 51 mostra os resultados da expansão térmica associada à variação dos parâmetros de rede  $\frac{\delta a}{a_0}$ , obtida pelo refinamento Rietveld dos difratogramas e DRX (HT - DRX), para a vitrocerâmica *B5S8*.

**Figura 51:** Coeficientes de expansão térmica associada à variação dos parâmetros de rede, na vitrocerâmica *B5S8*



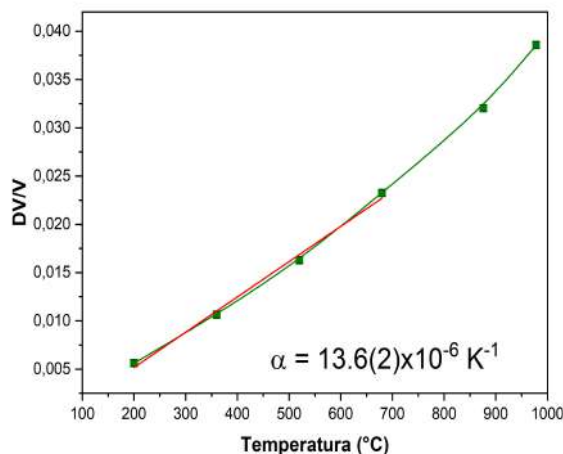
Fonte: A autora.

A expansão térmica é anisotrópica, variando de  $10,9$  a  $15,49 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . A expansão térmica volumétrica medida a partir da variação do volume da célula volumétrica (ver Figura 52) é de  $40,8(8) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  com  $\alpha$  médio de  $13,6(2) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Kerstan e Russel (2011) mediram também o coeficiente de expansão térmica da fase *B5S8* por HTXRD. Os valores medidos também foram anisotrópicos, com  $11,7$ ,  $15,2$  e  $6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  para os eixos cristalográficos *a*, *b* e *c*. Os valores dos eixos *a* e *b* estão de acordo com os medidos neste trabalho, enquanto o TEC do eixo *c* é inferior. Sabino e colaboradores (2022) relataram em seu estudo valores de coeficientes de expansão térmica obtidos por DRX para a célula unitária do dissilicato de bário com fase *BS2 - L* com valor médio de  $15,6(5) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  e a média para a fase *BS2 - H* de  $13,4(3) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Os valores de anisotropia podem ser comparados pela razão  $\frac{\alpha_s}{\alpha_l}$ , onde  $\alpha_s$  e  $\alpha_l$  são o menor e o maior TEC da célula unitária. Para a fase *B5S8* a relação é de  $0,70$  enquanto para as fases *BS2 - L* e *BS2 - H* é de  $0,51$  e  $0,54$  respectivamente. Portanto *B5S8* é mais anisotrópico termicamente do que as fases *BS2*.

**Figura 52:** Variação do volume da célula unitária, obtido por refinamento Rietveld, na vitrocerâmica *B5S8*



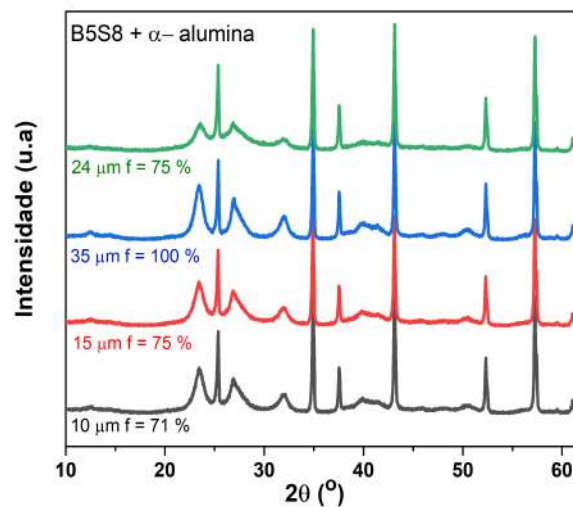
**Fonte:** A autora.

Com a técnica de DRX foi possível calcular a fração volumétrica cristalizada pela técnica de refinamento Rietveld utilizando o *software* TOPAS-Academic (RODRIGUES, 2005; COELHO, 2018; SABINO *et al.*, 2022). Sabino e colaboradores (2022), observaram em seu trabalho uma discrepância com os valores de fração volumétrica cristalizada obtida por DRX e por microscopia óptica para a vitrocerâmica dissilicato de bário, mesmo fato averiguado por Zanotto e James (1988) para o mesmo sistema vítreo. Os autores discutem que essa discrepância se deve a porcentagem razoável (> 30 %) de vidro residual dentro dos esferulitos, que é difícil de detectar por MO. Esta discrepância também foi observada para a fase  $Ba_5Si_8O_{21}$  estudada neste trabalho.

Outro ponto importante são as tensões residuais que dependem da estrutura cristalina, anisotropias elásticas e coeficientes de expansão térmica da vitrocerâmica. Como o crescimento cristalino nas vitrocerâmicas contendo bário, como *BS2* e *B5S8*, tem-se mostrado complexa, por exemplo, no trabalho de Sabino e colaboradores (2022), a vitrocerâmica de dissilicato de bário possui cristais compostos por dendritos radiais e fibrilas laterais com formato acicular e com vidro residual entre eles. Este tipo de estrutura pode gerar tensões residuais anisotrópicas dependendo da direção cristalográfica de crescimento dos dendritos e fibrilas aciculares. Nas Figuras 44-46 é possível observar que os cristais de *B5S8* revelam um tom mais escuro, como um "orifício" no centro dos cristais. Utilizando as técnicas disponíveis, como MEV, EDS e DRX, não foram detectadas diferentes composições ou anisotropias, quando comparadas com o restante do cristal. Devido à pandemia da Covid não foi possível utilizar mais técnicas, em outras instituições, a fim de aprofundar os estudos para entender os formatos desses cristais.

Para determinar o teor de vidro residual das amostras com cristalização superiores a 60 % e as totalmente cristalizadas, para os três tamanhos médios de cristais, as amostras foram moídas, peneiradas e misturadas com  $\alpha$ -alumina em proporções iguais em peso (50-50% em peso de mistura em pó). O difratograma para estas amostras misturadas em % peso com alumina estão representados na Figura 53:

**Figura 53:** Difratogramas de alta temperatura para a vitrocerâmica B5S8 +  $\alpha$ -alumina (50-50% em peso de mistura em pó).



Fonte: A autora.

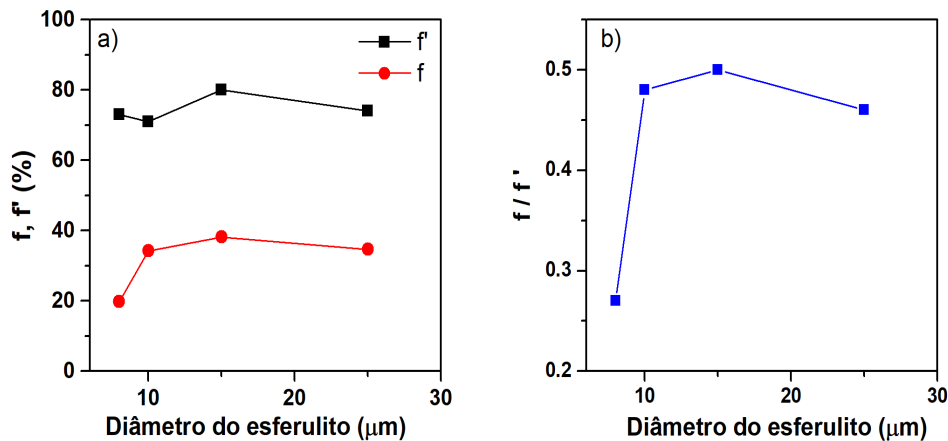
Nota-se na Figura 53 que os picos não variam com o tamanho do cristal, indicando que não mudam de fase. Outro fato observado é que os picos são largos, indicando nanocristais nas amostras. A partir desses difratogramas obteve-se por refinamento de Rietveld a quantidade de vidro residual em cada amostra.

A Figura 54(a) mostra a relação da fração volumétrica cristalizada ( $f$ ) calculada pela técnica de DRX comparada com a fração volumétrica dos esferulitos ( $f'$ ) medida por microscopia óptica (MO). Como os tamanhos de cristais são invariantes independentes da técnica, os mesmos grupos de amostras com mesmos tamanhos de esferulitos de 4, 10, 15, 24, 35 e maior que 40  $\mu\text{m}$  foram medidos. A quantidade de fase cristalizada dos esferulitos pode ser calculada baseando-se na Figura 54 (a), dada pela razão de  $f'/f$ . Os dados são exibidos na Figura 54 (b), em função do diâmetro do esferulito.

Os esferulitos com tamanhos de 10 e 24  $\mu\text{m}$  possuem quantidades de fase cristalizada em torno de  $38 \pm 2,3\%$  enquanto os esferulitos maiores de 25  $\mu\text{m}$  apresentam cristalização em torno de  $f = 65 \pm 1,4\%$ . A razão de  $f'/f$ , foi estimada levando em consideração essas porcentagens citadas acima, respectiva para cada tamanho de cristal.

Quanto maior o tamanho do esferulito, menos vidro residual é observado entre

**Figura 54:** a) Diâmetro do esferulito em função de  $f$ , medida por DRX comparada com fração volumétrica cristalizada de esferulitos,  $f'$ , medidos por microscopia óptica. b) Razão de  $f/f'$  para cada diâmetro de esferulitos.



Fonte: A autora.

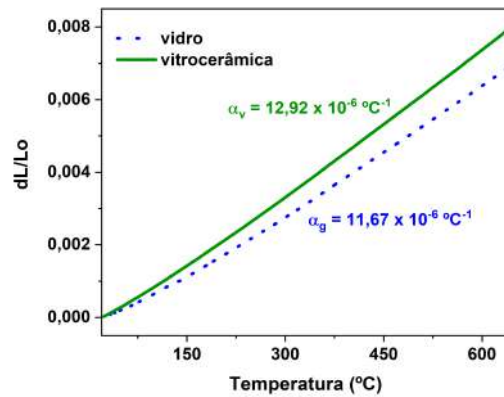
os esferulitos, como mostra a Figura 54 a) e b) ocasionado que a fração volumétrica cristalizada ( $f$ ) é sempre menor que a fração volumétrica cristalizada de esferulitos ( $f'$ ), observada na superfície das amostras. Outro ponto é que as amostras que aparentam estar com  $f' = 100\%$  e  $f = 35\%$  são vistas transparentes, enquanto amostras com tamanhos indefinidos maiores de  $40\ \mu\text{m}$  ( $f' = 100\%$  e  $f = 65\%$ ), com tratamentos térmicos de nucleação e crescimento de cristais superiores à 24 horas, são translúcidas. Este fato reforça a ideia de que as amostras não estão integralmente cristalizadas, como observada em outras vitrocerâmicas como o dissilicato de lítio, por exemplo, que fica totalmente opaca -ver Figura 39- quando está totalmente cristalizada.

### 6.3 DILATOMETRIA

As amostras de vidro e da vitrocerâmica de  $B5S8$ , com fração volumétrica de esferulitos  $f' = 100\%$ , equivalente a fração volumétrica cristalizada  $f = 63,50\%$ , tratada durante 24 h a  $685\ ^\circ\text{C}$  mais 120 h a  $870\ ^\circ\text{C}$ , foram caracterizadas por dilatometria, a fim de obter os coeficientes de expansão térmica  $\alpha$ , destas espécimes.

As curvas de dilatometrias estão apresentadas na Figura 55. Os valores de  $\alpha$  foram calculados pelo método de regressão linear, sendo o coeficiente de expansão térmica do vidro  $\alpha_g = 11,67 \times 10^{-6}\ \text{C}^{-1}$  ligeiramente menor que o da vitrocerâmica  $\alpha_v = 12,74 \times 10^{-6}\ \text{C}^{-1}$ . Levando em consideração a fração volumétrica de esferulitos, e utilizando a regra da

**Figura 55:** Coeficientes de expansão térmica associada à dilatação térmica, na vitrocerâmica e no vidro *B5S8*



Fonte: A autora.

mistura o coeficiente de expansão térmica da vitrocerâmica é  $\alpha_{gc} = f\alpha_c + (1 - f)\alpha_g$ , com valor médio de  $\alpha_v = 12,9 \times 10^{-6} C^{-1}$ . Essa diferença de aproximadamente 1 % se deve ao fato do esferulito conter vidro residual. A diferença no coeficiente de expansão térmica das fases vítrea e cristalina geram tensões residuais. No caso do *B5S8* os esferulitos que estão submersos na matriz vítrea exprimem uma tensão de compressão nessa matriz que exerce uma tensão trativa nos cristais.

Os valores obtidos por dilatométrica estão de acordo com o valor médio de  $\alpha = 13,6(2) \times 10^{-6} C^{-1}$ , obtido pelo método de refinamento Rietveld, a partir da técnica de DRX, neste trabalho.

Sabino e colaboradores (2022) calcularam os valores dos coeficientes de dilatação térmica para o vidro e vitrocerâmica de dissilicato de bário, sendo de  $\alpha_g = 10,3 \times 10^{-6} C^{-1}$  para o vidro e  $\alpha_v = 13,7 \times 10^{-6} C^{-1}$  para a vitrocerâmica.

Os coeficientes de dilatação térmica para o *LS2* foram medidos por Serbena e colaboradores (2015), utilizando técnicas de dilatométrica, eles encontraram os coeficientes de expansão térmica do vidro dissilicato de lítio, com valor médio de  $(12,20 \pm 0,02) \times 10^{-6} C^{-1}$ , e do cristal  $(10,10 \pm 0,02) \times 10^{-6} C^{-1}$ , de acordo com a literatura (FREIMAN e HENCH, 1972; MASTELARO e ZANOTTO, 1996). Como o coeficiente de expansão térmica do cristal é menor que o da matriz vítrea, ocorre uma compressão gerada pela matriz sobre o cristal, oposto ao que ocorre para o *B5S8*.

## 6.4 DENSIDADE

Os valores experimentais de densidades, obtidos pelo método de Arquimedes em água ultra pura à temperatura de 17 °C, das amostras de vitrocerâmicas com fração volumétrica de esferulitos ( $f'$ ) de 100 % e do vidro *B5S8*, estão representados na Tabela 3.

As medidas de densidade foram aferidas em grupos de amostras, pelo menos duas diferentes, para cada tamanho de cristal, medidas três vezes a fim de se obter a média e erro relativo para cada sistema, apresentados na Tabela 3.

A densidade relativa ( $\rho_r$ ) foi obtida pela razão entre as densidades da vitrocerâmica e do vidro. Nota-se que o vidro é mais denso que as vitrocerâmicas, e a amostra de tamanho 10  $\mu m$  é a que apresenta menor densidade  $3,65 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$  e menor densidade relativa, em torno de 90 %. Os valores de densidades para a fração volumétrica cristalizada, foram obtidos pela relação:

$$\rho_f = fc \cdot \rho_1 + \rho_2 \cdot (1 - fc), \quad (37)$$

sendo  $\rho_f$  a densidade para a fração volumétrica cristalizada  $fc$ , calculada por DRX,  $\rho_1 = 3,91 \text{ g/cm}^3$  a densidade da fase cristalina  $Ba_5Si_8O_{21}$  obtida por refinamento Rietveld, e  $\rho_2$  é a densidade do vidro obtida pelo método de Arquimedes.

**Tabela 3:** Densidade ( $\rho$ ), densidade relativa ( $\rho_r$ ) do vidro e vitrocerâmicas *B5S8*, referentes às frações volumétricas de esferulitos,  $f'$

Tamanho do esferulito ( $\mu m$ )	$f'$ (%)	$\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ )	$\rho_r$ ( $\text{g/cm}^3$ )
Vidro	—	$4,07 \pm 0,03$	—
13	100	$3,65 \pm 0,05$	0,90
24	100	$3,90 \pm 0,02$	0,98
35	100	$3,78 \pm 0,03$	0,93
> 40	100	$3,99 \pm 0,04$	0,98

Fonte: A autora.

Os valores de  $\rho_f$  estão apresentados na Tabela 4.

As possíveis diferenças nas densidades, em relação a  $f$  e  $f'$  podem ser devidas aos núcleos de esferulitos serem mais ricos em sílica.

Gomes e colaboradores (2021) obtiveram o valor de densidades da fase cristalina do  $Ba_5Si_8O_{21}$  com valor de  $\rho = 3,93 \text{ g/cm}^3$  pela técnica de DRX, em concordância com o valor calculado neste trabalho, para esta técnica. Moriceau e colaboradores (2021) mediram a densidade do sistema vítreo *B2S3* e encontraram o valor de  $3,99 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ . Valores de densidade medido pelo método de Arquimedes, para o sistema *B5S8*, ainda

**Tabela 4:** Densidade do vidro e vitrocerâmicas em função da fração volumétrica cristalizada. ( $\rho_f$ )

Tamanho do esferulito ( $\mu m$ )	f (%)	$\rho_f$ ( $g/cm^3$ )
Vidro	—	$4,07 \pm 0,03$
13	34,20	$3,65 \pm 0,05$
24	37,89	$3,90 \pm 0,02$
35	46,76	$3,78 \pm 0,03$
> 40	63,50	$3,99 \pm 0,04$

Fonte: A autora.

não foram relatados na literatura, assim como para sua vitrocerâmica.

## 6.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Os espectros de fluorescência de Raios X, obtidos por dispersão de energia (EDS), foram analisados de modo semiquantitativo, revelando as porcentagens de elementos químicos que compõem as amostras de forma relativa, tendo como base a intensidade dos picos emitidos pelos elementos, para cada energia característica do espectro. A tabela 5 apresenta os resultados de análise de FRX no modo quantitativo para o vidro *B5S8*, indicando a diferença de porcentagem de elementos químicos entre os valores certificados e os valores médios obtidos.

**Tabela 5:** Resultados de análise FRX para o vidro *B5S8*.

Elemento	Valor teórico (%massa)	Valor médio obtido (%massa)	Erro percentual (%)
Si	13,64	14,20	3,94
O	22,65	23,60	4,02
Ba	56,75	59,10	3,97
Na	0,38	0,39	2,56
Mg	0,07	0,08	12,5
Al	0,59	0,61	3,28
Sr	0,17	0,18	5,56

Fonte: A autora.

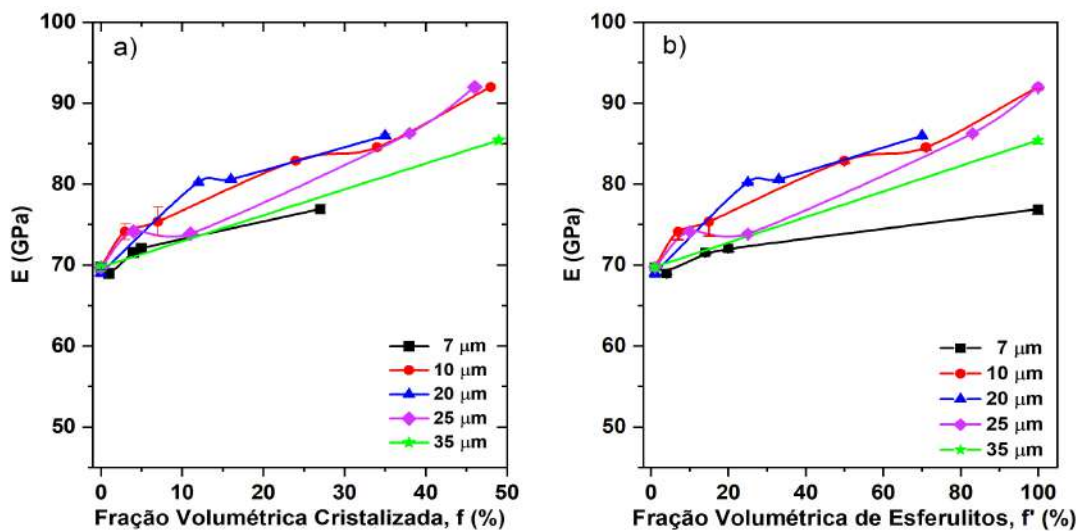
Os valores dos elementos do vidro  $5BaO.8SiO_2$ , foram 59,1 %massa para o Ba, 14,2; %massa para o Si e 23,6 %massa para o oxigênio, e em torno de 3 % em massa de impurezas. Os valores obtidos por XRF estão próximos dos valores teóricos, que foram 55,1 %massa para o Ba, 18,1 %massa para o Si e de 26,9 %massa para o oxigênio confirmando a obtenção do vidro desejado.



## 6.6 MÓDULO DE ELASTICIDADE E DUREZA

Ensaio de indentação instrumentada são amplamente utilizados para medidas de propriedades mecânicas de materiais frágeis como vidros e vitrocerâmicas (SERBENA *et al.*, 2015, JUSTO, 2020, SABINO *et al.*, 2022). Entretanto, o estudo do módulo de elasticidade e dureza para o vidro e vitrocerâmica  $5BaO.8SiO_2$ , pela técnica de nanoindentação instrumentada com ponta Berkovick, e dureza Vickers pela técnica de indentação instrumentada, são inéditos. A Figura 56 apresenta os valores do módulo de elasticidade do vidro e da vitrocerâmica B5S8 a) em função da fração volumétrica cristalizada, b) em função da fração volumétrica de esferulitos, ambos obtidos pela técnica de indentação instrumentada.

**Figura 56:** Módulo de Elasticidade do vidro e vitrocerâmica B5S8 em função de a) fração volumétrica cristalizada em b) fração volumétrica de esferulitos, obtidos pela técnica de indentação instrumentada



Fonte: A autora.

Os valores de  $E$  variam com a fração volumétrica de esferulitos, com aumento em média, de 24 % para a  $f' = 100$  % e diâmetros  $d = 10$  e  $25 \mu\text{m}$ , comparado com a fase vítrea. Em ambos os casos observa-se que os módulos de elasticidade aumentaram com a fração volumétrica cristalizada.

Para a amostra vítrea, o módulo de elasticidade é de  $E = 69,74 \pm 0,45$  GPa, para a vitrocerâmica com esferulitos de diâmetro  $d = 10 \mu\text{m}$  e fração volumétrica de esferulitos  $f' = 100$  % é de  $88,37 \pm 0,23$  GPa,  $d = 20 \mu\text{m}$  e  $f' = 70$  %  $E = 85,95 \pm 0,21$  GPa e para  $d = 35 \mu\text{m}$  e  $f' = 100$  % o valor de  $E = 85,39 \pm 0,38$  GPa. Não foram encontrados na literatura trabalhos relatando o valor do módulo de elasticidade para esse vidro.

Rodríguez-López e colaboradores (2017), em seu trabalho sobre as propriedades mecânicas das vitrocerâmicas selantes para células combustíveis no sistema  $BaO/SrO - MgO - B_2O_3 - SiO_2$ , identificaram nesse sistema a fase  $B5S8$ . Para a composição 7,5B (Ba), observou-se que módulo de elasticidade obtido pela técnica de indentação Vickers, para o vidro, com valor de  $88 \pm 2$  GPa e para a vitrocerâmica, o valor de  $E = 89 \pm 8$ , ligeiramente maior que o valor do vidro.

Justo (2020) mediu o módulo de elasticidade em vitrocerâmicas de bário, para aplicações em células combustíveis, variando o tratamento térmico. Os valores obtidos de elasticidade para o sistema vítreo foi de 94,8 GPa e para os sistemas vitrocerâmicos o módulo elástico foram de 110 GPa.

Sabino e colaboradores (2022) estudaram o comportamento elástico da vitrocerâmica dissilicato de bário, em função da fração cristalizada e do tamanho do cristal, utilizando a técnica de nanoindentação com um penetrador Berkovich. O módulo de elasticidade aumenta com a fração volumétrica cristalizada, sendo de 68 GPa para o vidro dissilicato de bário e de 77 GPa para a vitrocerâmica de diâmetro  $30 \mu m$  e fração 80 %.

Moriceau e colaboradores (2021) estudaram algumas propriedades do vidro  $Ba_2Si_3O_8$  (B2S3) variando a fração volumétrica cristalizada. O valor obtido de módulo de elasticidade, pela técnica de ecografia ultrassônica, para o vidro foi  $E = 68,3 \pm 3$  GPa e para a vitrocerâmica mais cristalizada de tamanho de  $40-50 \mu m$   $E = 77 \pm 3$ . Um aumento em mais de 10% em relação ao vidro, mesmo com a diminuição da densidade, fato semelhante ao que ocorreu com o  $B5S8$ , nesse trabalho.

Shinozaki e colaboradores (2011) estudaram as propriedades elásticas e dureza vickers, dos nanocristais, da vitrocerâmica  $Ba_2TiSi_2O_8$ , variando a fração de 0 a 54 %. Para este sistema o módulo de elasticidade aumenta com o aumento da fração volumétrica, sendo  $E = 84$  GPa para  $f = 0\%$  e  $E = 107$  GPa para  $f = 54,5\%$ .

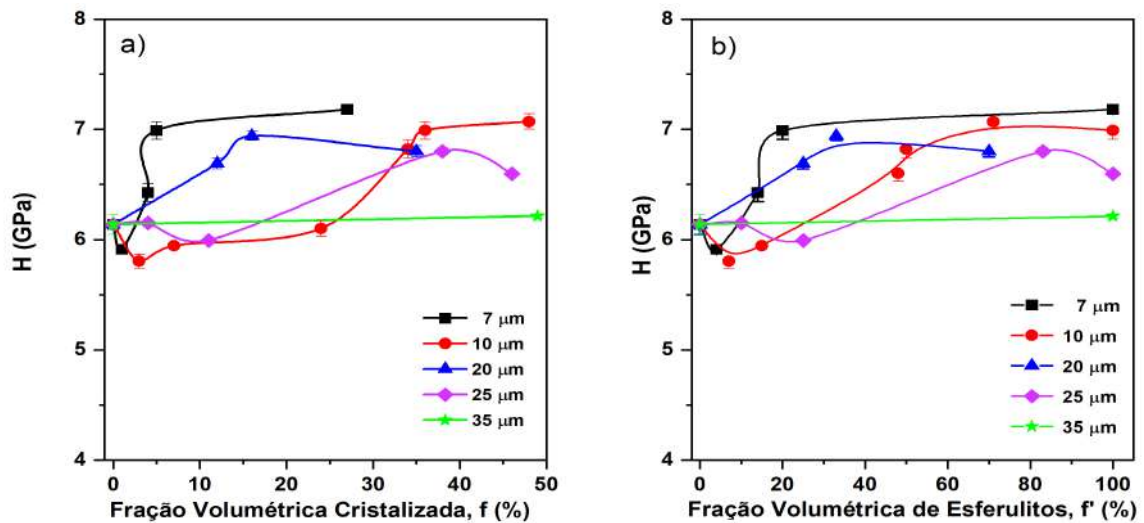
Os valores de dureza (H) do vidro e vitrocerâmica  $B5S8$  em função da fração volumétrica cristalizada e de esferulitos, obtidos pela técnica de nanoindentação, são apresentados na Figura 57.

Os valores de dureza ( $H$ ) variam com a fração volumétrica de esferulitos, com aumento em média 14 % para  $f' = 100$  %, comparado com a matriz vítrea, e diminuem conforme aumenta o tamanho do esferulito.

Para a amostra vítrea, a dureza é  $H = 6,14 \pm 0,09$  GPa e para a vitrocerâmica de tamanho de esferulito  $d = 10 \mu m$  e fração volumétrica de esferulitos  $f' = 100$  % e  $f = 39$  % temos  $H = 6,99 \pm 0,08$  GPa, para  $d = 20 \mu m$  e  $f' = 70$  % e  $f = 27$  % temos  $H = 6,7 \pm 0,05$  GPa, e para  $d = 35 \mu m$  e  $f' = 100$  % e  $f = 47$  % o valor de  $H = 6,21 \pm 0,0,1$  GPa.

Sabino e colaboradores (2022) analisaram o efeito do tamanho do esferulito e da fração volumétrica de esferulitos nas propriedades mecânicas do dissilicato de bário,  $BS2$ . Os valores de dureza (H) e dureza vickers ( $H_v$ ) decresceram com o aumento da fração

**Figura 57:** Dureza do vidro e vitrocerâmica *B5S8* em função da a) fração volumétrica cristalizada, em b) fração volumétrica de esferulitos, obtidos pela técnica de nanoindentação.



Fonte: A autora.

volumétrica cristalizada. O contrário ocorreu com o *B5S8*, como mostra a Figura 57.

O dissilicato de lítio é um material muito estudado, por essa razão utilizamos os resultados de dureza e módulo de elasticidade descritos na literatura (MASTELARO e ZANOTTO, 2012) e (MATHIAS, 2015), como mostra a Figura 58. Os valores encontrados de dureza, por Mathias (MATHIAS, 2015), para o dissilicato de lítio foram de  $6,5 \pm 0,2$  GPa para a amostra vítrea e de  $8,3 \pm 0,6$  GPa para a amostra totalmente cristalizada, com tamanho de cristal de  $12 \mu\text{m}$  de diâmetro. Os valores de módulo de elasticidade, para as mesmas amostras, foram de  $80 \pm 2$  GPa e  $132 \pm 5$  GPa, respectivamente.

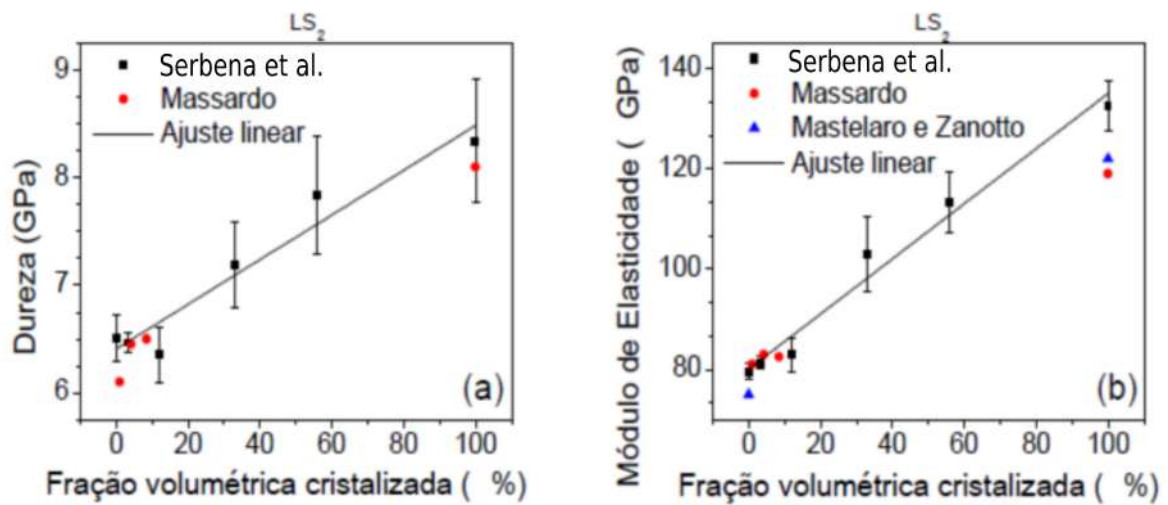
## 6.7 DUREZA VICKERS

A micrografia óptica da Figura 59 revela a impressão típica e as trincas radiais deixadas pela indentação Vickers, com carga de 20 N durante 15 s, na superfície da amostra do vidro *B5S8*. Na Figura 34, algumas trincas radiais laterais são observadas. Mesmo sendo comum, nem sempre as trincas radiais laterais aparecem nas indentações, como visto na vitrocerâmica da Figura 9.

Os valores de dureza Vickers ( $H_v$ ) em função de  $f'$  e  $f$ , para o vidro e vitrocerâmica *B5S8* crescem com o aumento da fração volumétrica de esferulitos e da fração volumétrica cristalizada, como mostra a Figura 60.

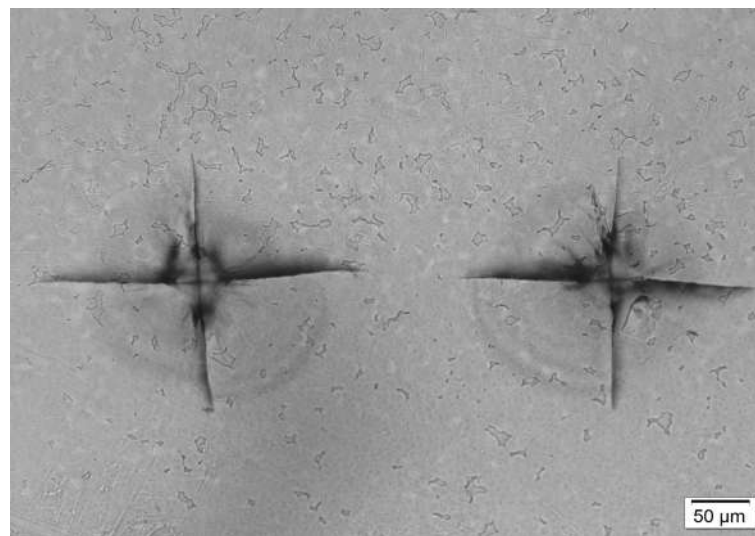
Para a amostra vítrea  $H_v = 6,30 \pm 0,08$  GPa, para a vitrocerâmica de tamanho de esferulito  $d = 10 \mu\text{m}$  e fração volumétrica de esferulitos  $f' = 100 \%$  e  $f = 39 \%$ ,  $H_v = 7,21 \pm 0,17$  GPa, para  $d = 20 \mu\text{m}$  e  $f' = 70 \%$  e  $f = 27 \%$  o valor de  $H_v = 6,99 \pm$

**Figura 58:** Dureza e Módulo Elástico do vidro e vitrocerâmica  $LS_2$  em função da fração volumétrica cristalizada, obtidos pela técnica de indentação instrumentada.



Fonte: MATHIAS (2015).

**Figura 59:** Micrografia óptica das trincas geradas na superfície da vitrocerâmica com esferulitos de tamanhos  $13 \mu m$  e  $f' = 100\%$  de  $B5S8$ , por indentação Vickers, com carga de 20 N.

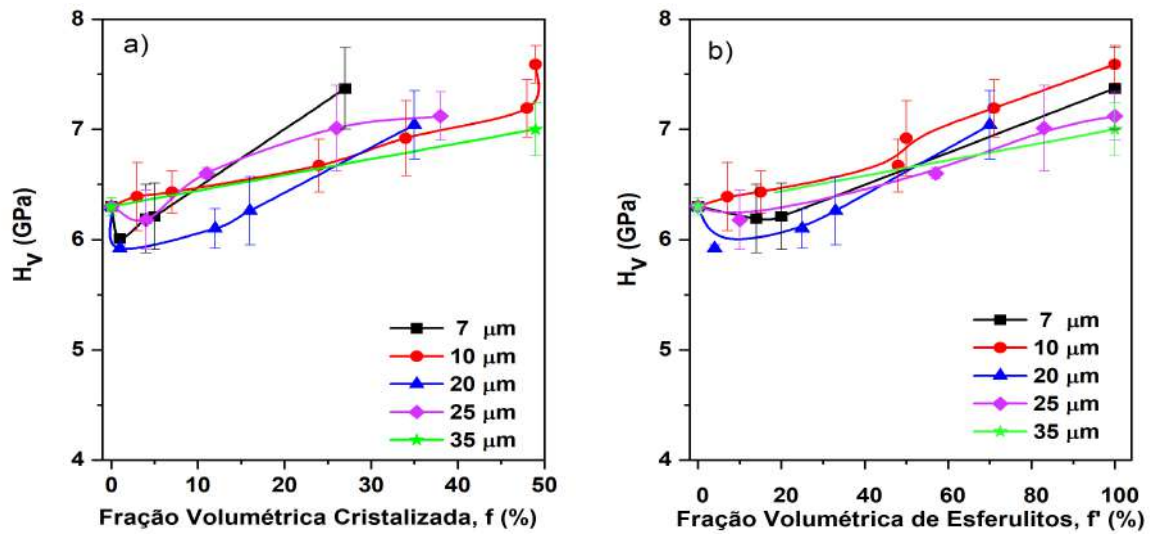


Fonte: A autora.

0,40 GPa e para  $d = 35 \mu m$  e  $f' = 100\%$  e  $f = 47\%$  o valor de  $H_v = 7,02 \pm 0,24$  GPa. Em ambos os casos, a dureza vickers aumenta com a fração volumétrica cristalizada e de esferulitos, e independe do tamanho do esferulito.

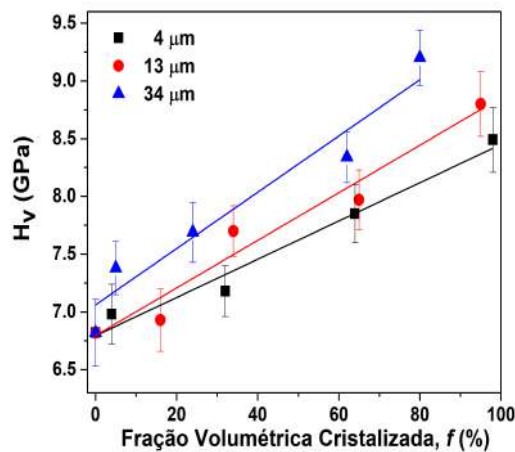
Os valores de dureza vickers para o vidro e vitrocerâmica dissilicato de lítio, também foram medidos nesse trabalho. Os valores de  $H_v$  crescem com o aumento da fração volumétrica cristalizada e com o tamanho do cristal, como observado na Figura 61.

**Figura 60:** Dureza Vickers do vidro e vitrocerâmica *B5S8* em função de a) fração volumétrica cristalizada e, b) em função da fração volumétrica de esferulitos, ambos obtidos pela técnica de indentação instrumentada, com carga de 20N.



Fonte: A autora.

**Figura 61:** Dureza Vickers do vidro e vitrocerâmica *LS2* em função da fração volumétrica cristalizada, obtidos pela técnica de indentação instrumentada.



Fonte: A autora.

Os valores encontrados são de  $H_v = 6,82 \pm 0,29$  GPa para o vidro,  $H_v = 8,49 \pm 0,28$  GPa para cristal de diâmetro  $8 \mu\text{m}$  e  $f = 98 \%$ ,  $H_v = 8,80 \pm 0,24$  GPa para cristal de diâmetro  $13 \mu\text{m}$  e  $f = 95 \%$  e  $H_v = 9,23 \pm 0,24$  GPa para cristal de diâmetro  $34 \mu\text{m}$  e  $f = 80 \%$ . Nota-se que quanto maior o tamanho cristal, maior a dureza vickers.

Shinozaki e colaboradores (2011) estudaram a dureza vickers, dos nanocristais, da vitrocerâmica  $Ba_2TiSi_2O_8$ , variando a fração de 0 a 54 %. Para este sistema a dureza

vickers aumenta com o aumento da fração volumétrica, sendo  $H_v = 5$  GPa para  $f = 0\%$  e  $H_v = 6$  GPa para  $f = 54,5\%$ , segundo os autores, isso é devido a inclusão dos nanocristais no sistema vítreo.

Sabino e colaboradores (2022) também mediram a variação da dureza Vickers em função da fração volumétrica de esferulitos e tamanho do cristal, para o BS2. O valor de  $H_v$  apresentou decaimento em função de  $f'$ , sendo de 7,5 GPa para o vidro e de 4,8 GPa para a vitrocerâmica com tamanho de cristal de  $30 \mu m$  e  $f' = 80\%$ . Os valores de  $H_v$ , para o BS2, assim como os valores para o B5S8 não dependem do tamanho do cristal, como visto na Figura 60. A variação de  $H_v$  com o tamanho do cristal para as vitrocerâmicas de LS2 é um fenômeno que deve ser estudado mais atentamente.

## 6.8 RESISTÊNCIA AO TRINCAMENTO POR INDENTAÇÃO

O teste de microindentação foi utilizado para a determinação da resistência ao trincamento, por indentação, das amostras de vitrocerâmicas com diferentes frações volumétricas de esferulitos. A resistência ao trincamento determinada por esta técnica é denominada de  $K_c$ , pois a região da indentação está sujeita a um complexo estado de tensões em função das propriedades elásticas e plásticas da zona deformada, onde há uma complexa interação da trinca com a microestrutura do material. A indentação Vickers foi escolhida para estas medidas de  $K_c$ , a fim de aproveitar as mesmas indentações realizadas para medir  $H_v$ .

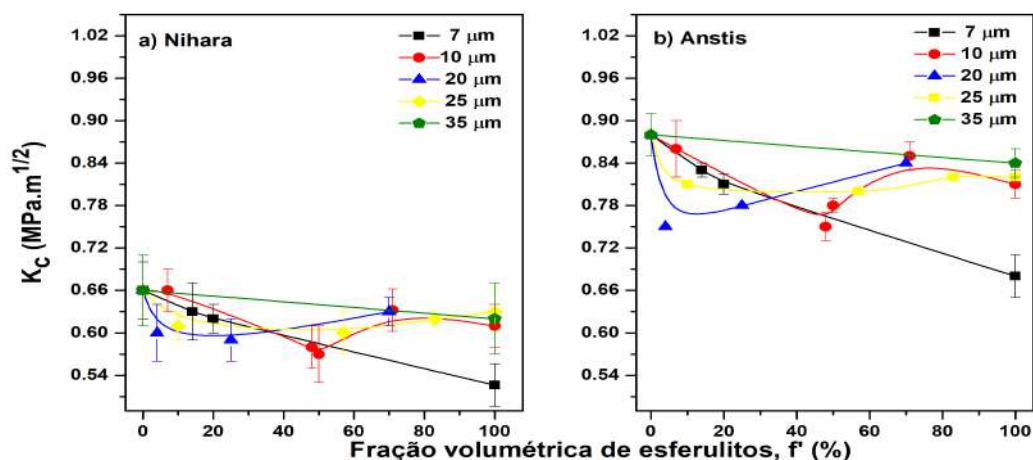
Observa-se que com o aumento da cristalização, as trincas sofrem deflexões devido à presença dos precipitados cristalinos na matriz vítrea. O caminho "escolhido" pela trinca sempre será o de menor gasto energético para a criação de duas novas superfícies (propagação da trinca), seja pelo desvio dos precipitados ou atravessando-os por planos de deslizamento.

A resistência ao trincamento pela técnica de indentação foi calculada a partir das equações de Nihara e colaboradores (1982) e Anstis e colaboradores (1981) que utilizam os valores das medidas das diagonais das indentações, das trincas radiais geradas e o valor da carga utilizada para indentar. Devido à razão  $c/a$  ter valores maiores que 2,5 para todas as amostras testadas, as equações 20 e 22 foram escolhidas, pois descrevem  $K_c$  para trincas semicirculares, equações obtidas por Nihara e Anstis, respectivamente.

A resistência ao trincamento por indentação do vidro e vitrocerâmica B5S8, em função da  $f'$  estão representados na Figura 62 (a) para o modelo de Nihara e (b) para o modelo de Anstis.

Os valores de  $K_c$  independem do tamanho do cristal e da fração volumétrica de esferulitos, para ambos os modelos. Considerando o modelo proposto por Anstis,  $K_c$  varia de  $0,87 \pm 0,03 MPa.m^{1/2}$  para o vidro e  $0,68 \pm 0,02 MPa.m^{1/2}$  para tamanho  $7 \mu m$  e  $f' = 100\%$  e Nihara, com  $0,66 \pm 0,04 MPa.m^{1/2}$  para o vidro e  $0,63 \pm 0,02 MPa.m^{1/2}$

**Figura 62:** Resistência ao trincamento por indentação calculada pelo modelo de (a) Nihara e (b) Anstis, para o vidro e vitrocerâmicas *B5S8* em função da fração volumétrica de esferulitos.



Fonte: A autora.

para tamanho  $24 \mu\text{m}$  e  $f' = 100 \%$ . O modelo de Antis mostrou uma dependência maior com a carga aplicada de 20 N, gerando valores maiores de  $K_c$  do que o modelo de Nihara, esta diferença também se deve a dependência das equações, que são diferentes para cada método. Por isso as medidas de resistência à fratura por indentação, são utilizadas para fins de comparação com outros materiais e outros métodos de medidas, como por exemplo, flexão de quatro pontos ou torção dupla.

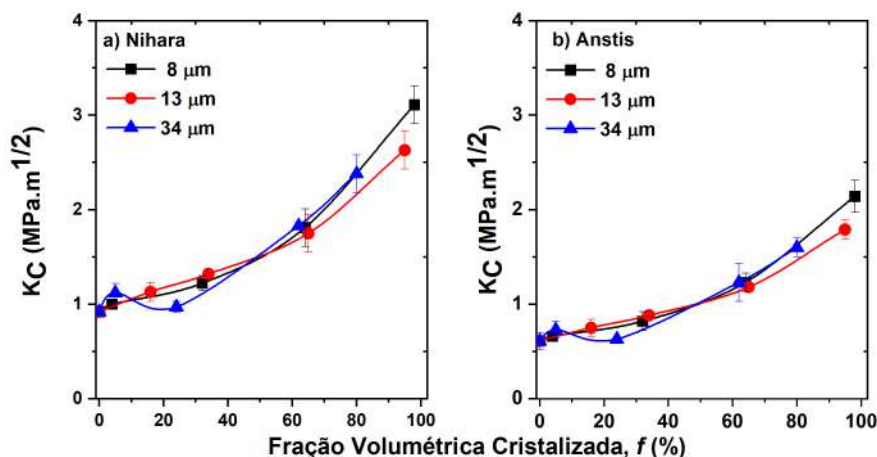
A resistência ao trincamento por indentação, medidas nesse trabalho, em função da fração volumétrica cristalizada, para o vidro e vitrocerâmica de dissilicato de lítio, estão representados na Figura 63 (a) para o modelo de Nihara e (b) para o modelo de Anstis.

Assim como para a vitrocerâmica *B5S8* os valores de  $K_c$  do *LS2* independem do tamanho do cristal. Em ambos os modelos, de Nihara e de Anstis, os valores obtidos de resistência ao trincamento,  $K_c$ , crescem com o aumento da fração volumétrica cristalizada, apresentado valores para o vidro de  $0,92 \pm 0,04$  no modelo de Nihara e  $0,61 \pm 0,08$  no modelo de Anstis e para o cristal de diâmetro  $8 \mu\text{m}$  e  $f = 98 \%$ , temos  $K_c = 3,11 \pm 0,02$  e  $K_c = 2,14 \pm 0,07$ , respectivamente.

Mathias (2015) estudou a resistência ao trincamento por indentação, variando a carga com 5N e 10N, para a vitrocerâmica de *LS<sub>2</sub>* com tamanho de cristal de  $12 \mu\text{m}$ , Figura 64. Os valores por ele encontrado foram próximos dos valores obtidos nesse trabalho, sendo que para ambos os modelos utilizados de Nihara e Anstis,  $K_c$  aumentou com a fração cristalizada. O modelo de Nihara apresentou uma dependência maior com o aumento da carga aplicada, gerando valores ligeiramente maiores com a carga aplicada de 10N comparada com a de 5N, e o modelo de Anstis se mostrou independente da carga aplicada.

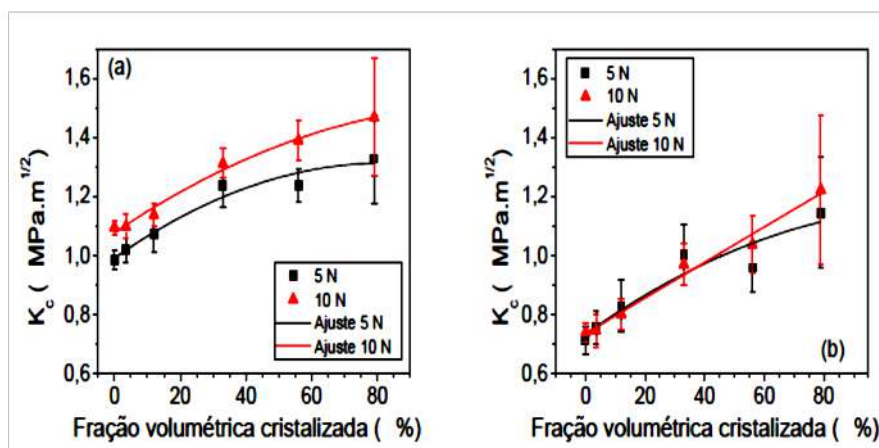
Braun e colaboradores (2018) estudaram os valores de  $K_c$  por indentação Vickers

**Figura 63:** Resistência à fratura por indentação calculada pelo modelo de (a) Nihara e (b) Anstis, para o vidro e vitrocerâmicas *LS2* em função da fração volumétrica cristalizada



Fonte: A autora.

**Figura 64:** Resistência ao trincamento por indentação calculada pelo modelo de (a) Nihara e (b) Anstis, para o vidro e vitrocerâmicas *LS2*, com cristal de diâmetro 12 μm, em função da fração volumétrica cristalizada



Fonte: MATHIAS (2015).

e Knoop, para o vidro e vitrocerâmica de *LS2*, sob a influência da carga aplicada em função do tempo de tratamento térmico, e a resistência à fratura por indentação apresentou uma dependência com a carga aplicada, a qual foi maior para a carga de 10 N do que para a carga de 5 N. A indentação Vickers gera impressões mais bem definidas, com poucas trincas radiais secundárias ou trincas laterais que a indentação Knoop. Os autores aplicaram as equações de Anstis e Nihara a fim de comparar os valores obtidos, e notaram que para o vidro dissilicato de lítio, os valores de  $K_C$  aumentam conforme



aumenta a fração cristalina, e que os valores de  $K_c$  calculados pelo modelo de Nihara são maiores que os valores estimados pelo modelo de Anstis.

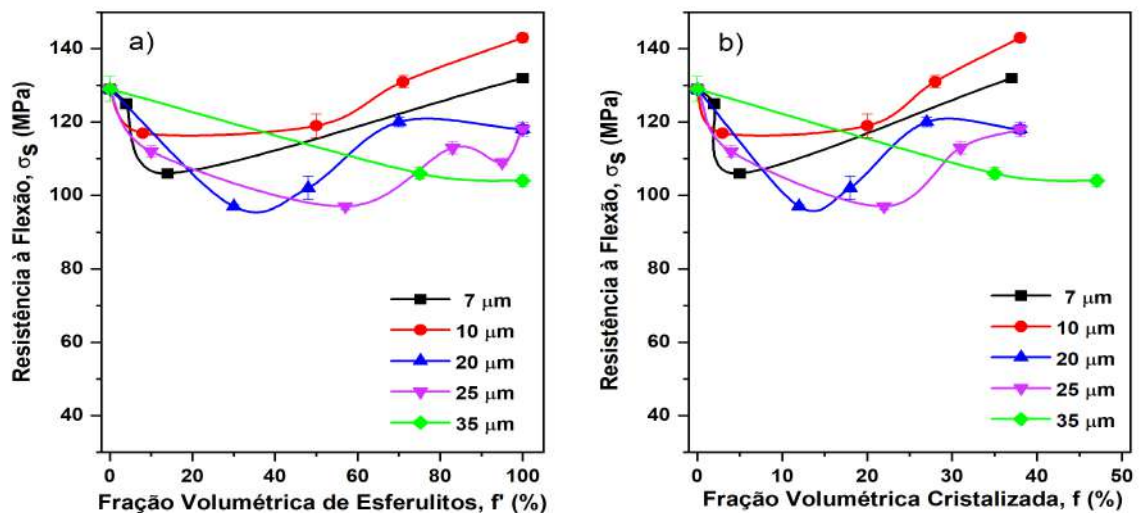
Sabino e colaboradores (2022) estudaram a dependência de  $K_c$  em função de  $f'$ , para a vitrocerâmica *BS2* observando que a resistência à fratura por indentação aumenta com  $f'$ , mas não varia com o tamanho do cristal. Os valores encontrados pela autora foram de  $0,54 \pm 0,04 \text{ MPa.m}^{1/2}$  para o vidro e de  $1,62 \pm 0,06 \text{ MPa.m}^{1/2}$  para tamanho  $30 \mu\text{m}$  e  $f' = 100 \%$ , de acordo com as equações de Nihara. Não foram encontrados na literatura valores de  $K_c$  medidos para o sistema *B5S8*.

## 6.9 RESISTÊNCIA À FLEXÃO BIAxIAL

A técnica de resistência à flexão biaxial,  $\sigma_s$ , vem sendo amplamente utilizada para determinar a resistência à fratura dos materiais frágeis (SENK *et al.*, 2023; SABINO *et al.*, 2022).

Neste trabalho, para as medidas de resistência biaxial, utilizou-se a técnica de esferas sobre três esferas (*B3B*), em amostras vítreas e vitrocerâmicas de *B5S8*, com cristais variando os diâmetros entre  $4 \mu\text{m}$  e  $35 \mu\text{m}$  com frações volumétricas de esferulitos entre  $4 \%$  e  $100 \%$ . Para os cálculos de valores de resistência biaxial à fratura máxima foi utilizada a equação (23). Os valores de  $\sigma_s$  em função da  $f$  e  $f'$  estão apresentados na Figura 65.

**Figura 65:** Resistência à flexão biaxial, para o vidro e vitrocerâmicas *B5S8* em função de a) fração volumétrica de esferulitos e b) fração volumétrica cristalizada, obtidas pela técnica de *B3B*.



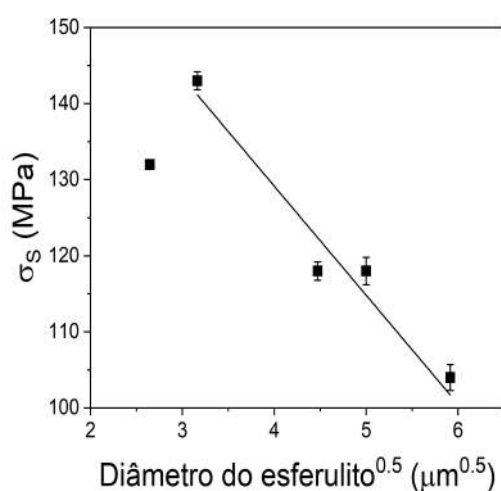
Fonte: A autora.

A resistência à flexão da amostra vítrea foi de  $129 \pm 3,4 \text{ MPa}$ , enquanto para a amostra de tamanho  $10 \mu\text{m}$  com  $f = 39 \%$  e  $f' = 100 \%$  foi de  $143 \pm 1,2 \text{ MPa}$ , na

vitrocerâmica de diâmetro  $35 \mu\text{m}$  com  $f = 47 \%$  e  $f' = 100 \%$  foi de  $104 \pm 1,7 \text{ MPa}$ . Nos primeiros  $20 \%$  de fração volumétrica de esferulitos,  $\sigma_s$  decai para todos os tamanhos de cristais, em torno de  $15 \%$  com relação ao valor de resistência biaxial do vidro e, a partir de  $f$  e  $f'$  maiores que  $30 \%$ , a resistência biaxial aumenta com  $f'$ , para todos os tamanhos de cristais, exceto para os de  $35 \mu\text{m}$ .

À medida que o tamanho do esferulito aumenta, a resistência mecânica diminui. A Figura 66 mostra a variação de  $\sigma_s$  com o tamanho do esferulito para as amostras com  $f' = 100\%$ . A maior resistência é para o esferulito de  $10 \mu\text{m}$ . A resistência do esferulito de  $35 \mu\text{m}$  é menor devido à maior cristalização interna do esferulito. Essa relação -  $\sigma_s \propto \sqrt{d}$  - já foi observada para materiais vitrocerâmicos onde o tamanho inicial da trinca é limitado pelos grãos (KINGERY *et al.*, 1960).

**Figura 66:** Resistência à flexão biaxial como uma função do diâmetro do *esferulito*<sup>0.5</sup> para vitrocerâmicas com  $f' = 100 \%$ .

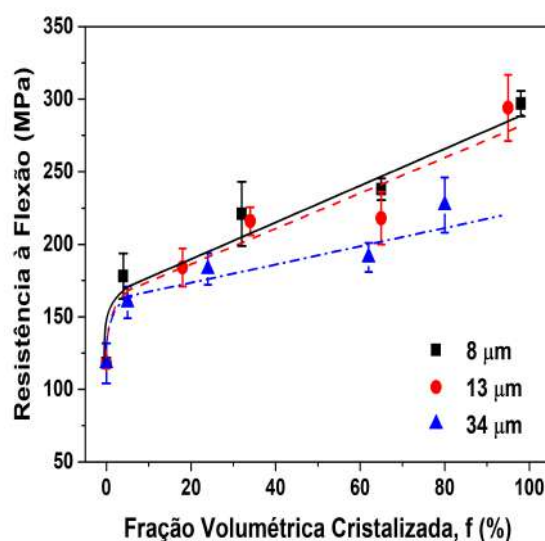


**Fonte:** A autora.

Senk e colaboradores (2023) mediram a resistência à flexão, utilizando a técnica de esfera sobre três esferas, em amostras vítreas e cristalizadas de *LS2*, com cristais de diâmetros de  $8 \mu\text{m}$ ,  $13 \mu\text{m}$  e  $34 \mu\text{m}$  e frações volumétricas cristalinas entre  $4 \%$  e  $98 \%$ . Os valores obtidos pelos autores estão apresentados na Figura 67. O valor de  $\sigma_s$  para a amostra vítrea foi de  $117 \pm 11 \text{ MPa}$ , e das amostras com fração cristalizada de  $95 \%$  e cristal com diâmetro de  $13 \mu\text{m}$ , de  $98 \%$  cristalizado com diâmetro de cristal  $8 \mu\text{m}$ , foi  $294 \pm 23 \text{ MPa}$  e  $297 \pm 22 \text{ MPa}$ , respectivamente. Observa-se que, à medida que a fração volumétrica cristalina aumenta,  $\sigma_m$  também aumenta, apresentando maiores valores para o menor tamanho de cristal.

Serbena e colaboradores (2015) calcularam a resistência à flexão pela técnica de flexão de quatro pontos, para cristais de  $12 \mu\text{m}$  de diâmetro e frações variadas, obtendo

**Figura 67:** Resistência à flexão biaxial, para o vidro e vitrocerâmicas  $LS_2$  em função da fração volumétrica cristalizada, obtidos pela técnica de *B3B*.



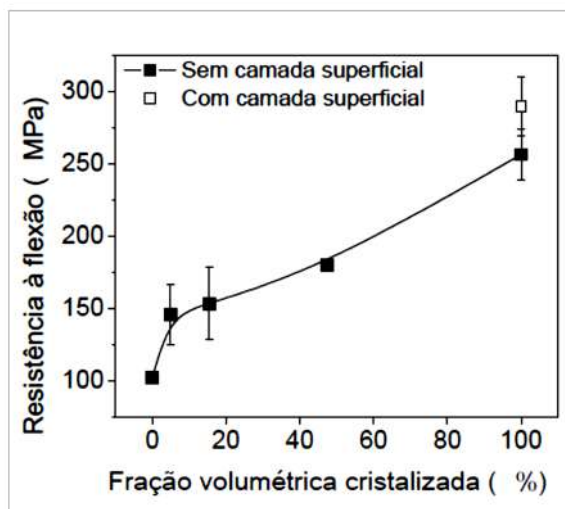
Fonte: SENK *et al.* (2023).

o valor de  $103 \pm 3$  MPa para amostra vítrea e  $260 \pm 20$  MPa para amostra totalmente cristalizada, valores próximos encontrados por Senk (2023), diferindo devido a utilização de técnicas distintas. Os autores também analisaram a influência da camada de cristalização superficial das amostras totalmente cristalizadas, como mostra a Figura 68. As amostras que não obtiveram sua camada cristalizada superficial removida apresentaram valores maiores,  $290 \pm 20$  Mpa, do que as amostras com remoção da camada superficial,  $290 \pm 20$  Mpa. Todas as amostras de  $LS_2$  E  $B5S8$ , deste trabalho, foram polidas a fim de remover a camada superficial cristalizada.

Dechandt (2021) calculou a resistência mecânica do  $LS_2$ , variando a fração volumétrica cristalizada entre 15 % e 73%. Os testes foram realizados em ambiente controlado com 10 % de umidade e testes com submersão em água. A autora também estudou a influência da velocidade de carregamento nos testes, utilizando a técnica de esferas sobre três esferas.

A resistência mecânica aumenta com a velocidade do ensaio, a autora (DECHANDT, 2021) enfatiza que os valores obtidos em meio inerte, com 10 % de umidade relativa, a alta taxa de velocidade pode ser considerada como valor referencial de resistência, pois esses valores representam a distribuição inicial de defeitos preexistentes no material, sem a presença de crescimento subcrítico de trincas. A resistência mecânica obtida com submersão em água apresentou valores menores comparados com os valores obtidos em ambiente de umidade relativa de 10%, pois o ambiente úmido gera corrosão e a água atua na ponta da trinca através de reações químicas, acelerando o processo da

**Figura 68:** Resistência à flexão de amostras vitrocerâmicas de *LS2* em função da fração volumétrica cristalizada com a remoção da camada superficial. A linha apresentada no gráfico serve apenas de guia para os olhos.



Fonte: MATHIAS (2015).

falha.

Sabino e colaboradores (2022) mediram os valores de resistência à flexão, para o sistema *BS2*, em função da fração volumétrica de esferulitos e tamanho do cristal, pela técnica de esferas sobre três esferas. Os valores obtidos de  $\sigma_s$  pelos autores aumentam com  $f'$ , sendo de  $124 \pm 6$  MPa para o vidro e de  $254 \pm 4$  MPa para o cristal de  $30 \mu m$  e  $f' = 80 \%$ . Para estes cristais de tamanho  $30 \mu m$ ,  $\sigma_s$  apresenta comportamento parecido com o sistema *B5S8* da Figura 65, inicialmente decrescendo nos primeiros 20 % de fração volumétrica de esferulitos. Os valores de resistência biaxial para o *BS2* de tamanho de  $100 \mu m$  decresce para 67 MPa. Segundo a autora, essa queda de  $\sigma_s$  para cristais maiores, pode ser consequência de micro trincas que surgem devido à tensão residual causada pelos esferulitos, na matriz vítrea, provocando trincas que podem ser visualizadas por MEV, dentro e aos arredores dos cristais, o que não foi observado para a vitrocerâmica de *B5S8*.

Vários fatores podem influenciar na resistência à flexão (MATHIAS, 2015; SENK, 2017; DECHANDT, 2021; SABINO *et al.*, 2022) tais como: as camadas superficiais de cristalização, os micro trincamentos na matriz vítrea ou nos cristais, a morfologia dos grãos, o ambiente no qual a amostra foi exposta e as tensões residuais.

O modelo mais simples para calcular as tensões residuais dentro do cristal e na interface matriz/cristal, em vitrocerâmicas com cristais esféricos e isotrópicos com baixa fração cristalina, foi proposto por Selsing e descrito pela equação (6), no tópico 3.5 deste trabalho. Para vitrocerâmicas com volume de fração cristalizada maior que 10

% a equação de Selsing não é válida. Mori e Tanaka (1973) e Hsueh e Becher (1996) calcularam a tensão residual levando em consideração a fração cristalizada da amostra. A tensão no precipitado esférico é dado por:

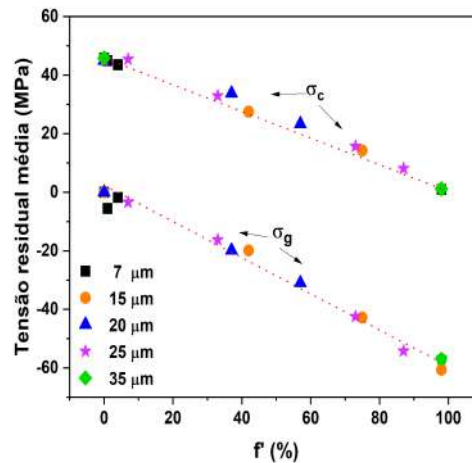
$$\sigma_p = \frac{\Delta\alpha \Delta T}{\frac{1}{3K_c} + \frac{1}{4(1-f')G} + \frac{f'}{3(1-f')K_g}}, \quad (38)$$

sendo  $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$  o módulo de cisalhamento,  $K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$  o módulo de compressibilidade,  $E$  é o módulo de elasticidade, e os índices  $g$  e  $c$  são para matriz vítrea e precipitado, respectivamente. Para a matriz vítrea de B5S8 temos que  $\alpha_g = 11,67 \times 10^{-6} C^{-1}$ ,  $E_g = 69,74$  GPa;  $\nu_g = 0,27$ , valor típico de coeficiente de Poisson para sistemas de bário silicatos (RODRIGUEZ-LÓPEZ *et al.*, 2017; MORICEAU *et al.*, 2021; SABINO *et al.*, 2022), e para o esferulito tem-se  $\alpha_c = 12,74 \times 10^{-6} C^{-1}$ ,  $E_c = 88,37$  GPa;  $\nu_c = 0,25$ , medidos nesse trabalho.

A partir da equação (38) e com a condição de equilíbrio, podemos estimar a tensão média ( $\sigma_g$ ) na matriz vítrea, que possui sinal oposto de  $\sigma_c$ . A Figura 69 mostra os valores obtidos das tensões residuais:

$$f' \cdot \sigma_c + (1 - f') \sigma_g = 0. \quad (39)$$

**Figura 69:** Tensão residual média ao redor do precipitado, na matriz vítrea ( $\sigma_g$ ) e tensão residual no precipitado ( $\sigma_c$ ), em função da fração volumétrica de esferulitos, para o B5S8.



Fonte: SENK *et al.* (2023).

Conforme a fração volumétrica de esferulitos aumenta, a tensão residual média na matriz vítrea diminui linearmente, independente do tamanho do esferulito, conforme mostra a Figura 69. Tornando-se cada vez mais compressiva no precipitado,  $\sigma_c$  diminui com o aumento de  $f'$ , variando de +60 a 0 MPa. O sinal positivo indica a tensão tratativa nos precipitados.

Os valores de tensões residuais para o dissilicato de lítio já são conhecidos na literatura (SERBENA e ZANOTTO, 2012; SERBENA *et al.*, 2015, SENK, 2017, ASSMANN, 2018) e variam na ordem de -76 Mpa no precipitado, indicando tensões compressivas.

Sabino e colaboradores (2022) utilizaram padrões de DRX com radiação síncrotron, à temperatura ambiente, para medir tensões residuais médias na vitrocerâmica de dissilicato de bário, com  $f' = 11\%$  e diâmetro de esferulito de  $67\ \mu\text{m}$ . A autora encontrou um valor de tensão residual de -2 MPa (muito próxima de zero), significando que a presença de microtrincas alivia todas as tensões residuais, uma vez que, os esferulitos de *BS2* contêm algum vidro residual, e a fração cristalizada dentro de cada esferulito aumenta com o aumento do raio do esferulito. Para os esferulitos de  $30\ \mu\text{m}$ , sabe-se que há aproximadamente 32 % de vidro residual dentro deles (68% da fração cristalizada). Sabino não conseguiu identificar as fases cristalinas, mas estima que provavelmente são *BS2-L*, *BS2-H* e algumas fases ricas em Ba, como *B5S8* e *B3S5*. Na presença de fases ricas em Ba, o vidro residual dentro dos esferulitos pode ser empobrecido em Ba e mais rico em Si, o que diminuiria o coeficiente de expansão térmica do vidro residual e aumentaria as tensões residuais  $\sigma_c$  nos cristais. Os autores (SABINO *et al.*, 2022) encontraram os valores de tensão residual para o *BS2*, utilizando a equação de Selsing, na faixa de 40-170 MPa, como o sinal é positivo indica que a tensão residual no precipitado é trativa. Outro fato é que embora as tensões residuais não devam depender diretamente do raio do esferulito, como previsto pelo modelo de Selsing, em particular do sistema *BS2*, elas aumentam com o raio do esferulito porque a fração cristalizada dentro de cada esferulito é maior para precipitados maiores.

Conhecendo os valores de resistência à flexão e tensões residuais, obtidas pelas equações (38) e (39), considerando um defeito crítico como uma trinca semi circular com raio  $c$ , na superfície da amostra, então podemos estimar o tamanho da falha crítica sem o efeito das tensões residuais, considerando a fração volumétrica dos esferulitos e os tamanhos dos precipitados, dada por:

$$c = \left( \frac{K_{IC}}{1,28\sigma_s} \right)^2 ; \quad (40)$$

sendo  $K_{IC}$  a tenacidade à fratura do vidro, que é a parte mais frágil da vitrocerâmica, obtida pela técnica de flexão de quatro pontos;  $\sigma_s$  a resistência à flexão, obtida pela técnica esferas sobre três esferas, e  $c$  é o raio da trinca (Serbena *et al.*, 2015). Os valores da falha crítica estimados para o vidro de *B5S8* foi de  $18,5 \pm 0,3\ \mu\text{m}$  e valores de  $c = 99,1 \pm 0,2\ \mu\text{m}$  para esferulito de diâmetro  $d = 20\ \mu\text{m}$  e  $f' = 57\%$  e  $c = 109,0 \pm 0,01\ \mu\text{m}$  para  $d = 35\ \mu\text{m}$  e  $f' = 98\%$ .

Os tamanhos das falhas críticas sofrem o efeito ocasionado pelas tensões residuais, diminuindo o tamanho necessário para que a fratura espontânea ocorra. Para estimar os tamanhos dos defeitos críticos considerando as tensões residuais ( $c_m$ ), tem-se a equação:

$$c_m = \left( \frac{K_{IC}}{1,28(\sigma_s - \sigma_g)} \right)^2. \quad (41)$$

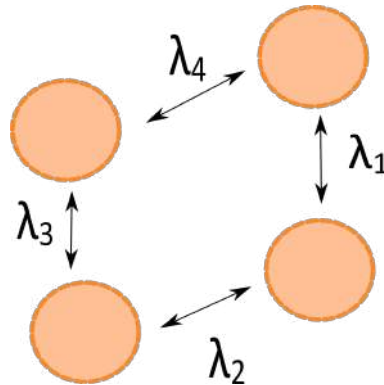
A influência da tensão residual na matriz vítrea faz com que o tamanho da falha crítica para a fratura espontânea aumente à medida em que a tensão da matriz aumenta. Para precipitados de diâmetro  $20 \mu m$  e  $f' = 57 \%$  tem-se que  $c_m = 190,22 \pm 0,04 \mu m$  e para precipitados com  $d = 35 \mu m$  e  $f' = 98 \%$  o valor de  $c_m = 128,39 \pm 0,02 \mu m$ .

Considerando que o defeito crítico está na fase mais fraca -no vidro-, espera-se que a resistência à fratura aumente com o aumento da fração volumétrica de esferulitos, devido à menor distância entre os cristais (ver Figuras 43 e 44). O aumento da fração volumétrica limita o tamanho da falha crítica e o aumento da tenacidade à fratura. A distância estimada entre os cristais, denominada livre caminho médio  $\lambda$  (LANGE, 1971; SERBENA *et al.*, 2015) pode ser calculada pela equação:

$$\lambda = \frac{2d(1 - f')}{3f'}, \quad (42)$$

onde  $d$  é o diâmetro do esferulito, conforme a Figura 70.

**Figura 70:** Esquema representativo do livre caminho médio ( $\lambda$ ) entre os esferulitos de diâmetro  $d$ .

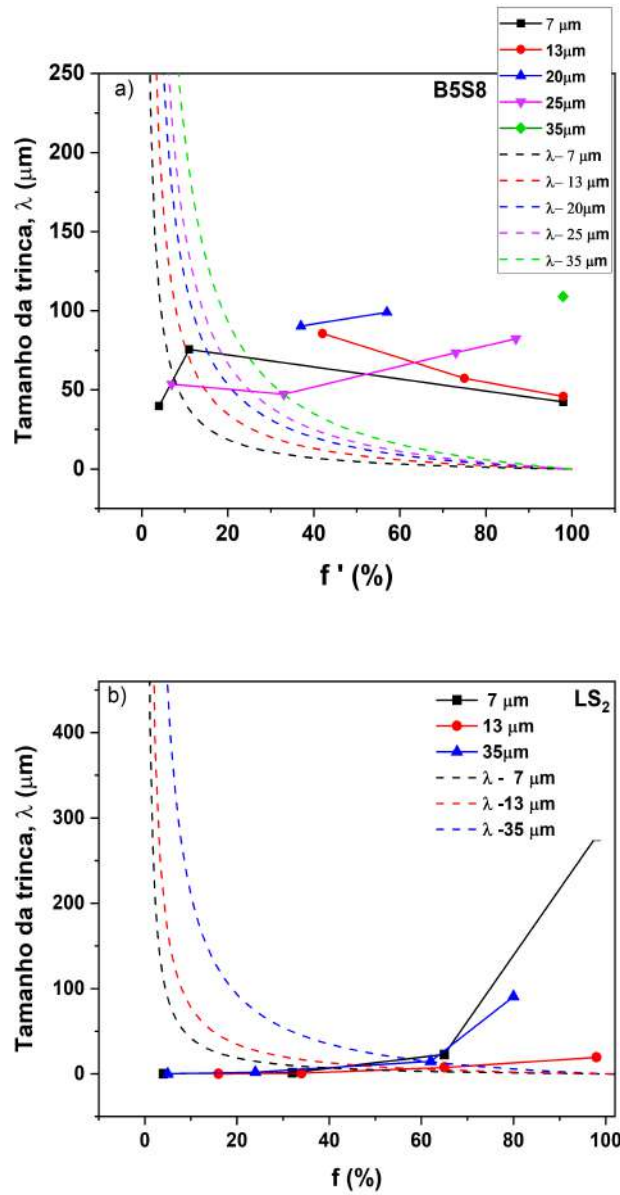


**Fonte:** A autora.

Na Figura 71 observa-se o tamanho crítico da trinca,  $c$ , descrito pela equação 40. O livre caminho médio entre os esferulitos,  $\lambda$ , em função de  $f'$  para diferentes tamanhos de cristais de (a)  $B5S8$  e (b)  $LS_2$ .

Para a vitrocerâmica de  $B5S8$  o tamanho do defeito crítico é maior que o livre caminho médio,  $c > \lambda$  para a maioria de  $f'$ . Isso significa que os esferulitos apresentam pouca resistência à propagação da trinca. Já para a vitrocerâmica  $LS_2$ ,  $c > \lambda$  para  $f > 30 \%$ . No regime de  $f > 30 \%$ , os cristais já se conectam, formando uma rede interpenetrante de vidro e cristais. Assim, parece razoável supor que para pequenos valores de  $f$ , os cristais limitam o tamanho da trinca e atuam como obstáculos para a sua propagação. Este fato não é observado no  $B5S8$ , onde as trincas parecem atravessar os esferulitos sem dificuldade.

**Figura 71:** Tamanho crítico da trinca e livre caminho médio entre os esferulitos para a vitrocerâmica de (a) *B5S8* e (b) *LS<sub>2</sub>* em função de  $f'$  e  $f$ , respectivamente.



Fonte: A autora.

Hasselman e Fulrath (1996) descrevem em seu trabalho que, para frações mais altas, o tamanho médio do defeito é regido pela distância média entre os cristais, sendo uma função tanto da fração volumétrica quanto do tamanho dos cristais. Já para frações mais baixas, o tamanho crítico do defeito é constante e independente de  $f$ .

Portanto, para o *LS<sub>2</sub>* a resistência à fratura está relacionada ao livre caminho médio do cristal como:

$$\sigma_s = \sigma_s^g + C' \lambda^{-1/2}, \quad (43)$$



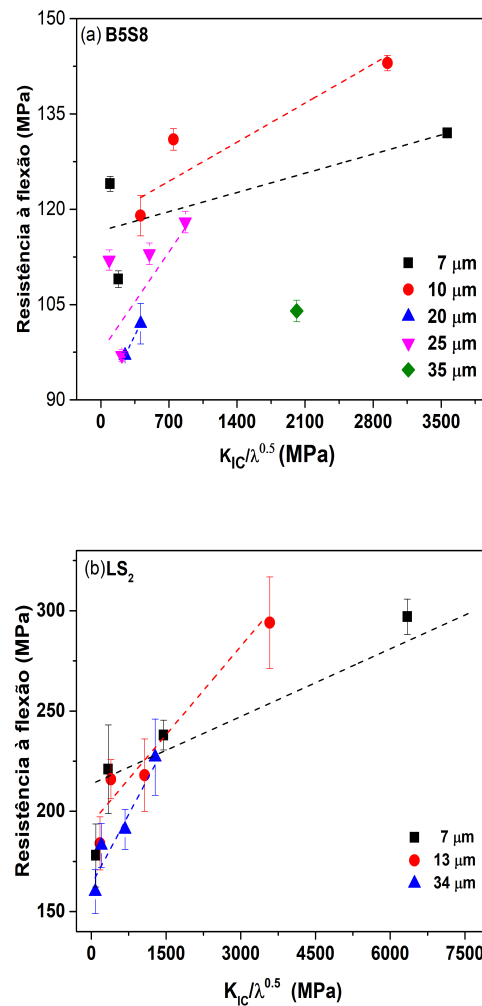
onde  $\sigma_s^g$  é a resistência à fratura do vidro residual e  $C'$  é uma constante. Da Eq. (42), Eq. (43) pode ser reescrita como:

$$\sigma_s = \sigma_s^g + C \sqrt{\frac{f}{1-f}} d^{-1/2}, \quad (44)$$

onde  $C$  é uma constante que depende da tenacidade à fratura  $G_c$ , tamanho da amostra e condições de carga. Desta forma, uma dependência explícita da resistência à fratura em  $f$  e  $d^{-1/2}$  é obtida.

As Figuras 72 (a) e (b) mostram a variação da resistência à flexão da vitrocerâmica  $LS_2$  em função de  $\frac{K_{IC}}{\sqrt{\lambda}}$ .

**Figura 72:** Variação de resistência em função de  $K_{IC}/\lambda^{0,5}$  para diferentes tamanhos de cristas de (a)  $B5S8$  e (b)  $LS_2$ .



Fonte: A autora.

Na vitrocerâmica de  $B5S8$ , para os esferulitos de todos os tamanhos, há um

pequeno crescimento da resistência à flexão, indicando que não há dependência de  $\sigma_s$  com  $\lambda$ . Para a vitrocerâmica de  $LS_2$  todos os tamanhos de cristais indicam que  $\sigma_s$  depende de  $\lambda$ . Para uma fração de volume de esferulito constante e tamanho pequeno, o cristal é mais disperso em grande número na matriz vítrea, sendo que  $\lambda$  é menor e a interação da falha crítica inicial com os cristais é fraca. Para as mesmas frações com cristais maiores, haverá menos cristais na matriz, o caminho livre médio será maior e os esferulitos são mais eficientes em bloquear o tamanho do defeito crítico. No  $B5S8$  os esferulitos não são eficazes para bloquear o tamanho do defeito crítico e no  $LS2$  os cristais são eficientes em bloquear o caminho da trinca, apresentando direção direta com o livre caminho médio, observado na Figura 71 (b).

A figura 73 (a) e (b) mostram a variação da resistência à fratura com  $\lambda^{-1/2}$ . Para o  $LS2$  e  $B5S8$ , respectivamente. A relação é aproximadamente linear e independente do tamanho do cristal até  $f = 80\%$  para o  $LS2$ . Este resultado indica que a distância entre os cristais controla o tamanho máximo do defeito e é independente do tamanho do cristal. Os cristais bloqueiam o crescimento das trincas e limitam seu tamanho. A inserção exibe toda a faixa de variação  $\lambda^{-1/2}$  em amostras com frações de volume cristalizado de 95 e 98 %, onde a resistência à fratura atinge um valor constante. Esse comportamento provavelmente está relacionado a defeitos existentes na fase cristalina, e não a defeitos na matriz vítrea. Esse efeito não é observado no  $B5S8$ , como mostra a figura 73 (b).

A Figura 74 mostra as simulações da variação de  $\sigma_s$  com  $f$  para o  $LS2$ , previsto pela Equação (44) com  $C = 0,35 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . A dependência do tamanho do cristal é revelada e a concordância é razoável. As curvas previstas para os tamanhos de cristal de 8 e 34  $\mu\text{m}$  abrangem todos os dados experimentais. Em baixa  $f$ , os valores previstos são menores do que os dados experimentais, especialmente para os cristais de tamanho 34  $\mu\text{m}$ . Para  $f$  entre 20 e 65%, a concordância é razoável.

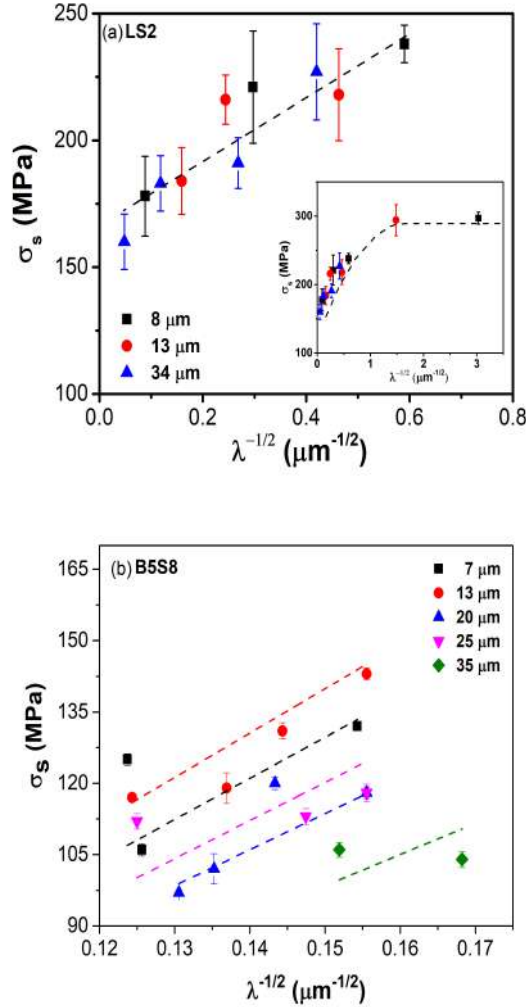
Outro fator que pode ocorrer é de uma trinca começar a nuclear na fase vítrea ao redor do cristal, devido à ação de tensões externas. Estas microtrincas espontâneas da matriz de esferulito/vidro ocorrem quando o raio do precipitado é maior que um raio crítico,  $R_c$ . Serbena e Zanotto (SERBENA e ZANOTTO, 2012) estimaram o valor do raio crítico, considerando o caso onde o valor de  $K_{IC}$  e o coeficiente de dilatação térmica da matriz vítrea é menor que os respectivos valores para o precipitado, o que ocorre para o  $B5S8$ , tem-se que:

$$R_c = \frac{2\gamma_s}{K_E\sigma_p^2}; \quad (45)$$

em que  $\gamma_s = \frac{K_{IC}^2}{2E'}$  é a energia de fratura do precipitado/vidro, sendo  $E' = E/(1 - \nu^2)$  a tensão plana, e  $K_e = (1 + \nu_g)/2E_g + (1 - 2\nu_v)/E_v$ .

Em contrapartida, para o caso do  $LS2$ , que possui coeficiente de dilatação térmica do vidro igual a  $12,20 \pm 0,02 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$  e para o cristal  $10,10 \pm 0,02 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$  (Serbena *et al.*, 2015), considerando o precipitado esférico de raio  $R$  sob tensão residual compressiva,

**Figura 73:** Variação da resistência à fratura com o livre caminho médio. Em (a) o ponto de dados mais alto é para  $f = 80\%$ . A inserção mostra a variação incluindo as maiores frações de volume cristalizado de 95 e 98%. Em (b) o ponto de dados mais alto é para  $f' = 100\%$ . As linhas são apenas um guia para os olhos



Fonte: A autora.

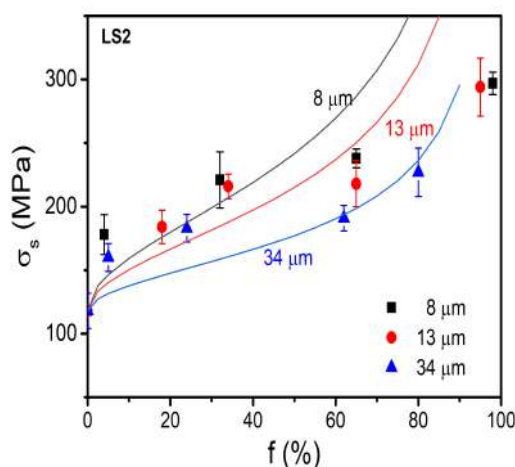
$\sigma_p$ , e uma tensão remota aplicada  $\sigma_s$ . Pela teoria de Green (Green, 1981) o precipitado é circundado por uma trinca anular com largura  $a$  em sua interface com a matriz perpendicular a  $\sigma_s$ . O raio crítico  $R_C$  para microfissuração espontânea nesse caso é:

$$R_c = \frac{\pi (K_{IC}^{gc})^2 (\alpha - 1)^5}{\alpha [2\sigma_s (\alpha + 1)^2 - \sigma_p]^2 (\alpha + 2)}; \quad (46)$$

onde  $\alpha$  é um fator geométrico igual a  $a/R$ . Considerando-se o tamanho máximo possível da trinca anular igual à distância ao próximo precipitado, pode-se assumir  $a = \lambda$ . Portanto, combinando as Equações (42) e (46):

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{3\pi f(f+2) K_{IC}^{gc}}{2(1-f^2) \sqrt{d}} + \sigma_p \frac{9f^2}{(f+2)^2}}, \quad (47)$$

**Figura 74:** Variação da resistência à fratura com a fração volumétrica cristalizada e as curvas simuladas de acordo com a Eq. (44) com  $C = 0,35 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .



**Fonte:** Adaptado de SENK *et al.* (2023)

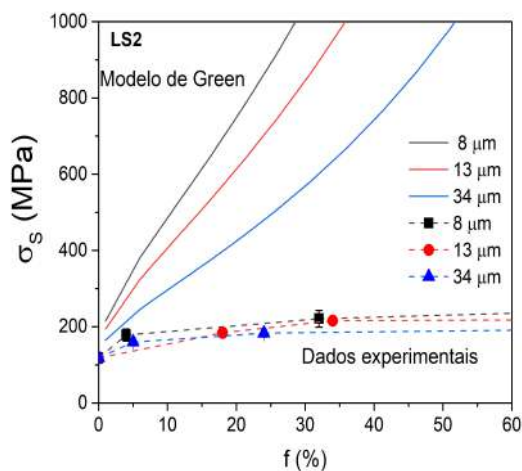
onde  $\sigma_p$  é dada pela equação (38). Novamente, uma dependência de  $\sigma_s$  com  $d^{-1/2}$  é prevista. Um gráfico da variação de  $\sigma_p$  com  $f$  para os diferentes tamanhos de cristais do *LS2* é mostrado na Figura 75. Os  $\sigma_p$  calculados estão bem acima dos dados experimentais, indicando que o mecanismo de micro trincamento proposto por Green não opera nestas vitrocerâmicas de *LS2*. Como o livre caminho médio não influencia os cristais na vitrocerâmica de *B5S8*, esse mecanismo de micro trincamento não contribui para esse sistema vítreo.

## 6.10 TENACIDADE À FRATURA PELA TÉCNICA DE FLEXÃO DE 4 PONTOS

A tenacidade à fratura  $K_{IC}$  é um parâmetro utilizado para medir a resistência de um material à fratura frágil, sendo que, quando a magnitude do fator de intensificação de tensão do modo I de propagação da trinca atinge um valor crítico,  $K_{IC}$ , a trinca começa a caminhar e descreve o início da extensão da fratura. Na maioria das vezes os valores de  $K_{IC}$  decrescem com o aumento da taxa de deformação, com o decréscimo de temperatura e com a redução do tamanho do grão (CALLISTER, 2002).

Com o aumento da cristalização, essas trincas radiais sofrem deflexões devido à presença dos cristais na matriz vítrea, uma vez que o caminho da trinca sempre será o de menor gasto energético possível para se propagar. Durante o teste, a amostra se rompe no local entalhado sob a carga crítica associada ao maior defeito estrutural presente na região. Após a realização do ensaio, o tamanho médio da largura da pré-trinca foi analisado em um MO, a Figura 36 mostra em MO das amostras de *B5S8* para o vidro e uma vitrocerâmica.

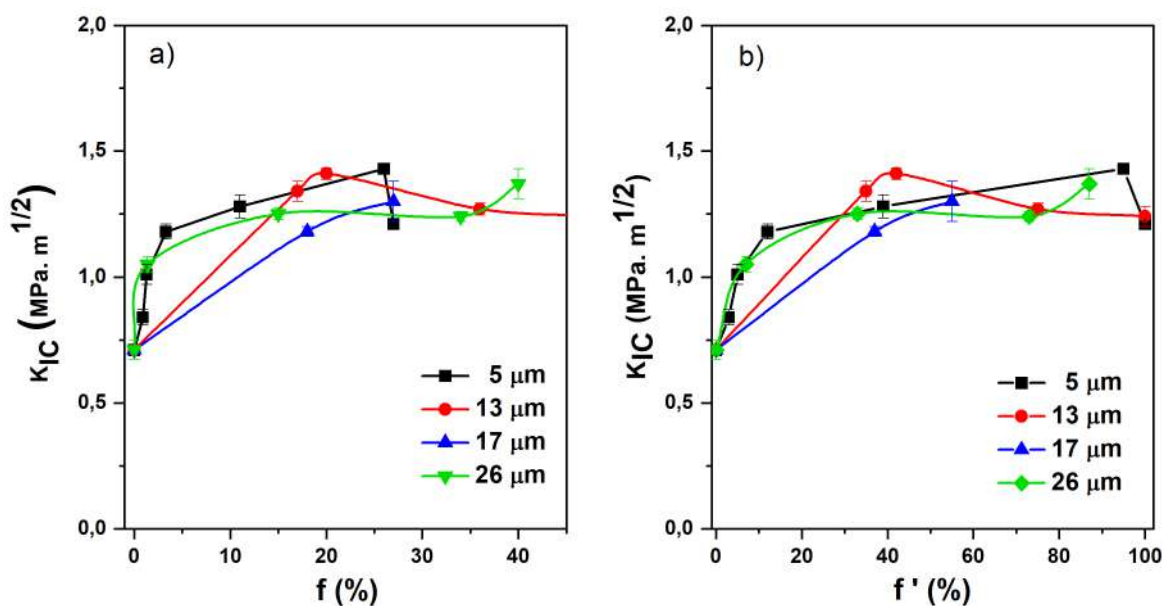
**Figura 75:** Variação da resistência à fratura com a fração volumétrica cristalizada para o *LS2*, prevista pela equação (49).



Fonte: A autora.

Utilizando a equação (24), os valores de  $K_{IC}$  em função da fração volumétrica de esferulitos e da fração volumétrica cristalizada, com diferentes tamanhos de grãos foram calculados e estão representados na Figura 76.

**Figura 76:** Tenacidade à fratura obtido pela técnica de flexão de quatro pontos, para o vidro e vitrocerâmicas *B5S8* em função de a) fração volumétrica cristalizada e b) fração volumétrica de esferulitos.



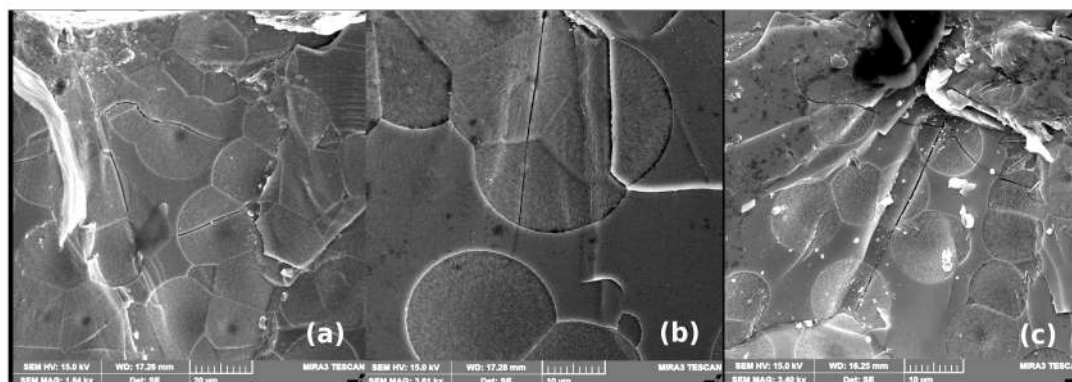
Fonte: A autora.

A tenacidade à fratura no *B5S8* aumenta com a fração volumétrica de esferulitos,

e não apresenta variação significativa com relação ao tamanho do cristal. A tenacidade à fratura para a amostra vítrea foi de  $0,71 \pm 0,06 \text{ MPa.m}^{0,5}$  e para o cristal de tamanho  $5 \mu\text{m}$  e  $f' = 95 \%$  com valor de  $K_{IC} = 1,43 \pm 0,10 \text{ MPa.m}^{0,5}$ , para o esferulito de  $26 \mu\text{m}$  e  $f' = 87 \%$ ,  $K_{IC} = 1,37 \pm 0,07 \text{ MPa.m}^{0,5}$ , um aumento de aproximadamente 92 % em relação ao vidro.

A Figura 77 exibe imagens obtidas por MEV da superfície da fratura, após ensaios de flexão de 4 pontos, revelando o comportamento das trincas radiais no vidro e nos esferulitos de *B5S8*, em (a) e (b) esferulitos de diâmetros  $26 \mu\text{m}$  e  $f' = 33 \%$ , (c) esferulitos de  $13 \mu\text{m}$  e  $f' = 42 \%$ .

**Figura 77:** Imagens da superfície da fratura após ensaio de flexão de quatro pontos, obtidas por MEV, usando um detector de elétrons retroespalhados (BSE), revelando o comportamento das trincas radiais no vidro e nos cristais de *B5S8*, em (a) e (b) cristais de diâmetros  $26 \mu\text{m}$  e  $f' = 33 \%$ , (c) cristais de  $13 \mu\text{m}$  e  $f' = 42 \%$ .



**Fonte:** A autora.

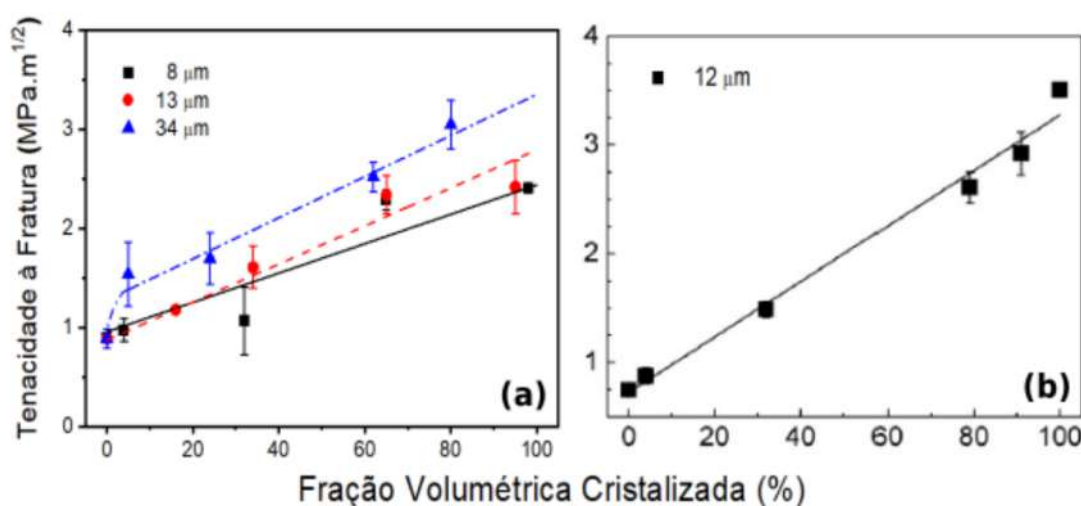
As trincas radiais atravessam os cristais de *B5S8* sem desviá-los, ocasionando o ponteamto da trinca. Na Figura 77 é observado o fenômeno de aprisionamento da trinca por alguns cristais, indicando que este pode ser um fenômeno de tenacificação dessa vitrocerâmica. Não foi observado em nenhuma amostra o desvio da trinca pelos cristais, nem ramificações destas, como ocorre para o *LS2*, visto nos trabalhos de Senk e colaboradores(2023) e por Sabino e colaboradores (2022) para o *BS2*.

Sabino e colaboradores (2022) mediram os valores de tenacidade à fratura pela técnica de flexão de 4 pontos, para o vidro e vitrocerâmica *BS2*. Assim, como para o *B5S8*, para a fração cristalizada real medida por DRX, os valores de  $K_{IC}$  não dependem do tamanho do esferulito, dependem apenas de  $f'$ . Em ambos os tamanhos e fração volumétrica cristalizada, a técnica de indentação gerou valores próximos de  $K_C$  quando comparados aos valores de  $K_{IC}$  encontrados pela técnica de flexão-em-quatro pontos. Os autores concluíram que as tensões residuais não aumentam o  $K_{IC}$  e as amostras de esferulitos de  $30 \mu\text{m}$  que apresentam maior valor de tenacidade, mesmo com trincas, se

deve ao maior grau de cristalização interna de seus esferulitos.

Senk e colaboradores (2023) mediram os valores de  $K_{IC}$  para O *LS2*. As amostras foram produzidas no mesmo formato que as amostras de *B5S8*, seguindo a mesma técnica descrita na seção 4.6. As amostras foram indetadas com ponta Vickers e carga de 10 N, ao longo da largura na parte central das amostras, onde as trincas radiais que saem das arestas de cada indentação, separadas de 100  $\mu\text{m}$  entre si, se conectam e formam um entalhe do tipo SEP. A tenacidade à fratura no dissilicato de lítio aumenta com a fração volumétrica cristalizada, como mostra a Figura 78 (a), sendo que quanto maior for o tamanho de grão, maior será o valor de  $K_{IC}$ .

**Figura 78:** Tenacidade à fratura (a) obtida pela técnica de flexão de quatro pontos (SENK *et al.*, 2023), (b) obtida pela técnica de dupla torção (SERBENA *et al.*, 2015) para o vidro e vitrocerâmicas *LS2* em função da fração volumétrica cristalizada.



Fonte: Adaptado de SENK *et al.* (2023); SERBENA *et al.* (2015).

Os autores encontraram que a tenacidade à fratura para a amostra vítrea apresentou valor de  $0,80 \pm 0,09 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$  e para o cristal de valor  $34 \mu\text{m}$  e fração de 80 %,  $K_{IC} = 3,05 \pm 0,20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ , um aumento de 280 % em relação ao vidro.

Serbena e colaboradores (2015) mediram o  $K_{IC}$  para vitrocerâmicas de *LS2* pela técnica de dupla torção, com um tamanho médio de cristal de 12  $\mu\text{m}$  para frações de volume cristalizado variando de 0 a 100%, como visto na Figura 78 (b). Os valores encontrados pelos autores foram próximos aos valores obtidos por Senk e colaboradores (2023), sendo que quanto maior o tamanho do cristal e fração volumétrica cristalizada, maior foi o valor de tenacidade à fratura obtido. Os autores também discutiram os efeitos de vários mecanismos de tenacidade como: a deflexão da trinca, ancoragem da trinca, ponteamto e aprisionamento da trinca. Portanto, quanto mais fortes e tenazes são os cristais, com relação à matriz vítrea, maior a probabilidade de que estes cristais tenham cristalização interna maior, o que pode dificultar ou inibir a penetração da trinca, fazendo

com que a ancoragem, ponteamto e aprisionamento da trinca sejam mais eficazes no aumento do  $K_{IC}$ .

Os caminhos das trincas revelaram diferentes mecanismos de tenacidade atuando nas vitrocerâmicas de  $LS2$  com diferentes frações de volume cristalizado, conforme mostrado nas Figuras 79 (a-f) e nas Figuras. 80 (a-d) para a vitrocerâmica  $B5S8$ .

No  $LS2$  a deflexão da trinca esteve sempre presente e sua proporção aumentou com o aumento de  $f$ . As Figuras 79(a) e 80(a) mostram uma trinca aprisionada em um cristal, indicando que os cristais, de fato, atuam como obstáculos para a propagação da trinca. Em valores baixos de  $f$ , a deflexão da trinca e o arrasto por cristais foram observados no plano de fratura, conforme mostrado nas Figuras 79 (b) e 80(b). Para valores de  $f$  maiores, por exemplo, em 32% para o  $LS2$ , quando o limite de percolação da fase cristalizada foi atingido, o ponteamto das trincas e deflexões também é observado, conforme mostrado na Figura 82(c), e para o  $B5S8$  em 80(b-d). As Figuras 79(d) e 80(b) mostram o bloqueio da trinca por cristais e o fechamento da abertura da trinca quando a fratura corta um cristal. O fechamento pode ser o resultado do maior módulo de elasticidade dos cristais e das tensões residuais compressivas relacionadas (dentro dos cristais). Essas tensões residuais resultam das diferentes expansões térmicas do vidro residual e da fase cristalina e surgem durante o resfriamento após o tratamento térmico. Essas tensões foram estimadas em -60 MPa (SERBENA *et. al.*, 2015) nos cristais de vitrocerâmicas de  $LS2$  da fração de baixo volume cristalizado. Em frações de volume cristalizado ainda maiores, as trincas se propagam preferencialmente ao longo das ilhas de vidro alongadas que estão sob tensões residuais de tração, conforme mostrado na Figura 79(e). Em valores de  $f$  muito mais altos, pontes e ramificações de trincas são observadas mais uma vez (Figura 79(f)).

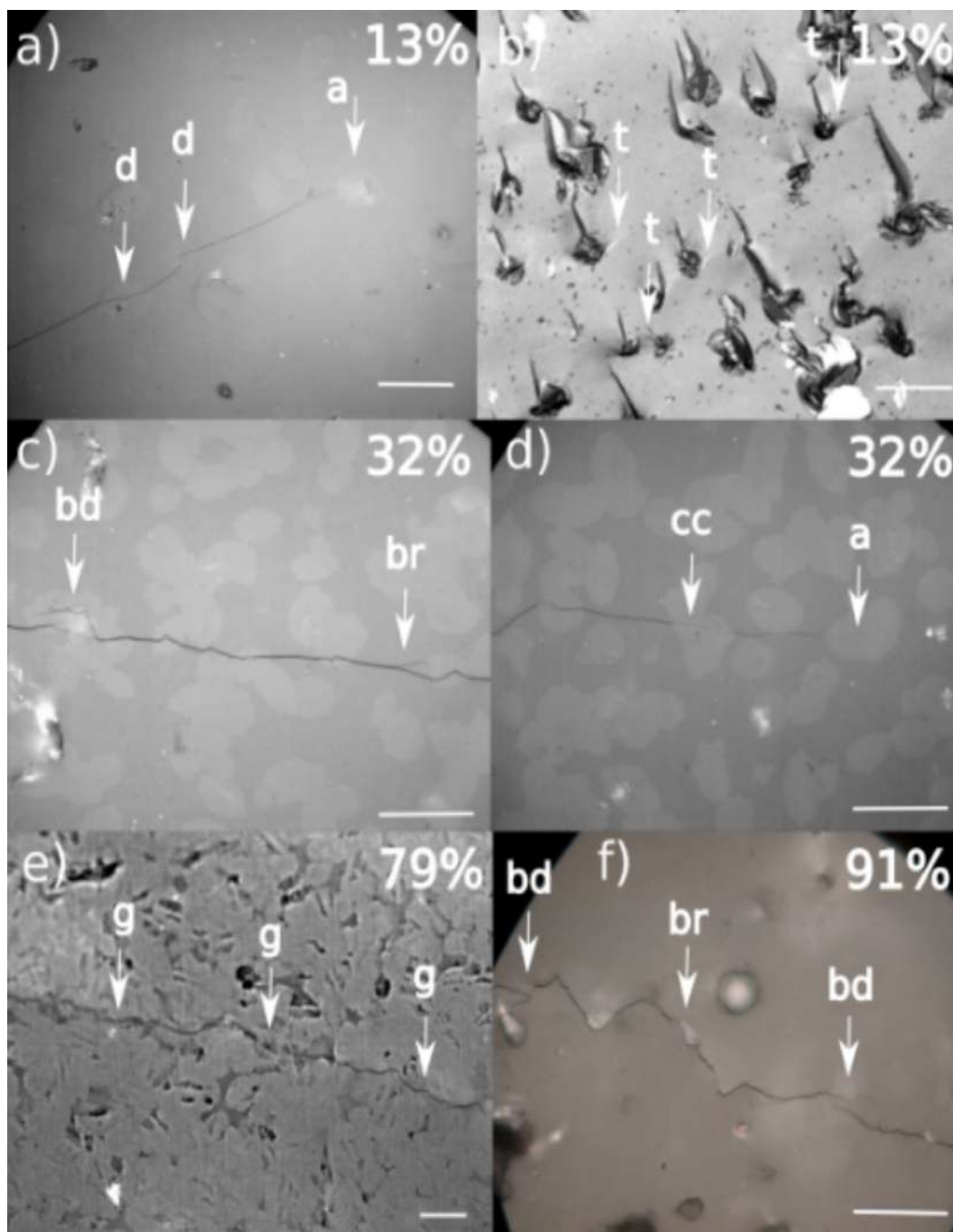
Podemos identificar aproximadamente três regimes diferentes em função do aumento da fração de volume cristalizado para um tamanho de cristal constante, para o  $LS2$ . As fronteiras não são rigidamente fixadas, mas há uma transição suave de um regime para outro.

### I. Matriz vítrea com precipitados isolados ( $0 < f \leq 30\%$ )

Nesse caso os cristais são isolados e rodeados pela matriz vítrea. À medida que  $f$  aumenta, dois ou três cristais podem se juntar para formar um precipitado maior. As tensões residuais são maiores nos cristais e diminuem à medida que  $f$  aumenta. Possíveis mecanismos de tenacidade incluem deflexão, ramificação, arqueamento, retenção e formação de pontes. Uma trinca segue um caminho de acordo com as componentes de tensão mais altas do campo de tensão residual no vidro residual e, pode penetrar no cristal dependendo da proporção  $\frac{K_{IC}^c}{K_{IC}^g}$ . Se os cristais forem cortados pela trinca durante a fratura, a tenacidade à fratura do cristal contribuirá para o valor geral de  $K_{IC}^{gc}$  da vitrocerâmica. Cristais maiores podem promover microtrincas espontâneas e a propagação de trincas pode ser interrompida pelos cristais. Nas Figuras. 81 (a-d) podemos observar cristais de

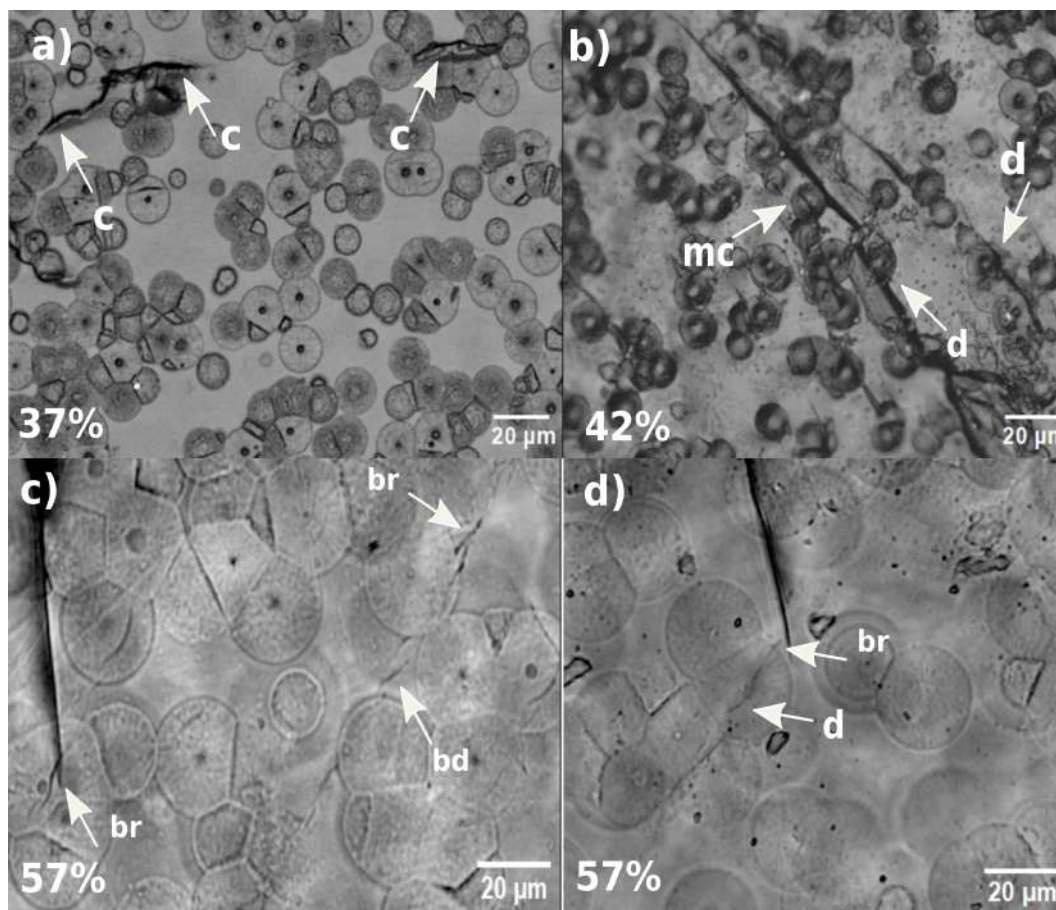


**Figura 79:** Micrografias ópticas mostrando possíveis mecanismos de tenacidade de trincas, indicados por setas, em vitrocerâmicas de *LS2* com diferentes frações de volume cristalizado: a) deflexão de trinca (d) e parada de trinca (a) em um cristal ( $f = 13\%$ ); b) aprisionamento e arqueamento da trinca (t) na superfície de fratura ( $f = 13\%$ ); c) ponteamento de trinca (bd) e ramificação da trinca (br) ( $f = 32\%$ ); d) fechamento da trinca (cc) no cristal e retenção da trinca (a) no precipitado ( $f = 32\%$ ); e) caminho da trinca seguindo principalmente as ilhas de vidro alongadas (g) que está sob tensões residuais de tração ( $f = 79\%$ ); f) deflexão da trinca, ponte de trinca (bd) e ramificação da trinca (br) ( $f = 91\%$ ). Os cristais são mais claros e a matriz de vidro é mais escura. Barras de escala:  $20\ \mu\text{m}$ .



**Fonte:** Adaptado de SENK *et al.* (2023)

**Figura 80:** Micrografias ópticas mostrando mecanismos de tenacidade de trincas, indicados por setas, em vitrocerâmicas de *B5S8* com diferentes frações de volume cristalizado: a) trincas (c) na superfície da amostra ( $f = 37\%$ ); b) microtrincamentos (mc) e deflexão da trinca (d) na superfície da amostra ( $f = 42\%$ ); c) ponteamento da trinca (bd) e ramificação da trinca (br) na superfície da amostra ( $f = 57\%$ ); d) deflexão da trinca (d) e ramificação da trinca (br) na superfície da amostra ( $f = 32\%$ ). Os cristais são mais escuros e a matriz de vidro é mais clara.



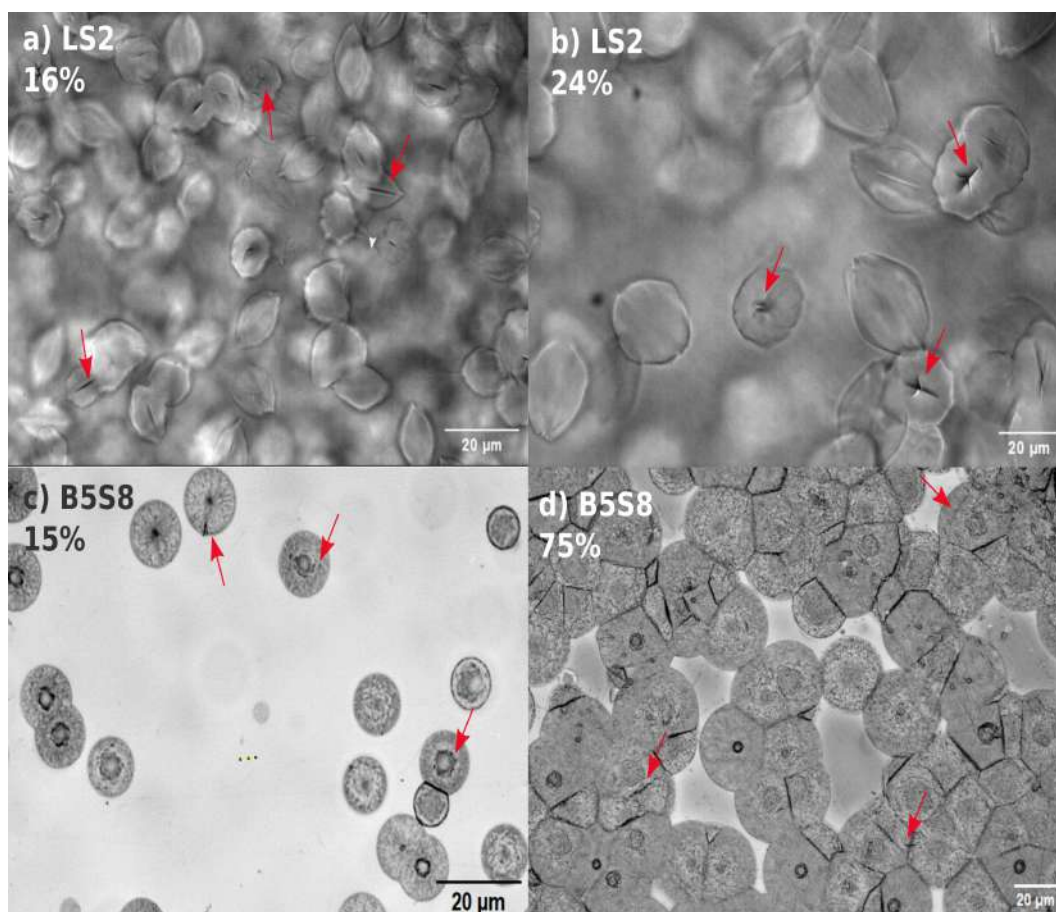
**Fonte:** Adaptado de SENK *et al.* (2023).

*LS2* e *B5S8*, com diâmetros médios de 13 e 34  $\mu\text{m}$  e de 11 e 30  $\mu\text{m}$ , respectivamente. As setas indicam microtrincas espontâneas dentro dos cristais destas vitrocerâmicas. O vidro contribui mais para  $K_{IC}^{gc}$  na vitrocerâmica *LS2*, o contrário ocorre para o *B5S8* pois a trinca caminha cortando os cristais, sem desviá-los.

## II. Duas redes interpenetrantes - vidro e cristais ( $30\% \leq f \leq 70\%$ )

Esta situação ocorre quando  $f$  está entre os limiares de percolação para as fases cristalinas e vítrea. Cada fase forma uma rede interconectada completa. As tensões residuais em cada fase são aproximadamente as mesmas, mas com sinais opostos, então observa-se a deflexão da trinca. Se o cristal for penetrado por uma trinca, pode ocorrer o arqueamento desta. À medida que a fração da matriz vítrea é reduzida, há mais formação

**Figura 81:** Micrografias ópticas por transmissão, mostrando trincas espontâneas, indicadas por setas, em GCs de *LS2* e *B5S8* com diferentes frações de volume cristalizado: a) *LS2* com cristal de  $13\mu\text{m}$  e  $f = 16\%$ ; b) *LS2* com cristal de  $34\mu\text{m}$  e  $f = 24\%$ ; c) *B5S8* com esferulito de  $11\mu\text{m}$  e  $f' = 15\%$ ; d) *B5S8* com esferulito de  $30\mu\text{m}$  e  $f' = 75\%$ .



**Fonte:** A autora.

de pontes e aprisionamento de trincas. Como cada fase forma uma rede interconectada, a trinca quebrará tanto o vidro quanto as fases cristalinas, aumentando a contribuição da tenacidade do cristal para a tenacidade geral da vitrocerâmica. Assim, um comportamento de curva-R fraco é observado para o *LS2* e não é observado no *B5S8*. Tanto o vidro residual quanto os cristais contribuem em quantidades aproximadamente iguais para a tenacidade geral da vitrocerâmica.

### III. Matriz cristalizada com ilhas alongadas de vidro residual isolado ( $70\% \leq f < 100\%$ :)

Este caso ocorre quando a fração de volume cristalizado,  $f$ , está acima do limite de percolação do vidro. A microestrutura consiste em uma rede cristalina contínua com algumas ilhas de vidro. O vidro está sob tensões residuais mais altas do que a fase cristalina no *LS2*, e nesse caso, os principais mecanismos de tenacidade são a deflexão da trinca e a formação de pontes nos cristais. O caminho da trinca tende a conectar

ilhas de vidro que estão sob tensões residuais de tração no caso das vitrocerâmicas de *LS2*. A tenacidade à fratura precipitada contribui predominantemente para o  $K_{IC}^{gc}$  total da vitrocerâmica. Um comportamento de curva-R mais forte é observado e os cristais maiores aumentam a curva-R, para o *LS2* (SENK *et. al*, 2023). No entanto, ilhas de vidro maiores podem promover trincamentos em vitrocerâmicas de *LS2*. Esse fenômeno não foi observado na vitrocerâmica de *B5S8*.

Os principais mecanismos de tenacidade em função da fração de volume cristalizado em vitrocerâmicas de *LS2* para um tamanho de cristal constante foram discutidos em detalhes em (SERBENA *et. al*, 2015). Aqui, discute-se o efeito da variação do tamanho do cristal na tenacidade à fratura. O tamanho do cristal da vitrocerâmica de *B5S8* não variou significativamente com o aumento de  $f'$ , não contribuindo para a tenacidade da vitrocerâmica.

A seguir discute-se a contribuição da deflexão da ponta da trinca no  $K_{IC}$  a partir dos dados de topografia de superfície.

#### 6.11 TOPOGRAFIA DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA E CONTRIBUIÇÃO DE $K_{IC}$ DO *B5S8*

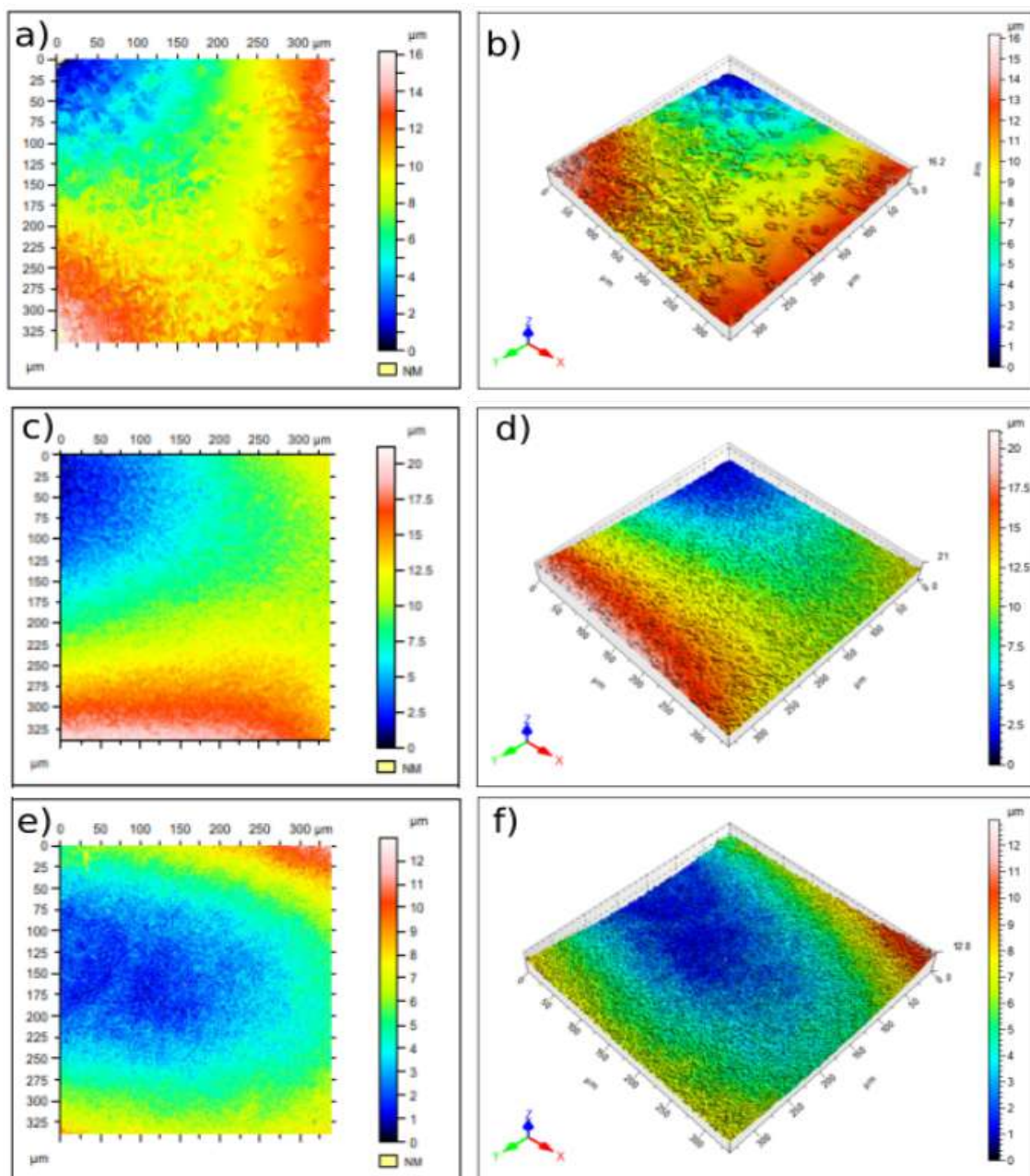
O perfil das superfícies de fratura das amostras de *B5S8* foi medido utilizando um perfilômetro óptico a laser (Taylor Hobson CCI Lite), no Laboratório Multiusuário (LabMult) da UTFPR de Ponta Grossa -PR.

Na Figura 82 tem-se imagens representativas das superfícies de fratura, para cristais de tamanho médio de  $5 \mu m$ . Nota-se que a rugosidade aumenta conforme a fração volumétrica de esferulitos cresce. Quando se compara os tamanhos dos cristais, como mostra a Figura 83, observa-se que a rugosidade da superfície de fratura tende a aumentar quanto maior for o tamanho dos esferulitos.

Para compreender melhor o que ocorre na superfície de fratura obtida pela técnica de flexão de 4 pontos, um mapeamento linear com lente objetiva de 50x percorreu  $250 \mu m$  de largura, alinhada paralelamente à direção de propagação das trincas obtidas e repetida em diferentes áreas de cada amostra. A partir desse mapeamento foi possível quantificar a deflexão das trincas. Na Figura 84 tem-se o perfil das superfícies de fratura para três tamanhos médios de esferulitos, em função da fração volumétrica cristalizada de esferulitos. A deflexão da trinca aumenta com o crescimento da fração esferulítica, e o tamanho do esferulito não parece influenciar significativamente das deflexões das trincas, como mostra a Figura 84 c) para cristais de  $26 \mu m$  comparado com a)  $t = 6 \mu m$  e b)  $t = 15 \mu m$ .

A distribuição dos ângulos de deflexão das trincas foi calculada como a derivada ponto a ponto, de três diferentes áreas dos perfis de superfície de fratura, de cada amostra. A distribuição dos ângulos obtidos para cada tamanho médio de esferulito, em função da

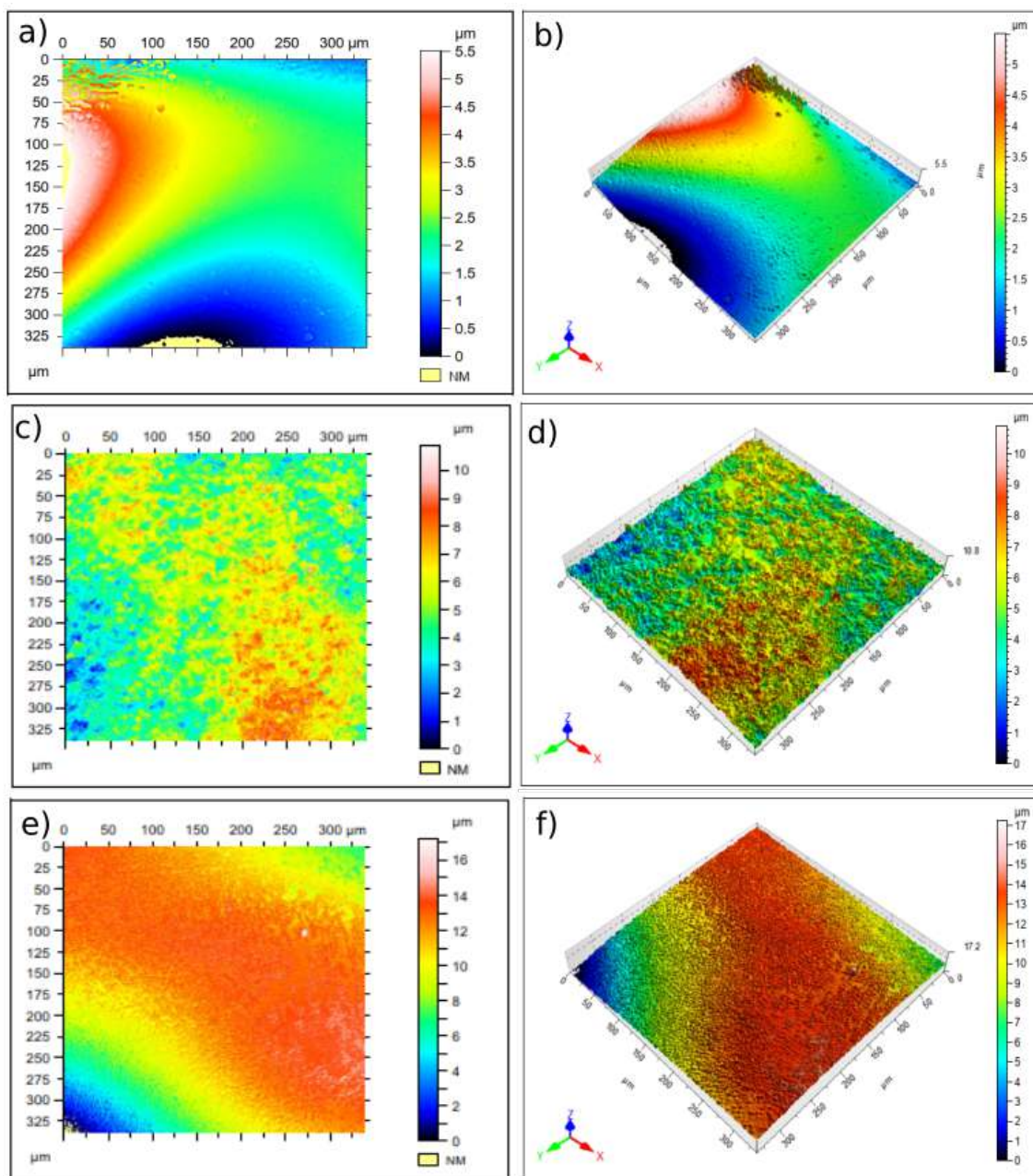
**Figura 82:** Perfil óptico a laser das superfícies de fratura das amostras de *B5S8*, com tamanho médio de esferulito  $5 \mu\text{m}$ , variando a fração volumétrica de esferulitos,  $f'$ . Sendo a) vista de cima e b) vista em perspectiva das amostras de  $f' = 4 \%$ ; c) vista de cima e d) vista em perspectiva das amostras de  $f' = 36 \%$ ; e) vista de cima e f) vista em perspectiva das amostras de  $f' = 100 \%$ .



Fonte: A autora.

fração volumétrica cristalizada de esferulitos é apresentada na Figura 85 e a contagem cumulativa dos ângulos de deflexão da trinca está representada na Figura 86. Quanto maior a fração volumétrica de esferulitos menos acentuados são os picos e consequentemente maiores são os ângulos de deflexão.

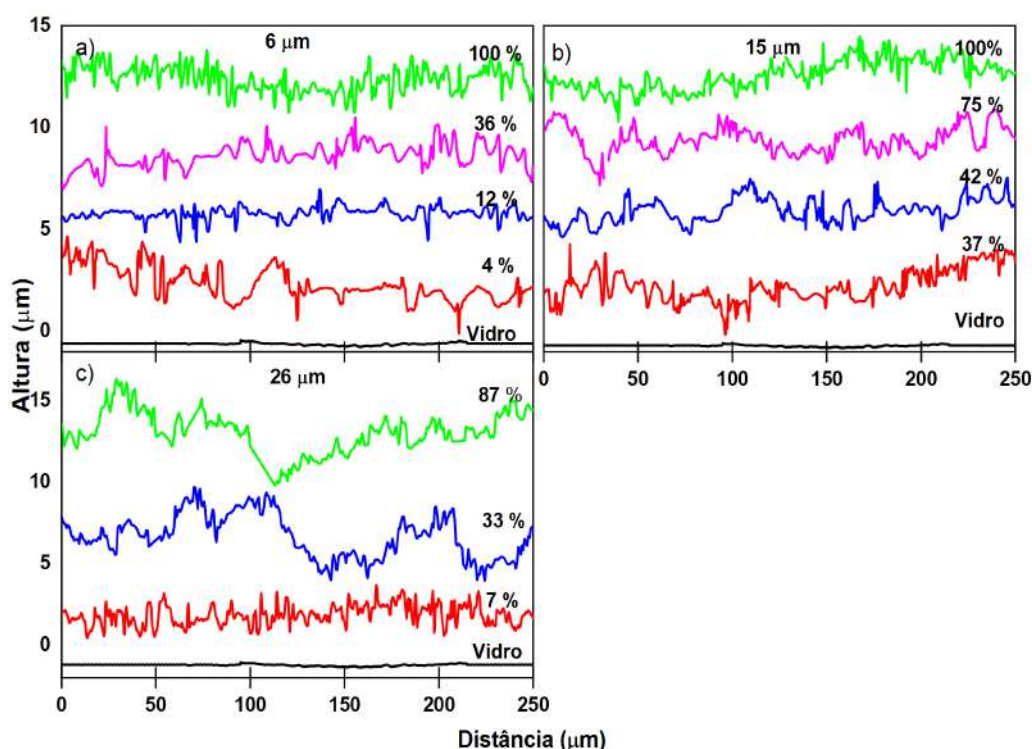
**Figura 83:** Perfil óptico a laser das superfícies de fratura das amostras de B5S8, variando o tamanho médio de cristal,  $t$ , e a fração volumétrica de esferulitos,  $f'$ . Sendo a) vista de cima e b) vista em perspectiva das amostras de vidro c) vista de cima e d) vista em perspectiva das amostras com  $t = 13 \mu\text{m}$  e  $f' = 36 \%$ ; e) vista de cima e f) vista em perspectiva das amostras com  $t = 26 \mu\text{m}$  e  $f' = 7 \%$ .



Fonte: A autora.

O tamanho do esferulito não influi significativamente na variação dos ângulos de deflexão, sendo que, para a amostra vítrea, o ângulo máximo de deflexão é de aproximadamente  $10,1^\circ$ . As distribuições são unimodais (possuem apenas uma moda ou valor máximo) e a mediana aumenta com  $f'$ , sendo para o vidro de  $10,1^\circ$  e para as amostras

**Figura 84:** Mapeamento superficial das superfícies de fratura das amostras de *B5S8*, testadas pela técnica de flexão de quatro pontos, variando o tamanho médio de cristal,  $t$ , e a fração volumétrica de esferulitos,  $f'$ . Sendo a) para  $t = 6 \mu m$ , b) para  $t = 15 \mu m$  e c) para  $t = 26 \mu m$ .



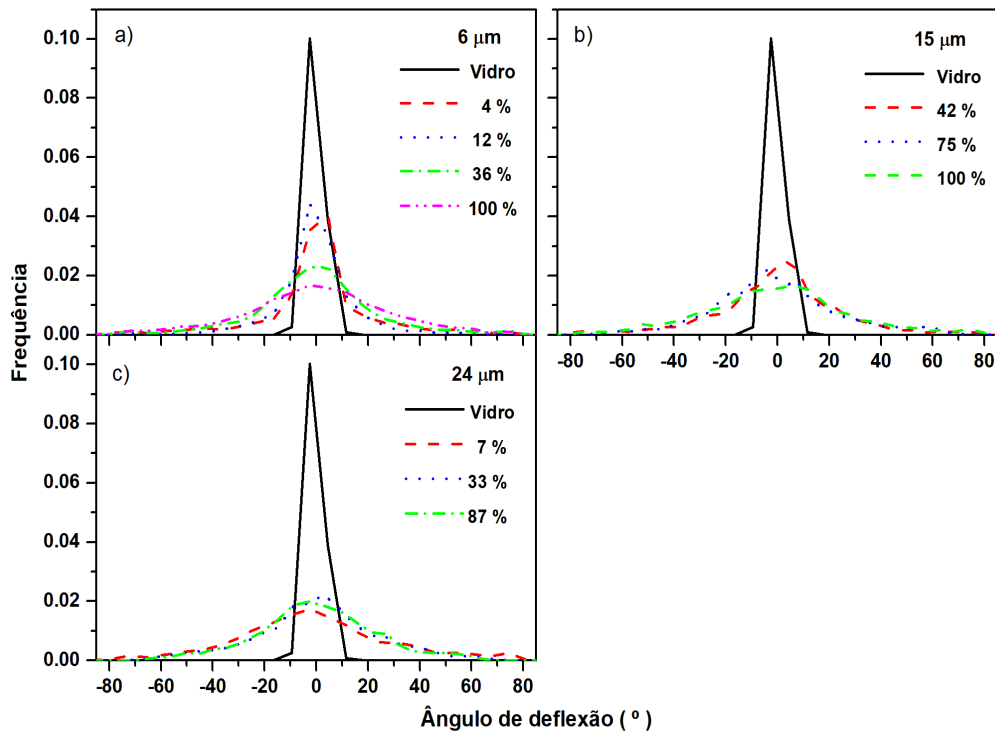
Fonte: A autora.

de vitrocerâmicas de tamanho médio de cristal de  $6 \mu m$  valor aproximado de  $25,1^\circ$  para  $f' = 100\%$ , para  $t = 15 \mu m$  valor de  $23,7^\circ$  para  $f' = 100\%$ , e para  $t = 24 \mu m$  valor estimado de  $20,4^\circ$  para  $f' = 87\%$ .

Sabino e colaboradores (2022) analisaram os perfis de superfície de fratura do *BS2*, utilizando um perfilômetro óptico. Os autores observaram que, à medida que  $f'$  aumenta a deflexão da trinca se torna mais significativa devido ao aumento da rugosidade. No vidro, o ângulo máximo de deflexão foi de aproximadamente  $9^\circ$ , já para as vitrocerâmicas, com o aumento da fração cristalizada, foram observados ângulos cada vez maiores. Mathias (2015) mediu os perfis de superfície de fratura do *LS2*, utilizando microscopia confocal, nas amostras testadas pela técnica de torção dupla. O autor observou que quanto maior a fração cristalina da amostra, maior é a deflexão da trinca, sendo que a distribuição dos ângulos de deflexão variou de  $5^\circ$  para a amostra vítrea e  $18,7^\circ$  para a amostra totalmente cristalizada.

O modelo de Faber e Evans (1983) considera a torção e deflexão da frente da trinca quando ela encontra um precipitado rígido. Diferentes modos de carregamento são ativados, levando a um aumento na tenacidade à fratura. O aumento da tenacidade depende da fração de volume cristalizado, da forma do precipitado e da distância inter-

**Figura 85:** Distribuição dos ângulos de deflexão das superfícies das trincas da vitrocerâmica B5S8 em função de  $f'$ . Sendo a) para  $t = 6 \mu m$ , b) para  $t = 15 \mu m$  e c) para  $t = 26 \mu m$ .



Fonte: A autora.

partícula entre eles, mas não do tamanho do precipitado. Faber e Evans (1983) estimaram um modelo para calcular a deflexão da trinca; modelo que mais tarde foi modificado por Kotoul e colaboradores (2008).

A partir das medições das distribuições de deflexão de trincas da Figura 85, pode-se estimar a contribuição da deflexão da trinca para os valores de  $K_{IC}$ . O aumento na tenacidade e nas taxas de liberação de energia de deformação devido à deflexão da trinca é estimada por (KOTOUL et al., 2008):

$$G_c = \frac{G_{Im}}{\langle G \rangle} G_{mc}, \quad (48)$$

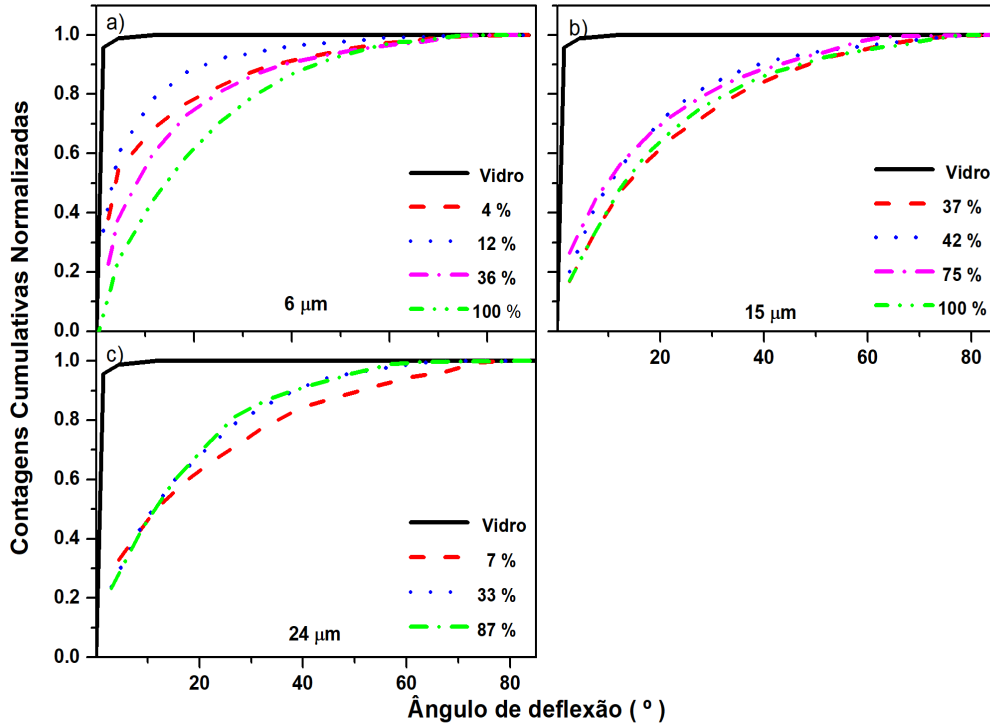
onde  $G_{mc}$  é a taxa de liberação de energia crítica do vidro,  $G_{Im}$  a taxa de liberação de energia de deformação da trinca não defletida, dada por:

$$\frac{G}{G_{Im}} = \cos^2 \frac{\lambda}{2} \left( 2\nu \sin^2 \phi + \cos^2 \frac{\lambda}{2} \right)^2 \cos^4 \phi \cos^2 \phi \sin^2 \frac{\lambda}{2} \cos^4 \frac{\lambda}{2} + \frac{\cos^2 \frac{\lambda}{2} \sin^2 \phi \cos^2 \phi}{1 - \nu} \left( 2\nu + \cos^2 \frac{\lambda}{2} \right)^2, \quad (49)$$

$\lambda$  e  $\phi$  são os ângulos de inclinação e torção, respectivamente. Assumimos que as funções de distribuição de ângulos  $P_V$  para  $\lambda$  e  $\phi$  são as mesmas. Portanto, a partir das funções de Lorentz ajustadas aos dados experimentais do B5S8 da Figura 85, calcula-se o aumento na tenacidade como:



**Figura 86:** Contagem cumulativa dos ângulos de deflexão das superfícies das trincas da vitrocerâmica *B5S8* em função de  $f'$ . Sendo a) para  $t = 6 \mu\text{m}$ , b) para  $t = 15 \mu\text{m}$  e c) para  $t = 26 \mu\text{m}$ .



Fonte: A autora.

$$\frac{\langle G \rangle}{G_m} = \frac{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} P_v(\lambda) P_v(\phi) \frac{G}{G_m} d\lambda d\phi}{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} P_v(\lambda) P_v(\phi) d\lambda d\phi} \quad (50)$$

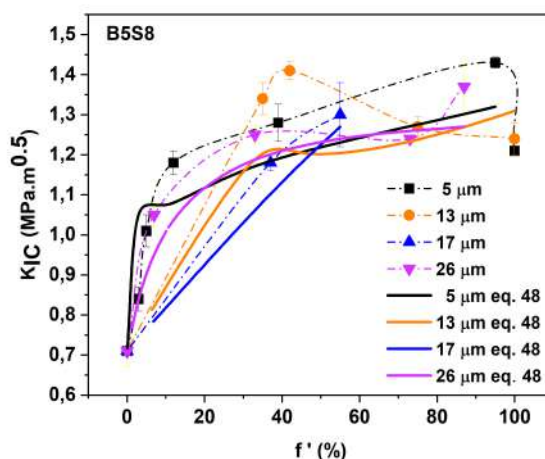
As integrais foram calculadas numericamente, a partir do ajuste de funções Lorentzianas nos histogramas da Figura 85, e uma vez que  $K_{IC}/K_{mIC} = \sqrt{G_c/G_{mc}}$ , os resultados estão representados na Figura 87.

Para as vitrocerâmicas de 17 e 26  $\mu\text{m}$  os valores teóricos estão em concordância com os valores experimentais, Já para os cristais de 5 e 13  $\mu\text{m}$  há um contribuição levemente maior. Portanto, a deflexão da trinca é capaz de explicar o aumento de  $K_{IC}$  com  $f'$  para a vitrocerâmica de *B5S8*.

Serbena e colaboradores (2015) utilizaram os dados de deflexão da trinca para o *LS2* com cristais de 12  $\mu\text{m}$  em função da fração volumétrica cristalizada da superfície de fratura das amostras de torção dupla. Os autores utilizaram os modelos de Faber e Evans (1983) e Kotoul e colaboradores (2008) mencionado nesse trabalho, para calcular  $G_c$  com a influência do módulo de elasticidade e da deflexão das trincas obtidas por microscopia confocal. Os dados estão representados na Figura 88.

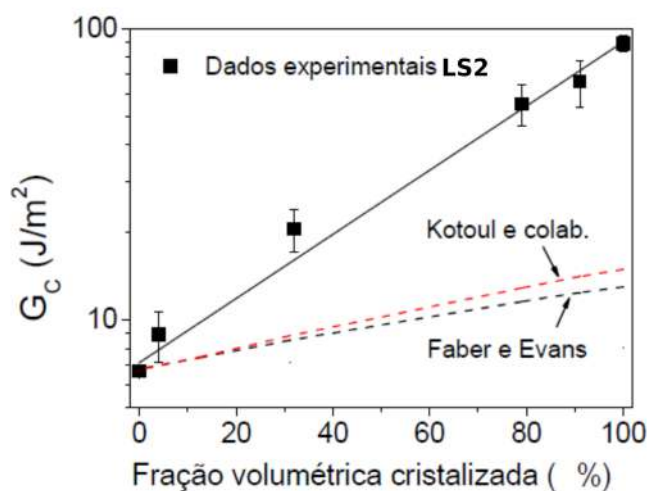
Os autores concluíram que a deflexão da trinca e a correção no módulo de elasti-

**Figura 87:** Contribuição da deflexão da trinca para o B5S8



Fonte: A autora.

**Figura 88:** Contribuição da deflexão da trinca para o LS2, nos modelos de Faber e Evans (1983) e Kotoul (2008).



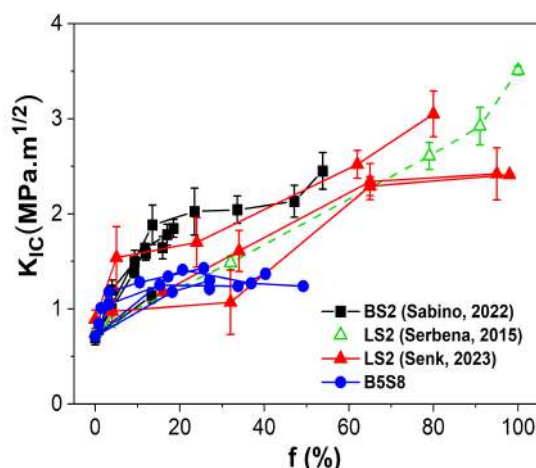
Fonte: Adaptado de Serbena e colaboradores (2015).

dade sozinhos não podem explicar o aumento em  $G_C$  da vitrocerâmica, que é de aproximadamente 25 vezes maior que o  $G_C$  do vidro. Outro ponto levantado é que nas vitrocerâmicas de LS2, a expansão térmica do cristal é menor do que a da matriz vítrea (SERBENA *et. al.*, 2015). Desta forma, tensões residuais trativas estão presentes na direção tangencial na matriz vítrea e sua contribuição seria uma maneira de diminuir a tenacidade à fratura do material com o aumento de  $f$ , mas isso não foi observado experimentalmente, logo as tensões residuais têm um efeito direto insignificante na tenacidade à fratura na

vitrocerâmica de dissilicato de lítio.

A Figura 89 compara o  $K_{IC}$  das vitrocerâmicas de LS2 (SERBENA *et al.*, 2015 e SENK *et al.*, 2023) e do BS2 (SABINO *et al.*, 2022), em função da fração volumétrica cristalizada. À medida que a trinca se propaga durante a fratura, ela deve cortar os precipitados, especialmente em frações volumétricas mais altas. Portanto, a tenacidade à fratura dos precipitados contribui para o  $K_{IC}$  total da vitrocerâmica. É razoável assumir que a tenacidade das vitrocerâmicas é uma regra de misturas envolvendo as taxas de liberação de energia de deformação do precipitado e da matriz de vidro. Como observado na figura 89, o aumento de tenacidade da vitrocerâmica do B5S8 é modesto quando comparado a outras vitrocerâmicas. Uma hipótese é que a tenacidade da fase  $Ba_5Si_8O_{21}$  seja baixa. Isto explica o pequeno aumento na tenacidade e todo o endurecimento é devido à deflexão da trinca, como mostrado na figura 87. O mesmo mecanismo foi observado para a vitrocerâmica B2S3 (MORICEAU *et al.*, 2021).

**Figura 89:** Contribuição da deflexão da trinca para várias vitrocerâmicas.



Fonte: A autora.

O modelo de Bower e Ortiz (1991) considera o ponteamento e o aprisionamento da trinca por precipitados deixados atrás da frente da trinca. O aumento da tenacidade depende da razão  $\frac{r_o}{L}$ , onde  $r_o$  é o raio do precipitado e  $L$  é a distância entre as partículas. No entanto, esta razão é apenas uma função da fração de volume do precipitado, e não do tamanho do precipitado. Portanto, esse mecanismo não contribui para o comportamento da curva R.

Outro mecanismo de tenacidade ocorre quando a trinca é presa pelos precipitados e uma tensão maior é necessária para que a trinca se solte deles (GREEN, 1983). Este modelo prevê uma dependência de  $K_{IC}$  no tamanho da partícula e razão de distância interpartícula entre os precipitados. Como a distância interpartícula é proporcional ao

tamanho da partícula, o aumento da tenacidade devido a esse mecanismo não depende do tamanho da partícula. Portanto, os três mecanismos descritos acima não podem explicar o aumento da tenacidade à fratura com o aumento do tamanho do cristal para o *LS2*.

Belli e colaboradores (2017) usaram o teste de flexão de 3 pontos com entalhe excêntrico (3-PBEN) para investigar o comportamento de fratura de uma vitrocerâmica de *LS2* CAD/CAM prensada sob carga combinada de modo I e modo II. Os entalhes foram feitos a uma distância,  $d$ , do meio do vão ( $S = 16\text{mm}$ ):  $d_0 = 0$  mm,  $d_1 = 1,6$  mm,  $d_2 = 3,2$  mm,  $d_3 = 4,8$  mm ou  $d_4 = 6,4$  mm, considerando o ângulo de fase,  $\Phi$ , variando de  $0^\circ$  para carregamento de modo puro I ( $d = 0$  mm) a  $45^\circ$  para  $K_I = K_{II}$ . O teste 3-PBEN foi útil para avaliar a tenacidade à fratura de modo misto de materiais com ângulo de fase de até  $45^\circ$ . Trincas encontrando cristallitos a  $90^\circ$  também desviam por causa de (i) maior tenacidade à fratura de cristallitos e (ii) tensões residuais de tração no vidro.

O aumento da tenacidade à fratura com fração de volume cristalizado observado na Figura 73 é quase linear para os três tamanhos de cristais do *LS2*. Assumindo uma regra simples de mistura envolvendo o trabalho realizado por unidade de área para fraturar o vidro residual e os precipitados tem-se:

$$K_{IC}^{gc} = K_{IC}^{vidro} \sqrt{\frac{E_{gc}}{E_{vidro}} + f \left( \frac{E_{gc}}{E_{cristal}} \left( \frac{K_{IC}^{cristal}}{K_{IC}^{vidro}} \right)^2 - \frac{E_{gc}}{E_{vidro}} \right)}, \quad (51)$$

onde  $K_{IC}$  e  $E$  são tenacidade à fratura e módulo de elasticidade de cada fase: vidro, cristais e vitrocerâmicas ( $gc$ ) (SERBENA *et. al*, 2015). Esta equação indica uma relação linear entre  $K_{IC}^{gc}$  e  $f$  porque  $E_{gc}$  também depende linearmente de  $f$ . Portanto, o principal mecanismo de tenacidade nessas vitrocerâmicas de *LS2* é a cristalização de uma fase cristalina mais resistente. A dependência linear decorre do aumento da área superficial fraturada da fase cristalina e do aumento do módulo de elasticidade da vitrocerâmica (SENK *et. al*, 2023).

Huang e colaboradores (2013) produziram uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio de alta resistência em um sistema complexo de vidro, composto por  $SiO_2 - Li_2O - CaO - P_2O_5 - ZrO_2$ . Eles estudaram a influência das temperaturas de recozimento e cristalização, a microestrutura e as propriedades mecânicas como tenacidade à fratura pela técnica de indentação Vickers e resistência à flexão pela técnica de flexão de três pontos deste sistema. Mesmo tendo sistemas vítreos de lotes e porcentagem de  $SiO_2$  em peso diferentes, a influência da temperatura pode ser observada, sendo que quanto maior a temperatura de recozimento em várias fases, menor a resistência à flexão da vitrocerâmica que diminui de  $439 \pm 93$  MPa para  $371 \pm 49$  MPa, enquanto a tenacidade à fratura aumentou de  $0,93 \pm 0,01$  MPa. $m^{0,5}$  para  $1,29 \pm 0,07$  MPa. $m^{0,5}$ . Isso pode ser explicado pelo fato de que uma temperatura mais elevada gera cristais de *LS2* maiores.

Soares e colaboradores (2020) desenvolveram uma nova vitrocerâmica resistente,

forte e usinável à base da fase cristalina do metassilicato de lítio (*LS*) para possíveis aplicações odontológicas. A microestrutura dessa vitrocerâmica é em formato de castelo de cartas composta por 50% vol. de cristais *LS* em forma de placa de 5-25  $\mu$  m, dispersos aleatoriamente em uma matriz vítrea, 12 % vol. de fase de dissilicato de lítio, duas fases cristalinas menores e 34% vol. de vidro residual. A tenacidade à fratura média medida pela técnica de torção dupla foi de  $3,5 \pm 0,5$  MPam<sup>0,5</sup>. A resistência média à fratura, avaliada pela técnica de esferas sobre 3 esferas (B3B), foi de  $450 \pm 40$  MPa, e o módulo de elasticidade, determinado por nanoindentação, foi de  $124 \pm 2$  GPa.

## 6.12 CURVA-R

A curva-R ocorre quando os valores de  $K_{IC}$  crescem com o aumento do tamanho da trinca. Nesse caso, a energia elástica é dissipada à medida que a trinca se propaga (EVANS, 1990 e COOK *et. al.*, 1985). O ponteamto das trincas é observado nas vitrocerâmicas de *LS2*, conforme mostrado nas Figuras 79(c) e 79(f). A curva-R depende do tamanho e da geometria da trinca, da geometria da amostra, bem como do tipo de teste usado. O comportamento da curva-R tem sido estudado extensivamente em cerâmicas, como a alumina (STEINBRECH; VEKINIS *et. al.*, 1990), no entanto, estudos sobre a curva-R em vitrocerâmicas são escassos. Por exemplo, Vekinis e colaboradores (1990) estudaram o comportamento da curva-R da alumina. Eles derivaram expressões para três fatores que afetam a curva-R, como visto na seção 6.10. O primeiro é o armazenamento de energia elástica dos ligamentos intactos entre as faces da trinca até a fratura. O aumento da tenacidade devido a este mecanismo é dado por:

$$\Delta K = \sigma_s \sqrt{\frac{f.d}{18(1-\nu^2)}}. \quad (52)$$

A segunda é a energia dissipada como resultado do atrito do cristal que une as faces da trinca. Neste caso, o aumento da tenacidade é dado por:

$$\Delta K = \sqrt{\frac{\mu E}{2(1-\nu^2)}} \sigma_p \cdot f.d, \quad (53)$$

onde  $\nu$  é o coeficiente de poisson do grão e  $\sigma_p$  é a tensão média que um cristal ou a matriz vítrea exerce nas faces do cristal em ponte. Pode ser considerada como a tensão residual térmica média.

O terceiro mecanismo é a rotação do cristal que une as faces da trinca durante a fratura, causando micro trincamento e fricção. O aumento na tenacidade à fratura é:

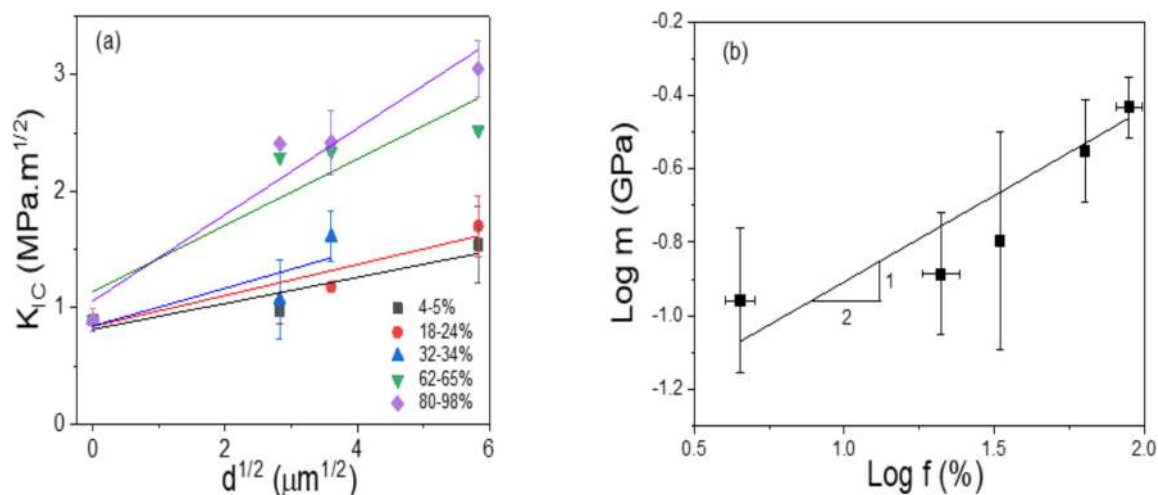
$$\Delta K = \sqrt{\frac{\mu E}{4(1-\nu^2)}} \sigma_s \cdot f.d. \quad (54)$$

Nesse estudo, o segundo e o terceiro mecanismos foram os mais importantes para a curva R da alumina. Como mostrado na Figura 79, todos os três mecanismos são

observados na vitrocerâmica de *LS2*.

Todos os mecanismos prevêm uma dependência do aumento de  $K_{IC}$  devido à curva-R proporcional a  $\sqrt{fd}$ . Para testar essa dependência, redistribui-se os dados da Figura 78(a) como na Figura 90(a) agrupando os dados com fração volumétrica cristalizada constante e exibindo a variação de  $K_{IC}$  com  $d^{0,5}$ . As linhas são o melhor ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados. Conforme  $f$  aumenta, o coeficiente angular das linhas determinadas pela regressão linear,  $m$ , aumenta. De acordo com as Equações (52), (53) e (54), este aumento deve ser proporcional a  $f^{0,5}$  para uma constante  $d$ . A Figura 90(b) mostra a variação de  $m$  com  $f$  em escala logarítmica. A linha é o melhor ajuste linear e a inclinação calculada é  $0,5 \pm 0,1$ . Este é o valor previsto pelas Eqs. (52), (53) e (54), confirmando o fenômeno da curva-R em vitrocerâmicas de *LS2*.

**Figura 90:** Variação da (a) tenacidade à fratura com o tamanho do cristal para  $f$  constante e (b) coeficiente angular das linhas em (a) com fração volumétrica cristalizada.



Fonte: A autora.

Os materiais que exibem o comportamento da curva-R são caracterizados por um aumento na tenacidade à fratura à medida que a trinca começa a crescer, até que uma zona de ponte totalmente desenvolvida e estável seja estabelecida atrás da trinca e a tenacidade à fratura atinja um valor constante. Nas vitrocerâmicas de *LS2*, o comprimento da zona de ponte estável é de aproximadamente 70 μm (LUBAUER e BELLI *et al.*, 2022). Também foi relatada evidência de menor tenacidade à fratura para vitrocerâmicas dentárias baseadas em *LS2* com cristais submicrônicos.

Lubauer e colaboradores (2022) investigaram o comportamento de curva-R em três materiais odontológicos comerciais de dissilicato de lítio. Eles utilizaram uma abordagem indireta partindo da relação entre resistência e o tamanho inicial da trinca obtida a partir de ensaios de tenacidade à fratura quase estática, pela técnica de flexão de quatro

pontos com pré trincas produzidas por indentação Knoop. Para se obter os valores do fator de intensidade do início da extensão estável da trinca,  $K_{I,0}$  os autores utilizaram um espécime de microcantilever com um entalhe produzido por feixes de íons focados "*focused-ion-beam milling*". Os autores observaram que a fração cristalina, a geometria do cristal e sua orientação em relação ao plano da trinca influem no mecanismo de curva-R, sendo que cristais mais alongados proporcionam gastos maiores de energia, fator que aumenta a tenacidade à fratura e pode compensar baixas frações cristalinas.

Um dos principais mecanismos que influem na curva-R é a blindagem que contribui para o aumento de  $K_{IC}$  ocasionado pela zona de ponteamto ocorrendo trincas entre as faces dos cristais. A trinca tende a ocorrer em situações que o gasto de energia é menor, por isso em baixas frações cristalinas ela tem maior liberdade para atravessar a fase vítrea, até encontrar um cristal. O cristal pode blindar e despende um gasto maior de energia para que a face da trinca continue abrindo. LUBAUER e colaboradores (2022)) e SABINO e colaboradores (2022 ) também observaram esse fenômeno de ponteamto na ponta da trinca, ocasionando o efeito de curva-R para vitrocerâmicas de *LS2* e *BS2*, respectivamente. Ambos obtiveram maiores valores de  $K_{IC}$  quanto maior o tamanho do cristal e da fração volumétrica cristalizada.

O forte aumento no  $K_{IC}$  para a vitrocerâmica com  $34 \mu\text{m}$  em baixo  $f$ , que não é observado para os cristais de  $8$  e  $13 \mu\text{m}$ , é uma indicação do comportamento da curva R presente para precipitados maiores e frações de baixo volume.

Não foi observado comportamento de curva-R para as vitrocerâmicas de *B5S8*.

## 7 CONCLUSÃO

Este é o primeiro trabalho sistemático desenvolvido para caracterizar as propriedades mecânicas do *B5S8*. Avaliou-se os efeitos da microestrutura na resistência à fratura e tenacidade. Os cristais de *B5S8* apresentaram formas esferulíticas e cristalização parcial nos esferulitos. A parte central dos esferulitos é rica em sílica e, em cristais acima de 12  $\mu\text{m}$ , apresenta microtrincas. A expansão térmica da vitrocerâmica de *B5S8* é anisotrópica, sendo que o coeficiente de expansão térmica do vidro é ligeiramente menor que o da vitrocerâmica.

Os valores de módulo elástico e de dureza, para os GCs de *B5S8*, aumentam com a fração volumétrica cristalizada e têm pouca variação com relação ao tamanhos dos esferulitos, sendo que quanto maior o diâmetro do esferulito, menor o valor encontrado de  $E$  e  $H$ . O mesmo acontece para os valores de dureza Vickers. Estes resultados diferem dos obtidos para a vitrocerâmica de dissilicato de lítio, onde  $H_v$  cresce com o aumento da fração cristalina e do tamanho dos cristais.

Para todos os tamanhos de esferulitos, nos primeiros 20 % da fração volumétrica cristalizada de esferulitos, a resistência à fratura do sistema *B5S8* decai em torno de 15 % com relação ao valor de  $\sigma_s$  do vidro. A partir de  $f$  e  $f'$  maiores que 30 %, a resistência biaxial aumenta com o volume de fração cristalizada, para todos os tamanhos de cristais. À medida que o tamanho do esferulito aumenta, a resistência mecânica diminui. Ela é controlada pela presença de microtrincas que dependem do tamanho dos esferulitos.

A tenacidade à fratura no *B5S8* aumenta com a fração volumétrica de esferulitos, e não apresenta variação significativa com relação ao tamanho do cristal. O aumento da tenacidade à fratura do *B5S8* é modesto quando comparado a outras vitrocerâmicas. Uma hipótese é que a tenacidade da fase  $Ba_5Si_8O_{21}$  seja baixa, explicando o motivo do aumento sutil de  $K_{IC}$  ser devido à deflexão da trinca. O sistema *B5S8* não apresenta comportamento de curva-R, ao contrário do *LS2*. Os mecanismos de curva-R do *LS2* apontaram uma dependência proporcional a  $\sqrt{f \cdot d}$ .



## SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando à dar continuidade dos estudos apresentados nesta tese, a partir dos resultados obtidos sugerimos:

- Realizar experimentos usando ensaios de risco para investigar a resistência em amostras vítreas e cristalizadas de vitrocerâmicas de *B5S8*;
- Realizar experimentos de radiação síncrotron e microscopia de transmissão para entender melhor a composição dos cristais e sua microestrutura, assim como suas tensões residuais internas;

## REFERÊNCIAS

- ANDERSON, T. L. Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications. **New York: CRc Press**, 1995.
- ALVES, O. L. Vidros. **Cadernos Temáticos - Química Nova na Escola**. São Paulo. v. 1, p. 9-20, 2001.
- ALBUQUERQUE M.da C. F.; RODRIGUES J. A.; Characteristics of the double-torsion test to determine the R-curve of ceramic materials. **Materials Research**. v.9 n.4, p. 361-368, 2006.
- ANSTIS, G. R. *et al.* A Critical-Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture-Toughness .1. Direct Crack Measurements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, n. 9. p. 533-538, 1991.
- ARAÚJO, E. B. Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, 20, p.359-362, 1997.
- ASFORA, V. K. **Fluorescência de raios X por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco**. Dissertação de mestrado.Universidade Federal de Pernambuco. Recife -PE, 2010.
- ASAMI, K. UEDA, J.; TANABE, S. Long persistent luminescence and blue photochromins in  $Eu^{2+} - Dy^{3+}$  co-doped barium silicate glass ceramic phosphor. **J. Lumin**, v. 207, p. 246-250, 2019.
- BEALL, G. H.; Donald (Don) Stookey Dr. S. (1945-2014): Pioneering Researcher and Adventurer. **Frontiers in Materials**, v. 3, p. 1–8, 2016.
- BELLI, R. WENDLER, M. PETSCHERT, A. e LOHBAUER, U. “Mixed-mode fracture toughness of texturized LS2 glass-ceramics using the three-point bending with eccentric notch test,” **Dent. Mater.**, v. 33, n. 12, p. 1473-1477, 2017.
- BOWER, A. F.; e ORTIZ, M. “A three-dimensional analysis of crack trapping and bridging by tough particles,” **J. Mech. Phys. Solids**, vol. 39, no. 6, p. 815-858, 1991. doi:10.1016/0022-5096(91)90026-K.
- BRAUM, S. E. **Efeito do Grau de Cristalização nas Propriedades Mecânicas de Vitrocerâmicas de Dissilicato de Lítio**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- BRAUN, S. E.; MIKOVSKI, A.; COMIN, A. N.; THESING,L. A.; SOARES,P.; LEPIENSKI, C. M. Influência da cristalização na dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura por indentação em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio ( $Li_2O.2SiO_2$ ). **Cerâmica**, v.64, p. 301-310, 2018.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

COELHO, A.A. Computer Programs TOPAS and TOPAS-Academic : an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C ++, **Journal Appl. Cryst.**, p. 210–218, 2018. <<https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>>.

COOK, R. F.; LAWN, B. R.; e FAIRBANKS, C. J. “Microstructure-Strength Properties in Ceramics: I, Effect of Crack Size on Toughness,” **Journal Am. Ceram. Soc.**, v. 68, n. 11, p. 604-615, 1985. doi:10.1111/j.1151-2916.1985.tb16163.x.

CRUZ, C.; SENK, M. V.; SOUZA, G. B.; SERBENA, F. C. Effect of crystal size on the tribological properties of lithium disilicate glass-ceramic sliding against alumina and tungsten carbide spheres. **Industrial Lubrication and Tribology**, 2020.

CUNHA, A. G. Dicionário etimológico da língua portuguesa. 4ed. Rio de Janeiro. **Lexikon**, 2010.

CULLITY, B. D. Elements of X-RAY DIFFRACTION. United States of America: **Addison-Wesley Publishing Company**, 1978.

DAGUANO, J. K.M.B. DANTAS, SOARES, V. O; ALVES. M. F. R. P.; ZANOTTO, E. D. Optimizing the microstructure of a new machinable bioactive glass-ceramic. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**. v.122, 2021.

DANZER, R.; BORGER, A.; SUPANCIC, P. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc. **Journal of the European Ceramic Society**.v. 22, n.9, p. 1425-1436, 2002.

BORGER, A.; SUPANCIC, P.; DANZER, R., LUBE, T.; HANRRER, W.. The ball on three balls tests Strength and failure analysis of diferent materials. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 27, p. 1481-1485, 2007.

DEUBENER, J. *et. al.* Updated definition of glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 501, p. 3–10, 2018.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. M. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras. **Ed. PUCRS**, Porto Alegre, 2007.

DECHANDT, I. C. J.; SOARES, P. PASCUAL, M. J.; SERBENA, F.C. Sinterability and mechanical properties of glass-ceramics in the system SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO/ZnO. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, p. 6002-6013, 2020.

EVANS, A. G. “Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics,” **Journal Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n. 2, p. 187-206, 1990.

FABERS, K. T. e EVANS, A. G. “Crack deflection processes-I. Theory,” **Acta Metall.**, v. 31, n. 4, p. 565-576, 1983. doi:10.1016/0001-6160(83)90046-9.

FOKIN, V. M.; ZANOTTO, E.D.; YURITSYN, N. S.; SCHMELZER, J.W.P. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. **Journal of Non-crystalline Solids**. v. 352, p. 2681-2714, 2006.

FOKIN, V. M.; ABYZOV, A.S.; SCHMELZER, J. W. P; ZANOTTO, E. D. Stress induced pore formation and phase selection in a crystallizing stretched glass. **Journal of Non-Crystalline Solids** v. 356, p. 1679-1688, 2010.

FREIMAN, S. W.; HENCH, L. L. Effect of Crystallization on Mechanical Properties of Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> Glass-Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society** v. 52, p. 86-87, 1972.

GALLO, L. S.; VILLAS-BOAS, M. O. C.; RODRIGUES, A. C. M.; MELO, F.C. L.; ZANOTTO, E.D. Transparent glass-ceramics for ballistic protection: materials and challenges. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, p. 3357-3372, 2019.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, A. S.. **Ensaio dos Materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

GREEN, D. J. "Fracture Toughness Predictions for Crack Bowing in Brittle Particulate Composites," **Journal Am. Ceram. Soc.**, v. 66, n. p. 1, 4-5, 1983.

GOMES, E. O.; MOULTON, B. J. A.; CUNHA, T. R.; GRACIA, L.; PIZANI, P. S.; ANDRES, J. Identifying and explaining vibrational modes of sanbornite ( $BaSi_2O_5$ ) and  $Ba_5Si_8O_{21}$ : A joint experimental and theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. v.248, 2021.

HSUEH; C. H. BECHER; P. F. **Material. Sci. Eng.** A 212, p.22-28, 1996.

HOLAND, W. BEALL, G.. *Glass-Ceramic Technology*. 1<sup>a</sup>. New York: **American ceramic Society /Wiley**, 2002.

HUANGA, S.; CAO, P.; WANG, C.; HUANG, Z.; GAO, W. Fabrication of a high-strength lithium disilicate glass-ceramic in a complex glass system. **Journal of Asian Ceramic Societies** v.1, p. 46-52, 2013.

JUSTO, V. M. **Fortalecimento e tensões residuais em selantes vitrocerâmicos para pilhas a combustível de óxido sólido**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa -PR, 2020.

KANDIL, F. A.; LORD, J. D.; FRY, A.T.; GRANT, P. V. A Review of Residual Stress Measurement Methods -A Guide to Technique Selection. **NPL Materials Centre Queens Road Teddington**, Middlesex, UK, 2001.

KERSTAN M. and RUSSEL, C. "Barium silicates as high thermal expansion seals for solid oxide fuel cells studied by high-temperature X-ray diffraction (HT-XRD)," **Journal Power Sources**, v. 196, n. 18, p. 7578-7584, 2011.

KINGERY, W. D. *et al.* Introduction to Ceramics; **John Wiley & Sons** New York, 1976.

KODA, M.; KARAKAYA, N.; WIS, A. A.; OZKOC, G.. Thermal Properties (DSC, TMA, TGA, DTA) of Rubber Nanocomposites Containing Carbon Nanofillers. Book Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites Fundamentals and Applications. **Elsevier**. Chapter eleven, 2019.

KOTOUL M. *et al.* Toughening effects quantification in glass matrix composite reinforced by alumina platelets. **ia** v.56, p.2908-2918, 2008.

LI, D. , GUO, J. W.; SWANG, X. ZANGUE, S. F.; HE, L. , Effects of crystal size on the mechanical properties of a lithium disilicate glass-ceramic. **Materials Science e Engineering A** v. 669, p. 332-339, 2016.

LUBAUER, U. ; Belli, J.; PETERLIK, R.; HURLE, H.; LOHBAUER, K.; “Grasping the Lithium hype: Insights into modern dental Lithium Silicate Glass-ceramics,” **Dent. Mater.**, v. 38, p. 318–332, 2022.

LUBAUER, J.; AST, J.; GOKEN, M.; MERLE, B. LOHBAUER, U. Resistance-curve envelopes for dental lithium disilicate glass-ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**. 2022.

MAKENZIE, E. M.; DENG, B.; VAN HOESEN, D. C.; XIA, X.; BAKER, D. E.; REZIKYAN, A.; YOUNGMAN, E. R.; KELTON, K. F. Nucleation Pathways in Barium Silicate Glasses. **Nature Research**. n.69, 2021.

MASTELARO, V. R.; ZANOTTO, E. D. Internal residual stresses in glassceramics: A review. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v.358, p. 975-984, 2012.

MAZALI, I.O. Determinação da Densidade de Sólidos pelo Método de Arquimedes, **O Laboratório de Química do Estado Sólido**. (n.d.). <[https://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia\\_lqes\\_meptotec\\_densidade\\_arquimedes.pdf](https://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meptotec_densidade_arquimedes.pdf)>. Acessado 25/05/2021.

MEYERS, M.; CHAWLA, K. **Mechanical Behavior of Materials**. New York: Cambridge University Press, 2009.

MORECEAU, J. et al. Nucleation and crystallization of  $Ba_2Si_3O_8$  spherulites in a barium aluminum silicate glass, and mechanical properties of the obtained glass-ceramics. **Journal of the European Ceramics Society**, v. 41, p. 838-848, 2021.

MORRELL, R. Fracture toughness testing for advanced technical ceramics: internationally agreed good practice. **Advances in Applied Ceramics**, v. 105, n. 2, p. 88-98, 2006.

MORI; T. TANAKA; K. **Acta Metall. Mater.** 21, 571-574, 1973.

MUNZ, D. What Can We Learn from R-Curve Measurements? **Journal of the Ameri-**

can Ceramic Society. v. 90, p. 1-15, 2007.

NASCIMENTO FILHO, V. F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescências de raios x por dispersão de energia (ED -XRF) e por reflexão total (TXRF).Piracicaba: CENA/USP, 1999.

NIIHARA, K.; MORENA, R.; HASSELMAN, D. P. H. Evaluation of  $K_{Ic}$  of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratios. **Journal of Materials Science Letters**, v. 1, n. 1, p. 13-16, 1982.

OLIVER, W.C.; PHARR, G.M. Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, **Journal of Materials Research**.v. 7, p. 1564–1583, 1992.

PADILHA, A. F.. Materiais de Engenharia.Microestrutura e Propriedades. Curitiba, Hemus SA, 2000.

PINTO; H. *et al.* Surface and bulk residual stresses in  $LI_2O.2SiO_2$  glass-ceramic. **Journal of Non-Crystalline Solids** v. 353, p. 2307–2317, 2007.

PRANDEL, L. V. **Integração de métodos de caracterização mineralógica de solos cauliniticos**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa -PR, 2015.

QUINN, G. D. *et al.* Flexural Strength of Ceramic and Glass Rods. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 37, n. 3, p. 222-244, 2009.

RODRIGUES, A. M.; CASSAR, D. R.; . FOKIN, V. M; ZANOTTO, E. D. Crystal growth and viscous flow in barium disilicate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 479, p. 55-61, 2018.

RODRIGUES, G. **Investigação da expansão térmica de silicetos e boro-silicetos de metis refretarios via difração de raios X**. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química de Lorena. São Paulo, 2005.

SABINO, S. R. F.; CORDEIRO, B.G.B.;SILVA, L.D.; PUKASIEWICZ, A.G.M.; ZANOTTO, E.D.; SERBENA, F.C. Decoupling Microstructural And Residual Stress Effects On Glass-Ceramic Toughening, **Chemical Engineering (Engineering) eJournal**, 2022.

STEINBRECH, R. W.; REICHL, A.; and SCHAARWACHTER, W. “R-Curve Behavior of Long Cracks in Alumina,” **Journal Am. Ceram. Soc.**, vol. 73, no. v. 7, p. 2009–2015, 1990.

RODRÍGUEZ-LÓPEZ, S. *et al.* Mechanical properties of solid oxide fuel cell glass-ceramic sealants in the system  $Bao/SrO - MgO - B_2O_3 - SiO_2$ . **Journal of the European Ceramic Society**. 2017.

RODRIGUES, L. R. **Nucleação e crescimento de cristais, difusão e relaxação estrutural em vidros  $2Na_2O.CaO..3SiO_2$  e  $5BaO.8SiO_2$** . Tese de Doutorado. UFSCAR. São Carlos-SP 2021.

SAKAI, M., BRADT, R. C. The crack Growth Resistance Curve of Non- Transforming Ceramics. **Journal of Ceram. Soc.**. Jap. Int, v.96, p. 779, 1988.

SAKAI, M., BRADT, R. C. Fracture toughness testing of brittle materials **International Materials Reviews** v. 38 n.2, p. 53-75, 1993.

SAKAI, M., BRADT, R. C.. Fracture toughness testing of brittle materials. **International Materials Reviews** v. 38, p. 53, 1993.

SCHEIDER, C. A.; RASBAND, W. S., and ELICEIRI, K. W. “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis,” **Nat. Methods**, v. 9, n. 7, p. 671–675, 2012.

SAMUELS, J.; ROBERTS, S. G. The Brittle Ductile Transition in Silicon 1 Experiments. **Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences**. v.421 n. 1860, p. 1-8, 1989.

SENK, M. V. **Efeito da fração cristalina e do tamanho do cristal na resistência mecânica e tenacidade à fratura da vitrocerâmica dissilicato de lítio**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2017.

SENK, M. V.; MATHIAS, I.; ZANOTTO, E. D.; SERBENA, F. C. Crystallized fraction and crystal size effects on the strength and toughness of lithium disilicate glass-ceramics, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 43, n. 8, p. 3600–3609, 2023.

SERBENA, F. C. and ZANOTTO, E. D. Internal residual stresses in glassceramics: A review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, p. 975-984, 2012.

SERBENA, F. C.; MATHIAS, I.; FOERSTER, C. E.; ZANOTTO, E. D. Crystallization toughening of a model glass-ceramic. **Acta Materialia** v. 86, p. 216-228, 2015.

SHELBY, J. E. Introduction to Glass Science and Technology. 2<sup>a</sup> ed. Cambridge; UK. **Advancing the chemical Sciences**, 2005.

SILVA, W. T.; FILGUEIRAS, A.L. O vidro e sua importância na vida e na química. **Química Nova**, v.46 n.5, p. 491-501, 2023.

SHINOZAKI, K.; HONMA, T.; KOMATSU, T. Elastic properties and Vickers hardness of optically transparent glass–ceramics with fresnoite  $Ba_2TiSi_2O_8$  nanocrystals. **Materials Research Bulletin**. v. 46, p. 922-928, 2011.

SCHNEIDER, C.A.; RASBAND, W.S.; ELICEIRI, K.W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, **Nat Methods**. v.9, p. 671–675, 2012.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Principles of Instrumental Analysis.

6<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: **Thomson Brooks/ Cole**, 2007.

SONG, X. Q. *et. al.* Temperature-stable  $BaAl_2Si_2O_8-Ba_5Si_8O_{21}$ -based low-permittivity microwave dielectric ceramics for LTCC applications. **Ceramics International**. p. 224, 2017.

SOARES, P.C.Jr.; ZANOTTO, E.D.; FOKIN, V.M. JAIN, H. TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids** v.331, p. 217–227, 2013.

SOARES, V. O. *et al.* New, tough and strong lithium metasilicate dental glass-ceramic. **Ceramics International**, v. 47, n. 2, p. 2793–2801, 2020.

SOARES, V. O.; SERBENA, F.C; MATHIAS, I.; CROVACE, M. C.; ZANOTTO, E. D. New, tough and strong lithium metasilicate dental glass-ceramic. *Ceramics International*. v. 47, p. 2793-2801, 2021.

VEKINIS, G.; ASHBY, M. F; e BEAUMONT, P. W. R. “R-curve behaviour of  $Al_2O_3$  ceramics,” **Acta Metall. Mater.**, v. 38, n. 6, p. 1151–1162, 1990.

XIA, X.; VAM HOESEN, D. C.; MCKENZIE, M. E.; YOUNGMAN, M. E.; GULBITEN, O.; KELTON. Time-dependent nucleation rate measurements in  $Ba_{0.2}SiO_2$  and  $5BaO.8SiO_2$  glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. p. 525, 2019.

WANG, P. *et. al.* Sunlight Activated Long-Lasting Luminescence from  $Ba_5Si_8O_{21}: Eu^{2+}, Dy^{3+}$  Phosphor. **Inorganic Chemistry**, v. 4, p. 1690–1697, 2014.

WITHERS, P. J.; H. BHADSHIA, H. K.D. Residual stress: Part 1 – Measurement techniques. **Materials Science and Technology**, v. 17, p. 355 - 365, 2001.

XIA, X.; VAM HOESEN, D. C.; MCKENZIE, M. E.; YOUNGMAN, R. E.; GULBITEN, O.; KELTON, K. F. Low-temperature nucleation anomaly in silicate glasses shown to be artifact in a  $5BaO.8SiO_2$  glass. **Nature Communications**, 2021.

ZANOTTO, E. D. Vitrocerâmica. I **Encontro Nacional de Cerâmica da Associação Brasileira de cerâmica**. p. 88-101, 1986.

ZANOTTO, E. D.; JAMES, P. F. Experimental test of the general theory of transformation kinetics; homogeneous nucleation in a  $BaO.2SiO_2$  glass. **Journal Non. Cryst. Solids**. v. 104, p. 70,72, 1988.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490–495, 2017.

ZHAO, Y.; MALZBENDER, Z.; GROSS, S. M. The effect of room temperature and high temperature exposure on the elastic modulus, hardness and fracture toughness of glass ceramic sealants for solid oxide fuel cells. **Journal of Ceramic Society** v. 31, p. 541-548, 2011.



ZHANG, F. REVERON, H.; SPIES, B. C; MEEBRBEK, VAN B.; CHEVALIER, J. Trade-off between fracture resistance and translucency of zirconia and lithium-disilicate glass ceramics for monolithic restorations. **Acta Biomaterialia** v. 91, p. 24-34, 2019.

ZORZIN, J. *et al.* Adhesion and interfacial characterization of biomimetically texturized lithium disilicate. International **Journal of Adhesion and Adhesives**. v. 91, p. 131-141, 2019.

**APÊNDICE A - PUBLICAÇÕES**

**Senk, M. V.**; Mathias, I.; Zanotto, E. D.; Serbena, F. C. Crystallized fraction and crystal size effects on the strength and toughness of lithium disilicate glass-ceramics, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 43, n. 8, p. 3600–3609, 2023.

**Senk, M. V.**; Mathias, I.; Zanotto, E. D.; Serbena, F. C. Decoupling crystallized fraction and crystal size effect on the toughness and strength of a stoichiometric glass-ceramic. Book of Abstracts in **Brazilian Materials Research Society - SBPMat** and Oral presentation form by Francisco Carlos Serbena at the XX B-MRS Meeting, Foz Iguacu-PR, 2022.

Cruz, C.; **Senk, M. V.**; Souza, G. B.; Serbena, F. C. Effect of crystal size in the tribological properties of lithium disilicate glass-ceramic sliding against alumina and tungsten carbide spheres. **Industrial Lubrication and Tribology**2020.

**Senk, M. V.**; Mathias, I.; Zanotto, E. D.; Serbena, F. C. Crystal size and crystallinity effects on the strength and fracture toughness of stoichiometric lithium disilicate glass-ceramics. Poster. In: XII BrazGlass - Brazilian Symposium on Glass and Related Materials. The XII BrazGlass Book of Abstracts. Lavras – MG. Outubro, 2019.

**Senk, M. V.**; Mathias, I.; Zanotto, E. D.; Serbena, F. C. Effect of Crystal Size and Crystallinity on the Fracture Toughness and Strength of Stoichiometric Lithium Disilicate Glass-Ceramics. Poster in **ICC7 7<sup>th</sup> International Congress on Ceramics and 62<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica**. The ICC7 7<sup>th</sup> International Congress on Ceramics and 62<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica Book of Abstracts. Foz do Iguacu-PR, Junho 2018.