

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA

IOLANDA CRISTINA JUSTUS DECHANDT

FADIGA E VISCOSIDADE DE VITROCERÂMICAS DE DISSILICATO DE LÍTIO E  
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE VITROCERÂMICAS DO SISTEMA  $MgO-Al_2O_3-SiO_2/ZnO$

PONTA GROSSA  
2021

IOLANDA CRISTINA JUSTUS DECHANDT

FADIGA E VISCOSIDADE DE VITROCERÂMICAS DE DISSILICATO DE LÍTIO E  
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE VITROCERÂMICAS DO SISTEMA MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-  
SiO<sub>2</sub>/ZnO

Tese submetida ao programa de Pós-graduação em Ciências – Área de Concentração: Física – da Universidade Estadual de Ponta Grossa como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Física.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena.

PONTA GROSSA  
2021

D293 Dechandt, Iolanda Cristina Justus  
Fadiga e viscosidade de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio e propriedades mecânicas de vitrocerâmicas do sistema  $MgO-Al_2O_3-SiO_2/ZnO$ . / Iolanda Cristina Justus Dechandt. Ponta Grossa, 2021.  
155 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena.

1. Fadiga. 2. Resistência mecânica. 3. MAS. 4. Sinterização. 5. Viscosidade.  
I. Serbena, Francisco Carlos. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Física.  
III.T.

CDD: 530.1

## TERMO DE APROVAÇÃO

**Iolanda Cristina Justus Dechandt**

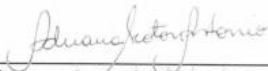
### **“FADIGA E VISCOSIDADE DE VITROCERÂMICAS DE DISSILICATO DE LÍTIO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE VITROCERÂMICAS DO SISTEMA MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>/ZnO”**

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção no grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Ciências – Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:



Dr. Francisco Carlos Serbena – UEPG – Presidente



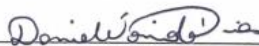
Dr.ª Adriana Scoton Antonio Chinelatto – UEPG – Titular



Dr. Sérgio da Costa Saab – UEPG – Titular



Dr. Viviane Oliveira Soares – UEM – Titular



Dr. Daniele Toniolo Dias – UTFPR – Titular

Ponta Grossa, 23 de fevereiro de 2021.

Dedico à minha mãe e a minha tia,  
as quais nunca me deixaram perder  
a fé, inspiração e a alegria.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela força em todos os momentos difíceis;  
A toda minha família, e em especial minha mãe Sirlei e minha tia Mirian pelo carinho, apoio e afeto para que o doutorado se tornasse possível;  
Ao meu amado noivo Luis Valério por todo o amor, carinho e conhecimentos compartilhados ao longo desta caminhada e participação em todos os momentos;  
Ao professor Dr. Francisco Serbena pela sua orientação, paciência e conhecimentos compartilhados;  
À Dra. María Jesús Pascual Francisco pela sua orientação e apoio durante o doutorado sanduíche;  
Ao professor Miguel Angel Rodriguez Barbero pelas conversas e conselhos durante o doutorado sanduíche;  
Ao professor Dr. Edgar Zanotto pelo uso de equipamentos do LaMaV (DEMA/UFSCAR), ao José Rodriguez da Silva pelo preparo dos vidros e à Laís Dantas pela realização de medidas de DRX;  
Ao professor Dr. Gerson Kniphoff da Cruz por todas as oportunidades e conselhos dados no período de graduação;  
Ao professor Paulo César Soares pela realização das medidas de risco no laboratório da Escola Politécnica da PUC, em Curitiba;  
Aos companheiros de grupo de propriedades mecânicas e de superfície André, Crislaine, Ivan, Karen, Leonardo, Mariza, Simone, Silvio, Talita e Virgínia por toda ajuda e boas risadas durante o doutorado;  
A todos os amigos do grupo FASCA;  
Aos amigos Fábio, Luiz Otávio e Victor pela amizade durante todos esses anos;  
Ao Silvio Gonsalves pelas medidas de perfil realizadas no equipamento nanoindentador do C-Labmu;  
Às alunas Gabriela Dogado e Rafaelly Perek por toda ajuda fornecida durante este trabalho;  
À CAPES pelo auxílio financeiro da bolsa de doutorado e doutorado sanduíche (contrato nº88881.132583/2016-01) que possibilitou a realização de parte deste trabalho no *Instituto de Cerámica y Vidrio* em Madri;

À Laura Fernandez Rodriguez e ao Giulio Gorni por toda a ajuda e amizade durante minha estadia no *Instituto de Cerámica y Vidrio*;

À Paula Medeiros, Claudia Bortoloto, Beatriz Jucá, Maryella Sobrinho, Raquel Ferreira, Ana Paula Lock, Iara Maribondo e Pedro Santos pela amizade e conhecimentos compartilhados durante o período de doutorado sanduíche.

¡Gracias por todo!

À Luya Li e Qiyuan Chen, minhas colegas de quarto, pela amizade, apoio e compartilhamento de cultura. 谢谢;

Ao complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU / UEPG) e seus técnicos;

Ao CNPq a Fundação Araucária pelo auxílio financeiro;

E a todos que de alguma forma contribuíram na construção deste trabalho,

Muito obrigada!!

*Dream on, dream on, dream on  
And dream until your dream comes true (...)  
(Aerosmith)*



## RESUMO

A revolução no uso de materiais bioativos promoveu a melhora da qualidade de vida das pessoas, porém o desgaste desses materiais continua acompanhando o processo de envelhecimento. Frente a esse desafio, neste trabalho foi investigada a influência do ambiente químico (água e solução SBF) nas propriedades mecânicas de vidros e vitrocerâmicas com aplicações dentárias e bioativas. O módulo de Weibull, os parâmetros de fadiga dinâmica e a resistência mecânica dos sistemas dissilicato de lítio e dos biovidros Biosilicato e 45S5 foram estudadas em diferentes ambientes através da técnica esfera-sobre-três esferas (B3B) com diferentes taxas de carregamento. Os ensaios realizados em 10% de umidade relativa para o vidro LS<sub>2</sub> mostraram um valor médio de módulo de Weibull igual a 4 enquanto que para o mesmo vidro testado em água o valor foi de  $5 \pm 1$ . Para o vitrocerâmico LS<sub>2</sub> com fração cristalina de  $96 \pm 1\%$  testado em água o módulo de Weibull encontrado foi de  $7 \pm 1$ . Os valores de resistência mecânica para os vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> testados em 10% de umidade relativa e em água aumentaram com as taxas de carregamento e com a fração cristalizada. O parâmetro de Weibull possuiu valores de 6 e  $4 \pm 1$  para o vidro e a vitrocerâmica Biosilicato com 38% de fração cristalina testados em SBF, respectivamente. Os valores de resistência mecânica encontrados para os vidros e vitrocerâmicos Biosilicato foram iguais a  $80 \pm 1$  e  $77 \pm 5$  MPa, respectivamente. A resistência mecânica do vidro 45S5 foi igual a  $58 \pm 10$  MPa. Os valores de parâmetro de fadiga para o sistema LS<sub>2</sub> testado em 10% de umidade variaram de  $15 \pm 5$  para o vidro e aumentaram com o aumento da fração cristalina, até o valor de  $21 \pm 9$  para a fração cristalina de  $60 \pm 5\%$ . O parâmetro de fadiga para as vitrocerâmicas de LS<sub>2</sub> testadas em água variaram de  $14 \pm 5$  para o vidro a  $12 \pm 2$  para a fração cristalizada de  $67 \pm 1\%$ . A amostra quase totalmente cristalizada ( $96 \pm 1\%$ ) apresentou um valor do parâmetro de fadiga maior, igual a  $30 \pm 10$ . Os ensaios de resistência mecânica para o LS<sub>2</sub> realizados em 10% de umidade relativa mostrara maiores valores de resistência mecânica se comparados com os ensaios realizados em água. Para ambos os casos, a resistência mecânica aumenta com a velocidade de ensaio. As amostras cristalizadas de LS<sub>2</sub> testadas em 10% de umidade apresentam elevação do valor do parâmetro de fadiga se comparado com o vidro, devido ao ambiente inerte de teste, pois o mesmo permite que a trinca no material leve mais tempo para crescer, até atingir o tamanho crítico. Para o sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO/ZnO (MAS), as propriedades de sinterização, cristalização, propriedades mecânicas e resistência química foram investigadas. Foi observado que substituição parcial de MgO por ZnO causa a diminuição na T<sub>g</sub>, um pequeno aumento na temperatura de cristalização e melhora a sinterabilidade. As fases cordierita e enstatita são as fases predominantes nos vidros *bulk* tratados a 1000 °C. A adição de ZnO resulta na precipitação das fases cordierita, willemite e gahnita nos vidros *bulk* e cristobalita, enstatita, gahnita e willemite para os pós sinterizados. O vidro e o vitrocerâmico com ZnO tiveram os menores valores de dureza e módulo de elasticidade, e todos os vitrocerâmicos tiveram aproximadamente a mesma taxa de desgaste. Os testes de durabilidade mostraram que as amostras vítreas são mais resistentes ao meio ácido, enquanto que os vitrocerâmicos CP2 e CP3 são mais resistentes ao meio básico. Os efeitos da cristalização na viscosidade foram investigados em vitrocerâmicas de LS<sub>2</sub>. Observou-se que os modelos Volger-Fulcher-Tammann (VFT) e Mauro-Yue-Gupta-Adam (MYGA) se ajustam de forma satisfatória aos vidros e vitrocerâmicos com fração parcial de 3 e 14%. Não foi possível realizar o ajuste para as frações de 25 e 40% devido a cristalização das amostras durante o ensaio. Os valores de energia de

ativação para o fluxo viscoso medidos foram de  $510 \pm 20$ ,  $520 \pm 30$ ,  $530 \pm 10$ ,  $630 \pm 70$  e  $910 \pm 30$  kJ/mol, respectivamente para o vidro, 3, 14, 25 e 40% de fração cristalina. Devido ao fato dos cristais não serem perfeitamente esféricos, ocorre uma dissipação de energia adicional durante o ensaio, aumentando a energia de ativação à medida que aumenta a fração cristalina. Esses resultados são importantes na determinação dos mecanismos que controlam a transição frágil-dúctil em materiais vitrocerâmicos.

**Palavras-chave:** vidro dissilicato de lítio, fadiga, resistência mecânica, MAS, sinterização, resistência ao risco, viscosidade.

## ABSTRACT

The bioceramic revolution has improved people's life, however their wear affects their mechanical resistance with time. In face of this challenge, in this work the influence of the chemical environment (water and SBF solution) on the mechanical properties of glass and glass-ceramics with dental and bioactive applications was investigated. Weibull modulus, the dynamic fatigue parameter and mechanical strength of lithium disilicate and bioglasses Biosilicate and 45S5 were studied in different environments using the ball-on-three ball test (B3B) with different loading rates. The test performed in 10% of relative humidity for the LS<sub>2</sub> glass showed an average value of Weibull modulus of 4, while for the same glass tested in water was  $5 \pm 1$ . For the LS<sub>2</sub> glass-ceramic with volume fraction of  $96 \pm 1\%$  tested in water, the Weibull modulus found was  $7 \pm 1$ . The mechanical strength for LS<sub>2</sub> glass-ceramics tested in 10% of relative humidity and in water increased with the loading rates and with the cristalized volume fraction. The Weibull distributions were 6 and  $4 \pm 1$  for the glass and glass-ceramic Biosilicate with 38% of volume fraction tested in SBF, respectively. The mechanical strength of the Biosilicate glass and glass-ceramic were  $80 \pm 1$  and  $77 \pm 5$  MPa, respectively, and for the 45S5 glass was  $58 \pm 10$  MPa. The values of the fatigue parameter for LS<sub>2</sub> tested in 10% of humidity varied from  $15 \pm 5$  for the glass and increased with crystallized volume fraction, to  $21 \pm 9$  for the volume fraction of  $60 \pm 5\%$ . The fatigue parameter of the LS<sub>2</sub> glass-ceramics tested in water varied from  $14 \pm 5$  for glass to  $12 \pm 2$  for the volume fraction of  $67 \pm 1\%$ . The sample almost completely crystallized ( $96 \pm 1\%$ ) showed the higher fatigue parameter,  $30 \pm 10$ . The mechanical strength for LS<sub>2</sub> at 10% of relative humidity showed higher values when compared with tests performed in water. In both cases, the mechanical strength increases as the load rate increases. LS<sub>2</sub> samples tested at 10% of relative humidity showed an increase in the fatigue parameters when compared glass, due to the test environment because it allows more time for crack growth before reaching a critical size. For samples tested in water, apparently there is a trend to decrease fatigue. For the system SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO/ZnO (MAS), the properties of sinterization, cristalization, mechanical properties and chemical resistance were investigated. It was observed that partial substitution of MgO by ZnO causes a decrease in T<sub>g</sub>, a slight increase in the crystallization temperature and improves sinterability. Cordierite and enstatite phases are predominant in bulk glasses heat treated at 1000 °C. The addition of ZnO results in precipitation of phases cordierite, willemite and gahnite n bulk glasses, and in cristobalite, enstatite, ghanite and willemite for sintered powders. The glass and glass-ceramic with ZnO had the lowest hardness and elastic modulus, and all glass-ceramics had almost the same wear rate. Chemical durability tests showed that glass samples are more resistant to acid environment, while glass-ceramics CP2 and CP3 are more resistant to the basic environment. The effects of crystallization on the viscosity of LS<sub>2</sub> glass-ceramics were investigated. The Volger-Fulcher-Tammann (VFT) e Mauro-Yue-Gupta-Adam (MYEGA) models fitted quite well to the glass and glass-ceramics with crystallized volume fractions of 3% and 14%. It was not possible to fit the model for 25 % and 40% due the concurrent crystallization of the samples during testing. The activation energies for viscous flow were  $510 \pm 20$ ,  $520 \pm 30$ ,  $530 \pm 10$ ,  $630 \pm 70$  and  $910 \pm 30$  kJ/mol for the glass and 3, 14, 25 e 40% of volume fractions, respectively. Due to the fact that the crystals are not perfectly spherical, there is an additional energy dissipation during flow, increasing the activation energy as the crystallized fraction increases. These results are important for determination

of the mechanisms that control the brittle-ductile transition in glass-ceramics materials.

**Keywords:** lithium disilicate glass, fatigue, mechanical strength, MAS, sinterization, wear resistance, viscosity.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Estruturas atômicas: a) Sílica vítrea; b) Sílica amorfa.....	28
Figura 1.2 - Diagrama de transição vítrea. ....	28
Figura 1.3 – Representação da reação entre a água e uma molécula tensionada de Si-O-Si na ponta da trinca. A reação envolve três passos: a) Adsorção da água para a ligação Si-O; b) Reação combinada envolvendo simultaneamente transferência de elétron e próton; c) formação de grupos hidroxila. ....	32
Figura 1.4 - Variação do fator de intensidade de tensão ( $K_I$ ) com a velocidade de um material vitrocerâmico submetido a uma determinada tensão em um ambiente corrosivo. ....	34
Figura 1.5 - Taxa de crescimento de cristais do vitrocerâmico dissilicato de lítio em função da temperatura. ....	39
Figura 1.6 – Desenho esquemático da técnica B3B.....	49
Figura 1.7 – Imagens do aparato usinado para os testes de flexão de uma esfera sobre três esferas. a) aparato com a amostra entre as esferas posicionadas para a realização do experimento; b) amostra fraturada após o ensaio. ....	50
Figura 1.8 – Desenho esquemático representando o sistema construído para controle de umidade do ar.....	51
Figura 1.9 - Gráfico de DSC para os vidros: a) $LS_2$ ; b) Vidro Biosilicato que recebeu tratamento térmico; c) Vidro Biosilicato. As temperaturas de transição vítrea e de cristalização estão indicadas pela seta. ....	52
Figura 1.10 - Gráfico de DSC para o vidro 45S5. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e o início de cristalização ( $T_c$ ) estão indicados por setas.....	54
Figura 1.11 – a) Padrão de difração para a amostra de $LS_2$ com 96% de fração cristalina; b) Padrão de difração obtido pelo arquivo de informação cristalográfica (CIF). ....	55
Figura 1.12 –a) Padrão de difração para a amostra de biosilicato com 38% de fração cristalina; Padrão de difração obtido pelo arquivo de informação cristalográfica (CIF). ....	55

Figura 1.13 - Imagens obtidas por microscopia ótica de amostras de vidro LS <sub>2</sub> tratadas termicamente com diferentes frações cristalinas: a) 15 ± 1%; b) 25 ± 2%; c) 36 ± 1%; d) 46 ± 1%; e) 56 ± 2%; f) 67 ± 1%; g) 73 ± 1%; h) 96 ± 1%.....	56
Figura 1.14 - Imagem obtida por microscópio óptico de amostra de vidro Biosilicato com fração cristalina aproximada de 38% e tamanho de cristal de 12 µm. ....	57
Figura 1.15 - Distribuição de Weibull para: a) vidros LS <sub>2</sub> testados em água com temperatura de 20 ± 2 °C ; b) vitrocerâmicos LS <sub>2</sub> com 96% ± 1% com fração cristalina testados em água com temperatura de 20 ± 2 °C; c) vidros LS <sub>2</sub> testados em 10% de umidade relativa e temperatura de 8 ± 3 °C. ....	58
Figura 1.16 - Valores de resistência média para o vidro e vitrocerâmicos LS <sub>2</sub> testados em 10% de umidade relativa em diferentes taxas. ....	59
Figura 1.17 - Valores de resistência média para o vidro e vitrocerâmicos LS <sub>2</sub> testados em água.....	60
Figura 1.18 - Gráfico da resistência mecânica média em função da fração cristalina dos vitrocerâmicos LS <sub>2</sub> testados pela técnica de esfera-sobre-três esferas com velocidade de 5000 µm/min .....	61
Figura 1.19 - Distribuição de Weibull realizada em solução de fluido corpóreo simulado (SBF) a 20 ± 2 °C; a) vidro percursor Biosilicato®; b) Vitrocerâmica Biosilicato®.....	62
Figura 1.20 - Valores de resistência mecânica média para o vidro e vitrocerâmicos Biosilicato testados em SBF a 20 ± 2 °C.....	63
Figura 1.21 - Distribuição de Weibull realizada em solução de fluido corpóreo simulado (SBF) para o vidro 45S5 a 20 ± 2 °C.....	63
Figura 1.22 - Valores de resistência mecânica média para o vidro 45S5 testado em SBF com diferentes velocidades de ensaio.....	64
Figura 1.23 - Gráfico do log da resistência mecânica em função do log da taxa de variação de resistência mecânica para os vidros estudados: a) vitrocerâmicos LS <sub>2</sub> testados em ambiente com 10% de umidade relativa; b) vitrocerâmicos LS <sub>2</sub> testados em água; c) biovidros. ....	65
Figura 1.24 - Parâmetro de fadiga (n) em função da fração cristalina para os vitrocerâmicos LS <sub>2</sub> testados em ambiente com 10% de umidade.....	66

Figura 1.25 - Parâmetro de fadiga (n) em função da fração cristalina para os vitrocerâmicos LS <sub>2</sub> testados em água. ....	67
Figura 2.26 - Diagrama ternário composto por MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> contendo duas das composições estudadas. ....	71
Figura 2.27 - Cadinho do tipo G4 com placa porosa utilizado em nossos experimentos. ....	79
Figura 2.28 – Amostra de vidro e amostra sinterizada da composição CP1 em teste de durabilidade química em meio ácido e básico, respectivamente. ....	80
Figura 2.29 - Curvas de DTA para os vidros do sistema MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> /ZnO com partículas ≤ 40µm com taxa de aquecimento de 10 °C/min. ....	84
Figura 2.30 - Curvas de DTA para os vidros do sistema MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> /ZnO com partículas entre 1-1,25 mm com taxa de aquecimento de 5, 10, 20 e 30 °C/min: a) CP1; b) CP2; c) CP3. ....	85
Figura 2.31 - Difrátogramas obtidos para os vitrocerâmicos do sistema SiO <sub>2</sub> -MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tratados termicamente a 1000 °C em diferentes intervalos de tempo: a) CP1; b) CP2; c) CP3. As fases cordierita, enstatita, forsterita, willemita e gahnita estão indicadas pelos símbolos ★, +, ⊗, • e ⊕, respectivamente. ....	87
Figura 2.32 - Evolução da concentração de fases em porcentagem em peso dos vitrocerâmicos a) CP1, b) CP2 e c) CP3 em diferentes tempos de tratamento térmico a 1000 °C par amostras <i>bulk</i> (símbolos preenchidos) e pós sinterizados (símbolos abertos). ....	89
Figura 2.33 - Padrões de difração de raios x encontrados para as composições baseadas no sistema SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO/ZnO submetidas a sinterização por 40 horas a 1000 °C. a) CP1; b) CP2; c) CP3. As fases cordierita, enstatita, ghanita, willemita e cristobalita baixa estão indicadas pelos símbolos ★, +, ⊕, ● e ♥ respectivamente. ....	91
Figura 2.34 - Padrões de difração obtidos para as composições CP1, CP2 e CP3 sinterizados a 874, 843 e 778 °C respectivamente. As fases α-quartzo, enstatita, cordierita, β-quartzo solução sólida e mullita estão indicados pelos símbolos ◆, +, ★, ▲ e ○, respectivamente. ....	92

Figura 2.35 – Padrões de difração obtidos para as composições CP1, CP2 e CP3 aquecidos a uma taxa de 5 °C/min até 1000 °C e resfriados a uma taxa de 5°C/min até a temperatura de 40 °C; a) CP1; b) CP2; c) CP3...	94
Figura 2.36 - Dilatação térmica, T <sub>g</sub> e T <sub>s</sub> obtidos para as composições estudadas.	98
Figura 2.37 - Gráfico da razão da área total pela área inicial das amostras em função da temperatura obtida através da microscopia de calefação para as composições CP1, CP2 e CP3 em pó ≤ 40µm obtidas a 10 °C/min até 1300 °C.....	99
Figura 2.38 - Imagens obtidas por meio da microscopia de calefação da amostra com a composição CP3.....	101
Figura 2.39 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra vitrocerâmica CP1 tratada por 40 horas a 1000 °C: a) Espectro pontual; b) mapa composicional.....	102
Figura 2.40 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra vitrocerâmica CP2 tratada por 40 horas a 1000 °C: a) Espectro pontual; b) mapa composicional.....	103
Figura 2.41 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra vitrocerâmica CP3 tratada por 40 horas a 1000 °C: a) Espectro pontual; b) mapa composicional.....	104
Figura 2.42 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura e mapa de cor obtido por EDS para o vitrocerâmico com a composição CP1 sinterizado a 874 °C por 24 horas. ....	105
Figura 2.43 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura e mapa de cor obtido por EDS para o vitrocerâmico com a composição CP1 submetido a tratamento térmico a 1000 °C por 40 horas. ....	106
Figura 2.44 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura e mapa de cor obtido por EDS para o vitrocerâmico com a composição CP2 sinterizado a 843 °C por 24 horas. ....	107
Figura 2.45 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura e mapa de cor obtido por EDS para o vitrocerâmico com a composição CP2 submetido a tratamento térmico a 1000 °C por 40 horas. ....	107
Figura 2.46 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura e mapa de cor obtido por EDS para o vitrocerâmico com a composição CP3 sinterizado a 778 °C por 24 horas. ....	108



Figura 2.47 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura e mapa de cor obtido por EDS para o vitrocerâmico com a composição CP3 submetido a tratamento térmico a 1000 °C por 40 horas. ....	109
Figura 2.48 – Resistência mecânica biaxial medida ( $\sigma_s$ ) e resistência mecânica considerando porosidade zero ( $\sigma_0$ ) para as composições CP1, CP2 e CP3 sinterizadas a 1000 °C por 40 horas. A porosidade para cada composição encontra-se destacada. ....	110
Figura 2.49 - Propriedades mecânicas das composições CP1, CP2 e CP3: a) Dureza; b) Módulo de elasticidade para os e vitrocerâmicos tratados a 1000 °C por 40 horas. ....	111
Figura 2.50 - Micrografias típicas de ensaio de risco para as amostras CP1, CP2 e CP3. a) Vidro CP1; b) Vitrocerâmico CP1; c) Vidro CP2; d) Vitrocerâmico CP2; e) Vidro CP3; f) Vitrocerâmico CP3. ....	113
Figura 2.51 - (a) Cargas críticas para os regimes I, II e III para os vidros e vitrocerâmicos CP1, CP2 e CP3 e (b) Secção de área transversal para os riscos em função da carga aplicada. ....	114
Figura 2.52 - Padrão de posição dos perfis utilizado nas amostras. O perfil está realçado na cor laranja; a) perfil distante 0,2 mm da origem; b) perfil distante 1,44 mm da origem; c) perfil distante 2,11 mm da origem. ....	115
Figura 2.53 - Durabilidade química dos vidros e amostras sinterizadas (gc) por 40 horas a 1000 °C das composições CP1, CP2 e CP3: a) Em meio ácido; b) Em meio básico. ....	116
Figura 3.54 - Variação da viscosidade em função da temperatura de um vidro soda lime comercial. ....	120
Figura 3.55 - Diagrama de fragilidade para formadores de vidros comuns. ....	121
Figura 3.56 - Viscosidade aparente de vidros e vitrocerâmicos LS <sub>2</sub> em função da temperatura. ....	124
Figura 3.57 - Curva de densificação característica obtida através da microscopia de calefação e suas principais etapas relacionada à cada temperatura. ....	128
Figura 3.58–a) Esquema do equipamento utilizado na medida da viscosidade pela técnica <i>beam bending</i> ; b) amostra durante a medida. ....	129
Figura 3.59 - Curva de microscopia de calefação para o vidro LS <sub>2</sub> . ....	130

Figura 3.60 - Micrografias de diferentes frações volumétricas do sistema LS <sub>2</sub> utilizadas no ensaio de beam bending; a) 3%; b)14%; c) 25%; d) 40%.....	131
Figura 3.61 - Valores experimentais de viscosidade para o vidro dissilicato de lítio com diferentes valores de carga: a) 3gf; b) 5gf; c) 7 gf. A região utilizada para o cálculo da energia de ativação está destacada.....	133
Figura 3.62 - Valores experimentais de viscosidade para o vitrocerâmico LS <sub>2</sub> com 3% de fração cristalina testado com diferentes valores de carga: a) 7 gf; b) 10 gf; c) 15 gf. A região utilizada para o cálculo da energia de ativação está destacada.....	135
Figura 3.63 - Valores experimentais de viscosidade ajustados com os modelos VFT e MYEGA para o vitrocerâmico dissilicato de lítio com 14% de fração cristalina testado com diferentes valores de carga: a) 15 gf; b) 20 gf; c) 25 gf. A região utilizada para o cálculo da energia de ativação está destacada.....	136
Figura 3.64 -Valores experimentais de viscosidade para o vitrocerâmico dissilicato de lítio com 25% de fração cristalina testado com diferentes valores de carga: a) 15 gf; b) 20 gf; c) 25 gf. A região utilizada para o cálculo da energia de ativação de cada amostra está destacada. ....	137
Figura 3.65 - Valores experimentais de viscosidade para o vitrocerâmico dissilicato de lítio com 40 % de fração cristalina testado com diferentes valores de carga: a) 15 gf; b) 20 gf; c) 25 gf. A região utilizada para o cálculo da energia de ativação de cada amostra está destacada. ....	138
Figura 3.66 - Gráfico da viscosidade em função do inverso da temperatura absoluta.....	139
Figura 3.67 - Valores de energia de ativação em kJ/mol para as frações cristalinas de dissilicato de lítio estudadas.....	139

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1-1 - Propriedades mecânicas de alguns materiais bioativos.....	43
Tabela 2.2 - Quantidade de pó precursor utilizado na produção dos vidros do primeiro lote.....	74
Tabela 2.3 - Quantidade de pó precursor utilizado na produção dos vidros do segundo lote.....	75
Tabela 2.4 - Quantidade de pó precursor utilizado na produção do vidro com a composição CP4. ....	75
Tabela 2.5 - Densidade e porosidade dos vidros, vitrocerâmicos e amostras sinterizadas das composições CP1, CP2 e CP3.....	83
Tabela 2.6 - Coeficientes de expansão térmica para os vidros do sistema SiO <sub>2</sub> -MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	98
Tabela 2.7 - Temperaturas características da microscopia de calefação encontradas para os vidros do sistema MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> /ZnO. ....	100
Tabela 2.8 - Valores de porcentagem de perda de massa para as composições vítreas e sinterizadas estudadas. ....	117
Tabela 3.9 - Etapas de referencia utilizadas pela indústria e seu respectivo valor de viscosidade.....	119
Tabela 3.10 - Parâmetros VFT obtidos para o vidro e vitrocerâmicos LS <sub>2</sub> ( $\eta^\infty$ em Pa.s e T <sub>0</sub> em °C).....	125
Tabela 3.11 - Tempo de nucleação e crescimento utilizados nas amostras de vidro LS <sub>2</sub> utilizadas no ensaio de <i>beam bending</i> . ....	127
Tabela 3.12 - Valores de carga utilizados para cada fração cristalina. ....	132
Tabela 3.13 - Parâmetros obtidos pelos modelos VFT e MYEGA para o vidro e vitrocerâmicos LS <sub>2</sub> testado com diferentes cargas ( $\eta^\infty$ em Pa.s e T <sub>0</sub> em °C).....	134

## LISTA DE SIGLAS

ASTM	American Society for testing and materials
DTA	Análise térmica diferencial, do inglês Differential Thermal Analysis
B3B	Técnica de esfera-sobre-três esferas
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva, do inglês Energy Dispersive Spectroscopy
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LS <sub>2</sub>	Dissilicato de lítio
MAS	Sistema MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MYEGA	Modelo de viscosidade elaborado por Mauro, Yue, Ellison, Gupa e Allan.
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
T <sub>x</sub>	Temperatura de início de cristalização
VFT	Modelo de viscosidade elaborado por Vogel, Fulcher e Tammann

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	23
<b>1 ESTUDO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA E FADIGA DOS SISTEMAS LS<sub>2</sub>, BIOSILICATO e 45S5</b> .....	27
1.1. O CONCEITO DE VIDRO .....	27
1.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA E FADIGA DE MATERIAIS FRÁGEIS .....	29
1.3 O SISTEMA DISSILICATO DE LÍTIU.....	36
1.3.1 Nucleação e Crescimento de cristais no sistema dissilicato de lítio .....	38
1.4 O SISTEMA DE VIDROS 45S5.....	39
1.5 O SISTEMA DE VIDROS E VITROCERÂMICOS BIOSILICATO.....	42
1.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
1.2.1 Preparo dos vidros .....	44
1.2.1.1 Preparo dos vidros LS <sub>2</sub> .....	44
1.2.1.2 Preparo do vidro Biosilicato.....	45
1.2.1.2.1 Tratamentos Térmicos Em Duas Etapas Para O vidro LS <sub>2</sub> e Biosilicato.....	45
1.2.1.3 Preparo do vidro 45S5.....	47
1.2.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC) .....	47
1.2.2.1 Vidros LS <sub>2</sub> , Biosilicato e 45S5.....	47
1.2.3 Difração de raios X.....	47
1.2.4 Ensaio de uma esfera-sobre-três esferas.....	48
1.3 RESULTADOS .....	52
1.3.1 Calorimetria diferencial exploratória (DSC) .....	52
1.3.2 Difração de raios X.....	54
1.3.2.1 Vitrocerâmico LS <sub>2</sub> .....	54
1.3.2.2 Vitrocerâmico Biosilicato.....	55
1.3.3 Nucleação e crescimento de cristais .....	56

1.3.3.1 – Nucleação e crescimento de amostras no sistema $LS_2$ .....	56
1.3.3.2 Nucleação e crescimento no sistema Biosilicato.....	57
1.3.4 Teste de uma esfera-sobre-três esferas.....	58
1.4 CONCLUSÕES .....	68
<b>2 ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO, PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE</b>	
<b>SINTERIZAÇÃO DO SISTEMA <math>MgO-Al_2O_3-SiO_2/ZnO</math> .....</b>	<b>70</b>
2.1. O SISTEMA DE VIDROS $MgO-Al_2O_3-SiO_2/ZnO$ .....	70
2.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E DE CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA $MgO-$	
$Al_2O_3-SiO_2/ZnO$ .....	74
2.2.1 Preparo dos vidros .....	74
2.2.2 Densidade e porosidade das composições .....	76
2.2.3 Análise Térmica Diferencial (DTA) .....	76
2.2.4 Difração de raios X.....	77
2.2.5 Dilatometria .....	77
2.2.6 Microscopia de calefação .....	78
2.2.7 Microscopia de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva	
(EDS) .....	78
2.2.8 Teste de durabilidade química .....	79
2.2.9 Indentação Instrumentada.....	80
2.2.10 Ensaio de Risco.....	81
2.2.11 Resistência biaxial.....	81
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO DO SISTEMA $MgO-Al_2O_3-SiO_2/ZnO$ .....	82
2.3.1 Densidade e porosidade.....	82
2.3.2 DTA .....	84
2.3.3 Difração de raios X .....	86
2.3.4 Dilatometria .....	97
2.3.5 Microscopia de calefação .....	99

2.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia por energia Dispersiva (EDS) .....	101
2.3.6.1 <i>Composição CP1 bulk</i> .....	101
2.3.6.2 <i>Composição CP2 em bulk</i> .....	102
2.3.6.3 <i>Composição CP3 em bulk</i> .....	103
2.3.6.4 <i>Composição CP1 sinterizada</i> .....	104
2.3.6.5 <i>Composição CP2 sinterizada</i> .....	106
2.3.6.6 <i>Composição CP3 sinterizada</i> .....	108
2.3.7 Resistência mecânica.....	109
2.3.8 Dureza e módulo de elasticidade .....	111
2.3.9 Ensaio de risco .....	112
2.3.10 Durabilidade Química .....	116
2.4 CONCLUSÕES .....	117
<b>3 VISCOSIDADE DOS VIDROS E VITROCERÂMICOS DO SISTEMA LS<sub>2</sub></b> .....	119
3.1 CONCEITOS SOBRE VISCOSIDADE .....	119
3.1.1 Modelo VTF (Vogel-Fulcher-Tamman).....	125
3.1.2 Modelo MYEGA (Mauro-Yue-Ellison–Gupta-Allan) .....	125
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	126
3.2.1 Preparos dos vidros .....	126
3.2.2 Tratamentos térmicos em duas etapas para o vidro LS <sub>2</sub> .....	127
3.2.3 Microscopia de calefação .....	127
3.2.4 Viscosimetria do sistema LS <sub>2</sub> .....	129
3.3 RESULTADOS .....	130
3.3.1 Microscopia de calefação .....	130
3.3.2 Viscosidade .....	131
3.3.2.1 <i>Micrografias ópticas</i> .....	131
3.3.2.2 <i>Curvas de viscosidade</i> .....	131
3.4 CONCLUSÕES .....	141
<b>4 CONCLUSÕES GERAIS</b> .....	142

<b>5 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>144</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>145</b>



## INTRODUÇÃO

O estudo da fratura de materiais de alta bioatividade, cujas composições foram especialmente desenvolvidas para substituir o tecido ósseo, é essencial para o projeto de próteses e enxertos aplicáveis clinicamente. Neste sentido, a composição do material vitrocerâmico  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  pode ser ajustada para ser bioativa (HENCH, 2006), apresentando uma gama de aplicações tais como reparação de tecidos, cartilagens, ossos e até implantes odontológicos (JONES, 2013). O vitrocerâmico dissilicato de lítio ( $\text{LS}_2$ ) é amplamente utilizado em restaurações ortodônticas devido às suas excelentes propriedades estéticas, alta resistência ao desgaste e boa biocompatibilidade (BRAGA; BALLESTER; DARONCH, 2000) sob o nome de EMPRESS II. Esse material vitrocerâmico com aproximadamente 60% de fração cristalina (GONZAGA et al., 2011) foi lançado no início dos anos noventa e continua sendo comercializado mundialmente.

Em ambos os casos, a cristalização volumétrica é um importante método de aumentos das propriedades mecânicas de vitrocerâmicas, e essas são uma das poucas composições que nucleiam no volume.

O primeiro vidro bioativo foi desenvolvido na Universidade da Flórida em 1969 por Larry Hench. Este vidro ficou conhecido como 45S5 por conter 45% em peso de  $\text{SiO}_2$  e uma razão de 5 vezes entre Ca/P (HENCH, 1991). Este material se mantém até hoje um dos vidros mais bioativos já criados (BAINO; FIUME, 2019), utilizado por mais de um milhão de pacientes no mundo (HENCH; JONES, 2011). As suas principais aplicações são próteses ortopédicas e para a mandíbula. Entretanto seu maior sucesso comercial, sendo comercializado em mais de vinte países é na forma em pó, presente em pastas de dente sob o nome NovaMin (GlaxoSmithKline, UK). Alguns estudos clínicos mostraram que as partículas de vidros podem mineralizar pequenos orifícios na dentina, impedindo a hipersensibilidade dental (JONES, 2013).

Outro vidro que merece destaque na área dos biomateriais e foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV) em São Carlos é o Biosilicato (PEITL et al., 2012). Esse vidro foi desenvolvido pela motivação dos pesquisadores em criar um material com alta bioatividade, a partir da cristalização controlada de vidros com composição baseada no sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ . A cristalização controlada deste material exibe uma resistência mecânica igual ou superior se comparado a outros vidros bioativos. Frente ao desafio de criar um vitrocerâmico com boa

bioatividade e boas propriedades mecânicas, um grupo de pesquisadores do LAMAV desenvolveu um vitrocerâmico no sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  parcialmente cristalizada denominada Biosilicato® (GRANITO et al., 2011; PEITL et al., 2012; PEITL; ZANOTTO; HENCH, 2001). Contrariando a expectativa de diminuição da bioatividade com a cristalização, os ensaios *in vivo* do Biosilicato mostraram alta bioatividade se comparado com o vidro 45S5 (RORIZ et al, 2010), além de possuir propriedades mecânicas superiores se comparado com o vidro 45S5 (PEITL et al., 2012).

Algumas características que tornam o sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  interessante do ponto de vista das propriedades mecânicas é a já mencionada cristalização volumétrica e a nucleação. Porém, até então, várias propriedades mecânicas deste sistema de vidros e vitrocerâmicas são pouco estudadas, tais como a resistência mecânica e a fadiga. Essas propriedades são fundamentais para a elaboração de enxertos e implantes seguros e com boa longevidade.

As propriedades mecânicas podem apresentar um comportamento diferenciado na presença de ambientes úmidos, como por exemplo, na presença de fluídos sanguíneos ou no ambiente bucal. Os materiais frágeis podem apresentar fratura catastrófica a níveis abaixo de tensão crítica, ocasionando diminuição da sua resistência com o passar do tempo. Este comportamento é conhecido como crescimento subcrítico de trincas e está intimamente relacionado às reações químicas que ocorrem entre o vidro ou vitrocerâmico com o ambiente e tensão que o material está submetido (EVANS, 1972; WIEDERHORN et al., 2011; WIEDERHORN; BOLZ, 1970).

O parâmetro utilizado para avaliar o crescimento subcrítico de trinca é o coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico ( $n$ ). Quanto maior o seu valor, menor será a susceptibilidade ao crescimento subcrítico para o material estudado Gonzaga (2004) *apud* Myers et al (1994).

Para a realização destas medidas utilizou-se um método indireto de medidas no qual a resistência mecânica, obtida pela técnica de flexão de uma esfera-sobre-três esferas, é determinada através de diferentes taxas de carregamento. Como será visto na introdução teórica deste manuscrito, ainda há uma escassez de parâmetros de fadiga de importantes materiais bioativos.

Durante o período de doutorado, o Programa de Pós - Graduação em Física da UEPG foi contemplado com uma bolsa do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE) processo sob número 88881.132583/2016-01 com a supervisão da

Dra. María Jesús Pascual, em que foi possível desenvolver uma pesquisa de seis meses no Instituto de Cerámica y Vidrio, em Madri, Espanha.

Esta pesquisa foi baseada no sistema de vidros  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{ZnO}$  (MAS/Z), o qual é conhecido por suas excelentes características tais como: baixo coeficiente de expansão térmica (SCHREYER; SCHAIRER, 1961), boa durabilidade química (KOSANOVIĆ et al., 2005), propriedades dielétricas elevadas (HOLAND; BEALL, 2002; STOOKEY, 1959; ZANDONA et al., 2018).

Outra pesquisa desenvolvida no Instituto de Cerâmica e Vidro foi o estudo da viscosidade de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio. Esta medida é importante na determinação dos fatores que controlam a transição frágil-dúctil em vitrocerâmicas (MATHIAS, 2015).

Para a análise das medidas de viscosidade do sistema de vidros e vitrocerâmicos  $\text{LS}_2$ , uma das pesquisas norteadoras desse trabalho foi a de Mathias (2015), na qual o autor a partir de ensaios de flexão em quatro pontos em diferentes temperaturas observou que a energia de ativação para a transição frágil-ductil de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio tem aproximadamente o mesmo valor da energia de ativação do fluxo viscoso para o mesmo vidro.

Dessa forma, parte deste trabalho tem por objetivo produzir amostras dos sistemas  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  e  $\text{Li}_2\text{O-2SiO}_2$  e caracterizar o parâmetro de fadiga em ambiente com umidade controlada e em meio aquoso em função da fração volumétrica cristalizada.

Outro objeto deste manuscrito é a investigação detalhada dos vidros e vitrocerâmicos pertencentes ao sistema  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{ZnO}$ . Foram caracterizadas sistematicamente três diferentes composições vítreas, parcialmente cristalizadas e sinterizadas a fim de serem investigadas as propriedades de cristalização, sinterização, comportamento mecânico, desgaste e resistência química das mesmas. Diferentes tratamentos térmicos foram realizados a fim de analisarmos as fases obtidas através da sinterização de cristalização dos vidros. Por fim as propriedades mecânicas tais como resistência mecânica, dureza e módulo de elasticidade e propriedades de desgaste foram investigadas.

E finalmente, o outro objetivo desta tese é a determinação da viscosidade e energia de ativação de diferentes frações cristalinas do vidro  $\text{LS}_2$ . Esse estudo foi iniciado por Mathias e colaboradores (2015) no qual foram obtidos os valores de energia de ativação para a transição frágil-dúctil do dissilicato de lítio vítreo e com

fração cristalina de 40%. Assim, deste modo, busca-se dar continuidade a essa pesquisa, estudando o vidro e mais três frações cristalinas do sistema dissilicato de lítio a fim de compararmos as energias de ativação e transição frágil-dúctil obtida por Mathias e colaboradores (2015).

No Capítulo 1 será abordada uma revisão bibliográfica sobre vidros, especialmente sobre os sistemas dissilicato de lítio, 45S5 e Biosilicato. Ainda será abordado um breve histórico sobre a evolução dos sistemas citados, bem como uma revisão bibliográfica das técnicas utilizadas nesta pesquisa. Ainda, neste capítulo, são abordados os procedimentos experimentais para a obtenção dos vidros e das medidas de resistência mecânica, módulo de Weibull para os sistemas LS<sub>2</sub>, 45S5 e Biosilicato. Na sequência serão exibidos os resultados obtidos a partir das técnicas para as medidas de resistência mecânica, módulo de Weibull e parâmetros de fadiga.

O Capítulo 2 é dedicado à caracterização do sistema de vidros e vitrocerâmicos MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> por meio das técnicas de DTA, DRX, microscopia de calefação, microscopia eletrônica, ensaios de resistência mecânica e de desgaste.

O capítulo 3 irá descrever os conceitos de viscosidade, os modelos utilizados nesta pesquisa para ajuste dos dados experimentais de viscosidade, e ainda descrever os procedimentos experimentais para o preparo das amostras e os resultados das medidas de viscosimetria pela técnica *beam bending*.

## **1 ESTUDO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA E FADIGA DOS SISTEMAS LS<sub>2</sub>, BIOSILICATO E 45S5**

Este capítulo tem por objetivo apresentar alguns conceitos sobre materiais vítreos, bem como as propriedades medidas no desenvolvimento deste manuscrito: a resistência mecânica e fadiga em materiais frágeis. Serão abordadas as principais propriedades dos sistemas dissilicato de lítio, 45S5 e Biosilicato, bem como as técnicas experimentais utilizadas para as medidas de resistência mecânica e fadiga. Ainda serão abordados os resultados obtidos e as principais conclusões encontradas para cada sistema de vidros.

### **1.1. O CONCEITO DE VIDRO**

Os vidros, materiais sólidos amorfos utilizados desde a idade antiga pela humanidade, tiveram suas primeiras aplicações relatadas por arqueólogos cerca de 7000 a.C. As principais utilidades desses materiais nessa época eram baseadas na produção de pontas de flechas, facas e ainda objetos decorativos. Somente mais tarde foram moldados pelo homem para o preparo de vasos ou garrafas.

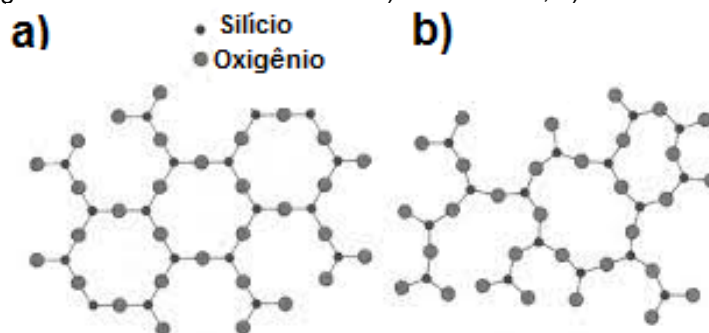
Acredita-se que a invenção da técnica do sopro, a qual ocorreu por volta do século 1 a.C., aumentou o interesse do império Romano na produção de materiais como garrafas e posteriormente janelas. Após a queda do Império Romano, Veneza tornou-se referência na produção de vidros. A qualidade dos materiais foi aumentando e com isso ocorreu a popularização de objetos como copos, tigelas e jarras, e posteriormente, a criação de edifícios com janelas. (DOREMUS, 1994; SHELBY, 2005).

Com a chegada dos avanços tecnológicos, foi possível a criação de vidros com aplicações nas mais diversas áreas, desde instrumentos ópticos, acessórios, recipientes de cozinha, vidros com aplicações industriais como fibras ópticas e ainda vidros com propriedades bioativas, podendo ser utilizados com próteses e enxertos ósseos.

Segundo Shelby (2005), um material vítreo apresenta duas características: o material deve ser um sólido amorfo com ausência de estrutura atômica com longas distâncias atômicas e periódicas (Figura 1.1), e exibir um comportamento com transição vítrea (Figura 1.2). Qualquer material inorgânico, orgânico, ou metálico que

tenha sido preparado por qualquer técnica que possua essas duas características é considerado um vidro.

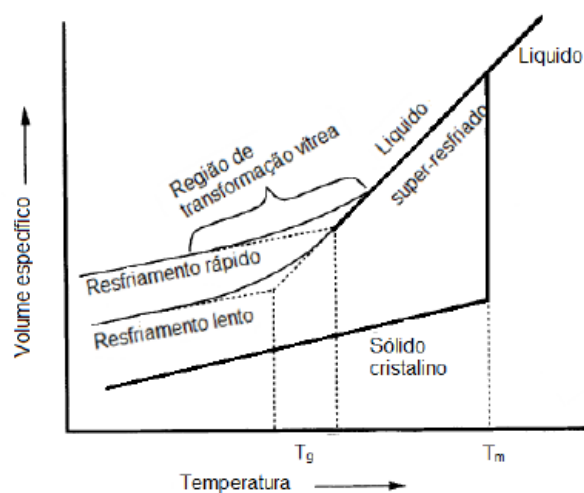
Figura 1.1 - Estruturas atômicas: a) Sílica vítrea; b) Sílica amorfa.



Fonte: adaptado de Zacharienzen, 1932.

Como citado anteriormente, a transição vítrea é o comportamento que pode ser observado diante de um diagrama de volume ou entalpia em função da temperatura de um material que se encontra no estado líquido acima da fusão (Figura 1.2).

Figura 1.2 - Diagrama de transição vítrea.



Fonte: Adaptado de Shelby, 2005.

Se a substância em questão for resfriada abaixo da sua temperatura de fusão, sua entalpia irá diminuir, e com isso ocorrerá a formação de um arranjo atômico periódico cristalino. Entretanto, se o líquido for resfriado abaixo da temperatura de fusão do cristal sem que ocorra a cristalização, ocorrerá a formação de um líquido super resfriado. À medida que ocorre a reorganização da estrutura do líquido, ocorre a diminuição da temperatura, mas não ocorre a diminuição abrupta na entalpia devido à descontinuidade do rearranjo estrutural. À medida que o líquido é resfriado, sua

viscosidade irá aumentar, e com isso chegará a uma 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, a qual corresponde ao limiar de temperatura entre a entalpia do estado líquido com o sólido, onde o material líquido congelado é um vidro (SHELBY, 2005).

Recentemente, em 2017, Zanotto e Mauro elaboraram uma definição mais completa para os vidros. Após discutirem uma série de conceitos tais como  $T_g$ , materiais sólidos, líquido, líquido super-resfriado, sólidos não cristalinos e estrutura vítrea, eles concluíram com a seguinte definição: vidro é uma matéria em estado de não-equilíbrio, não-cristalino que tem aparência sólida durante um período de tempo, mas continuamente caminha para o estado líquido.

Uma descrição mais elaborada e alternativa pra a descrição dos vidros é a de que vidro é um estado de 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). Dessa forma o estado vítreo pode ser classificado como seu 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 (ZANOTTO; MAURO, 2017).

## 1.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA E FADIGA DE MATERIAIS FRÁGEIS

A falha mecânica dos vidros abaixo da temperatura de transição vítrea ocorre da forma frágil. Devido a esse fator, a falha dos vidros acaba por resultar em um comportamento de fratura sendo determinado por fatores externos, não apenas pela resistência das ligações da rede vítrea (DOREMUS, 1994). Dessa forma a resistência dos vidros pode variar devido ao seu tratamento superficial, tal como o corte, polimento, ambiente de teste e o método que foi utilizado para o teste (SHELBY, 2005)

A determinação da resistência mecânica de vidros e vitrocerâmicos desempenha papel fundamental na elaboração de seus componentes. Os materiais vítreos e vitrocerâmicos podem apresentar uma série de falhas e defeitos que podem agir como concentradores de tensões residuais e podem acabar por definir o ponto onde se iniciará uma trinca no material. A técnica de flexão biaxial é a técnica mais

utilizada nos ensaios de resistência à fratura de materiais vítreos e vitrocerâmicos (SERBENA et al., 2015).

Para se avaliar a resistência mecânica dos materiais frágeis não podemos utilizar técnicas como, por exemplo, um ensaio de tração, o qual é comumente utilizado para metais por algumas razões: é difícil o preparo e o teste de amostras com a geometria que a norma é exigida; em segundo lugar é difícil prender materiais frágeis sem que haja a fratura dos mesmos; e por último, as cerâmicas falham catastróficamente após uma deformação de aproximadamente 0,1%, o que exige que as amostras testadas estejam perfeitamente alinhadas para evitar a atuação de tensões de flexão (CALLISTER, 2000).

Dessa forma é necessário utilizar um ensaio adequado onde a amostra é flexionada até a fratura por meio de uma técnica de carregamento de três ou quatro pontos. A técnica de uma esfera-sobre-três esferas (*Ball on three Ball test*) é uma técnica para a determinação da resistência biaxial na qual há maior tolerância de imprecisões na medida tais como falta de planicidade e alinhamento da amostra com relação às esferas, e as bordas da amostra não influenciam o resultado dos testes. O teste ainda permite testar amostras muito pequenas, com poucos mm<sup>3</sup> de volume (HARRER et al., 2009; NOHUT, 2012).

A obtenção da resistência mecânica através da técnica de uma esfera sobre três esferas foi utilizada anteriormente por Bermejo e colaboradores (2013) para a obtenção da resistência biaxial de amostras de placas LTCC, as quais são utilizadas como substrato na indústria eletrônica, como placa de circuitos (KRAUTGASSER et al., 2015). No trabalho de Schell e colaboradores (2010) foi utilizado a técnica para obter a resistência de polímeros obtidos a partir de cerâmicos a base de SiOC (SCHELL et al., 2010). Em Harrer, Danzer e Morrel (2012) foi estudada a influência de defeitos na superfície da amostra no teste de resistência biaxial em amostras cerâmicas de nitreto de silício (HARRER; DANZER; MORRELL, 2012). Recentemente (MICHÁLEK et al., 2018) estudaram a resistência mecânica de cerâmicas baseadas em alumina pura.

O ambiente em que o teste de resistência mecânica é realizado influencia a mecânica da fratura do mesmo. Um dos primeiros pesquisadores a se atentar ao fato do vidro reagir com moléculas de água foi Sheldon M. Wiederhorn, em 1967. Nesta pesquisa ele apresentou resultados que revelaram a dependência do movimento e velocidade de trincas no vidro soda lime com relação à umidade do ambiente de teste



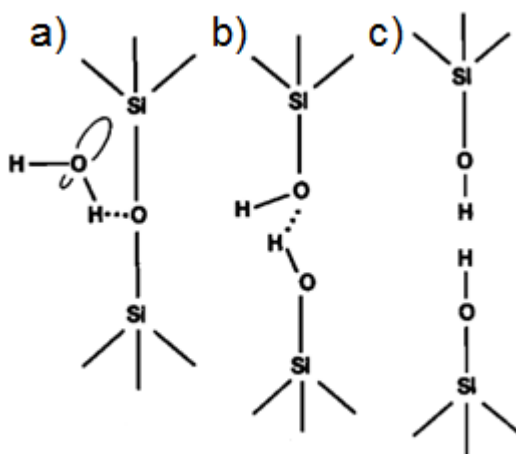
(WIEDERHORN, 1967). Dessa forma ele pode mostrar que conhecimento do movimento da trinca é importante para o entendimento da fadiga em vidros. Ele atribuiu a fadiga ao crescimento subcrítico de trincas, onde a ligação silício-oxigênio está submetida à reação de hidrólise. O resultado da reação é responsável pela diminuição da resistência mecânica.

O mecanismo da influência do ambiente no crescimento subcrítico de trincas foi estudado por Wiederhorn e colaboradores e por Michalske e Freiman em 1982 (MICHALSKE; FREIMAN, 1982; WIEDERHORN et al., 1982). Os autores apresentaram uma sequência do processo de corrosão sob tensão em vidros à base de sílica na presença de água.

Acredita-se que o crescimento sub-crítico de trincas é acelerado pelas reações químicas que ocorrem na ponta da trinca entre a água e as ligações Si-O do vidro (Figura 1.3). A reação ocorre preferencialmente na ponta da trinca onde a tensão é mais alta. Michalske e Freiman (1982) afirmam que a estrutura molecular da água é a responsável por causar a corrosão na sílica vítrea. A interação entre as ligações tensionadas na ponta da trinca da sílica vítrea e a água do ambiente pode ser representada por um processo de três etapas.

Na primeira etapa a molécula de água presente no ambiente se liga ao Si-O-Si da ponta da trinca para formar duas ligações Si-OH, seguindo a reação química  $\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Si-OH}$ . A molécula de água é conectada pela formação de uma ligação do H com o O do átomo de Si, dessa forma os átomos de hidrogênio da molécula de água são atraídos para os oxigênios da  $\text{SiO}_2$ . A molécula de água sofre adsorção na ponta da trinca e sofre um movimento de rotação para alinhar seu oxigênio com os orbitais livres do elétron de átomos de Si do vidro (GONZAGA, 2007).

Figura 1.3 – Representação da reação entre a água e uma molécula tensionada de Si-O-Si na ponta da trinca. A reação envolve três passos: a) Adsorção da água para a ligação Si-O; b) Reação combinada envolvendo simultaneamente transferência de elétron e próton; c) formação de grupos hidroxila.



Fonte: Adaptado de: Michalske; Freiman, 1982.

Na segunda etapa (Figura 1.3 b) ocorre uma reação combinada na qual a transferência de prótons para o O ligante é realizada simultaneamente com a transferência de elétrons de O da água para o átomo de Si. Como resultado desta reação, duas novas ligações são formadas, uma entre O da água e Si, e outra entre hidrogênio e O ligante; a ligação original entre O ligante e Si é destruída.

Na terceira etapa ocorre a ruptura da ligação de hidrogênio entre O da água e o hidrogênio transferido, ocorrendo assim a produção de grupos de Si-O-H na superfície fraturada. Este modelo sugere que outros ambientes também devem aumentar o crescimento de trincas na sílica se o ambiente tiver as mesmas características estruturais e de ligação semelhantes à água, como sítios doadores de prótons no final da molécula e orbitais de pares soltos. As moléculas do meio também devem caber no meio da ligação entre o Si e o O (aproximadamente 1,63 Å).

No ano de 1970 Wiederhorn apresentou um estudo sobre a taxa de crescimento de trincas em seis diferentes tipos de vidros, testados em água tendo como variáveis a temperatura e carga (WIEDERHORN; BOLZ, 1970).

Alguns anos mais tarde, Wiederhorn (1975) mostrou em sua pesquisa que nos vidros alcalinos, a água, mesmo que presente em pequenas quantidades na superfície de um vidro trincado é responsável pela redução da sua resistência mecânica (WIEDERHORN, 1975).

Alguns dos meios corrosivos mais conhecidos são o ambiente atmosférico, soluções aquosas, os ácidos e bases. Em Anderson (2005) é reportado que em alguns

casos, a propagação de trincas está diretamente relacionada ao processo de corrosão na ponta da trinca, e a taxa de propagação de trincas é aumentada como o resultado da exposição ao ambiente corrosivo (ANDERSON, 2005).

A fadiga estática, a qual tem por definição ser um fenômeno que é dependente do tempo que provoca a falha catastrófica ou rompimento no material sob uma tensão constante é uma das formas de mecanismo de dano que desempenha papel fundamental em problemas envolvendo fraturas do ponto de vista prático. A resistência mecânica dos vidros pode ser reduzida com o tempo de carregamento estático na presença de meios corrosivos, como a água (GY, 2003; HAN; TOMOZAWA, 1990; TOMOZAWA; HEPBURN, 2004). Uma pequena trinca pode crescer por fadiga, e o tempo necessário para que ela cresça e atinja uma falha catastrófica é o que determina o tempo de vida do componente vitrocerâmico, especialmente quando o material é exposto a um ambiente com umidade (DANZER et al., 2008).

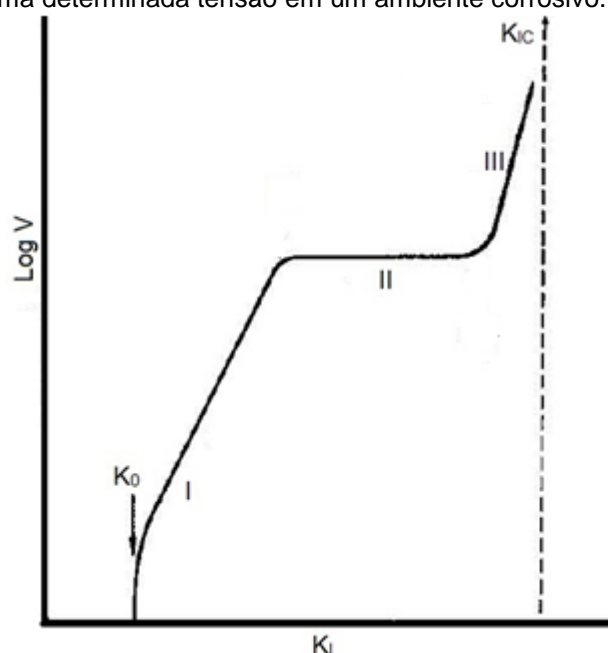
Muitos estudos foram conduzidos a fim de determinar a relação entre as variáveis fadiga, resistência mecânica e ambiente de teste. Tendo Wiederhorn como um dos precursores, esses estudos já foram aplicados a fibras de vidros expostas à ambiente com ácido sulfúrico (SHOKRIEH; NASIR; KARIMIPOUR, 2012), à influência da água na auto-cura da trinca em vidros do tipo soda-cal (GIRARD; FAIVRE; DESPETIS, 2011), ao papel desempenhado pelo ar na fadiga de vidros metálicos (PHILO; KRUZIC, 2010) e mais recentemente Wiederhorn e colaboradores publicaram os resultados de um ensaio no qual foi abordado o efeito da água na resistência e tenacidade da sílica vítrea (WIEDERHORN et al., 2011).

A dinâmica da propagação da trinca durante a tensão de corrosão é esquematizado na Figura 1.4. Ela pode ser descrita através do fator de intensidade de tensão ( $K_I$ ) e a velocidade da trinca ( $V$ ) para praticamente todos os materiais. O parâmetro  $K_I$  é o parâmetro que controla a velocidade de propagação da trinca.

Há três regimes de crescimento de trinca em que  $K$  varia desde  $K_0$  (onde abaixo não ocorre o crescimento da trinca) a  $K_{Ic}$ . Na região I, a taxa da reação química na ponta da trinca controla o crescimento da mesma, podendo ocorrer mais rápido ou mais lento. Nesta região foi observado por Wiederhorn que a presença de água acelera o processo de corrosão. Este processo ainda depende de outras variáveis, tais como o pH, umidade relativa e temperatura do ambiente.

Na região II observamos um “plateau” onde a extensão da trinca não poderia ser mais rápida do que a taxa de difusão de água para a ponta da trinca, ou seja, o transporte de vapor de água para a ponta da trinca é o que controla a velocidade de propagação da trinca. A velocidade de propagação da trinca é praticamente independente de  $K_I$ ; finalmente na região III  $K_I$  é próximo de  $K_{Ic}$ . O crescimento da trinca é rápido e independe da quantidade de água do ambiente e ocorre a contribuição de dois fatores: falha corrosiva e mecânica (Figura 1.4).

Figura 1.4 - Variação do fator de intensidade de tensão ( $K_I$ ) com a velocidade de um material vitrocerâmico submetido a uma determinada tensão em um ambiente corrosivo.



Fonte: Adaptado de Evans, 1972.

O gráfico de  $V$  por  $K_I$  pode ser utilizado para determinar a qualquer momento a dependência que a falha possui com o tempo para os materiais frágeis. Este gráfico é obtido acompanhando o crescimento da trinca por meios óticos a fim de obter os valores de  $V$  e  $K_I$  submetidos à carga constante. Dessa forma, afirma-se que o fator que irá determinar a resistência mecânica de um material vitrocerâmico é a existência de falhas críticas na faixa de máxima carga. Ressalta-se o modo da região I, pois é nele que a grande maioria dos componentes odontológicos disponíveis no mercado passa a sua maior parte do tempo em uso (ORNAGHI, 2010).

Uma equação que pode ser utilizada para descrever o comportamento da região I apresentada na Figura 1.4 é dada por (EVANS, 1974):

$$v = \frac{dc}{dt} = AK_I^n, \quad (1)$$

onde  $c$  e  $t$  são respectivamente o tamanho da trinca e o tempo,  $A$  é um parâmetro escalar e  $n$  é o parâmetro de susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas, que corresponde à inclinação da região I da Figura 1.4 (YOSHIMURA et al., 2009).

É possível a determinação dos parâmetros de crescimento subcrítico de trincas por meios indiretos através da Equação (1), onde o fenômeno ocorre na região (I) da Figura 1.4. Uma das maneiras é a aplicação da carga que aumenta linearmente com o tempo até a ruptura da amostra. Neste caso  $K_I$  pode ser escrito como (CHOI; NEMETH; GYEKENYESI, 2005):

$$K_I = \sigma Y \sqrt{a}, \quad (2)$$

onde  $\sigma$  é a tensão aplicada,  $Y$  é o fator de forma de intensidade de tensão, e  $a$  é o tamanho da trinca. Como a tensão aumenta linearmente com o tempo temos:

$$\dot{\sigma} = \frac{d\sigma}{dt}. \quad (3)$$

Se substituirmos (2) em (1) ficaremos com:

$$\frac{da}{a^{n/2}} = AY^n \sigma^n dt, \quad (4)$$

sendo  $dt = d\sigma / \dot{\sigma}$  (WACHTMAN; CANNON; MATTHEWSON, 2009), teremos:

$$\int_{a_i}^{a_c} \frac{da}{a^{n/2}} = A \frac{Y^n}{\dot{\sigma}} \int_0^{\sigma_f} \sigma^n dt, \quad (5)$$

onde  $a_i$  e  $a_c$  são os tamanhos inicial e final da trinca e  $\sigma_f$  é a tensão de fratura. Sendo assim temos:

$$\frac{\sigma_f^{n+1}}{n+1} = \frac{2\dot{\sigma}}{(n-2)AK^n} \left( \frac{1}{c_i^{(n-2)/2}} - \frac{1}{c_f^{(n-2)/2}} \right), \quad (6)$$

considerando  $c_f^{(n-2)/2} \ll c_i^{(n-2)/2}$  temos:

$$\sigma_f^{n+1} = \frac{2(n+1)\dot{\sigma}}{AY^2(n-2)}. \quad (7)$$

Ao substituirmos (3) em (5) ficamos com:

$$\sigma_f = \sigma_{f0} \cdot \frac{d\sigma}{dt}^{\frac{1}{n+1}}, \quad (8)$$

onde  $\sigma_f$  é a tensão de ruptura correspondente à  $d\sigma/dt$ ,  $n$  é o parâmetro de fadiga ou o coeficiente de susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico e  $\sigma_{f0}$  é um parâmetro crescimento subcrítico de trincas expresso por (GONZAGA, 2007; ORNAGHI, 2010):

$$\sigma_{f0} = \left[ \frac{2(n+1)}{AY^2(n-2)} \left( \frac{\sigma_i}{K_{IC}} \right)^{n-2} \right]^{1/n+1}. \quad (9)$$

Dessa forma, os parâmetros de crescimento subcrítico de trincas ( $n$ ,  $\sigma_{f0}$ ,  $A$ ) podem ser determinados a partir da resistência do material em diferentes taxas de tensão constante ( $\frac{d\sigma}{dt}$ ), como pode ser visto na próxima equação, a qual é resultado da substituição da Equação (9) na Equação (8), resultando em (BERMEJO et al., 2013):

$$\log \sigma_f = \frac{1}{n+1} [\log \dot{\sigma} + \log \sigma_{f0}]. \quad (10)$$

De acordo com Ornaghi (2009), conforme citado por Yoshimura (2009) altos valores de  $n$  ( $>100$ ) indicam razoável resistência ao crescimento subcrítico de trincas, enquanto que baixos valores (entre 5 e 30) indicam grande suscetibilidade ao crescimento subcrítico. Cerâmicas dentárias feldspáticas apresentam valor de expoente de fadiga igual 17 da marca Vitablocks (LOHBAUER; PETSCHERT; GREIL, 2002) e 28 da Mark II (FAIRHURST et al., 1993). Para cerâmicas à base de leucita (EMPRESS) é reportado na literatura um valor de  $n$  igual a 31 (MYERS et al., 1994) e para a cerâmica baseada em dissilicato de lítio (EMPRESS II) foi encontrado um valor de  $n$  igual a 20, sendo que o método utilizado para a determinação do parâmetro de fadiga foi o de análise de elementos finitos (FISCHER; WEBER; MARX, 2003). Outro valor reportado na literatura para o EMPRESS II foi determinado por Gonzaga (2007). O valor encontrado pela autora foi igual a 17.

### 1.3 O SISTEMA DISSILICATO DE LÍTIO

Em 1950 S. D. Stookey foi um dos primeiros pesquisadores a estudar a composição do dissilicato de lítio (SHELBY, 2005). A composição estequiométrica padrão do vidro  $LS_2$  é de 33,33 mol%  $Li_2O$  e 66,66 mol% de  $SiO_2$ . Esta pesquisa promoveu o desenvolvimento e caracterização de vários outros sistemas vítreos, e o sistema tem sido estudado tanto na forma vítrea quanto na forma vitrocerâmica. Desde então os vitrocerâmicos tem uma vasta aplicação que variam entre usos domésticos, em alta tecnológica e usos biomédicos.

O vidro dissilicato de lítio foi escolhido nesta pesquisa devido a sua característica de cristalizar homoganeamente no volume com a mesma composição da base vítrea, o que nos garante um melhoramento das suas propriedades mecânicas. Nos dias de hoje, a principal aplicação do vidro dissilicato de lítio está

relacionado ao uso de próteses dentárias (HOLAND; BEALL, 2002). Grande parte das pesquisas relacionadas ao sistema  $LS_2$  está focado na sua cristalização (HÖLAND et al., 2006). Esses estudos começaram com McMillan em 1979 (MCMILLAN, 1979), Barret, Clarck e Hench em 1980 (BARRETT, M; CLARK, E; HENCH, L, 1980) e James em 1985, os quais foram os responsáveis pelo melhoramento da durabilidade química do material para aplicações biomédicas.

A década de 90 foi muito importante e significativa no desenvolvimento de novas pesquisas para o  $LS_2$ . No ano de 1991 Beall desenvolveu várias vitrocerâmicas multicomponentes com as fases dissilicato e metassilicato de lítio (BEALL, 1991). Posteriormente, em 1997, Schmidt e Frischat foram responsáveis pela aquisição de imagens de diferentes microestruturas do dissilicato de lítio via microscopia eletrônica e microscopia de força atômica. Com essas imagens os autores mostraram que também pode ocorrer nucleação heterogênea em um vidro com composição estequiométrica (HOLAND; BEALL, 2002).

Em 2003, Soares e Zanotto conduziram um estudo em que foi comprovado a nucleação homogênea simultânea das fases dissilicato de lítio ( $LS_2$ ) e metassilicato de lítio (LS) e que em tratamentos térmicos mais longos, acima de 600 horas de nucleação a fase metassilicato de lítio desaparece. Uma possível razão deste acontecimento seria o aparecimento de um número muito grande de cristais da fase  $LS_2$ . O trabalho de Serbena e colaboradores (2015) foi muito importante do ponto de vista das propriedades mecânicas do vitrocerâmico  $LS_2$ . Os autores calcularam a resistência à flexão através da técnica de flexão de quatro pontos para cristais com tamanho de 12  $\mu m$  para amostras vítreas e parcialmente cristalizadas. Os autores encontraram o valor de  $103 \pm 3$  MPa para a amostra vítrea e  $260 \pm 20$  MPa para a amostra completamente cristalizada.

A aplicação mais rentável do vitrocerâmico  $LS_2$  é na forma da patente IPS EMPRESS II. Este material é comercializado desde 1998 e foi projetado para construção de coroas e preenchimentos dentários. O IPS EMPRESS II possui como base a fase cristalina  $Li_2O_5$  possui a seguinte composição (% em peso): 57-80% de  $SiO_2$ , 0-5% de  $Al_2O_3$ , 0,1-6% de  $La_2O_3$ , 0-5% de  $MgO$ , 0-8% de  $ZnO$ , 0-13% de  $K_2O$ , 11-19% de  $LiO_2$  e 0-11% de  $P_2O_5$  contendo ainda entre 0-6% de aditivos e de 0 a 8% de substâncias responsáveis pela cor (pigmentos) (HOLAND; BEALL, 2002).

O IPS IMPRESS II possui fração cristalina de aproximadamente 70% e resistência à flexão de  $400 \pm 40$  MPa em ensaios realizados em ar e de 215 MPa em

ensaios realizados em água (BONA; ANUSAVICE; DEHOFF, 2003). Outras propriedades notáveis são a tenacidade à fratura de  $3,3 \pm 0,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  e a translucidez que é similar ao dente natural. Ensaios *in vitro* mostraram que as propriedades de desgaste desta vitrocerâmica à base de dissilicato de lítio são similares ao do dente humano. Entretanto, devido à sua natureza frágil, as cerâmicas dentárias têm sua vida útil menor do que as restaurações metalográficas, tornando relevante o estudo das propriedades mecânicas desses materiais.

### 1.3.1 Nucleação e Crescimento de cristais no sistema dissilicato de lítio

As temperaturas em que ocorrem a máxima nucleação e crescimento de cristais foram discutidas pela primeira vez por Levin, Robbins e McMurdie em 1964 (LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE, 1964). Segundo os autores, a nucleação e crescimento dos cristais da fase  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ocorrem abaixo de  $1033^\circ\text{C}$ , possuindo cristais com estrutura monoclinica, com uma pseudo-simetria ortorrômbica (JAMES; KEOWN, 1974).

O estudo de nucleação e crescimento no vidro  $\text{LS}_2$  foi por várias vezes tema de pesquisas devido à sua facilidade no preparo e na observação dos seus cristais. Em condições ideais podem aparecer nos vidros núcleos que serão responsáveis pelo desenvolvimento de regiões com cristais ordenados.

A partir do tratamento térmico de nucleação, essas regiões ordenadas irão crescer formando um cristal. No vidro dissilicato de lítio, a nucleação ocorre de forma homogênea, ou seja, desde que todo o volume de vidro possua a mesma estrutura e composição química, a nucleação ocorrerá de forma aleatória.

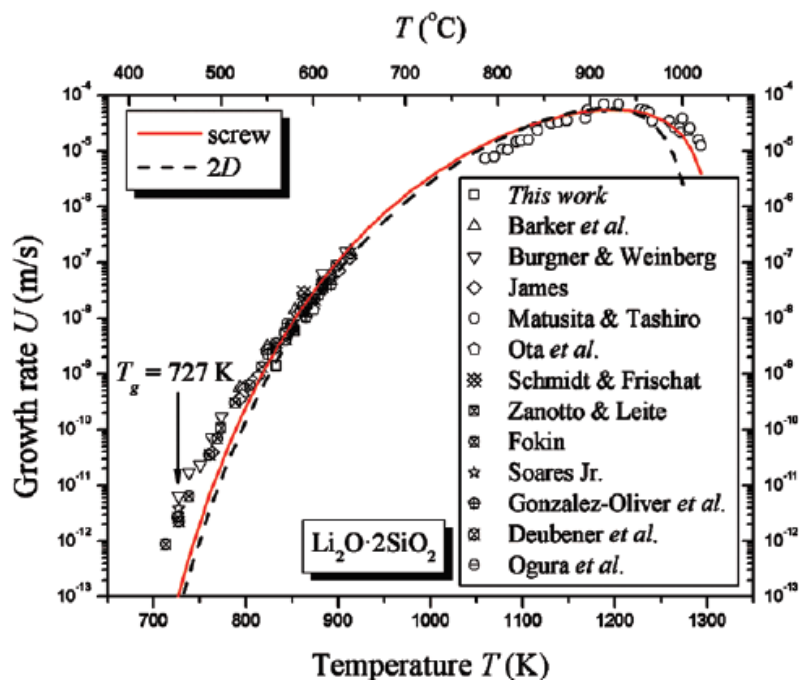
Segundo James (1985) a taxa de nucleação máxima ocorre para o dissilicato de lítio na faixa de  $450$  a  $460^\circ\text{C}$ , sendo que a medida que é diminuída a temperatura para perto de  $T_g$  (aproximadamente  $454^\circ\text{C}$ ), a taxa de nucleação cai rapidamente. As temperaturas recomendadas pelo autor para o crescimento são entre  $550$  e  $600^\circ\text{C}$ , sendo que quanto mais alto o valor da temperatura, mais intenso será o crescimento cristalino (JAMES, 1985).

Nascimento e Zanotto (2001) estudaram a taxa máxima de crescimento dos cristais de dissilicato de lítio onde os autores compararam seus resultados com os de outros pesquisadores (Figura 1.5). Os valores encontrados na literatura variam de  $10^{-12} \text{ m/s}$  a  $10^{-4} \text{ m/s}$ , com temperatura de crescimento sempre acima de  $454^\circ\text{C}$ . Os



autores ainda reforçam que a faixa de temperatura de máximo crescimento cristalino do dissilicato de lítio é de 550 – 600 °C, corroborando o que foi dito por James em 1985 (JAMES, 1985; NASCIMENTO; DUTRA ZANOTTO, 2010).

Figura 1.5 - Taxa de crescimento de cristais do vitrocerâmico dissilicato de lítio em função da temperatura.



Fonte: Nascimento e Zanotto, 2010.

Apesar da nucleação e crescimento do vitrocerâmico LS<sub>2</sub> ser frequentemente abordado na literatura, ainda ocorre muita discussão com relação a cinética de cristalização do mesmo. Zanotto e Leite (1996) concluíram que se houver a presença de fases metaestáveis, as mesmas não têm efeito significativo no processo de cristalização (ZANOTTO; LEITE, 1996).

#### 1.4 O SISTEMA DE VIDROS 45S5

Há muitos milênios atrás o homem descobriu que era possível transformar argila em cerâmica. Este grande avanço para a humanidade levou à melhoria e extensão da qualidade de vida. Há aproximadamente 50 anos atrás ocorreu outra revolução no uso de materiais vítreos e vitrocerâmicos: o uso dos mesmos em aplicações para reparação e reconstrução de partes do corpo doentes ou danificadas (HENCH, 1991).

O primeiro vidro bioativo foi inventado por Larry Hench na Universidade da Flórida em 1969, incentivado após uma conversa informal em uma viagem de ônibus com um coronel do exercito americano. O coronel, que havia acabado de retornar da Guerra do Vietnam, perguntou ao professor sobre a possibilidade do desenvolvimento de enxertos ósseos que não fossem tão agressivos ao corpo humano como os materiais disponíveis até então (JONES, 2013). Naquela época os únicos materiais disponíveis eram metais e polímeros chamados bioinertes, que não aderiam ao tecido hospedeiro desenvolvendo uma camada fibrosa envolta do enxerto após a implantação, impossibilitando uma interface estável entre o enxerto e o osso ou o tecido (HENCH, 2006).

Frente a esse desafio, o professor Hench desenvolveu um vidro degradável com a seguinte composição em %mol: 46,1% de  $\text{SiO}_2$ , 24,4% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 26,9 de  $\text{CaO}$  e 2,6% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Essa composição formou uma ligação tão forte com osso que não poderia ser removida a menos que o osso fosse quebrado (HENCH et al., 1971). Anos mais tarde essa composição foi chamada de 45S5.

Entre 1969 e 1979 uma série de estudos multidisciplinares foi conduzida entre médicos cirurgiões, biólogos e dentistas. Esses estudos resultaram em três importantes ensaios clínicos: o primeiro relata uma linha do tempo da implantação de uma peça de 45S5 em fêmur e tíbia de ratos; a segunda parte do estudo relatava o comportamento de implantes feitos em fêmures de cães e macacos; a última parte revisa dados de enxertos de Bioglass 45S5 implantados em ossos de mandíbula e maxilares de primatas e porcos (HENCH, L; CLARK, A, 1982).

Após essa série de ensaios em animais, na metade dos anos 80 a Universidade da Flórida obteve a liberação ética para praticar ensaios clínicos em humanos, na aplicação de próteses de ouvido médio. Outro ensaio foi aplicado no estudo de placas utilizadas na raiz dos dentes a fim de fornecer maior estabilidade para dentaduras logo após a extração dos dentes (WILSON et al., 1981). Ambos foram as primeiras próteses a base de biovidro liberadas para comercialização nos Estados Unidos entre 1985 e 1988.

A expansão da comercialização do 45S5 levou a criação de novos materiais bioativos, tais como o KGC Cervital<sup>®</sup>, KGS Ceravital<sup>®</sup>, 45S5.4F Bioglass<sup>®</sup>, 45B15S5 Bioglass<sup>®</sup>, 55S4,3 Bioglass<sup>®</sup>, A/w glass-ceramic entre outros. Essas novas composições receberam alguns aditivos, tais como  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , além da composição já baseada em  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ . Esses vidros que receberam esses

aditivos possuem três características: menos de 60 mol% de  $\text{SiO}_2$ , alta taxa de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  e a razão  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  é alta. Essas características fizeram com que o vidro reaja rapidamente com o meio aquoso em que ele se encontra (CAO; HENCH, 1996; HENCH, 1991). No ano de 1993 foi lançado o primeiro vidro 45S5 particulado do mercado: o PerioGlas<sup>®</sup>. Alguns médicos e dentistas preferem utilizar materiais granulados a fim de preencher defeitos ósseos, tal como doenças periodontais. O PerioGlas<sup>®</sup> possui tamanho de partícula entre 90-710  $\mu\text{m}$  e pode ser utilizado para regenerar o osso da mandíbula a fim de fornecer uma base estável para a implantação de uma prótese dentária.

Um dos usos mais bem sucedidos do biovidro 45S5 é na forma de pó utilizado em pasta de dente. Esta partícula, muito fina de pó 45S5, (tamanho médio de partícula de 18 $\mu\text{m}$ ) foi utilizada pela Sensodine em pastas de dente para o tratamento da hipersensibilidade dentinária. Este produto recebeu o nome de NovaMin<sup>®</sup>. O pó de NovaMin<sup>®</sup> preenche os tubos da dentina, os quais acabam expostos na linha próxima da gengiva. Com o seu uso regular, o pó acaba aderindo aos tubos e forma uma camada de hidroxicarbonato de apatita, a qual acaba bloqueando os tubos dentinários e aliviando a dor (GILLAM et al., 2002; JONES, 2013).

Um dos grandes desafios do campo dos biomateriais é a combinação de boas propriedades mecânicas e boa bioatividade. O vidro 45S5 apresenta valor de 5,75 GPa de microdureza e resistência a flexão igual a 43,48 MPa. No geral, os vidros biativos possuem valor de resistência à flexão e tenacidade a fratura menor do que o osso e valor de módulo de elasticidade maior. Isso pode levar a certos problemas de biocompatibilidade com o tecido ósseo hospedeiro. Mesmo frente a esses desafios o biovidro 45S5 é a melhor composição de biovidro em relação as propriedades biológicas e propriedades de bioatividade (JONES, 2013).

## 1.5 O SISTEMA DE VIDROS E VITROCERÂMICOS BIOSILICATO

Como dito anteriormente, o maior desafio no campo dos biomateriais é a união de boas propriedades mecânicas e alta bioatividade. Considerando isso um estímulo, pesquisadores começaram a considerar o melhoramento das propriedades mecânicas através da cristalização controlada dos biovidros. Em 1992 Li e pesquisadores utilizaram em um ensaio *in vitro* um vidro com a seguinte composição em peso%: 48 SiO<sub>2</sub>- 20 Na<sub>2</sub>O- 22,5 CaO- 9,5 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os ensaios revelaram que a medida que a fração cristalina aumentava, a bioatividade diminuía (LI et al., 1992). Em 1996 Filho, LaTorre e Hench publicaram um estudo que tratava da cristalização do vidro 45S5. Esse estudo mostrou, através dos ensaios *in vitro*, que a cristalização não inibiu o crescimento da camada de hidroxicarbonato de apatita, porém o tempo de crescimento da mesma aumentou de 2 horas para 10 horas para a amostra com fração cristalina igual a 100% (FILHO; LATORRE; HENCH, 1996).

Em 2001, Peitl, Zanotto e Hench publicaram um estudo testando a bioatividade de algumas composições dentro do sistema SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com diferentes frações cristalinas. Todas as composições se mostraram bioativas, mesmo tratadas termicamente (PEITL; ZANOTTO; HENCH, 2001). Em 2012, foi publicado um estudo por Peitl e colaboradores em que foram analisadas as propriedades mecânicas destes mesmos vidros (módulo de elasticidade, flexão em quatro pontos e tenacidade à fratura). A composição 3SiO<sub>2</sub>-1,5Na<sub>2</sub>O-1,5CaO-+4%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com fração cristalina de 34% recebeu destaque, pois além de apresentar boa bioatividade foi a composição que mostrou melhores valores de propriedades comparados a vários vidros comerciais, como pode ser visto na Tabela 1.1 (PEITL et al., 2012).

Tabela 1-1 - Propriedades mecânicas de alguns materiais bioativos.

Biocerâmica	Módulo de elasticidade (GPa)	Flexão em quatro pontos (MPa)	$K_{IC}/K_C$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
Bioverit®	90	160	1,2-2,0
Cerabone A/W®	220	215	2,0
Ceravital®	150	#	#
45S5 Bioglass®	50	70	0,5
Biosilicato 34%	70	212	1,0
Osso cortical	7-30	50-150	2-12

Fonte: Adaptado de: Peitl et al, 2012.

Como pode ser visto na Tabela 1-1, a tenacidade à fratura do vitrocerâmico da pesquisa de Peitl e colaboradores apresenta valores mais próximos dos materiais Bioverit® e Cerabone A/W® e superior ao 45S5 Bioglass®. O valor de flexão em 4 pontos do vitrocerâmico citado no trabalho também possui valor de módulo de elasticidade mais próximo do osso cortical do que os outros materiais. O valor encontrado pelos autores de resistência à flexão para a composição 3SiO<sub>2</sub>-1,5Na<sub>2</sub>O-1,5CaO-4%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com fração cristalina de 34% ,e diâmetro de cristal de 13 µm, foi de 214 MPa. Esta fração volumétrica também recebeu destaque com relação ao seu valor de K<sub>c</sub>. Os autores utilizaram a técnica da indentação para obter a tenacidade à fratura desta composição. O valor encontrado foi de 1 MPa·m<sup>1/2</sup>, mostrando que essa composição com essa fração cristalina e diâmetro cristalino possuem as melhores propriedades mecânicas (PEITL et al., 2012).

Desde então o Biosilicato® foi utilizado em vários ensaios para investigar a sua resposta óssea (GRANITO et al., 2011). O estudo de Granito e colaboradores (2011) mostrou uma boa aderência entre o biovidro em pó e o tecido ósseo hospedeiro, o qual se tratava de tíbia de rato com defeitos induzidos por cortes. Outro estudo que mostrou formação óssea satisfatória entre o osso hospedeiro e o implante de Biosilicato® foi conduzido por Azenha, Peitl e Barros no ano de 2010. Os pesquisadores mostraram o comportamento de implantes cilíndricos de biovidro com as dimensões de 2,2 mm de raio e 4,0 mm de altura implantados em defeitos ósseos em fêmures de coelhos. Entre 8 e 12 semanas exames histológicos mostraram a ausência de inflamações ou reações externas no local de implantação, e após 8

semanas mostrou formação de osso cortical superior ao controle usado, o biovidro 45S5<sup>®</sup> (AZENHA; PEITL; BARROS, 2010). Outro ensaio *in vivo* ao qual o Biosilicato<sup>®</sup> foi submetido, é o descrito por Brandão e pesquisadores (BRANDÃO et al., 2012). Neste ensaio amostras cônicas foram utilizadas em coelhos para o estudo de evisceração da cavidade orbital. A remoção total do globo ocular (evisceração) é necessária quando ocorre uma doença ocular muito grave ou no tratamento de um tumor ocular. Com a remoção do globo ocular é necessário fazer o preenchimento do espaço vazio, para fins estéticos. Novamente neste ensaio foi utilizado o biovidro 45S5<sup>®</sup> como material de controle. Durante 180 dias em que os animais foram monitorados não houve evidência de movimentação do implante ou mudanças na cavidade orbital. O objetivo do estudo foi de que o Biosilicato<sup>®</sup> com uma única fase pode ser considerado material equivalente ao 45S5<sup>®</sup>. As propriedades do Biosilicato<sup>®</sup> analisadas até o presente trabalho mostram a sua relevância e potencial de aplicações nas mais diversas áreas, tendo propriedades semelhantes ao material mais bioativo desenvolvido na história dos biovidros, o 45S5<sup>®</sup>.

Assim, concluí-se a relevância desse estudo na caracterização mecânica de várias frações cristalinas do dissilicato de lítio, uma importante cerâmica dentária disponível no mercado (MYERS et al., 1994), o vidro e vitrocerâmicos Biosilicato, pois esse se trata de uma das composições mais bioativas relatadas na literatura (CROVACE et al., 2016). Além disso, a composição com fração cristalina de aproximadamente 34% com cristais de 13  $\mu\text{m}$  de diâmetro conta com propriedades únicas (PEITL et al., 2012), tais como a resistência mecânica de 212 MPa e  $K_c$  de 1  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , e finalmente a análise mecânica do vidro 45S5, o primeiro vidro bioativo criado e com grande aplicação comercial (HENCH, L; CLARK, A, 1982).

## 1.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 1.2.1 Preparo dos vidros

#### 1.2.1.1 Preparo dos vidros LS<sub>2</sub>

Foram produzidos cinco lotes de vidro LS<sub>2</sub>, sendo que três deles foram preparados no Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfície do DEFIS na Universidade Estadual de Ponta Grossa e dois lotes foram preparados no Laboratório

de Materiais Vítreos (LAMAV) da Universidade Federal de São Carlos. Em ambos os casos foi utilizado um forno de fusão modelo DELTECH 1700 e pós precursores de carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) das marcas Synth e Biotec, ambos com 99% de pureza e quartzo da EMSR (Empresa Mineradora Santa Rosa- zetasil 3 com 99,8% de pureza. Os pós precursores de carbonato permaneceram em uma estufa durante 12 horas a 120 °C, na sequência foram pesados e levados ao moinho a seco para homogeneizar a mistura durante 20 minutos. Para os vidros produzidos no DEFIS da UEPG, os pós precursores foram levados ao forno a 1400 °C por duas horas e os mesmos foram vertidos por 3 vezes. Para os vidros produzidos no LAMAV foi utilizada uma temperatura de 1450 °C, sendo que o material foi mantido por três horas e vertidos duas vezes. Em ambos os casos os vidros foram vertidos em moldes cilíndricos e foram recozidos por 2 horas a 435 °C. Para o alívio das tensões residuais os vidros foram resfriados lentamente, a uma taxa de 2 °C/min.

#### *1.2.1.2 Preparo do vidro Biosilicato*

O vidro Biosilicato de composição em peso 48,5% $\text{SiO}_2$ -23,75% $\text{CaO}$ -23,75% $\text{Na}_2\text{O}$ -4% $\text{P}_2\text{O}_5$ , foi produzido no LAMAV na Universidade Federal de São Carlos, utilizando os seguintes pós precursores: carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) da marca Sigma Aldrich com pureza de 99,9%, e sílica da EMSR com 99,8% de pureza. Os pós de carbonato foram levados a uma estufa durante 12 horas a 120 °C, pesados e levados ao moinho para homogeneizar durante 20 minutos. O vidro foi vertido duas vezes a 1250 °C e em seguida colocado nos moldes e recozidos por duas horas a 530 °C. Novamente foi realizado o resfriamento lento até temperatura ambiente a uma taxa de 2 °C/min.

#### *1.2.1.2.1 Tratamentos Térmicos Em Duas Etapas Para O vidro $\text{LS}_2$ e Biosilicato*

Após o conhecimento dos parâmetros térmicos obtidos através do DSC, iniciaram-se os testes nas amostras a fim de produzir a microestrutura desejada. Devido ao grande número de amostras utilizadas nesta pesquisa, os tratamentos térmicos foram realizados em várias amostras de uma só vez. Para o ensaio realizado em água tratamos a nucleação 80 amostras por 72 horas a 455 °C e o crescimento cristalino por 40 minutos a 553 °C utilizando um forno de resistência elétrica da marca

Solid Steel modelo SSFM. Adicionalmente mais 80 amostras foram tratadas por 25 horas a 455 °C para a nucleação e 40 minutos de crescimento a 553 °C para o crescimento cristalino em um forno tipo mufla marca EDG modelo 1000e. Foram testadas 41 amostras para a condição de carregamento de 5 um/min e 40 amostras para carregamento de 50, 500 e 5000 um/min. As frações cristalinas encontradas foram de  $15 \pm 1\%$ ,  $25 \pm 2\%$ ,  $36 \pm 1\%$ ,  $46 \pm 1\%$ ,  $56 \pm 2\%$ ,  $67 \pm 1\%$ ,  $73 \pm 1\%$ .

Adicionalmente mais 80 amostras foram tratadas na mufla EDG modelo 1000e utilizando o tempo de nucleação de 96 horas a 455 °C e de crescimento cristalino de 553 °C. Este tratamento térmico resultou em amostras com fração cristalina de  $96 \pm 1\%$ .

Para as amostras utilizadas em ambiente com 10% de umidade relativa tratou-se 70 amostras na mufla da EDG por 25 horas a 455 °C para a nucleação e 40 minutos a 553 °C para o crescimento cristalino. Foram testadas 17 amostras com a condição de carregamento da máquina de tração de 5  $\mu\text{m}/\text{min}$ , 16 amostras com 50  $\mu\text{m}/\text{min}$ , 19 amostras com 500  $\mu\text{m}/\text{min}$  e 18 com 5000  $\mu\text{m}/\text{min}$ . As frações cristalinas utilizadas foram de  $15 \pm 1\%$ ,  $28 \pm 2\%$ ,  $43 \pm 2\%$  e  $60 \pm 5\%$ . Essas amostras foram utilizadas para o cálculo da resistência mecânica e parâmetro de fadiga para cada fração cristalina.

Com as amostras descritas acima se calculou a média da resistência mecânica e o parâmetro de fadiga. Com as amostras vítreas de  $\text{LS}_2$  e com  $96 \pm 1\%$  de fração cristalina pudemos também elaborar o diagrama de Weibull.

Para o vitrocerâmico Biosilicato utilizou-se um tempo de nucleação de 10 horas a 545 °C e tempo de crescimento de cristais de 30 minutos a 650°C. Os tratamentos térmicos foram realizados em fornos tipo mufla da marca EDG modelo 1000e. Calculou-se o parâmetro de fadiga e elaboramos o diagrama Weibull para o vidro Biosilicato e para as vitrocerâmicas.

Após os tratamentos térmicos as amostras foram niveladas através do polimento em placas de aço inox com solução de pó de carbetto de silício e água até a granulometria 1200, e finalizamos com polimento em pano com solução de óxido de cério e água.

As micrografias das estruturas das amostras foram obtidas com um microscópio Olympus CX33 realizadas poucas horas após o polimento sem necessidade de ataque ácido. Para o cálculo da fração cristalina e do tamanho do cristal foi utilizado o software livre ImageJ, no qual utilizamos 8 imagens de cada amostra, obtida em diferentes regiões e 8 diferentes cristais para calcular seu



tamanho. O tamanho dos cristais foi medido nos maiores cristais observados nas imagens.

### 1.2.1.3 Preparo do vidro 45S5

O vidro com a composição em peso 45%SiO<sub>2</sub>-25,5%CaO-25,5%Na<sub>2</sub>O-6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi preparado pelo método da fusão no laboratório de materiais vítreos (LAMAV) da Universidade Estadual de São Carlos.

Para a obtenção dos vidros utilizamos como pós precursores a sílica da EMSR com 99,8% de pureza, carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) e de sódio (Na<sub>2</sub>O) ambos da Sigma-Aldrich com 99,9% de pureza e pentóxido de fósforo também da Sigma-Aldrich com 99,9% de pureza. Os pós de carbonato foram secos em estufa a 120 °C por 8 horas. Sequencialmente foram levados ao forno em cadinho de platina a 1400 °C por três horas e em seguida vertidos em moldes cilíndricos. A fim de aliviarmos as tensões residuais, os vidros foram recozidos por duas horas a 520 °C e resfriados a uma taxa de 2 °C/min.

## 1.2.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)

### 1.2.2.1 Vidros LS<sub>2</sub>, Biosilicato e 45S5

Os DSCs dos vidros foram realizados no Complexo de Laboratório Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Para os vidros do primeiro e segundo lote de LS<sub>2</sub> a taxa de aquecimento foi de 20 °C/min até 800 °C. Para o DSC do Biosilicato e 45S5 foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1000 °C. Para os dois casos foram utilizados cerca de 30 mg de amostra em *bulk*.

### 1.2.3 Difração de raios X

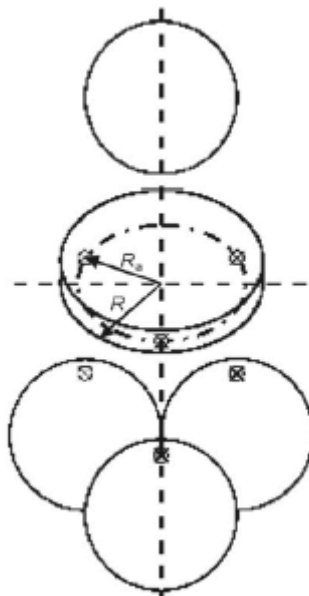
A difração de raios X foi realizada no Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV) da UFSCAR. Foi utilizado o difratômetro da marca Bruker modelo Ultimate IV com radiação do tipo CuK<sub>α</sub> com geometria Bragg-Brentano. Os experimentos foram realizados na faixa de 10-50° com passo angular de 0,02° com velocidade de 1°/min para o vitrocerâmico LS<sub>2</sub> e velocidade de 0,2°/min para o vitrocerâmico Biosilicato.

#### 1.2.4 Ensaio de uma esfera-sobre-três esferas

A técnica utilizada nesta pesquisa para as medidas de resistência mecânica do vidro é a de uma esfera sobre três esferas. A amostra fica sujeita a um estado de tensão biaxial, tornando possível determinar a resistência mecânica do material.

Neste tipo de técnica, a face inferior de uma placa retangular ou de um disco é suportada por três esferas equidistantes a partir do seu centro. A face superior recebe um carregamento central através de uma quarta esfera (Figura 1.6). Dessa forma, a resistência é definida como a tensão de tração máxima ( $\sigma_{\max}$ ) no disco ou placa, a qual ocorre na face oposta do disco onde está localizada a esfera de carregamento central. O campo de tensão na amostra irá depender da carga aplicada, geometria do conjunto do teste e dos parâmetros da amostra (espessura e diâmetro) e do dispositivo de teste (tamanho e posição das esferas) e também propriedades elásticas da amostra (BERMEJO et al., 2013; DANZER et al., 2007).

Figura 1.6 – Desenho esquemático da técnica B3B.



Fonte: Adaptado de Danzer et al, 2007.

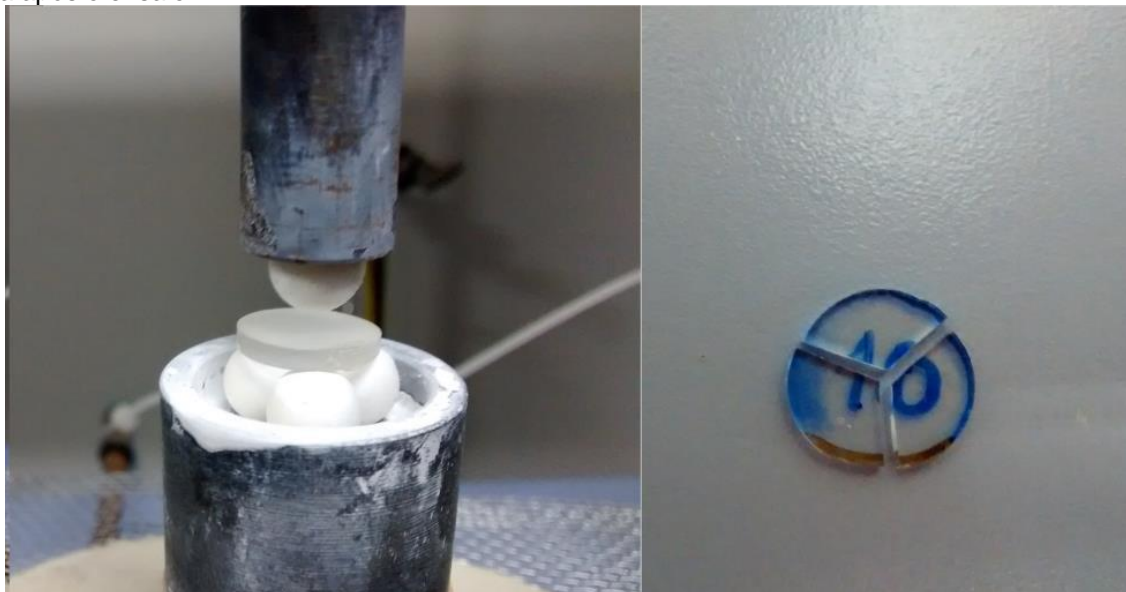
Na Figura 1.6 temos uma situação de carregamento de uma amostra redonda, em que  $R$  é o raio do disco e  $R_a$  é o raio da circunferência de contato. Com uma aproximação elástica linear e negligenciando pequenos erros as esferas podem ser consideradas como cargas pontuais. Dessa forma, o cálculo da tensão  $\sigma_m$  será definida por:

$$\sigma_m = f(\alpha, \beta, \nu) \frac{F}{t^2}, \quad (11)$$

onde  $F$  é a força aplicada,  $t$  é a altura do disco, e  $f$  é um fator dimensional de tração máxima de tensão, o qual depende da razão entre a espessura com o raio do disco,  $t/R = \alpha$ , a razão entre o raio do suporte com o raio do disco  $R_a/R = \beta$ , e a razão de Poisson,  $\nu$  (BORGES; SUPANCIC; DANZER, 2002; DANZER et al., 2007). Para determinarmos o fator  $f$  é necessária uma análise elástica linear para a geometria da amostra (NOHUT, 2012).

O dispositivo de ensaio foi montado junto a máquina de ensaios mecânicos Shimadzu Autograph AGS-X 5 KN pertencente ao Laboratório de Pesquisa em Física de Materiais do Departamento de Física da UEPG como ilustrado na Figura 1.7. A aquisição dos dados foi feita através de um computador ligado à mesma.

Figura 1.7 – Imagens do aparato usinado para os testes de flexão de uma esfera sobre três esferas. a) aparato com a amostra entre as esferas posicionadas para a realização do experimento; b) amostra fraturada após o ensaio.



Fonte: a autora.

Foram utilizadas quatro esferas de alumina com 8 mm de diâmetro, as quais foram colocadas sob um aparato elaborado exclusivamente para o experimento, onde as esferas podem ser posicionadas para servirem de suporte para a amostra a ser testada. A quarta esfera foi fixada com graxa de vácuo em uma haste de aço e alinhada com as demais esferas.

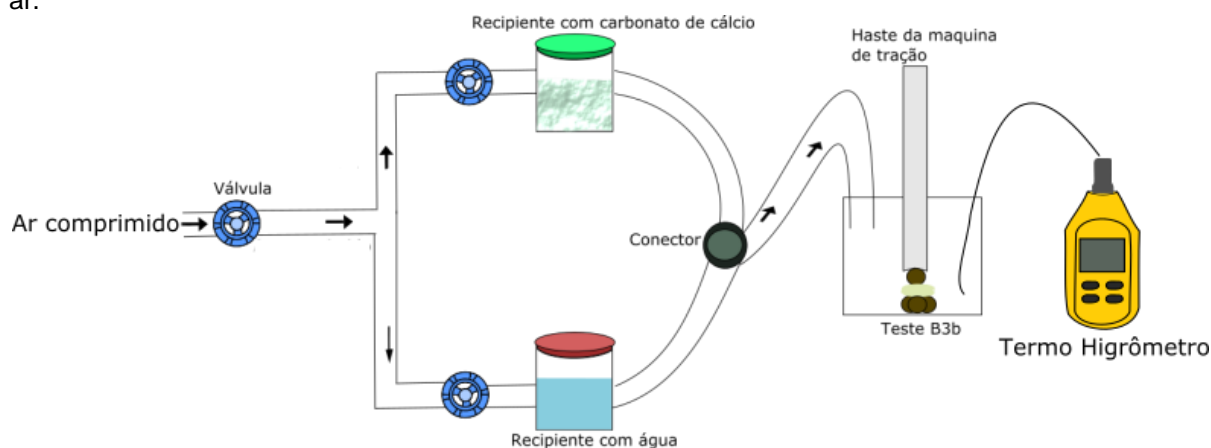
Foram feitos ensaios em que a velocidade de carregamento variava de 5, 50, 500 e 5000  $\mu\text{m}/\text{min}$  até a ruptura da amostra. Foi utilizado um total de 20 amostras para cada condição de ensaio em que foi realizado o módulo de Weibull, totalizando um valor de 800 amostras testadas para todas as condições e composições.

Os valores de resistência mecânica foram calculados a partir dos dados de carga máxima de ruptura da amostra relacionada com o raio do círculo suporte formada pelas três esferas que constituem a base, com o raio de cada esfera do suporte e com a espessura da amostra utilizando a Equação (11).

Para determinarmos a resistência mecânica em cerâmicas devemos levar em conta erros inerentes às medidas, tais como alinhamento da amostra, ambiente de ensaio, distribuição, tamanho e geometria de possíveis microdefeitos da superfície e volume da amostra, e depende também da probabilidade desses defeitos estarem submetidos a uma tensão crítica que leva a falha do corpo de prova. A variação desses parâmetros leva a relação da natureza frágil dos materiais vitrocerâmicos.

As análises de resistência mecânica para quatro condições de carregamento de carga foram caracterizadas através de medidas realizadas em amostras de discos com espessura de  $1,27 \pm 0,08$  mm. Os ensaios com umidade controlada foram feitos com um sistema construído para a realização destas medidas acoplado a máquina de ensaios (Figura 1.8). O ar proveniente de um compressor passou por um recipiente contendo carbonato de cálcio em pó e por um recipiente contendo água. Com o auxílio de micro válvulas, o ar que chegava à amostra foi controlado de modo que obtivemos um valor de 10% de umidade relativa.

Figura 1.8 – Desenho esquemático representando o sistema construído para controle de umidade do ar.



Fonte: A autora.

Os ensaios foram realizados em ambiente com a temperatura variando entre  $8 \pm 3$  °C para o ensaio com 10% de umidade relativa e  $20 \pm 2$  °C em ambiente úmido, tanto para os ensaios realizados com solução de fluido corpóreo simulado (SBF solution) quanto em água. Utilizamos água para os ensaios do vidro LS<sub>2</sub>, pois os fenômenos de interação que ocorrem entre a água e o vidro são bem conhecidos na literatura (GONZAGA et al., 2011; WIEDERHORN, 1967; WIEDERHORN et al., 1982, 2011; WIEDERHORN; BOLZ, 1970). Para o ensaio dos biovidros escolhemos a solução SBF, pois ela possui a mesma concentração iônica e pH do plasma sanguíneo a fim de simularmos as condições do corpo humano (KOKUBO; TAKADAMA, 2006; MIYAZAKI et al., 2002).

### 1.3 RESULTADOS

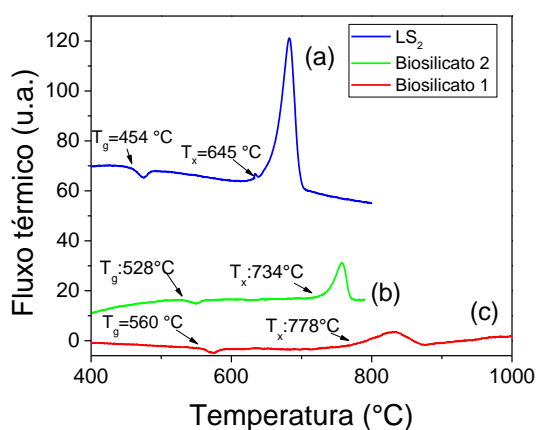
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das técnicas experimentais de caracterização para os vidros e vitrocerâmicos estudados.

#### 1.3.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de DSC foi empregada a fim de conhecermos as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e de cristalização dos vidros  $LS_2$ , Biosilicato e 45S5. A temperatura de transição vítrea foi determinada através do método da intersecção do prolongamento das retas correspondentes a transição vítrea. Na Figura 1.9 são apresentadas as curvas de DSC para os vidros  $LS_2$  e Biosilicato. De acordo com a literatura o valor da temperatura de transição vítrea para o dissilicato de lítio é  $454\text{ }^\circ\text{C}$  (FOKIN et al., 2006; JAMES; KEOWN, 1974), revelando que os nossos valores encontram-se na literatura. Tendo o conhecimento dos valores de  $T_g$  e  $T_x$ , foram definidas as temperaturas de tratamento térmico de nucleação e crescimento para obter diferentes frações cristalinas.

Na Figura 1.9 (b) e (c) ilustramos as curvas de DSC para os vidros Biosilicato utilizado em nossos ensaios de resistência mecânica. Utilizamos uma taxa de aquecimento de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $800\text{ }^\circ\text{C}$  para o vidro do segundo lote e até  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  para o vidro do primeiro lote.

Figura 1.9 - Gráfico de DSC para os vidros: a)  $LS_2$ ; b) Vidro Biosilicato que recebeu tratamento térmico; c) Vidro Biosilicato. As temperaturas de transição vítrea e de cristalização estão indicadas pela seta.



Fonte: A autora.

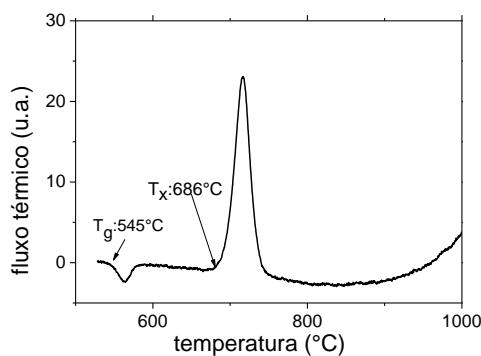
Segundo Peitl (2001) essa composição do Biosilicato tem seu início de temperatura de transformação vítrea em 520 °C. No trabalho de Granito et al. foi obtido um valor de  $T_g$  igual a 550 °C, o que comprova que nossos dados estão próximos da literatura.

No trabalho de Peitl, Zanotto e Hench (2012) foi encontrado um valor de  $T_g$  igual 520 °C para o vidro biosilicato com a composição 1,5N1,5C3S+4P, a qual é a mesma utilizada neste trabalho. Para uma composição muito próxima, a 1,5N1,5C3S+6P o valor de  $T_g$  obtido foi de 531 °C. Para a composição 1,07N2C3S foi encontrado um valor de  $T_g$  igual a 576 °C. No trabalho de Granito et al. (2011) foi obtido um valor de  $T_g$  igual a 550 °C para essa mesma composição. Através dos dados obtidos na literatura podemos afirmar que nossos valores de DSC experimentais são satisfatórios. A partir da curva de DSC foi possível caracterizar o vidro precursor do Biosilicato. Como mencionado anteriormente, as temperaturas de nucleação e crescimento foram determinadas usando os parâmetros térmicos obtidos através das curvas de DSC. Observa-se uma razoável diferença entre os valores de  $T_g$  e  $T_x$  obtidos entre os dois lotes de vidros.

Foram realizados tratamentos térmicos de nucleação e crescimento no vidro Biosilicato do segundo lote para a obtenção de uma microestrutura de cristais de 12  $\mu\text{m}$  de diâmetro e fração volumétrica cristalizada aproximada de 38% antes dos testes de resistência mecânica.

A Figura 1.10 ilustra a curva de DSC obtida para o vidro 45S5 utilizado nos ensaios de resistência mecânica. Os valores de  $T_g$  e  $T_x$  obtidos foram 545 ° e 686 °C, respectivamente. No trabalho de Bretcanu e colaboradores (2009) foi encontrado valor de  $T_g$  para o vidro 45S5 igual a 549 °C e pico máximo de cristalização de 676 °C mostrando conformidade com os dados obtidos (BRET CANU et al., 2009).

Figura 1.10 - Gráfico de DSC para o vidro 45S5. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e o início de cristalização ( $T_c$ ) estão indicados por setas.



Fonte: A autora.

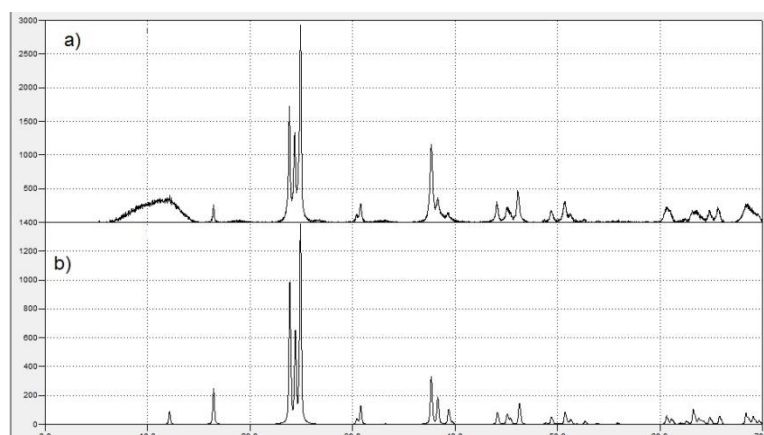
### 1.3.2 Difração de raios X

#### 1.3.2.1 Vitrocerâmico $LS_2$

Foi utilizada a técnica de difração de raios X a fim de ser identificada a fase presente no vitrocerâmico dissilicato de lítio com fração cristalina de 96%. A Figura 1.11 ilustra a amostra tratada por 96 horas a 455 °C para nucleação e por 30 minutos a 553 °C para o crescimento cristalino. A fase indexada com o auxílio das fichas de informação cristalográfica aponta a presença da fase  $Li_2Si_2O_5$ , identificada pela ficha JCPDS 72-102, possuindo estrutura monoclinica. Esses dados estão em conformidade com a literatura conforme visto em Zanotto (1997) e Soares e Zanotto (2003).



Figura 1.11 – a) Padrão de difração para a amostra de LS<sub>2</sub> com 96% de fração cristalina; b) Padrão de difração obtido pelo arquivo de informação cristalográfica (CIF).

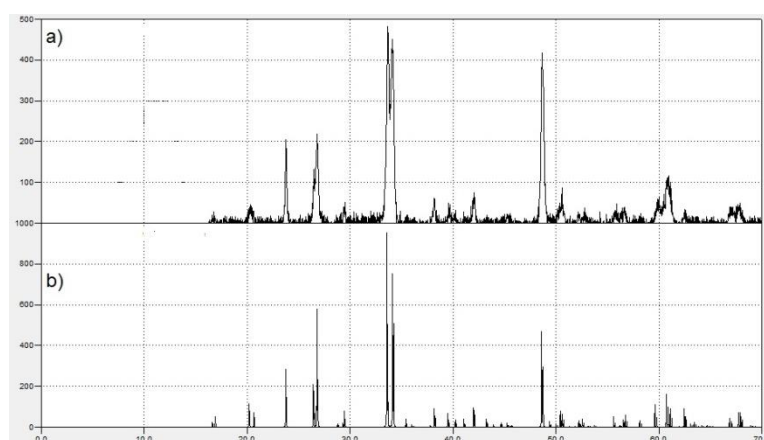


Fonte: A autora.

### 1.3.2.2 Vitrocerâmico Biosilicato

A Figura 1.12 a seguir ilustra o padrão de difração obtido para a amostra vitrocerâmica de Biosilicato que recebeu tratamento térmico de nucleação de 10 horas a 545°C e crescimento de cristais de 30 minutos a 650 °C, resultando numa fração cristalina de 38% e tamanho de cristal de 12 μm.

Figura 1.12 –a) Padrão de difração para a amostra de biosilicato com 38% de fração cristalina; Padrão de difração obtido pelo arquivo de informação cristalográfica (CIF).



Fonte: A autora.

A partir da comparação com as fichas JCPDS foi encontrada somente a fase  $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$  (JCPDS 77-2189) com simetria romboédrica. Nos trabalhos de Peitl, Zanotto e Hench (2001), Peitl e colaboradores (2012) e Dechandt (2015) é reportada a presença dessa fase bioativa e também da fase bioativa  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ , mostrando concordância com os dados apresentados neste trabalho.

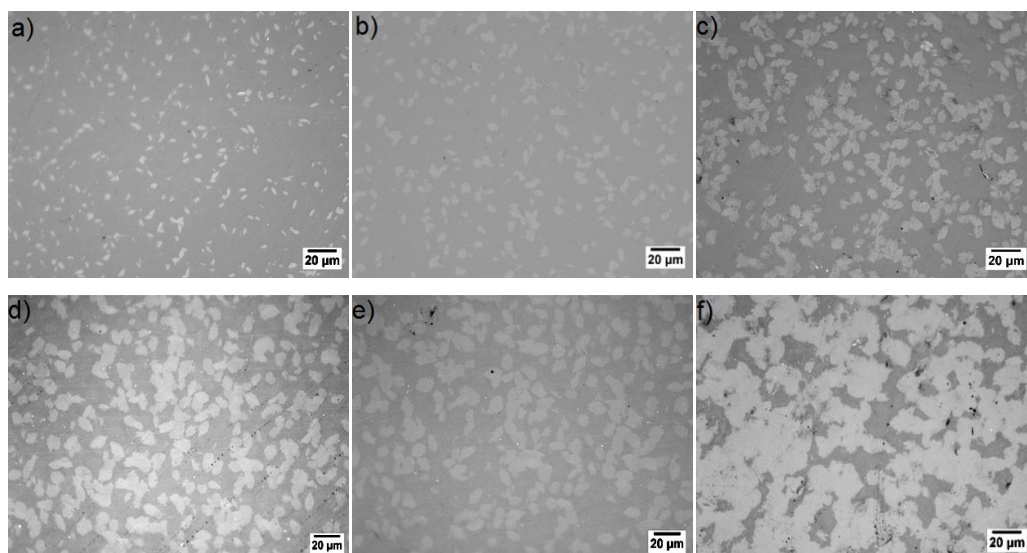
### 1.3.3 Nucleação e crescimento de cristais

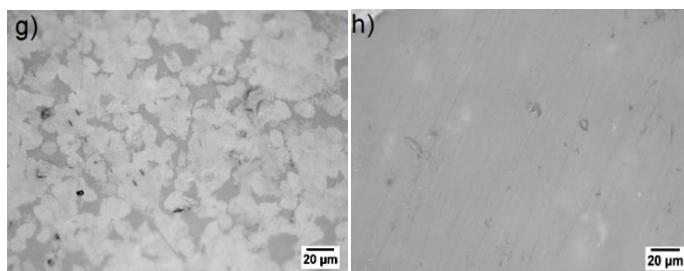
#### 1.3.3.1 Nucleação e crescimento de amostras no sistema $\text{LS}_2$

Devido ao fato de várias amostras terem sido tratadas ao mesmo tempo e o forno possuir gradiente térmico foram obtidas frações cristalinas que variaram de  $15 \pm 1$  a  $73 \pm 1\%$  para as amostras que foram testadas em água e de  $15 \pm 1$  a  $60 \pm 5\%$  para as amostras testadas em 10% de umidade relativa.

As amostras que receberam tratamento térmico de nucleação de 96 horas exibiram aproximadamente  $96 \pm 1\%$  de fração cristalina. Foi observado para a fração de  $15 \pm 1\%$  que os cristais apresentam tamanho médio de  $8 \mu\text{m}$ , enquanto que o diâmetro médio dos cristais das demais frações foi de  $15 \pm 4 \mu\text{m}$ . Na Figura 1.13 são mostradas as imagens de microscopia óptica das microestruturas obtidas após os tratamentos térmicos.

Figura 1.13 - Imagens obtidas por microscopia óptica de amostras de vidro  $\text{LS}_2$  tratadas termicamente com diferentes frações cristalinas: a)  $15 \pm 1\%$ ; b)  $25 \pm 2\%$ ; c)  $36 \pm 1\%$ ; d)  $46 \pm 1\%$ ; e)  $56 \pm 2\%$ ; f)  $67 \pm 1\%$ ; g)  $73 \pm 1\%$ ; h)  $96 \pm 1\%$ .





Fonte: A autora.

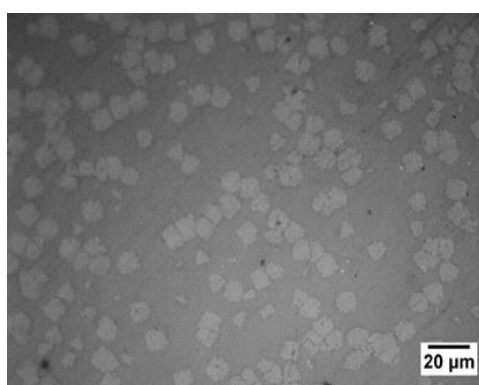
Para os ensaios realizados em água utilizamos amostras com as frações volumétricas de  $15 \pm 1\%$ ,  $25 \pm 2\%$ ,  $36 \pm 1\%$ ,  $46 \pm 1\%$ ,  $56 \pm 2\%$ ,  $67 \pm 1\%$ ,  $73 \pm 1\%$  enquanto que o ensaio realizado em 10% de umidade relativa contou com amostras com as seguintes frações:  $15 \pm 1\%$ ,  $28 \pm 2\%$ ,  $43 \pm 2\%$  e  $60 \pm 5\%$ .

### 1.3.3.2 Nucleação e crescimento no sistema Biosilicato

Da mesma forma que o procedido com o vidro LS<sub>2</sub>, os parâmetros térmicos encontrados para o sistema Biosilicato através do DSC foram primordiais para obtenção de uma microestrutura com aproximadamente 38% de fração cristalina e com tamanho de cristal de 12 µm, como pode ser visto na

Figura 1.14. As amostras foram submetidas ao tratamento térmico de nucleação por 10 horas a 545 °C e crescimento de cristais por 30 minutos a 650 °C.

Figura 1.14 - Imagem obtida por microscópio óptico de amostra de vidro Biosilicato com fração cristalina aproximada de 38% e tamanho de cristal de 12 µm.



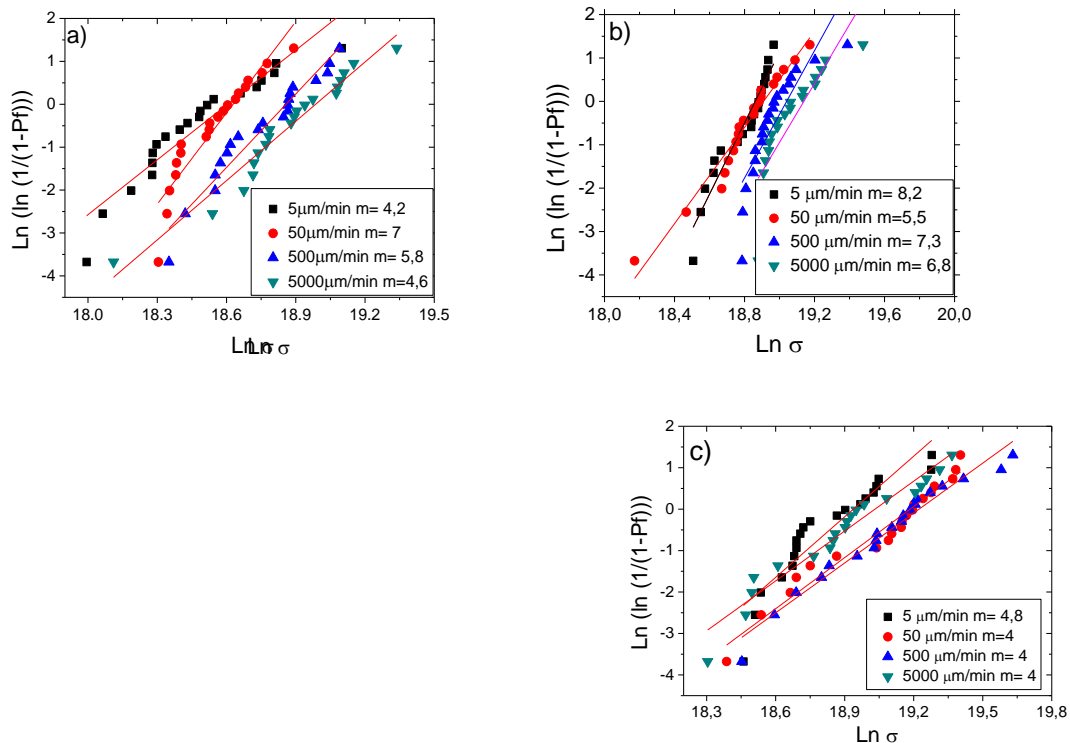
Fonte: A Autora.

### 1.3.4 Teste de uma esfera-sobre-três esferas

Através do ensaio de uma esfera-sobre-três esferas foi possível encontrar a resistência para cada ensaio e o módulo de Weibull para amostras vítreas e com  $96 \pm 1\%$  de fração cristalina de dissilicato de lítio, bem como as amostras vítreas de 45S5, Biosilicato vítreo e com fração cristalina de 38%. Através das diferentes taxas de carregamento utilizadas no ensaio foi possível determinar o parâmetro de fadiga para cada condição estudada.

Na Figura 1.15 observa-se o diagrama de Weibull construído para as amostras de  $LS_2$  vítreo e com  $96 \pm 1\%$  de fração cristalina nos ensaios com umidade controlada e o ensaio feito na água. Não se realizou o ensaio em ambiente de umidade controlada para a vitrocerâmica com  $96 \pm 1\%$  de fração, pois não foram observados efeitos significativos no ensaio realizado no vidro.

Figura 1.15 - Distribuição de Weibull para: a) vidros  $LS_2$  testados em água com temperatura de  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ; b) vitrocerâmicos  $LS_2$  com  $96\% \pm 1\%$  com fração cristalina testados em água com temperatura de  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ; c) vidros  $LS_2$  testados em 10% de umidade relativa e temperatura de  $8 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ .



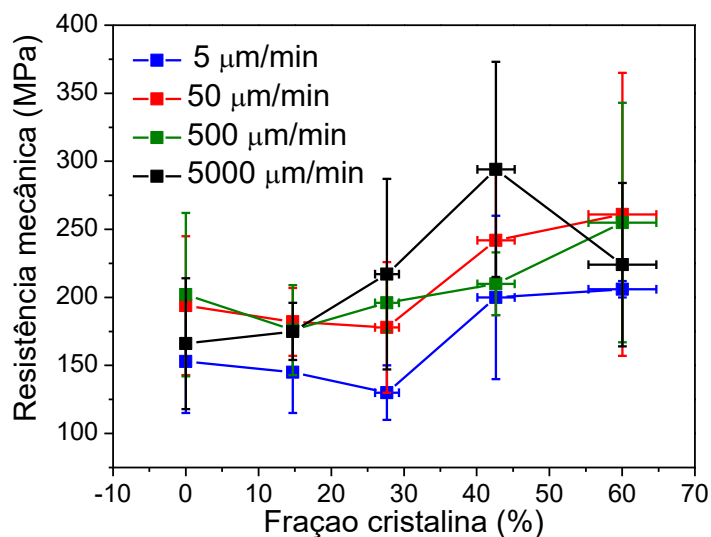
Fonte: A autora.

A Figura 1.16 indica os valores de resistência mecânica encontrados para as amostras vítreas e com diferentes frações volumétricas testadas em ambiente controlado de 10% de umidade relativa.

Pode-se observar que o valor do módulo de Weibull se mostra superior no teste com amostras com  $96 \pm 1\%$  (Figura 1.15b) de fração cristalina. Provavelmente, o tratamento térmico permitiu uma melhor homogeneização da microestrutura dos corpos vitrocerâmicos, afetando de forma significativa a resistência mecânica das amostras.

No trabalho de Warren (2000) foi estimado que o valor do módulo de Weibull para materiais frágeis é  $\sim 5,5$ . No trabalho de Migliorie e Zanotto (1992) foi encontrado um valor entre 4,68 e 11,63 para vitrocerâmicos cilíndricos de alumina comercial da marca NGK. A pesquisa de Gonzaga (2007) calculou o módulo de Weibull para a cerâmica EMPRESS II. O valor encontrado pela autora foi de 9,5, sendo que a cerâmica EMPRESS II possui fração cristalina superior a 60%.

Figura 1.16 - Valores de resistência média para o vidro e vitrocerâmicos  $LS_2$  testados em 10% de umidade relativa em diferentes taxas.

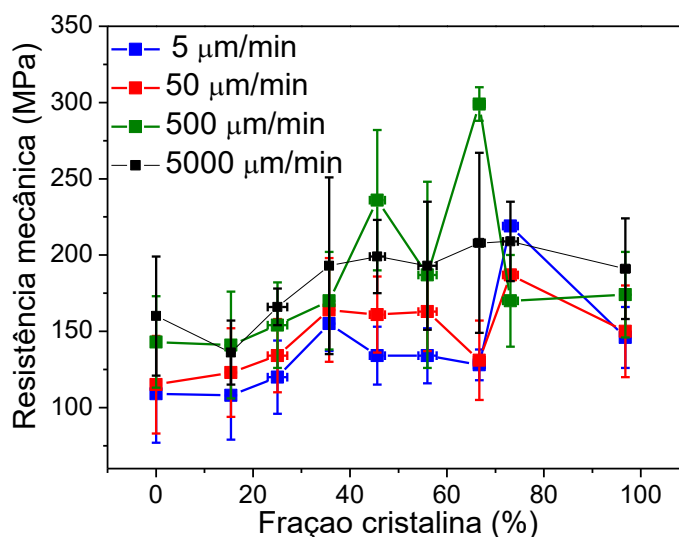


Fonte: A autora.

É observado que a resistência mecânica aumenta com a velocidade de ensaio. Este comportamento é esperado já que em velocidades menores de carregamento o defeito que inicia a trinca tem mais tempo para crescer e se propagar até maiores tamanhos (GONZAGA, 2007). Segundo a autora, os valores obtidos em meio inerte,

no nosso caso em 10% de umidade relativa, a alta taxa de velocidade pode ser considerada como valor referencial de resistência, uma vez que esses valores representam a distribuição inicial de defeitos preexistentes no nosso material, sem a presença de crescimento subcrítico de trincas. No entanto, em uma situação clínica esses valores de referência não podem ser atingidos, devido à presença de umidade desde os momentos iniciais da instalação da peça protética, (seja dental ou óssea no caso do Biosilicato e 45S5) até o ambiente de instalação da prótese (GONZAGA et al., 2011). Na Figura 1.17 são ilustrados os valores de resistência mecânica para os vidros e vitrocerâmicos testados em água.

Figura 1.17 - Valores de resistência média para o vidro e vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> testados em água.

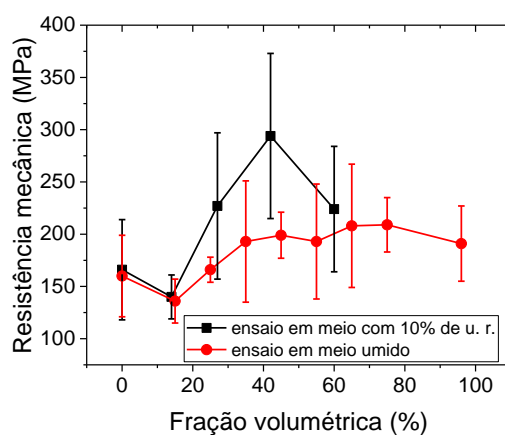


Fonte: A autora.

A diminuição no valor da resistência mecânica no ensaio realizado na água está de acordo com a literatura (Gonzaga, 2007). A Figura 1.18 ilustra a resistência mecânica em função da fração cristalina para o ensaio realizado a 5000 μm/min. Para as amostras vítreas e com aproximadamente 15% de fração cristalina a diferença é pequena, porém a partir de aproximadamente 25% a diferença entre os valores fica mais pronunciada. Podemos observar os maiores valores de resistência para os vidros e vitrocerâmicos testados em ambiente inerte (10% de umidade relativa).

A Figura 1.18 exemplifica graficamente o comportamento em que a resistência em ambientes com pequena umidade possibilita maiores valores de resistência mecânica.

Figura 1.18 - Gráfico da resistência mecânica média em função da fração cristalina dos vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> testados pela técnica de esfera-sobre-três esferas com velocidade de 5000 µm/min .



Fonte: A autora.

O ambiente úmido gera corrosão e a água atua na ponta da trinca através de reações químicas fazendo com que a falha ocorra de forma rápida. (WIEDERHORN; BOLZ, 1970). O valor reportado na literatura para o material EMPRESS II, o qual é baseado no vitrocerâmico LS<sub>2</sub> e possui fração cristalina superior a 60% está entre 265-407 MPa em ensaios realizados em ambiente de ar atmosférico (ALBAKRY; GUAZZATO; SWAIN, 2003a, 2003b) e um valor de 215 MPa para o ensaio realizado em ambiente completamente úmido (BONA; ANUSAVICE; DEHOFF, 2003).

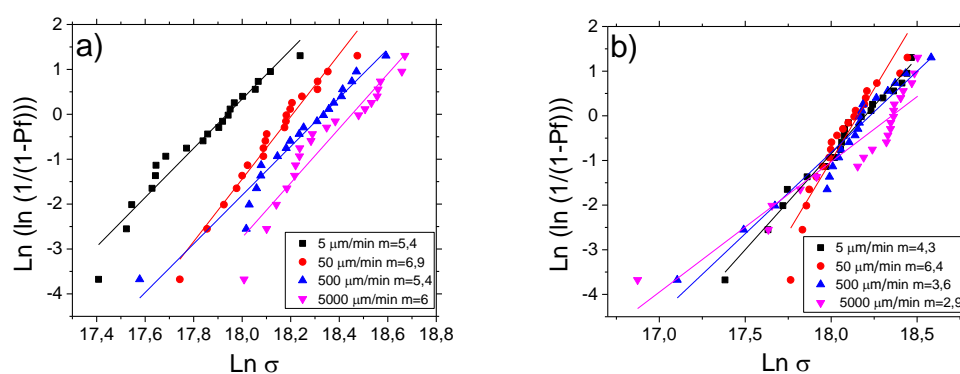
Outros valores reportados na literatura para os vidros e vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> são os de Senk (2017) com ensaios realizados através da técnica B3B em temperatura e umidade ambiente variando de 60 a 80%. A autora reportou o valor de  $117 \pm 11$  MPa para o LS<sub>2</sub> vítreo, e uma resistência mecânica de  $184 \pm 13$ ,  $216 \pm 10$ ,  $218 \pm 18$  e  $294 \pm 23$  para amostras com frações cristalinas de 18, 34, 65 e 95% com cristais de 13 µm. A autora ainda reporta um valor de  $294 \pm 23$  MPa para uma amostra com fração cristalina de 95% e cristal de tamanho de 13 µm e  $297 \pm 22$  MPa para um cristal de 7 µm (SENK, 2017).

Na pesquisa de Serbena e colaboradores (2015) foi calculada a resistência à flexão do LS<sub>2</sub> através da técnica de flexão de quatro pontos. Para a amostra vítrea foi encontrado um valor de  $103 \pm 3$  MPa e  $206 \pm 60$  MPa para uma amostra completamente cristalizada com tamanho cristalino de 12 µm. Os autores ainda relatam que para baixas frações volumétricas a variação da resistência à flexão foi

mais alta do que para frações altas, corroborando com os resultados encontrados nesta pesquisa.

Outros valores encontrados na literatura que podem ser comparados com nossos resultados são os valores obtidos KUMAR et al. (2016) onde foi encontrado um módulo de Weibull igual a 8,2, 7,8 e 6,8 para os vidros sílica, aluminosilicato e borosilicato, respectivamente (SRIVASTAVA; PYARE; SINGH, 2012). A Figura 1.19 ilustra o gráfico construído para o vidro Biosilicato no ensaio realizado em solução SBF para a determinação do módulo de Weibull.

Figura 1.19 - Distribuição de Weibull realizada em solução de fluido corpóreo simulado (SBF) a  $20 \pm 2$  °C; a) vidro percursor Biosilicato®; b) Vitrocerâmica Biosilicato®.

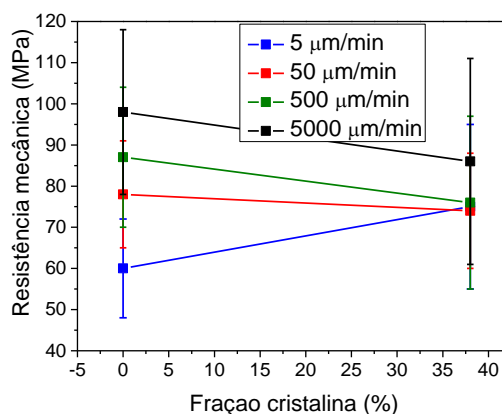


Fonte: A autora.

A Figura 1.20 indica os valores de resistência mecânica para os vidros e vitrocerâmicos com fração cristalina de 38% para cada condição de ensaio realizada. Podemos ver que os valores do módulo de Weibull obtido para o vidro Biosilicato (Figura 1.19) aumentam ligeiramente, comparado com o ensaio realizado com o vidro LS<sub>2</sub> na água, provavelmente devido à composição do vidro. No trabalho de Peitl et al. (2012) foi obtido um valor de resistência mecânica entre aproximadamente 180 MPa e 225 MPa com diferentes frações cristalizadas (34 e 60% de fração cristalina).



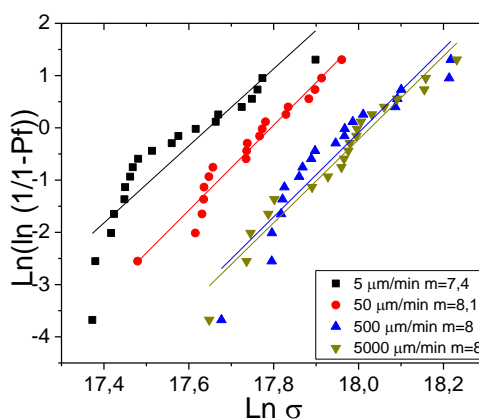
Figura 1.20 - Valores de resistência mecânica média para o vidro e vitrocerâmicos Biosilicato testados em SBF a  $20 \pm 2$  °C.



Fonte: A autora.

A Figura 1.21 ilustra o gráfico construído para obtenção do módulo de Weibull para o vidro 45S5. Mais uma vez utilizamos a solução SBF como meio de ensaio.

Figura 1.21 - Distribuição de Weibull realizada em solução de fluido corpóreo simulado (SBF) para o vidro 45S5 a  $20 \pm 2$  °C.

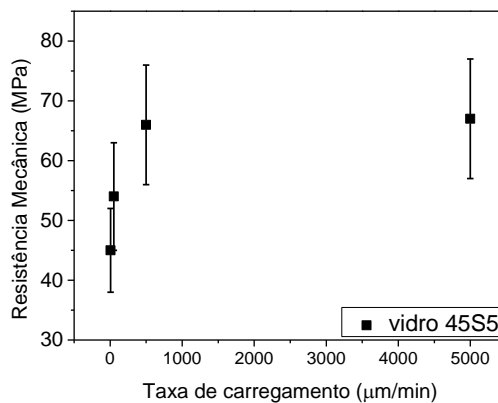


Fonte: A autora.

O vidro 45S5 foi o que apresentou os mais altos valores de módulo de Weibull. Para esta condição não houve grande variação para os valores de resistência mecânica (Figura 1.22) e módulo de Weibull, sendo que o último variou entre 7,4 e 8,1. Na pesquisa de Bairo Fiume (2019) foi encontrado um valor de módulo de Weibull para o *Scaffold* de vidro 45S5 igual a 6 (BAIRO; FIUME, 2019). Previamente o mesmo autor estudou um *scaffold* com aplicações biomédicas com composição molar de  $57\%SiO_2-34\%CaO-6\%Na_2O-3\%Al_2O$  no qual foi obtido um valor de módulo de

Weibull igual a 4 e tensão de compressão igual a 20 MPa, mostrando que nossos dados estão próximos da literatura.

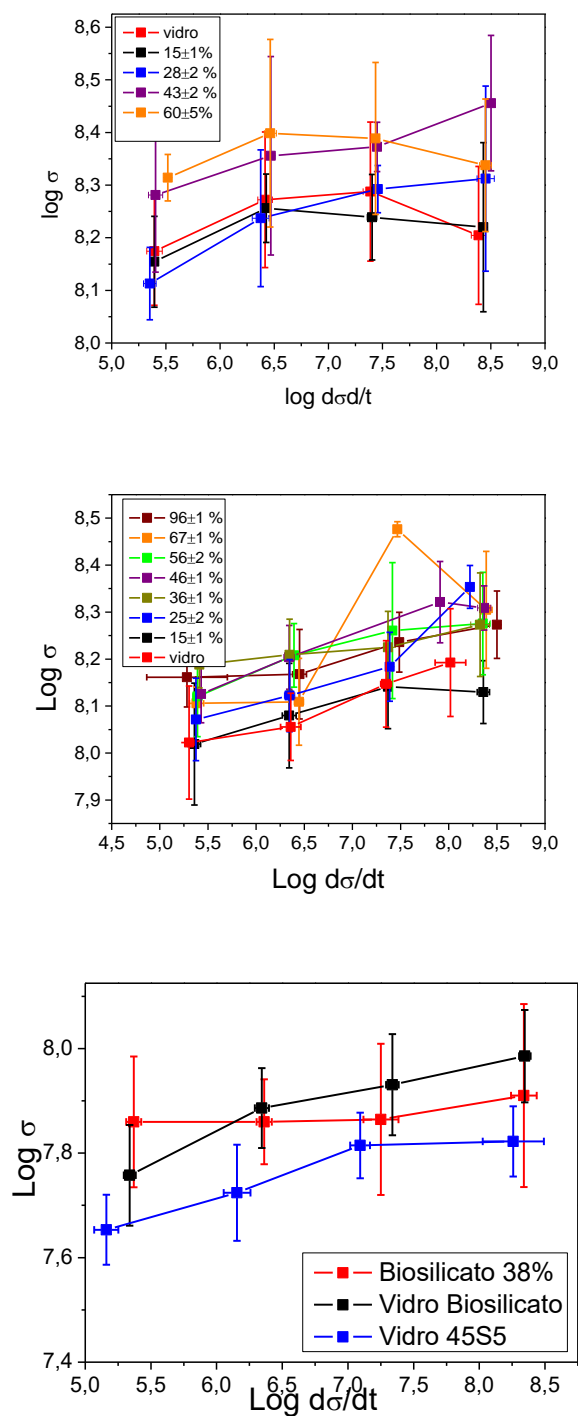
Figura 1.22 - Valores de resistência mecânica média para o vidro 45S5 testado em SBF com diferentes velocidades de ensaio.



Fonte: A autora.

A Figura 1.23 ilustra o gráfico de  $\log \sigma$  em função de  $d\sigma/dt$  para cada condição de carregamento: 5, 50, 500 e 5000  $\mu\text{m}/\text{min}$  para obtenção dos parâmetros de fadiga para os vidros e vitrocerâmicos do sistema LS2, Biosilicato e vidro 45S5 utilizado para determinar o parâmetro de fadiga. O parâmetro de fadiga foi obtido a partir da regressão linear e da Equação (10). A regressão linear foi feita até o ponto correspondente a 500  $\mu\text{m}/\text{min}$ , uma vez a taxa de carregamento é tão rápida em 5000  $\mu\text{m}/\text{min}$  que não há tempo suficiente para ocorrer reações entre a água e a ponta da trinca das amostras estudadas.

Figura 1.23 - Gráfico do log da resistência mecânica em função do log da taxa de variação de resistência mecânica para os vidros estudados: a) vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> testados em ambiente com 10% de umidade relativa; b) vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> testados em água; c) biovidros.



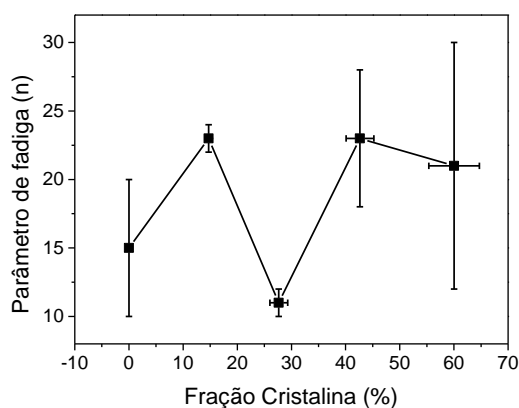
Fonte: A autora.

O fator de fadiga é importante, pois fornece uma estimativa de durabilidade do material em estado de tensão, especialmente em condições de alta umidade, onde as moléculas de água agem na ponta da trinca tensionada acelerando o crescimento da

trinca, simulando as condições no interior da boca no caso dos vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> nos quais o material Empress II é baseado, e simulando as condições do plasma sanguíneo no caso do biosilicato e 45S5.

Os valores de parâmetro de fadiga (Figura 1.24) para os vidros LS<sub>2</sub> encontrados para o ambiente com 10% de umidade relativa é de  $15 \pm 5$ . Para os vitrocerâmicos com microestrutura de  $15 \pm 1\%$  de fração cristalina o valor do parâmetro de fadiga é de  $23 \pm 1$ . Para a fração de  $28 \pm 2\%$  o valor encontrado foi de  $11 \pm 1$ . Para a fração cristalina de  $43 \pm 2\%$  o parâmetro calculado foi de  $23 \pm 5$ , e para a fração de  $60 \pm 5\%$  foi de  $21 \pm 9$ . Observa-se que do vidro para a fração de  $15 \pm 1\%$  o expoente de fadiga sofre um aumento, seguido de uma queda, e novamente aumenta de valor para as frações acima de  $28 \pm 2\%$ .

Figura 1.24 - Parâmetro de fadiga (n) em função da fração cristalina para os vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> testados em ambiente com 10% de umidade.

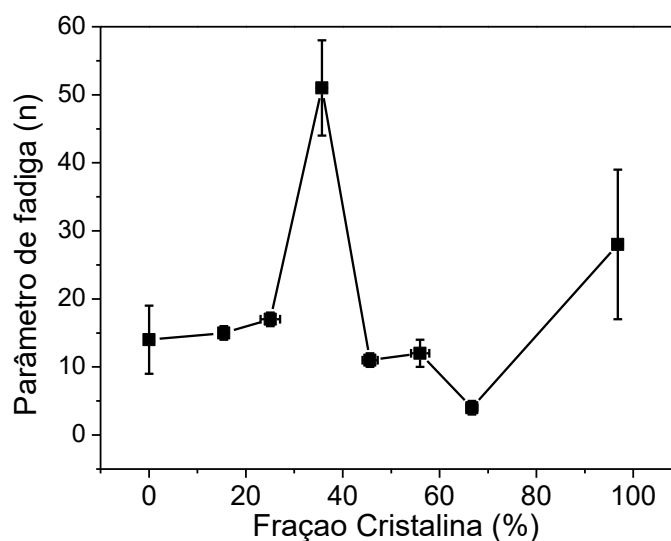


Fonte: A autora.

Para o ambiente completamente úmido os valores do parâmetro de fadiga (Figura 1.25) foram iguais a  $14 \pm 5$ ,  $15 \pm 1$ ,  $17 \pm 1$ ,  $51 \pm 7$ ,  $11 \pm 1$ ,  $12 \pm 2$ ,  $4 \pm 1$  e  $28 \pm 11$  para o vidro e as frações de  $15 \pm 1\%$ ,  $25 \pm 2\%$ ,  $36 \pm 1\%$ ,  $46 \pm 1\%$ ,  $56 \pm 2\%$ ,  $67 \pm 1\%$  e  $96 \pm 1\%$ , respectivamente. Podemos observar que apenas as frações cristalinas de  $36 \pm 1\%$ , e  $96 \pm 1\%$  apresentaram valores superiores de fadiga se comparadas às frações cristalinas restantes.

Os valores de n mais baixos encontrados para os vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> podem ser explicados pelo fato de que a presença da água a trinca fica mais suscetível à fadiga (GONZAGA, 2007). A autora relata que em sua pesquisa obteve um valor de  $n=17,2$  para o vitrocerâmico EMPRESS II.

Figura 1.25 - Parâmetro de fadiga (n) em função da fração cristalina para os vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> testados em água.



Para o sistema de vidros e vitrocerâmicos Biosilicato os valores encontrados foram iguais a  $13 \pm 2$  e  $90 \pm 50$ , respectivamente; para o vidro 45S5 foi encontrado o valor de  $16 \pm 4$ . O parâmetro de fadiga parece não depender da fração cristalina para o sistema LS<sub>2</sub>, diferente do sistema Biosilicato, no qual o vitrocerâmico apresentou um valor superior ao vidro. Este comportamento pode ser explicado ao fato da homogeneização e distribuição dos cristais na matriz do vidro Biosilicato. Assim quando a trinca se propaga independentemente da direção ela pode encontrar um cristal e dessa forma mudar a direção de propagação e dissipar energia (DONG et al., 1992).

O parâmetro encontrado para o vidro Biosilicato e 45S5 são muito próximos, sendo que todos os biovidros foram testados em solução SBF. Pode-se observar que para os dois vidros testados em SBF não houve mudança significativa no valor de parâmetro de fadiga. Segundo Fairhurst (1993) devemos analisar os valores de n em conjunto com os valores de resistência mecânica a fim de avaliar a resistência do vitrocerâmico nos primeiros instantes em um ambiente corrosivo (FAIRHURST et al., 1993). Um bom indicativo seria se ambos os valores de resistência e fadiga apresentassem valores altos, pois assim obtêm-se bons valores de resistência mecânica e baixa suscetibilidade ao crescimento de trincas subcrítico (GONZAGA et al., 2011).

No trabalho de Bermejo et al (2013) foi obtido um parâmetro de fadiga igual a  $15 \pm 1$  para um ambiente em óleo mineral e  $n = 31 \pm 1$  para testes realizados na água para vitrocerâmicas do tipo LTCC, muito utilizadas como substratos na indústria eletrônica. No trabalho de Tandon et al (2007) foi encontrado para uma cerâmica sinterizada (LTCC) valores de  $n$  iguais a 14,21 (em ambiente com menos de 2% de umidade relativa) e 22,38 (com 98% de umidade relativa). No trabalho de Richter e colaboradores foi feito um estudo de propriedades mecânicas no material SiC extrudado e foi obtido um valor de  $n$  igual a  $210 \pm 20$  com o ensaio realizado em temperatura ambiente e um valor de  $n$  igual a  $110 \pm 15$  para o ensaio realizado a  $1200^{\circ}\text{C}$ , sugerindo que os dados apresentados neste trabalho encontram-se dentro da teoria (RICHTER et al., 1985; TANDON et al., 2007).

#### 1.4 CONCLUSÕES

Os objetivos deste capítulo foram o estudo da resistência mecânica, módulo de Weibull e fadiga dos sistemas de vidros e vitrocerâmicos dissilicato de lítio, biosilicato e 45S5 em diferentes ambientes. O vidro e vitrocerâmico dissilicato de lítio foi estudado em água e em ambiente com 10% de umidade relativa, enquanto que os biovidros foram estudados em ambiente com a solução de fluido corpóreo simulado (SBF) a fim de mimetizarmos as condições do corpo humano.

Os difratogramas realizados para a amostra com  $96 \pm 1\%$  de fração cristalina do vitrocerâmico dissilicato de lítio revelaram a presença da fase dissilicato de lítio (JCPDS 72-102), e para a amostra de Biosilicato com 38% de fração cristalina detectamos a presença da fase  $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$  (JCPDS 77-2189).

Os valores de módulo de Weibull são razoavelmente maiores para o vitrocerâmico  $\text{LS}_2$  com 96% de fração cristalina ensaiado em água se comparado com o vidro testado em ambiente com 10% de umidade relativa e em água.

Os ensaios de resistência mecânica realizados com diferentes taxas de deslocamento (5, 50 500 e 5000  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) em 10% de umidade relativa mostram maiores valores de resistência mecânica se comparados com os ensaios realizados em água. Para ambos os casos a resistência mecânica aumenta à medida que é aumentada a velocidade de ensaio. Para o Biosilicato, a distribuição de Weibull realizada para o vidro revelou valores superiores aos da vitrocerâmica com 38% de

fração cristalizada. A resistência mecânica apresentou valores aproximadamente iguais para os vidros e as vitrocerâmicas.

Entre os biovidros, o maior valor de módulo de Weibull foi encontrado para o vidro 45S5, consideravelmente superior aos outros dois sistemas analisados. Os valores de resistência mecânica ficaram entre aproximadamente 45 e 68 MPa, respectivamente para as condições em que foram utilizadas 5 e 5000  $\mu\text{m}/\text{min}$  de velocidade durante o ensaio.

O valor médio de parâmetro de fadiga encontrado para os vidros e vitrocerâmicos testados em ambiente com 10% de umidade foi de  $19 \pm 5$ , e para o ambiente completamente úmido foi igual a  $17 \pm 14$ . Para o vidro Biosilicato o parâmetro de fadiga foi igual a  $13 \pm 2$  e para o vitrocerâmico foi de  $90 \pm 50$ . O valor encontrado para o vidro 45S5 foi igual a  $16 \pm 4$ .

Exceto a amostra com fração cristalina de  $28 \pm 2\%$  as amostras testadas em ambiente com umidade controlada apresentaram uma elevação do valor do parâmetro de fadiga se comparado com o vidro, devido aparentemente ao ambiente inerte de teste, pois o mesmo permite que a trinca no material leve mais tempo para crescer, até atingir um tamanho crítico. Isto pode ser explicado pelo fato de que à medida que a fração cristalina aumenta, as amostras apresentam uma menor matriz vítrea, fazendo com que as trincas, ao encontrarem os cristais parem de crescer.

Para as amostras testadas em água aparentemente há uma tendência de queda no valor de fadiga. Exceto pelas amostras com  $36 \pm 1\%$  e  $96 \pm 1\%$  de fração cristalina os valores sofreram uma leve queda. Em um ambiente corrosivo a susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trinca aumenta, devido à degradação da amostra já que a mesma encontra-se sob tensão corrosiva.

Os resultados encontrados são relevantes, pois contribuem de forma significativa na área de propriedades mecânicas e de superfícies, uma vez que não há dados de módulo de Weibull e fadiga para os vitrocerâmicos  $\text{LS}_2$  com variação tão alta de fração cristalina, e o mesmo para os vidros e vitrocerâmicos Biosilicato e o vidro 45S5.

## 2 ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO, PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE SINTERIZAÇÃO DO SISTEMA $MgO-Al_2O_3-SiO_2/ZnO$

Neste capítulo será apresentado o estudo das propriedades mecânicas, sinterização e de resistência química dos vidros e vitrocerâmicos pertencentes ao sistema  $MgO-Al_2O_3-SiO_2/ZnO$ .

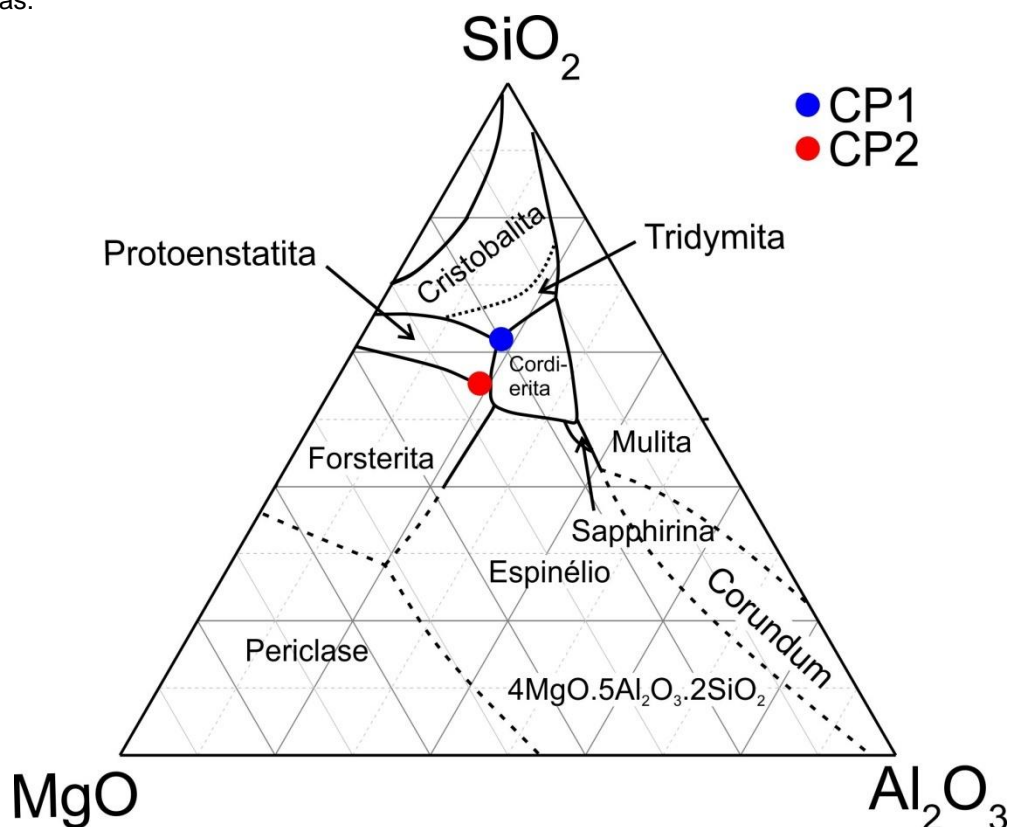
### 2.1. O SISTEMA DE VIDROS $MgO-Al_2O_3-SiO_2/ZnO$

Este sistema de vitrocerâmicos contendo como fase primária a cordierita ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) (Figura 2.26) tem grande importância comercial e grandes aplicações industriais. O sistema composto por  $MgO-Al_2O_3-SiO_2/ZnO$ , também chamado na literatura por MAS (BENITEZ et al., 2017; GUI et al., 2019; QING et al., 2018) é reconhecido pelo seu baixo coeficiente de expansão térmico (SCHREYER; SCHAIRER, 1961), alto valor de tenacidade à fratura e boas propriedades isolantes (STOOKEY, 1959; ZANDONA et al., 2018). É possível encontrar variadas aplicações deste sistema vitrocerâmico, sendo os principais como substratos em circuitos eletrônicos (ĐORĐEVIĆ et al., 2014; SUBRAMANIAN; CORBIN; CHOWDHRY, 1993; TUMMALA, 1991), produtos refratários e acessórios domésticos (MARGHUSSIAN; BALAZADEGAN; EFTEKHARI-YEKTA, 2009b), revestimentos cerâmicos (GHOSH et al., 2014) e aplicações relacionadas à balística, como vidros blindados (BENITEZ et al., 2017).

Uma pequena área composicional do diagrama ternário pode produzir vitrocerâmicos refratários, com capacidade de resistir a temperaturas acima de  $1500^{\circ}C$ . Além da cordierita, outras importantes fases estáveis podem ser precipitadas neste sistema de vitrocerâmicos, como a cristobalita, tridimita, enstatita, forsterita, espinélio e mulita, das quais a cordierita é a fase mais importante. As fases metaestáveis sólidas possíveis de se obter nesse sistema é a quartzo- $\beta$  e a petalita-Mg (HOLAND; BEALL, 2002).



Figura 2.26 - Diagrama ternário composto por MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> contendo duas das composições estudadas.



Fonte: Adaptado de Holland; Beal, 2002.

Segundo Holland e Beal, (2002) a preparação desses vidros, os quais envolvem altas temperaturas, pode ser muito difícil através do método convencional “*melting quenching*”. James (1995) sugere a preparação desses vidros utilizando a rota sol gel, na qual é possível utilizar precursores coloidais em temperaturas mais baixas (JAMES, P, 1995). Podem ser usados aditivos na fabricação desses vidros a fim de facilitar o seu preparo. O mais comum é o B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ele é conhecido por diminuir o fluxo viscoso e baixar as temperaturas de fusão e sinterização desses vidros (FU; CHEN; CHOU, 1994; MARGHUSSIAN; BALAZADEGAN; EFTEKHARI-YEKTA, 2009b).

Como dito anteriormente, a fase cordierita é uma das mais importantes dentro do sistema de vitrocerâmicas composto por MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>/ZnO (RAHAMAN, N, 2003). A primeira composição desenvolvida dentro desse diagrama ternário de fases (Figura 2.26) foi feita pela Corning Glass Work (HOLLAND; BEALL, 2002). Mais tarde foi selecionada uma composição com a viscosidade do vidro otimizada e com melhores propriedades. Essa composição possui (%peso): 56,1 SiO<sub>2</sub>, 19,8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14,7MgO, 0,1 CaO, 0,1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 8,9 TiO<sub>2</sub> como agente nucleante. Ela é conhecida pela

sua alta refratariedade (SCHREYER; SCHAIRER, 1961), baixa expansão térmica (HOCELLA; BROWN, 1986), boas propriedades dielétricas (OHSATO et al., 2006) e seu comportamento elástico (TOOHILL; SIEGESMUND; BASS, 1999).

A cordierita pode existir em três diferentes estruturas polimórficas. A primeira é metaestável em baixas temperaturas, também chamada de  $\mu$ -cordierita. A segunda é uma forma ortorrômbica chamada de  $\beta$ -cordierita, e a terceira é uma forma hexagonal de alta temperatura chamada de indialita ou  $\alpha$ -cordierita (VILLEGAS; ALARCÓN, 2002).

A cordierita é de difícil obtenção, pois são necessárias altas temperaturas de sinterização dos pós e alta temperatura para a fusão do vidro precursor. Alguns autores sugerem o uso de CaO para diminuir a temperatura de fusão e cristalização da fase cordierita (GHOSH et al., 2014).

Beall em 1991 desenvolveu um vitrocerâmico tendo como fase majoritária a enstatita por meio da adição de zircônia como agente nucleante, podendo ser obtido com uma temperatura mais baixa e com uma menor quantidade de  $Al_2O_3$ . A enstatita pode ser encontrada sob três formas diferentes: ortorrômbica, protoenstatita e uma clinoenstatita monoclinica.

Além das características mencionadas para a cordierita esse vitrocerâmico apresenta outra propriedade que merece atenção especial: a transformação martensítica, agregando as propriedades finais do material. Ela ainda apresenta boas propriedades mecânicas, alta resistência à flexão e refratariedade. Ela é conhecida pelo seu uso pela engenharia eletrônica devido às suas boas propriedades isolantes e o baixo coeficiente de expansão térmica (BEALL, 1991; ROHAN et al., 2004). Devido a estrutura cristalina da enstatita, o valor de  $K_{Ic}$  deste vitrocerâmico pode chegar a  $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , como foi encontrado por Beall em 1991. Em sua pesquisa, Beall descreve que a protoenstatita é estável acima de  $980 \text{ }^\circ\text{C}$  e que durante o seu resfriamento pode ser convertida em ortoenstatita ou clinoenstatita. Essa transformação é responsável pelo seu alto valor de tenacidade.

Acredita-se que essas características são devidas a natureza altamente cristalina e uma microestrutura de interligação entre os mesmos. Esses são os principais fatores que levam à alta resistência mecânica e tenacidade a fratura.

As vitrocerâmicas dentro do sistema  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  que recebem adição de ZnO podem contar com a fase willemita ( $Zn_2SiO_4$ ). Ela é uma excelente candidata para o desenvolvimento da nova geração de *LED's*. Ele exibe boas propriedades

mecânicas, alta eficiência luminescente, alta pureza de cor, alta durabilidade química e estabilidade térmica, e essas características são próprias para aplicações para *LED's*. A willemita pode existir em três fases diferentes:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - $Zn_2SiO_2$  e exibe diferentes cores de emissão. São elas respectivamente: verde, amarelo e vermelho (SAMSUDIN et al., 2015).

Outra possível aplicação e talvez a mais comum seja na aplicação em materiais decorativos esmaltados. Foi mostrado em um estudo que é possível produzir o esmalte cerâmico através de um tratamento térmico de um vidro contendo óxido de zinco (KNOWLES et al., 2016). Os cristais desse material cresceram com estrutura semelhante a agulhas.

Segundo a literatura, a adição de ZnO no sistema MAS ainda pode melhorar a durabilidade química (DELLA MEA et al., 1986) e baixar as temperaturas de fusão, sinterização e cristalização do mesmo sistema (ABO-MOSALLAM; DARWISH; SALMAN, 2010; CHEN; LIU, 2007; GUI et al., 2019). No trabalho de Chen e Liu (2007) os autores reportaram que para uma composição com o  $Al_2O_3$  sendo substituído gradualmente por ZnO dentro do sistema MAS a temperatura de transição vítrea é de 794 °C, quando a concentração de ZnO aumenta para 5% a  $T_g$  é 774 °C, com concentração de 8% a  $T_g$  sofre uma queda para 758°C, e finalmente, quando a concentração aumenta para 11% de ZnO, a  $T_g$  volta a aumentar para 766 °C. Isso se deve ao fato da concentração máxima de ZnO acelerar a cristalização do vidro e impedir a sua densificação. Isso provavelmente ocorre porque o íon divalente do zinco ( $Zn^{2+}$ ) tem uma grande intensidade de campo elétrico, levando a separação de fase no vidro e reduzindo a energia de ativação para a cristalização.

O sistema de vitrocerâmicos contidos no diagrama ternário composto por MgO,  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  também é conhecido pelas propriedades de estabilidade química. As fases cristalinas forsterita e cordierita além de serem reconhecidas pelas já citadas características de baixa expansão térmica e baixa constante dielétrica são mencionadas na literatura por sua boa resistência química (CAMERUCCI et al., 2001; KOSANOVIĆ et al., 2005; LI et al., 2015; SUN et al., 2018).

Esta pesquisa busca a produção de amostras vítreas, cristalizadas e sinterizadas dentro do sistema Mg- $AlO_3$ - $SiO_2$  com adição de zinco a fim de serem investigadas as propriedades térmicas e principalmente as mecânicas, visto que essas composições podem cristalizar a fase clinoenstatita e proenstatita, como visto em Beall (1991), uma vitrocerâmica com tenacidade à fratura próxima de 5 MPa  $m^{1/2}$ .

## 2.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E DE CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA MGO-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>/ZNO

### 2.2.1 Preparo dos vidros

Para a produção dos vidros com as fases cristalinas esperadas utilizou-se Alumina hidratada Al(OH) da Derivados Del Fluor, Bilbao, Spain, 99,8% de pureza, óxido de magnésio da PanReac AppliChem 98% de pureza, sílica da Saint-Gobain, Aviles, Spain, 99,6%. Para a produção da vitrocerâmica CP3 além dos reagentes já mencionados, utilizou-se óxido de zinco da PanReac AppliChem com 98% de pureza. Para as três composições a alumina foi calcinada a 800 °C durante 12 horas e o vidro calcinado a 1500 °C por aproximadamente 4 horas. A quantidade de pó reagente utilizado em cada vidro no lote 1 é apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Quantidade de pó precursor utilizado na produção dos vidros do primeiro lote.

COMPOSIÇÃO ESPERADA	QUANTIDADE DE PÓ (G)
CP1	SiO <sub>2</sub> : 62,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 17,3308 MgO: 18,8394
CP2	SiO <sub>2</sub> : 57,6232 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 17,7791 MgO: 245971
CP4	SiO <sub>2</sub> : 52,3458 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 36,7569 MgO: 10,8973
CP3	SiO <sub>2</sub> : 51,2038 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 15,7984 MgO: 10,9287 ZnO: 22,0691

Fonte: A autora.

Em nossos vidros utilizou-se as quantidades de pó mencionadas, porém não houve a calcinação do pó. Diante deste problema, adicionou-se 5% mol de boro vítreo aos pós para facilitar a calcinação e dessa forma viabilizar a fusão dos pós precursores. A segunda composição é mostrada na próxima tabela.

Tabela 2.3 - Quantidade de pó precursor utilizado na produção dos vidros do segundo lote.

COMPOSIÇÃO	QUANTIDADE DE PÓ (G)
CP1	SiO <sub>2</sub> : 58,8226 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 5,9270 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 17,3554 MgO: 19,0580
CP2	SiO <sub>2</sub> : 52,4726 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 6,0941 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 17,8087 MgO: 24,8777
CP3	SiO <sub>2</sub> : 46,6673 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 5,4072 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 15,8384 MgO: 10,9564 ZnO: 22,1303
CP4	SiO <sub>2</sub> : 57,9682 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 5,2556 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 36,8602MgO: 11,0361

Fonte: A autora.

Mesmo utilizando essa composição não houve calcinação do vitrocerâmico CP4. Devido a esse fato, utilizou-se uma terceira composição com 10%mol de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que é mostrada na tabela a seguir (Tabela 2.4). Infelizmente mesmo depois da modificação da composição não houve fusão dos pós precursores.

Tabela 2.4 - Quantidade de pó precursor utilizado na produção do vidro com a composição CP4.

Composição	Mol%
CP4	SiO <sub>2</sub> : 48% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 24% MgO: 10%

Fonte: A autora.

Para a produção do vidro CP1 utilizou-se a composição molar de SiO<sub>2</sub> 57,5% - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5% - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10% - MgO 27,5%, para o vidro CP2 SiO<sub>2</sub> 50% - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 5% - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10%- MgO 35% e para o vidro CP3 utilizou-se SiO<sub>2</sub> 50% - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5% - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10% - MgO 17,5% ZnO 17,5%. Para as três composições a mistura previamente calcinada foi mantida a 1600 °C por uma hora e mais meia hora a 1650 °C no forno de fusão. Na sequência foi vertida pelo método “*melting quenching*” em um molde de latão. Em seguida as composições CP1, CP2 e CP3 receberam tratamento térmico de alívio de tensão a 745°, 755° e 750 °C, respectivamente. As amostras foram resfriadas na taxa de 1 °C/min até a temperatura ambiente a fim de eliminar as tensões residuais.

Para a obtenção dos vitrocerâmicos foram realizados tratamentos térmicos em amostras de vidro *bulk* em fornos de resistência elétrica nos intervalos de 10, 20 e 40 horas a 1000 °C. Para a sinterização, foram preparados cilindros prensados a frio com 2,5 g pó de vidro com granulometria ≤ 40 µm com aproximadamente 2,5 cm de altura e raio de aproximadamente 6,6 mm. Para a prensagem utilizou-se dois patamares,

sendo o primeiro de 1 minuto sob pressão de 1,5 toneladas. Após a pressão ser aliviada, o segundo patamar é feito utilizando 2 toneladas por 5 minutos.

Para os tratamentos térmicos de sinterização foram utilizadas duas condições: sinterizou-se as três composições seguindo a máxima sinterização no ponto de inflexão da temperatura a partir da técnica de microscopia de calefação, sendo elas iguais a 878 °C para a CP1, 843 °C para a CP2 e 778 °C para a CP3 em fornos de resistência elétrica com taxa de subida de 5 °C/min por 5 e 24 horas. O resfriamento foi feito de forma lenta, com taxa de 1 °C/min até a temperatura ambiente.

Na segunda condição, as amostras foram sinterizadas com taxa de aquecimento de 5 °C/min a 1000 °C, permanecendo nesta temperatura por 40 horas. A taxa de resfriamento foi de 1 °C/min até a temperatura ambiente.

### 2.2.2 Densidade e porosidade das composições

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 AUJ220 e acessórios para medida de densidade. Utilizou-se água do tipo mili-Q e a temperatura da mesma foi aferida com o auxílio de um termômetro. Para a determinação de densidade de monólitos foi utilizada a seguinte equação (SEARS; YOUNG; H ZEMANSKY, 2008):

$$d = \frac{m_c}{m_c - m_{ap}} d_{liq}, \quad (12)$$

onde  $m_c$  é a massa do monólito seco,  $m_{ap}$  é a massa aparente do monólito imerso no líquido e  $d_{liq}$  é a densidade do líquido (água mili-Q). Para o cálculo da porosidade os vidros foram considerados como parâmetro de monólito sem poros. Foram realizadas três medidas para cada composição de vidro, amostras que receberam tratamento térmico e tratamento de sinterização estudada neste trabalho.

### 2.2.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial foi realizada no Instituto de Cerâmica e Vidrio, ICV em Madri. As análises foram realizadas em diferentes velocidades de aquecimento (5, 10, 20 e 30 °C/min) e diferentes tamanhos de grão ( $\leq 40 \mu\text{m}$  para a velocidade de 10 °C/min e partículas entre 1 e 1,25 mm para as demais velocidades). Foi utilizado um

equipamento da Setaram modelo Setsys Evolution. Logo após o preparo dos vidros foi realizada uma medida de na condição de aquecimento de 10 °C/min a fim de determinarmos os parâmetros térmicos.

#### 2.2.4 Difração de raios X

Os difratogramas para as amostras em *bulk* foram obtidos no ICV em Madri, à temperatura ambiente utilizando um difratômetro BRUKER D8 com radiação  $\text{CuK}\alpha$  e na geometria Bragg-Bretano. Para a realização dos ensaios as amostras foram maceradas até atingir um tamanho de partícula de  $\leq 40\mu\text{m}$ . Foi utilizado o modo contínuo, com velocidade de 2°/min com passo de 0,02° dentro do intervalo de  $2\theta = 10^\circ\text{-}70^\circ$ .

Em amostras sinterizadas por 5 e 24 horas os difratogramas foram obtidos no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da UEPG por meio de um equipamento da Rigaku modelo Ultima IV utilizando radiação do tipo  $\text{CuK}\alpha$  no intervalo  $0\text{-}2\theta$  entre 10 e 70°, velocidade de varredura de 2°/min, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

Para as medidas de difração a alta temperatura, um forno da marca Anton-Paar foi acoplado ao equipamento da Rigaku localizado no C-LABMU da UEPG. Para essas medidas utilizamos o modo contínuo com velocidade de varredura de 0,5°/min, e velocidade de aquecimento de 5 °C/min na faixa  $2\theta$  de 5°-70° com passo de 0,02°, partindo de 40 °C até 1000 °C, seguido por um platô de 6, 12, 18 e 24 horas na temperatura de 1000 °C, voltando a temperatura de 40 °C.

#### 2.2.5 Dilatometria

Os testes de dilatometria foram realizados no ICV em Madri em amostras vítreas com as composições CP1, CP2 e CP3 com as dimensões de 12 x 8 x 5 mm<sup>3</sup> em um equipamento da Netzsch Gerätebau 402 EP. Foi utilizada uma velocidade de aquecimento de 5 °C/min até 800 °C.

### 2.2.6 Microscopia de calefação

Os testes foram realizados no ICV em Madri utilizando um microscópio ótico da Hesse Instruments, com lente e analisador de imagem da Leica-Microsystems. As medidas foram realizadas até 1300 °C com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. As fotos foram tiradas a cada 10 °C ou quando houve uma contração da área maior que 5%. A razão  $A/A_0$ , onde  $A$  e  $A_0$  são respectivamente as áreas finais e iniciais, a temperatura de início de sinterização ( $T_{FS}$ ), temperatura de máxima sinterização ( $T_{MS}$ ) média bola ( $T_{HB}$ ) e temperatura de fluência ( $T_F$ ) foram coletadas ao longo da medida.

Para a realização das medidas o pó de vidro foi moído e passado em malha de 40  $\mu\text{m}$  e na sequência prensado manualmente em um molde de 3 mm de diâmetro resultando em uma pastinha de 3 cm de altura. O parâmetro de sinterabilidade foi calculado através da seguinte equação:

$$S_c = T_x - T_{MS}, \quad (13)$$

onde  $T_x$  é a temperatura de início de cristalização e  $T_{MS}$  é a temperatura máxima de cristalização.

### 2.2.7 Microscopia de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Foi utilizado o equipamento Vega3 da TESCAN pertencente ao Complexo de Laboratório Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Para a obtenção das imagens foi necessário realizar recobrimento metálico por meio de um filme de Ouro e Paládio a fim de tornar a superfície dos vitrocerâmicos condutora para o feixe de elétrons.

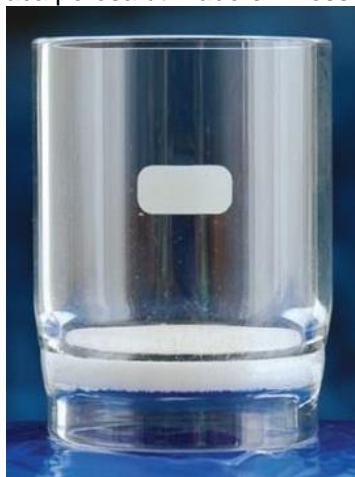
O recobrimento metálico foi feito por 120 segundos com uma corrente de 15 mA com uma voltagem de 20 kV. No mesmo equipamento realizamos as medidas de EDS (*Energy Dispersion Spectroscopy*), onde acoplamos um detector da Oxford Instruments no microscópio para obter o espectro com os elementos presentes na amostra. A partir das imagens de MEV os mapas de composição, espectros em linha e pontual foram obtidos para todas as composições. Foram analisadas amostras em *bulk* tratadas por 40 horas a 1000 °C, amostras sinterizadas por 5 e 24 horas nas temperaturas de máxima sinterização das composições CP1, CP2 e CP3 (874 °C, 843 °C, 778 °C) e sinterizadas a 1000 °C por 40 horas.



### 2.2.8 Teste de durabilidade química

Os testes de durabilidade química em meio ácido e básico foram realizados no laboratório de propriedades mecânicas e de superfícies do departamento de Física da UEPG, seguindo os procedimentos descritos em Salman, Salama e Abo-Mosalan (2017). Foi utilizada uma amostra para cada teste. Vidro e amostras sinterizadas por 40 horas a 1000 °C das composições CP1, CP2 e CP3 foram moídos em almofariz de ágata e em seguida peneirados a fim de obter partículas entre 250 e 500  $\mu\text{m}$ . Foi utilizado 1 g de amostra, a qual foi pesada em cadinho de vidro borossilicato do tipo G4 com 40 ml de capacidade com fundo de placa porosa de aproximadamente 16  $\mu\text{m}$ , como pode ser visto na Figura 2.27. Foi utilizada uma balança analítica da marca Marte modelo AD430 com precisão de 0,001 g.

Figura 2.27 - Cadinho do tipo G4 com placa porosa utilizado em nossos experimentos.



Fonte: Adaptado de (“CADINHO gooch de vidro”, 2020)

O cadinho de vidro foi colocado em um béquer de 250 ml (Figura 2.28), e para testar a durabilidade química das amostras, os testes foram realizados com solução de 0,1 M de HCl e NaOH. Aproximadamente 200 ml de solução foram colocadas dentro do béquer. Na sequência, o béquer foi aquecido em uma chapa quente a 95 °C por uma hora. Após esse tempo o cadinho G4 foi levado e mantido em uma estufa a 120 °C por 1 hora. Sequencialmente o cadinho G4 foi transferido para um dissecador para esfriar. Após esfriar, a massa total foi medida, pois a durabilidade química foi expressa em função da perda de massa das amostras vítreas e sinterizadas (SALMAN; SALAMA; ABO-MOSALLAM, 2017).

Figura 2.28 – Amostra de vidro e amostra sinterizada da composição CP1 em teste de durabilidade química em meio ácido e básico, respectivamente.



Fonte: A autora.

### 2.2.9 Indentação Instrumentada

Para determinar os valores de módulo de elasticidade e dureza dos vidros e vitrocerâmicos *bulk* das composições CP1, CP2 e CP3 foram realizados testes de indentação instrumentada no equipamento nanoindentador ASMEC UNAT pertencente ao C-LABMU da UEPG. As medidas foram realizadas utilizando o modo de rigidez quase contínua (QCSM) com carga máxima de 400 mN, tempo de permanência de 10 segundos e ponta de diamante com geometria Berkovich. Em cada amostra foram realizados ensaios distribuídos em uma matriz de 5 x 5 com distância de 100  $\mu\text{m}$  entre as indentações.

### 2.2.10 Ensaio de Risco

Os ensaios de risco foram realizados nas amostras vítreas e cristalizadas em *bulk*, utilizando um medidor de resistência a risco modelo Revest da marca Anton-Paar no laboratório da Escola Politécnica da PUC, em Curitiba. O equipamento possui um indentador de diamante com geometria Rockwell com ponta de 200  $\mu\text{m}$ . O equipamento ainda foi utilizado para a determinação do coeficiente de atrito durante o teste. O comprimento dos riscos foi igual 2,5 mm, utilizando uma taxa de crescente de 20 N/mm com velocidade constante de 5 mm/min alcançando uma carga final de 50 N no final do risco. A área transversal dos riscos foi calculada através de medidas de perfil feitas em diferentes posições do risco a partir da origem: em 0,2, 1,44 e em 2,11 mm utilizando o equipamento ASMEC UNAT do C-Labmu da UEPG com uma carga de 400 mN.

### 2.2.11 Resistência biaxial

A resistência biaxial das amostras sinterizadas por 40 horas à 1000 °C foi determinada através da técnica de esfera-sobre-três esferas (B3b) através da seguinte equação (DANZER et al., 2007):

$$\sigma_s = f(\alpha, \beta, \nu) \frac{P}{t^2}. \quad (14)$$

Onde  $f$  é um fator adimensional, o qual depende do raio da amostra ( $R$ ), raio das esferas ( $R_c$ ), espessura da amostra ( $t$ ), razão de Poisson ( $\nu$ ) e a carga de ruptura da amostra. O jig para o teste consiste em três esferas de alumina com 8 mm de diâmetro e uma quarta esfera com o mesmo diâmetro que é colocada no centro a amostra.

As medidas foram realizadas em uma máquina de ensaios universal da marca Shimadzu modelo 5 kN AGS-X com uma velocidade de deslocamento igual 500  $\mu\text{m}/\text{min}$  à 20 °C com 50% de umidade relativa. Três amostras com aproximadamente 6,6 mm de diâmetro e 1,2 mm de espessura foram testadas. Antes do ensaio, as amostras receberam polimento em carbetto de silício até a granulometria 1200 e finalizadas em solução de óxido de cério.

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO DO SISTEMA MGO-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SIO<sub>2</sub>/ZNO

### 2.3.1 Densidade e porosidade

Na Tabela 2.5 são exibidos os valores de densidade e porosidade para os vidros, vitrocerâmicos tratados termicamente a 1000 °C por 40 horas, vidro sinterizado a 1000 °C por 40 horas e vidro sinterizado nas temperaturas de máxima sinterização. As densidades foram encontradas através da Equação (12) e a porosidade foi determinada através de uma regra de proporcionalidade na qual a densidade do vidro foi considerada como parâmetro de material com estrutura 100% densa.

Tabela 2.5 - Densidade e porosidade dos vidros, vitrocerâmicos e amostras sinterizadas das composições CP1, CP2 e CP3.

CP1	CP2	CP3
Densidade (em g/cm <sup>3</sup> ) do vidro		
2,511±0,034	2,594±0,023	2,822±0,023
Densidade (em g/cm <sup>3</sup> ) do vitrocerâmico		
2,509±0,009	2,546±0,015	2,765±0,003
Porosidade (%)		
0,07%	1,85%	2,01%
Densidade (em g/cm <sup>3</sup> ) amostras sinterizadas na temperatura de máxima sinterabilidade por 5 horas		
2,520±0,018	2,614±0,007	2,894±0,002
Porosidade (%)		
-0,30%	-0,77%	-2,40%
Densidade (em g/cm <sup>3</sup> ) amostras sinterizadas na temperatura de máxima sinterabilidade por 24 horas		
2,643±0,004	2,681±0,002	2,894±0,005
Porosidade (%)		
-5,25	-3,35	-2,40
Densidade (em g/cm <sup>3</sup> ) das amostras sinterizadas à 1000 °C por 40 horas		
2,106±0,011	2,411±0,089	2,476±0,002
Porosidade (%)		
16%	7%	12%

Fonte: A autora.

A densidade do vidro MAS sem adição de zinco foi reportado na literatura por Seidel e colaboradores como sendo 2,86 g/cm<sup>3</sup>, e para o vidro com zinco o valor encontrado foi de 3,00 g/cm<sup>3</sup>. Ambas as composições receberam ZrO<sub>2</sub> como agente nucleante. No trabalho de Gui e colaboradores (2018) foi encontrado para o vidro no sistema MAS com a composição de 20% de MgO, 20% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 57% de SiO<sub>2</sub> e 3% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol%) o valor de 2,576 g/cm<sup>3</sup>, enquanto que para um vidro com 10% de MgO, 10% de ZnO, 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 57% de SiO<sub>2</sub> e 3% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi encontrado um valor

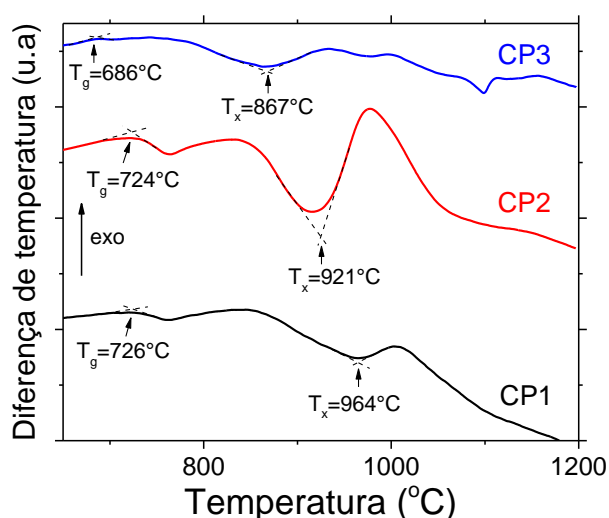
de 2,712 g/cm<sup>3</sup>. Dessa forma podemos observar que nossos dados mostram conformidade com a literatura.

As amostras vitrocerâmicas tratadas por 40 horas à 1000 °C se mostraram levemente mais porosas. As composições CP1, CP2 e CP3 apresentaram valores de porosidade iguais a 0,07%, 1,85% e 2,01%, respectivamente. As amostras sinterizadas à temperatura de máxima sinterabilidade por 5 e 24 horas apresentaram valores de densidade e porosidade maiores do que as do vidro. A amostra sinterizada por 40 horas à 1000 °C mostrou os maiores valores de porosidade sendo eles iguais a 16%, 7% e 12% para as composições CP1, CP2 e CP3.

### 2.3.2 DTA

Para estas amostras foi utilizada uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min. A amostra CP1 apresentou uma  $T_g$  de 726 °C e um valor de  $T_x$  igual a 964 °C. Para a composição CP2 foi encontrado um valor de  $T_g$  de 724 °C e  $T_x$  de 921 °C respectivamente. Para a composição CP3 foi encontrado dois pequenos picos com as temperaturas máximas de cristalização em aproximadamente 934 e 999 °C, enquanto que o *onset* do pico de cristalização ( $T_x$ ) de 867 °C. A  $T_g$  encontrada para essa composição foi de 686 °C, sendo o menor valor de  $T_g$  entre as composições estudadas, como pode ser vista na Figura 2.29.

Figura 2.29 - Curvas de DTA para os vidros do sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>/ZnO com partículas ≤ 40µm com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

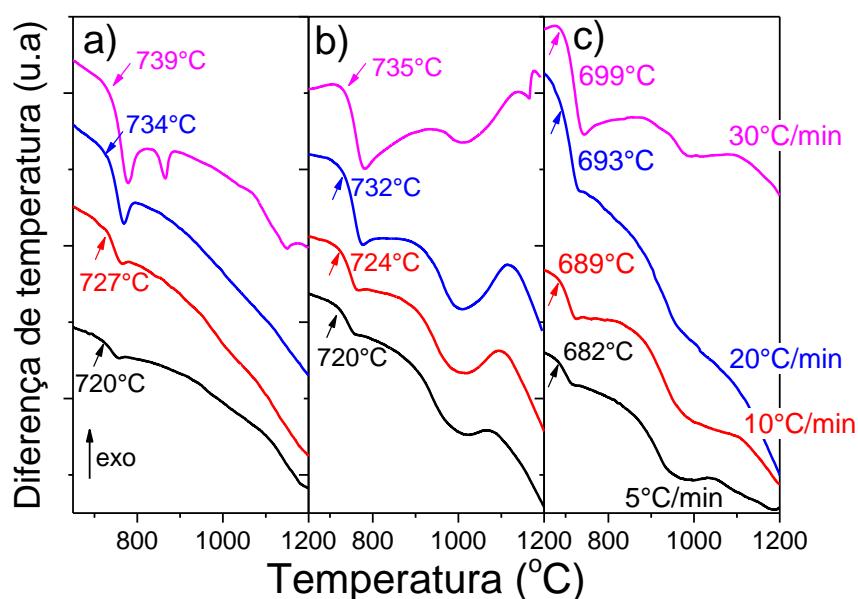


Fonte: A autora.

Ainda pode ser observada uma “banda” em aproximadamente 850 °C para as composições CP1 e CP2 e em 780 °C para a composição CP3. Essas bandas estão associadas provavelmente ao processo de sinterização do pó e não a cristalização. Associa-se os picos de cristalização das amostras CP1 e CP2 da Figura 2.29 à fase cordierita (Figura 2.35 (a-b)). Para a composição CP3 o pico de cristalização identificado na menor temperatura pode ser relacionado à fase gahnita, willemita e enstatita, e o pico na maior temperatura à cristobalita (Figura 2.35 (c-d)).

No trabalho de Maeda, Sera e Yasumori (2016) foi realizado um estudo com o vitrocerâmico MAS contendo em %mol: 49,3 de SiO<sub>2</sub>, 10,6 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 33,4 de MgO e 6,4 de TiO<sub>2</sub> como agente nucleante. Foi encontrado um valor de T<sub>g</sub> igual a 746 °C e T<sub>x</sub> igual a 980 °C. Para o vitrocerâmico contendo % em mol de 50,2 de SiO<sub>2</sub>, 10,7 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 34 de MgO e 5,1 de TiO<sub>2</sub> a T<sub>g</sub> foi igual a 747 °C e um T<sub>x</sub> de 850 °C e um segundo pico de cristalização em 1008 °C (MAEDA; SERA; YASUMORI, 2016). Esses dados mostram que nossos valores encontram-se próximos da teoria. A fim de analisarmos a cinética de cristalização das composições, na Figura 2.30 ilustramos os gráficos de DTA para as amostras testadas com partículas entre 1-1,25 mm em diferentes velocidades de aquecimento.

Figura 2.30 - Curvas de DTA para os vidros do sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>/ZnO com partículas entre 1-1,25 mm com taxa de aquecimento de 5, 10, 20 e 30 °C/min: a) CP1; b) CP2; c) CP3.



Fonte: A autora.

Para essa condição de medida, o valor de  $T_g$  obtido para a CP1 com velocidade de aquecimento de 5 °C/min foi de 720 °C, para a velocidade de aquecimento de 10 °C/min foi 727 °C, 20 °C/min foi 734 °C, e para 30°/min a  $T_g$  encontrada foi de 739 °C. Se comparado com a mesma medida feita a 10 °C/min para partículas  $\leq 40\mu\text{m}$  (Figura 2.29) não foi possível considerar diferenças entre as medidas.

Para composição CP2, ilustrada na Figura 2.30 (b), o valor de  $T_g$  para a taxa de aquecimento de 5°C/min encontrado foi de 720 °C, 10 °C/min foi 724 °C, 20 °C/min foi 732 °C, e finalmente para 30 °C/min a  $T_g$  foi de 735 °C. Novamente o valor de  $T_g$  dessa medida é similar ao que foi encontrado na Figura 2.29. Um pequeno pico de cristalização pôde ser identificado em aproximadamente 1100 °C.

Para a composição CP3 o valor de  $T_g$  obtido para a velocidade de 5 °C/min foi de 682 °C/min, 10 °C/min foi 689 °C, 20 °C/min a  $T_g$  foi de 693 °C, e para a velocidade de 30 °C/min foi de 699 °C. Foi identificado novamente um pico em 1100 °C. Não foram identificadas diferenças expressivas entre o valor de  $T_g$  para partículas  $\leq 40 \mu\text{m}$  (Figura 2.29) para as partículas com tamanho entre 1 e 1,25 mm na velocidade de 10 °C/min.

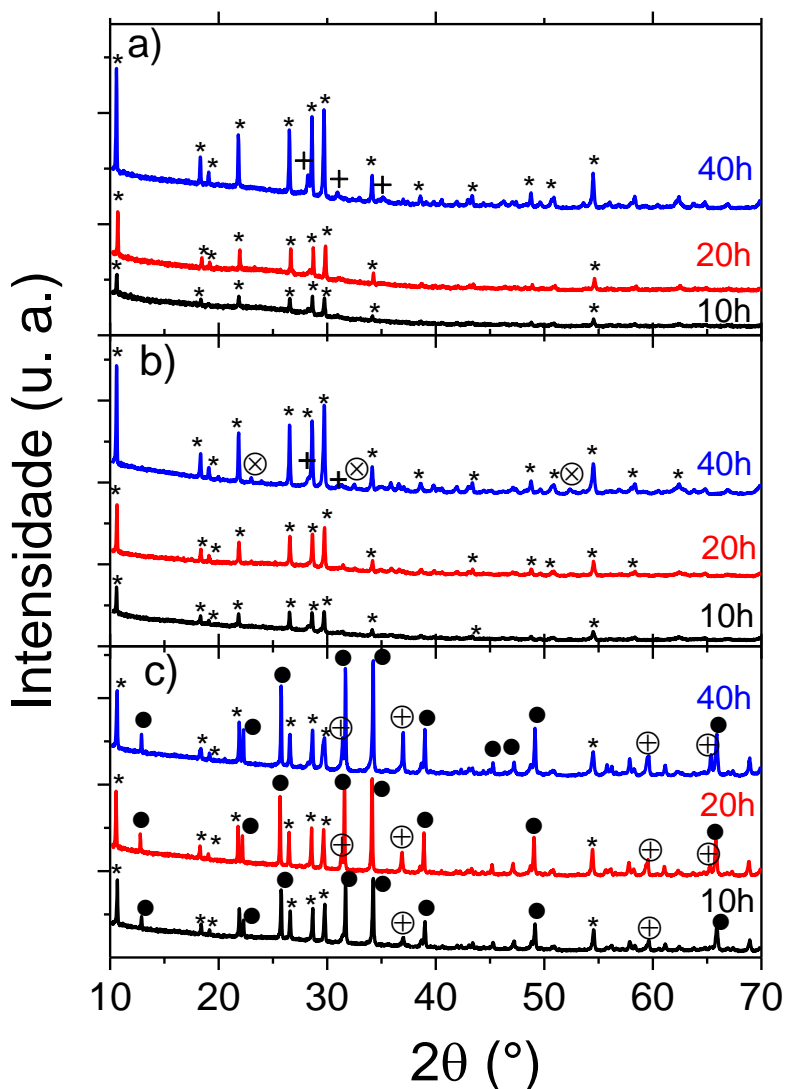
Para todas as medidas de DTA realizadas com partículas  $\leq 40\mu\text{m}$  os picos de cristalização foram mais intensos do que os observados para tamanho de partícula maior, revelando dessa forma que o principal mecanismo de cristalização para essas composições é a superficial.

### 2.3.3 Difração de raios X

A Figura 2.31 a seguir ilustra os difratogramas dos vidros tratados termicamente por 40 horas a 1000 °C com a composição dentro do diagrama ternário composto por MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>, para as duas primeiras e contamos com a adição de ZnO para a terceira composição.



Figura 2.31 - Difratomogramas obtidos para os vitrocerâmicos do sistema  $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$  tratados termicamente a  $1000^\circ\text{C}$  em diferentes intervalos de tempo: a) CP1; b) CP2; c) CP3. As fases cordierita, enstatita, forsterita, willemita e gahnita estão indicadas pelos símbolos  $\star$ ,  $+$ ,  $\otimes$ ,  $\bullet$  e  $\oplus$ , respectivamente.



Fonte: A autora.

As fases cristalinas foram indexadas a partir da comparação com arquivos de informação cristalográfica através das fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Para as amostras pertencentes à composição CP1, foram encontrados picos mais intensos em aproximadamente  $10^\circ$ ,  $22^\circ$ ,  $26^\circ$ ,  $28^\circ$  e  $30^\circ$ . As amostras que passaram por tratamento térmico de 10, 20 e 40 horas apresentaram a fase cordierita ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ –JCPDS 84-1219) pertencente ao sistema ortorrômbico como fase cristalina principal. Foi observado traços da fase cristalina

enstatita ( $\text{MgO.SiO}_2$  - JCPDS 19-0768) após o tratamento térmico de 40 horas. Os picos de DRX ficaram mais intensos à medida que o tempo de tratamento térmico foi aumentado.

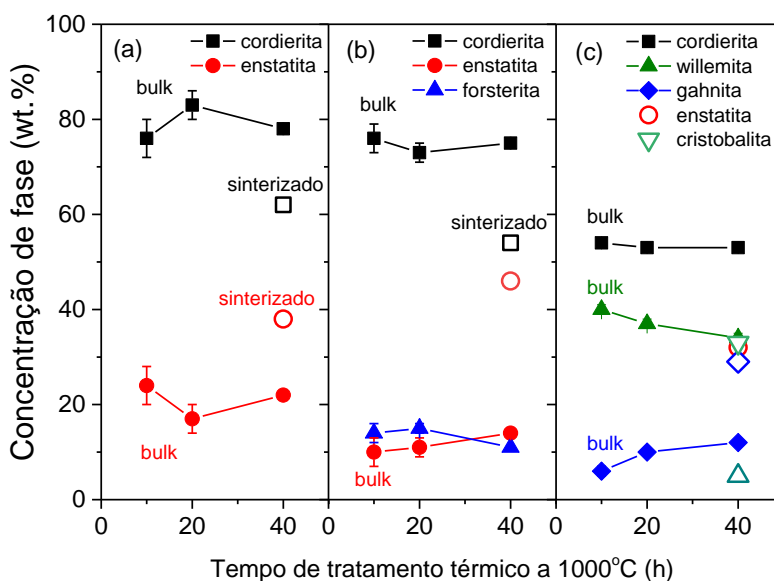
Para a composição CP2 foi encontrada a fase cordierita novamente e seus picos característicos em  $10^\circ$ ,  $22^\circ$ ,  $26^\circ$ ,  $28^\circ$  e  $30^\circ$ . Para todos os tratamentos térmicos foi encontrada a simetria ortorrômbica (JCPDS 84-1219) sendo que na amostra tratada por 40 horas os picos encontram-se mais intensos. Novamente traços da fase enstatita (em aproximadamente  $28,02^\circ$  e  $31,05^\circ$ ) foram detectados. Picos menores foram identificados em aproximadamente  $23^\circ$  e  $32,5^\circ$ , os quais são correspondentes à fase forsterita (JCPDS 34-0189).

A composição CP3 apresentou em todos os tempos de tratamento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  a fase cordierita no sistema ortorrômbico. A amostra tratada por 10 horas apresenta além da fase cordierita mencionada, a fase willemita ( $2\text{ZnO.SiO}_2$ -JCPDS 85-453). A amostra ainda apresenta um pico em aproximadamente  $59,64^\circ$  coincidente com a fase gahnita ( $\text{ZnO.Al}_2\text{O}_3$  - JCPDS 74-1138).

Para a amostra tratada por 20 horas foram identificadas as fases cordierita e willemita, e mais dois picos relacionado à fase gahnita: um localizado em  $31,32^\circ$  e em  $65,05^\circ$ . Para a amostra que recebeu tratamento térmico por 40 horas foram encontradas as mesmas fases identificadas no tratamento térmico de 20 horas, porém com intensidade muito maior.

No trabalho de Gui e colaboradores (2019) foi estudada a cristalização do vitrocerâmico MAS com substituição de MgO por ZnO variando de 0 a 20% em concentração molar. Na composição sem ZnO, em que uma amostra foi nucleada por 6 horas a  $820^\circ\text{C}$  e o crescimento de cristais foi feito por duas horas a  $1000^\circ\text{C}$  são observados exatamente os mesmos picos vistos para CP1 e CP2. A Figura 2.32 ilustra a variação da concentração de fases para as composições CP1, CP2 e CP3 bulk tratadas termicamente por 40 horas  $1000^\circ\text{C}$  determinadas por meio através do Refinamento Rietveld. Para a comparação também é ilustrada a concentração de fases para pó sinterizado por 40 horas a  $1000^\circ\text{C}$ .

Figura 2.32 - Evolução da concentração de fases em porcentagem em peso dos vitrocerâmicos a) CP1, b) CP2 e c) CP3 em diferentes tempos de tratamento térmico a 1000 °C par amostras *bulk* (símbolos preenchidos) e pós sinterizados (símbolos abertos).



Fonte: A autora.

Todas as composições em *bulk* exibem a cordierita como fase majoritária. A amostra CP1 apresentou aproximadamente 80% de cordierita e 20% de enstatita. A CP2 também apresenta uma alta taxa de cordierita, de aproximadamente 75% e de 15% de enstatita e forsterita cada um. A concentração de enstatita aumenta levemente de 10% quando tratada por 10 horas para 14% quando tratada por 20 horas.

A composição CP3 apresentou as fases cordierita, willemita e gahnita. A concentração de cordierita foi a menor para todas as composições, de aproximadamente 52% e foi constante durante o tempo. A concentração da fase mineral gahnita aumentou com o tempo de tratamento térmico, de 7% para 10 horas para 13% no tratamento de 40 horas. A concentração de willemita diminuiu de 40% para 33% após o tratamento de 40 horas.

A Figura 2.33 ilustra os padrões de difração obtidos para as amostras sinterizadas por 40 horas. Novamente as fases cristalinas foram indexadas a partir da comparação de arquivos de informação cristalográfica através das fichas JCPDS. Foram encontradas as fases cordierita (JCPDS 82-1884) na simetria hexagonal e a enstatita (JCPDS 19-768) na simetria ortorrômbica. Os picos mais intensos estão localizados em 10,30°, 21,61°, 26,34°, 28,38°, e 29,31°, sendo que todos estão relacionados à cordierita e o último está relacionado à enstatita também.

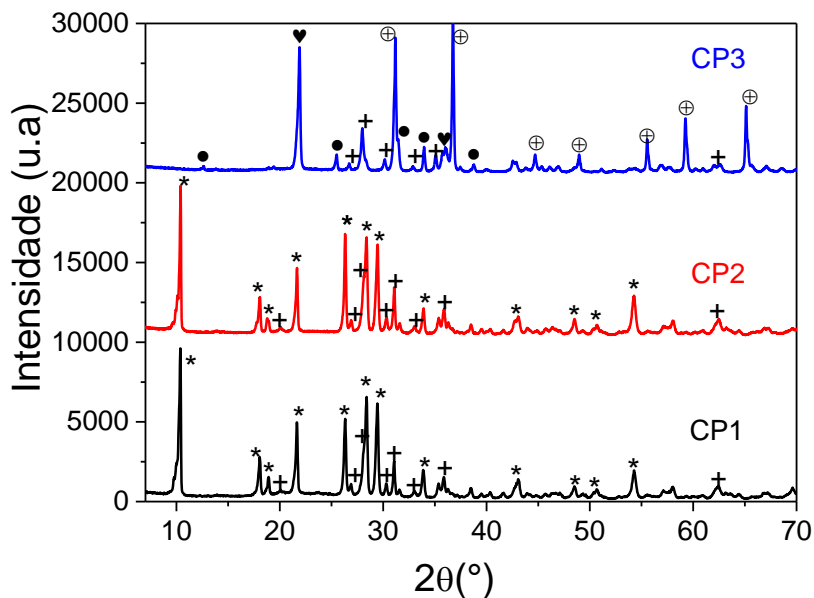
Para a composição CP3 foram observadas as fases enstatita (JCPDS 86-431), gahnita (JCPDS 5-669) na simetria cúbica, willemita (JCPDS 37-1485) com simetria romboédrica e finalmente a fase cristobalita (JCPDS 77-1317) na simetria tetragonal. Para esta composição os principais picos estão localizados em 21,93°, 31,32°, 36,88°, sendo que o primeiro é referente à cristobalita, o segundo a willemita e ghanita , e finalmente, o último, a ghanita.

No trabalho de Li e colaboradores (2015) foram encontrados os mesmos picos referentes à cristobalita e a enstatita em amostras do sistema MAS com diferentes razões molares de MgO sinterizadas a 1100 °C. Os pesquisadores utilizaram como materiais precursores o caulim, atapulgita e carbonato de magnésio para sintetizar as fases.

Em Keshavarz, Ebadzadeh e Banijamali (2017) foram sinterizadas compósitos vitrocerâmicos preparados a partir de forsterita/MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sinterizados a 791 °C por 15 minutos. As amostras desenvolveram as fases suanita e enstatita, sendo que a última apresenta seus picos mais intensos em aproximadamente 31° e 35°. Dessa forma todos esses dados apresentam conformidade com os dados da literatura (KESHAVARZ; EBADZADEH; BANIJAMALI, 2017).

Pode ser observada uma menor concentração de cordierita para essas amostras sinterizadas. Para a composição CP1 a cordierita diminui para 62% e a enstatita aumenta para 38%. Para a composição CP2 não foi observada a formação da fase forsterita, e a concentração de cordierita foi de 54% e enstatita de 46%. Para a composição CP3, não foi identificada a fase cordierita. Identificou-se praticamente a mesma concentração de enstatita, gahnita e cristobalita, por volta de 30%, enquanto que willemita foi encontrada com 5% de concentração. A porosidade das composições CP1, CP2 e CP3 sinterizadas por 40 horas a 1000 °C foram de 16%, 7% e 12% como podem ser visto na Tabela 2.5.

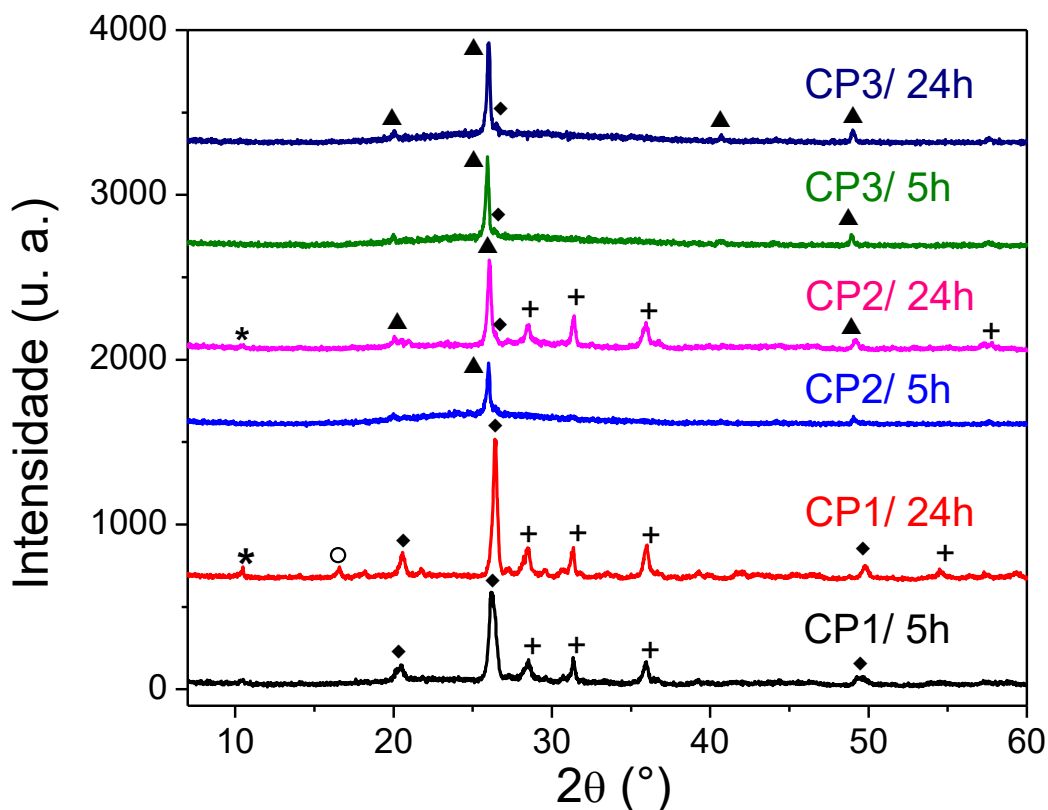
Figura 2.33 - Padrões de difração de raios x encontrados para as composições baseadas no sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO/ZnO}$  submetidas a sinterização por 40 horas a 1000 °C. a) CP1; b) CP2; c) CP3. As fases cordierita, enstatita, ghanita, willemita e cristobalita baixa estão indicadas pelos símbolos ★, +, ⊕, ● e ♥ respectivamente.



Fonte: A autora.

Na Figura 2.34 são ilustrados os difratogramas obtidos para as amostras sinterizadas seguindo a melhor sinterabilidade obtida através do ponto de inflexão da temperatura encontrado pela microscopia de calefação. As fases foram determinadas a partir da comparação com as fichas JCPDS. Foram realizados refinamento Rietveld nas amostras tratadas termicamente por 24 horas para facilitar a identificação das fases.

Figura 2.34 - Padrões de difração obtidos para as composições CP1, CP2 e CP3 sinterizados a 874, 843 e 778 °C respectivamente. As fases  $\alpha$ -quartzo, enstatita, cordierita,  $\beta$ -quartzo solução sólida e mullita estão indicados pelos símbolos  $\blacklozenge$ ,  $+$ ,  $\star$ ,  $\blacktriangle$  e  $\circ$ , respectivamente.



Fonte: A autora.

Na condição de difração de raios X da figura 2.34, foi identificada para a amostra CP1 tratada por 5 horas a 874 °C, a fase  $\alpha$ -quartzo (JCPDS 11-252) com correspondência nos picos localizados em 20,44, 26,13° e 49,6° e a fase enstatita (JCPDS 86-430) identificada pelos picos localizados em 28,81°, 31,30° e 35,90°.

Para a sinterização realizada por 24 horas foi identificada a fase cordierita (JCPDS 82-1884) por meio do pico localizado em 10,46°. Além dos picos mencionados para o tratamento de 5 horas, ainda foi possível identificar a fase mullita ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ – JCPDS15-0776). O tempo de tratamento térmico é o principal fator que leva a precipitação da fase cordierita.

Na composição CP2 sinterizada por 5 horas identificou-se apenas dois picos, sendo o primeiro localizado em 26° e outro em 49,24° os quais podem ser atribuídos à  $\text{SiO}_2$ . Porém, o pico está localizado em 26,06° um pouco abaixo do que o pico principal relacionado à fase  $\alpha$ -quartzo, o qual é localizado em 26,45°. Dessa forma, o pico localizado em 26,06° pode ser atribuído à fase  $\beta$ -quartzo solução sólida, (SEIDEL

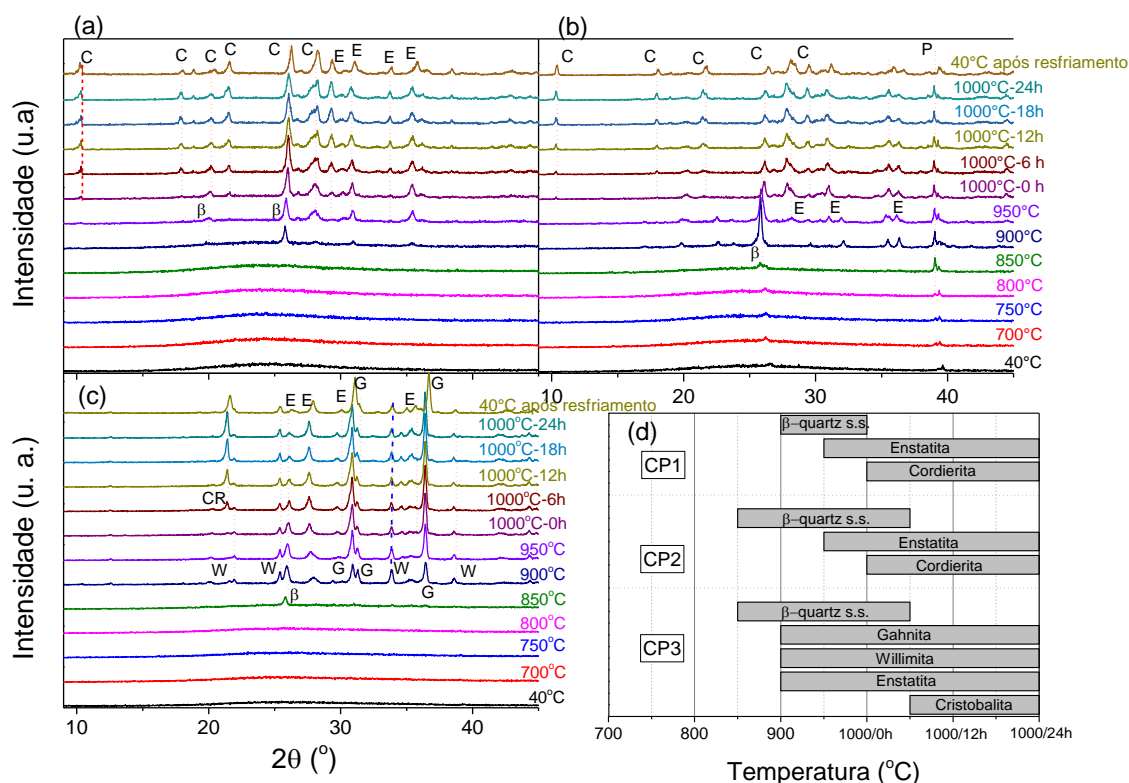
et al., 2017; WANGE et al., 2002) o qual possui um padrão de difração muito similar ao do  $\beta$ -quartzo, e é estabilizado pela incorporação de MgO e  $Al_2O_3$  em concentrações menores do que  $\geq 10\%$  mol em sua estrutura, evitando a transformação de  $\beta$  para  $\alpha$  durante o resfriamento. Na amostra sinterizada por 24 horas foi identificado o pico característico da cordierita (JCPDS 82-1884) e enstatita (JCPDS 86-430). Um pequeno pico localizado em  $26,44^\circ$  pode ser identificado e atribuído à fase  $\alpha$ -quartzo.

A composição CP3 foi a que apresentou menos picos de cristalização nas condições estudadas. Nas amostras sinterizadas por 5 e 24 horas foram identificados apenas picos relacionados ao  $\beta$ -quartzo solução sólida com seus picos característicos em  $20,00^\circ$ ,  $26,06^\circ$ ,  $40,78^\circ$  e  $48,92^\circ$ . Um pequeno pico em  $26,40^\circ$  pôde ser identificado e relacionado à fase  $\alpha$ -quartzo.

Os picos atribuídos ao óxido de silício são mencionados no trabalho de Dordevic et al. (2014), onde foram estudadas composições baseadas no sistema MAS com adição de  $MoO_3$ . As composições ( $SiO_2+MoO_3$ ) que exibiram os picos característicos do óxido de silício foram as sinterizadas por 2 horas a  $850^\circ C$ . Essas composições apresentam picos localizados em  $21^\circ$ ,  $26^\circ$  e  $50^\circ$ . Os picos referentes à cordierita podem ser encontrados no trabalho de Gui et al (2019) onde composições pertencentes ao sistema MAS com diferentes quantidades  $ZnO$  foram estudadas. O vitrocerâmico que recebeu tratamento térmico de nucleação por 6 horas a  $820^\circ C$  e tratamento de crescimento de cristais por 2 horas a  $1100^\circ C$  apresentou picos atribuídos a  $\alpha$ -cordierita em  $10^\circ$  e  $26^\circ C$ .

A Figura 2.35(a-c) ilustra os difratogramas obtidos para as composições CP1, CP2 e CP3 após a evolução no aquecimento no equipamento de DRX permanecendo até 24 horas a  $1000^\circ C$  voltando a temperatura ambiente ( $40^\circ C$ ) a uma taxa de  $5^\circ C/min$ , bem como a evolução das fases cristalizadas durante a evolução da temperatura (Figura 2.35 (d)).

Figura 2.35 – Padrões de difração obtidos para as composições CP1, CP2 e CP3 aquecidos a uma taxa de 5 °C/min até 1000 °C e resfriados a uma taxa de 5°C/min até a temperatura de 40 °C; a) CP1; b) CP2; c) CP3.



Fonte: A autora.

Na Figura 2.35(a) é possível observar que até 850 °C a amostra CP1 permanece amorfa. Em 900 °C é possível observar dois picos, sendo o primeiro localizado em aproximadamente 20° e o outro em 25,82°, os quais podem ser relacionados à fase  $\beta$ -quartz solução sólida. Quando a amostra alcança 950°C podemos identificar a presença da fase mencionada  $\beta$ -quartz, da fase cordierita (JCPDS 82-1884) com pico característico em 28° e a fase enstatita (JCPDS 86-432) com picos localizados em 29,42°, 30,96° e 35,61°

Na sequência, quando a amostra alcança 1000 °C, identificamos outros picos localizados em 10°, 21,64°, 26°, 28°, 29,37°, os quais são atribuídos a fase cordierita. Este mesmo padrão se repete até a amostra atingir a temperatura ambiente de 40 °C, passando por 24 horas a 1000 °C. Possivelmente a fase  $\beta$ -quartz serve como fase precursora da cordierita, a qual aparece a partir de 1000 °C.

Os difratogramas referentes à composição CP2 estão ilustrados na Figura 2.35 (b). Os picos localizados em 31,41° e 54,52° são devido a platina contida no porta-amostra. A composição CP2 apresenta uma estrutura amorfa até a temperatura de



800 °C, enquanto que a 850 °C ela apresenta um pico localizado em 26,07°, sendo este referente a fase  $\beta$ -quartzo. Entre 900 e 950 °C alguns picos não puderam ser atribuídos.

Na temperatura de 950 °C há picos relacionados à enstatita (JCPDS 86-432) localizados em 28,16°, 31,16 e em 35,46°. A 1000 °C é possível identificar a presença da fase cordierita através dos picos localizados em aproximadamente 10°, 18,10°, 21,70°, 26,26° e 29,47°. Para essa composição pode-se verificar que o aumento de temperatura é o principal mecanismo para o aparecimento e intensificação dos picos referentes à fase cordierita. À medida que a temperatura aumenta a concentração de  $\beta$ -quartzo solução sólida diminui.

A Figura 2.35(c) ilustra os difratogramas obtidos para a composição CP3 aquecida até 1000 °C. A amostra se mantém amorfa até 800 °C, até que pode ser visto um pico em aproximadamente 25,70° a 850 °C. A fase correspondente a este pico trata-se do  $\beta$ -quartzo solução sólida.

Os padrões obtidos em 900 e 950 °C são muito parecidos, um vez que podem ser identificadas além da fase enstatita (picos localizados 25,94° e 27,86°) as fases willemita (JCPDS 72-1856) com picos em 21,88°, 25,41°, 33,90° e 38,68° e gahnita (JCPDS 74-1138) com seus picos em 30,93°, 31,44 e 36,36°. Quando a amostra alcança 1000 °C identificou-se mais um pico relacionado a enstatita em 29,89°.

Após permanecer 6 horas a 1000 °C percebe-se o aparecimento de um pico em 21,39° indexado como cristobalita (JCPDS 39-1425). Este padrão se repete quando a amostra alcança 18 e 24 horas. Depois de voltar à temperatura ambiente (40 °C) é possível observar o mesmo padrão. Aqui a elevação de temperatura é o mecanismo principal para a supressão da fase willemita. O aumento do tempo de cristalização leva ao aumento da intensidade dos picos relacionados à cristobalita e a enstatita.

A Figura 2.35 (d) ilustra a evolução da cristalização das fases durante o processo de aquecimento das amostras. A primeira fase a cristalizar nas amostras CP1 e CP2 e a  $\beta$ -quartzo solução sólida. Após 6 ou 12 horas de permanência à 1000 °C essa fase desaparece com a cristalização das fases enstatita e cordierita. Aparentemente, em nossas composições, a alta temperatura torna a viscosidade dos vidros baixa, facilitando a transferência de substâncias, e assim permitindo o aparecimento de enstatita e cordierita (SUN et al., 2018; WANG et al., 2015).

Para a composição CP3, a fase  $\beta$ -quartzo solução sólida cristaliza primeiro, seguida das fases enstatita, willemita, gahnita e cristobalita. A adição de ZnO suprime a cristalização da fase cordierita, provavelmente devido à formação das fases willemita e gahnita (GUI et al., 2019; MARGHUSSIAN; BALAZADEGAN; EFTEKHARI-YEKTA, 2009). A formação da fase cristobalita pode ser atribuída a fato da formação primeiro das fases willemita e gahnita, o qual leva ao aumento da SiO<sub>2</sub> na matriz vítrea, permitindo a cristalização da cristobalita no vidro (PASCUAL; DURÁN; PASCUAL, 2002).

A partir da análise estequiométrica obtida por refinamento Rietveld das amostras tratadas por 40 horas a 1000 °C pode-se observar que para as composições CP1 e CP2 todo Al é consumido durante o processo de cristalização da cordierita. O balanço final em peso% de cordierita e enstatita é de 79/21 para a composição CP1 e cordierita, enstatita e forsterita é 74/13/13 para a composição CP2. Esses valores são muito próximos aos que foram encontrados para as amostras tratadas em *bulk* por 24 horas a 1000 °C como pode ser observado na Figura 2.32. A sinterização do pó por 40 horas a 1000 °C (Figura 2.35) resulta em uma concentração reduzida de cordierita e um aumento de enstatita. Possivelmente isso ocorre devido à cristalização inicial de enstatita à temperaturas mais baixas do que a cordierita, levando a uma maior concentração de enstatita.

Para a composição CP3 a análise estequiométrica via refinamento Rietveld revelou um balanço em porcentagem em peso de cordierita, willemita e gahnita de 53/34/12 para o vitrocerâmico em *bulk* tratado por 40 horas a 1000 °C. Isto significa que todo Al e Zn foi consumido durante o processo de formação das fases. Porém apenas 2% (mol%) de Mg foi consumido para formar as fases. O mesmo ocorre para o pó sinterizado por 40 horas a 1000 °C. Uma possível hipótese seria de que o Mg entra na forma de solução sólida substituindo o Zn nas fases gahnita e willemita (WEST, R, 1984). O número de coordenação (cn) do Zn<sup>+2</sup> é 4 na gahnita (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e na willemita (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). O raio iônico do Zn é igual a 0,74 Å para este número de coordenação, o qual é muito próximo ao raio iônico do Mg<sup>+2</sup>, sendo igual a 0,71, com o mesmo cn (VAINSHTEIN; FRIDKIN; INDENBOM, 2000).

Para o tratamento térmico das amostras em *bulk* por 24 horas a 1000 °C a composição CP1 apresentou a cristalização das fases cordierita e enstatita, a composição CP2 apresentou cordierita, enstatita e forsterita e a composição CP3

apresentou as fases cordierita, willemita e gahnita. A fase cristalina cordierita foi a principal fase para todas as composições.

Baseando-se no diagrama ternário do sistema MAS (Figura 2.26) espera-se a cristalização das fases cordierita e enstatita para a composição CP1 e as fases cordierita, enstatita e forsterita para a composição CP2. Observam-se essas fases para as amostras tratadas termicamente em *bulk*. Para esses mesmos vidros sinterizados a 1000 °C uma alta concentração de enstatita foi observada (Figura 2.33). A provável diferença entre esses comportamentos é devido à diferença na razão área/volume. Como foi observada cristalização superficial para essas amostras, a fase cristalizada na superfície difere da fase cristalizada no volume. Algumas fases nucleiam na superfície, e à medida que elas crescem em direção do centro da amostra, a composição química do vidro residual na interface cristal/vidro pode mudar e novas fases podem ser cristalizadas (ou em diferentes concentrações). Ainda, se mais de uma fase cristaliza na superfície e as fases têm diferentes taxas de crescimento, quanto mais profundo maior será a concentração da fase (DIAZ-MORA et al., 2000; SEIDEL et al., 2017). O comportamento da cristalização das fases da composição CP3 em *bulk* e sinterizadas a 1000 °C não é clara e necessita de pesquisas posteriores.

Para a difração de raios X realizada à alta temperatura, a primeira fase a cristalizar é a  $\beta$ -quartzo solução sólida, na faixa de 850-900 °C para todas as composições. Com o aumento de temperatura ela se transforma em cordierita e enstatita para as composições CP1 e CP2 e possibilita a cristalização de gahnita e willemita para a composição CP3. Esses resultados obtidos através da difração de raios X à alta temperatura (Figura 2.35) estão de acordo com as fases exibidas na Figura 2.32 e Figura 2.34.

#### 2.3.4 Dilatometria

Todas as composições foram analisadas por dilatometria a fim de determinarmos os coeficientes de expansão térmica por meio da regressão linear das mesmas, temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e o ponto de dilatação máxima ( $T_s$ ). Na Figura 2.36 é possível visualizar as curvas obtidas. Podemos visualizar que o menor coeficiente de dilatação é o referente à composição do vidro CP3, o qual possui como fases principais a enstatita, gahnita, e willemita quando cristalizado em *bulk*. A

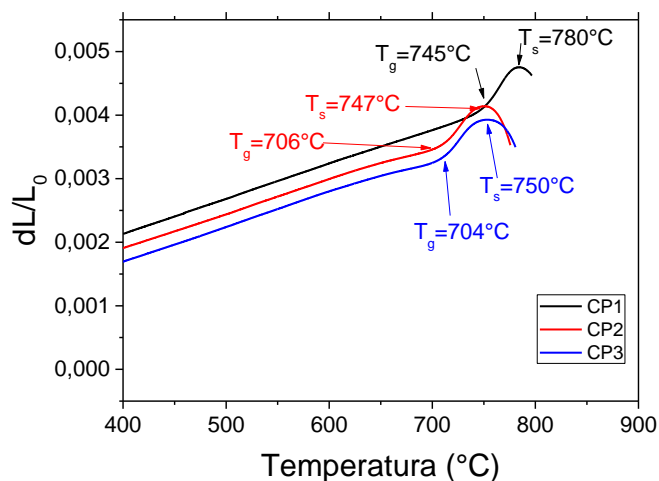
amostra CP2 apresenta um valor de coeficiente de dilatação térmica intermediário, no valor de  $5,3 \cdot 10^{-6}$  e por último a composição CP1 apresentou o maior valor de coeficiente de dilatação térmica, de  $5,5 \cdot 10^{-6}$ . Os coeficientes de dilatação térmica para as composições CP1, CP2 e CP3 foram calculados entre 200- 600 °C. Os valores estão apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Coeficientes de expansão térmica para os vidros do sistema  $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ .

Amostra	Coeficiente de expansão linear ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
CP1	$5,5 \cdot 10^{-6}$
CP2	$5,3 \cdot 10^{-6}$
CP3	$5,2 \cdot 10^{-6}$

Fonte: A autora.

Figura 2.36 - Dilatação térmica,  $T_g$  e  $T_s$  obtidos para as composições estudadas.



Fonte: A autora.

No trabalho de Seidel e colaboradores (2018) foram reportados valores de coeficientes de expansão térmica para vidros no sistema  $\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{- SiO}_2/\text{ZnO}$  variando entre  $4,3\text{-}4,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  na faixa de 100-500 °C, mostrando que estes dados nossos dados encontram-se de acordo com a literatura.

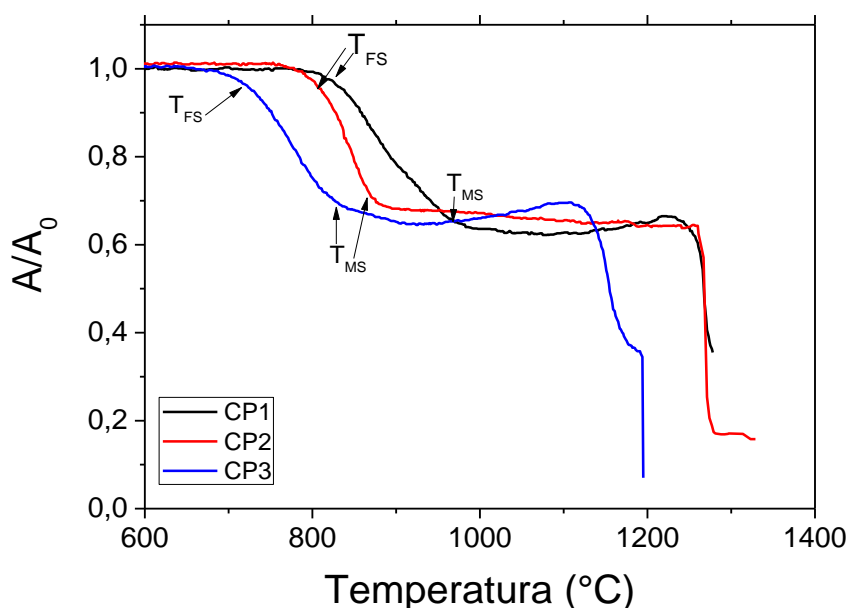
O valor calculado da  $T_g$  para a amostra CP1, por meio desta técnica foi de 745 °C. A temperatura de amolecimento dilatométrico ( $T_s$ ) foi de 780 °C. Para a

composição CP2, a  $T_g$  e  $T_s$  encontrados foram respectivamente 706 e 747 °C. A determinação da  $T_g$  pelo método da intersecção do prolongamento das linhas das curvas de dilatométrica mostrou valores diferentes dos obtidos pela técnica de DTA.

### 2.3.5 Microscopia de calefação

Para o estudo da cinética de sinterização dos vidros, foram realizadas as medidas com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sobre substratos de alumina. Na Figura 2.37 têm-se as curvas de MC para todas as composições estudadas: CP1, CP2 e CP3.

Figura 2.37 - Gráfico da razão da área total pela área inicial das amostras em função da temperatura obtida através da microscopia de calefação para as composições CP1, CP2 e CP3 em pó  $\leq 40\mu\text{m}$  obtidas a 10 °C/min até 1300 °C.



Fonte: A autora.

Pode-se observar no gráfico anterior que a sinterização ocorre ligeiramente acima da temperatura de transição vítrea. O início da sinterização ocorre mais tarde para a composição CP1, por volta de 787 °C; de forma intermediária para a composição CP2, por volta de 763 °C e de forma mais rápida para a CP3 (737 °C) devido à presença de zinco na composição (CHEN; LIU, 2006).

Observa-se que as composições CP1 e CP3 apresentam uma pequena expansão em aproximadamente 1120 °C e 940 °C. Este comportamento pode estar

relacionado à liberação de gases e espuma contendo principalmente CO<sub>2</sub> acumulado desde o processo de preparo dos vidros ou ao processo de cristalização. Através das curvas de sinterização e das imagens obtidas foram calculadas as temperaturas características para cada composição (Tabela 2.7).

Tabela 2.7 - Temperaturas características da microscopia de calefação encontradas para os vidros do sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub>/ZnO.

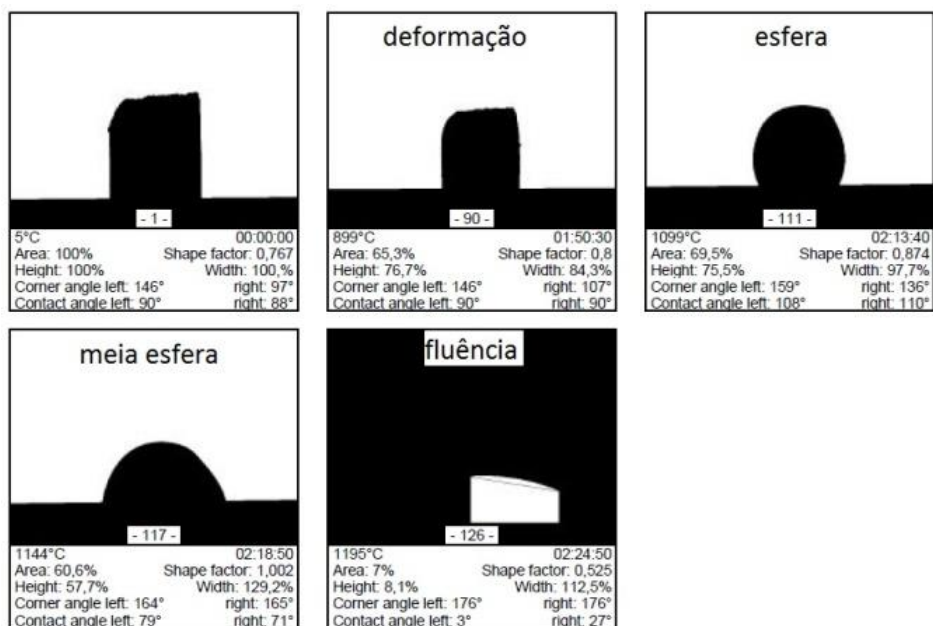
COMPOSIÇÃO	T <sub>FS</sub> (°C)	T <sub>MS</sub> (°C)	T <sub>S</sub> (°C)	T <sub>HB</sub> (°C)	T <sub>F</sub> (°C)	S <sub>c</sub>
CP1	824	956	780	1267	-	8
CP2	806	870	747	-	-	51
CP3	722	832	750	1144	1195	35

Fonte: A autora.

A partir da tabela anterior observam-se as temperaturas relacionadas ao processo de início da sinterização (T<sub>FS</sub>), temperatura de máxima sinterização (T<sub>MS</sub>), temperatura de deformação (T<sub>S</sub>), meia esfera (T<sub>HB</sub>) e fluência (T<sub>F</sub>). As composições CP1 (a qual possui maior quantidade de sílica) e CP2 não chegam a apresentar a temperatura de fluência, sendo que a composição CP2 e não apresentou o processo de média esfera e somente a composição CP3 apresentou uma temperatura relacionada à fluência.

A seguir são ilustradas as imagens de microscopia relacionada a cada etapa de sinterização da amostra CP3, a qual possui todas as etapas bem definidas (Figura 2.38).

Figura 2.38 - Imagens obtidas por meio da microscopia de calefação da amostra com a composição CP3.



Fonte: A autora.

Observa-se o mesmo comportamento mencionado para o início da sinterização para a máxima sinterização ( $T_{Ms}$ ). Os parâmetros de sinterabilidade calculados para as composições estão ilustrados na tabela 2.7. A amostra CP1 teve o menor parâmetro, igual a 8 °C. A amostra CP3 apresentou um valor intermediário igual a 35 °C, e o melhor parâmetro foi obtido para a amostra CP2, sendo igual a 51 °C.

### 2.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia por energia Dispersiva (EDS)

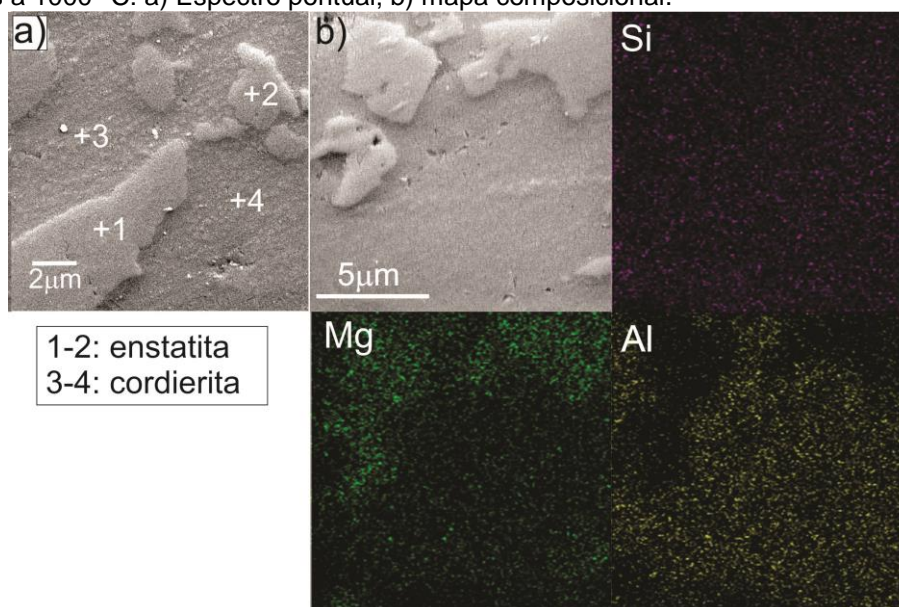
Os mapas de composição, espectros pontuais e em linha foram obtidos para amostras em *bulk* e sinterizadas, as quais receberam tratamento térmico por 40 horas a 1000 °C e amostras tratadas termicamente na máxima temperatura de sinterização.

#### 2.3.6.1 Composição CP1 *bulk*

A Figura 2.39 (a) ilustra uma imagem da composição CP1 com um aumento de 1000 vezes com seus respectivos espectros pontuais. A amostra utilizada na microscopia foi polida até o pano utilizando como abrasivo óxido de cério. Nesta imagem é possível observar que a vitrocerâmica têm alguns poros.

A microestrutura da composição CP1 consiste em uma matriz de cordierita. Essas regiões têm dimensão aproximada de 6-24  $\mu\text{m}$ . Através da Figura 2.39(b) pode-se observar a concentração de Mg nos cristais de enstatita, enquanto que na mesma região observa-se a diminuição de concentração de Al. Este mecanismo sugere que a cordierita foi cristalizada até o consumo total do Al contido na matriz vítrea.

Figura 2.39 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra vitrocerâmica CP1 tratada por 40 horas a 1000 °C: a) Espectro pontual; b) mapa composicional.



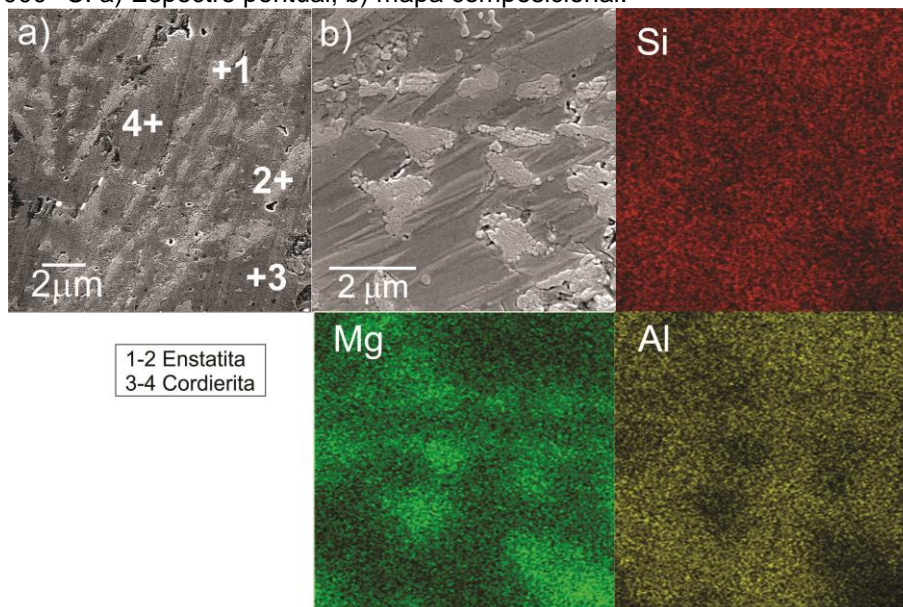
Fonte: A autora.

### 2.3.6.2 Composição CP2 em bulk

A seguir são ilustradas as imagens obtidas para a CP2 tratada por 40 horas a 1000 °C. Para essa composição é possível visualizar uma maior concentração de poros, principalmente na Figura 2.40(a) em duas diferentes regiões.



Figura 2.40 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra vitrocerâmica CP2 tratada por 40 horas a 1000 °C: a) Espectro pontual; b) mapa composicional.



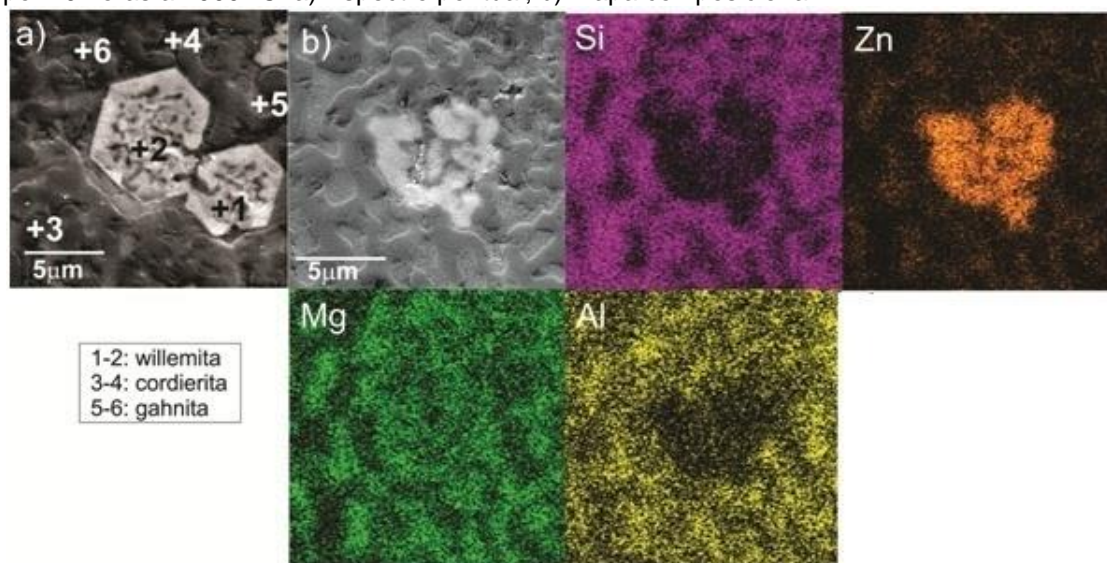
Fonte: A autora.

Para esta composição foi observada uma matriz de cordierita e ilhas de enstatita de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ . Novamente pode-se visualizar uma concentração de Mg e ausência de Al em alguns cristais, enquanto que no restante da amostra o elemento Si encontra-se quase homogêneo. Este comportamento sugere que onde há concentração de Mg esta localizada a fase enstatita, e onde ocorre a concentração de Al esta localizada a fase cordierita de acordo com os difratogramas da Figura 2.31, onde foi observada a presença da fase cordierita, enstatita e forsterita. O mapa composicional comprova as regiões mais ricas em Mg e mais pobres em Al, mostrando um comportamento análogo ao visto na amostra de vitrocerâmico CP1.

### 2.3.6.3 Composição CP3 em bulk

A Figura 2.41 exhibe a microestrutura obtida por meio de MEV para a amostra CP3 tratado a 1000 °C por 40 horas. Na imagem de magnificação de 1000 X (2.41 (a)) é possível ver os detalhes dos aglomerados de cristais. Pelos dados cristalográficos da Figura 2.31 identificaram-se as fases cordierita, gahnita e willemita presentes nesta vitrocerâmica.

Figura 2.41 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra vitrocerâmica CP3 tratada por 40 horas a 1000 °C: a) Espectro pontual; b) mapa composicional.



Fonte: A autora.

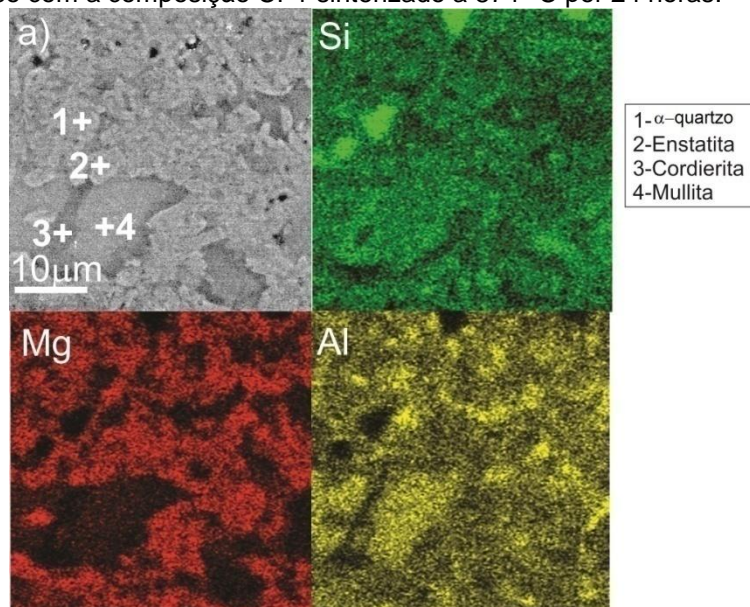
Cristais de formato hexagonal com aproximadamente 5-6 μm podem ser observados na Figura 2.41(a) e (b). Esses cristais possuem grande concentração de ZnO sugerindo a fase willemita. Pequenas ilhas com aproximadamente 2 μm também podem ser observadas.

As regiões mais claras da Figura 2.41(b) são ricas em Mg, enquanto as regiões escuras são ricas em Al. Dessa forma foi atribuído às regiões claras a fase cordierita, e à região escura a fase gahnita. Estes resultados estão de acordo com os dados de difração de raios X da Figura 2.31.

#### 2.3.6.4 Composição CP1 sinterizada

A Figura 2.42 ilustra a microestrutura encontrada para a composição CP1 tratada por 24 horas a 874 °C. Pode-se ver algumas regiões ricas em Si as quais podem ser associadas à fase  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. As regiões que apresentam ausência de Al podem ser relacionadas à fase enstatita, da mesma forma que ocorreu com a amostra CP1 em *bulk*. As regiões da amostra com concentração de Al e Si podem ser relacionadas com a fase mullita, e as regiões com concentração de Mg, Al e Si com a fase cordierita.

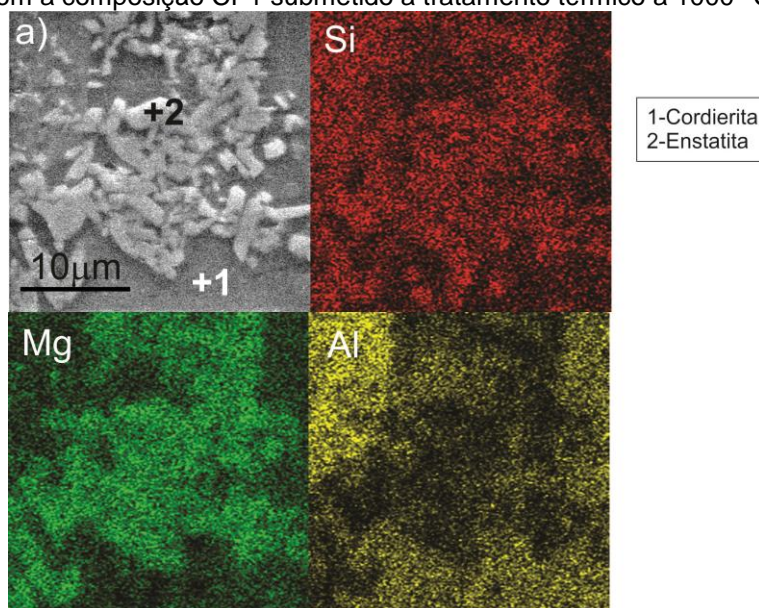
Figura 2.42 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura e mapa de cor obtido por EDS para o vitrocerâmico com a composição CP1 sinterizado a 874 °C por 24 horas.



Fonte: A autora.

A Figura 2.43 é ilustrada a microestrutura obtida para a CP1 sinterizada por 40 horas a 1000 °C. Identificam-se duas morfologias para a amostra. A primeira a região é a que apresenta maior concentração de Mg e pobre em Al, sugerindo a fase enstatita, enquanto na segunda região, a mais escura, há um acúmulo de Al e do elemento Mg encontra-se em menor quantidade, sugerindo o aparecimento da fase cordierita.

Figura 2.43 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura e mapa de cor obtido por EDS para o vitrocerâmico com a composição CP1 submetido a tratamento térmico a 1000 °C por 40 horas.

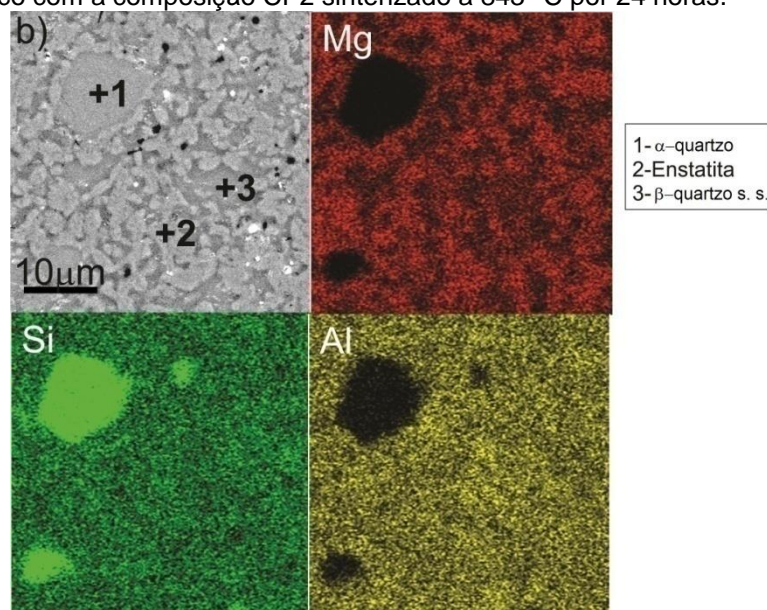


Fonte: A autora.

#### 2.3.6.5 Composição CP2 sinterizada

A Figura 2.44 exibe a microestrutura obtida para a composição CP2 tratada por 24 horas a 843 °C. Nesta composição identificam-se regiões com concentração de Si, as quais podem ser relacionadas à fase  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, regiões ricas em Mg que podem ser associadas à enstatita, e regiões na cor cinza escuro, que são áreas relacionadas à fase  $\beta$ -quartzo solução sólida.

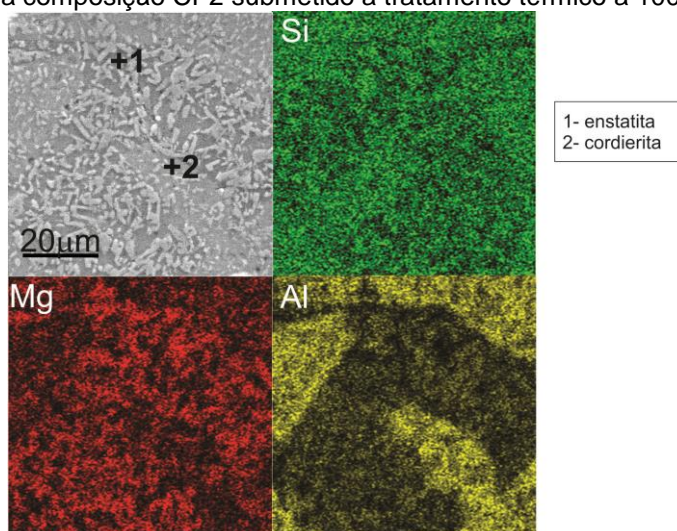
Figura 2.44 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura e mapa de cor obtido por EDS para o vitrocerâmico com a composição CP2 sinterizado a 843 °C por 24 horas.



Fonte: A autora.

A Figura 2.45 ilustra a microestrutura da amostra CP2 sinterizada por 40 horas a 1000 °C. Observam-se novamente regiões mais escuras com contração de Mg, a qual pode ser relacionada com a fase enstatita e regiões ricas em Al, as quais podem ser relacionadas com a cordierita, em acordo com o padrão de difração exibido na Figura 2.33. O elemento Si está distribuído de forma quase homogênea.

Figura 2.45 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura e mapa de cor obtido por EDS para o vitrocerâmico com a composição CP2 submetido a tratamento térmico a 1000 °C por 40 horas.

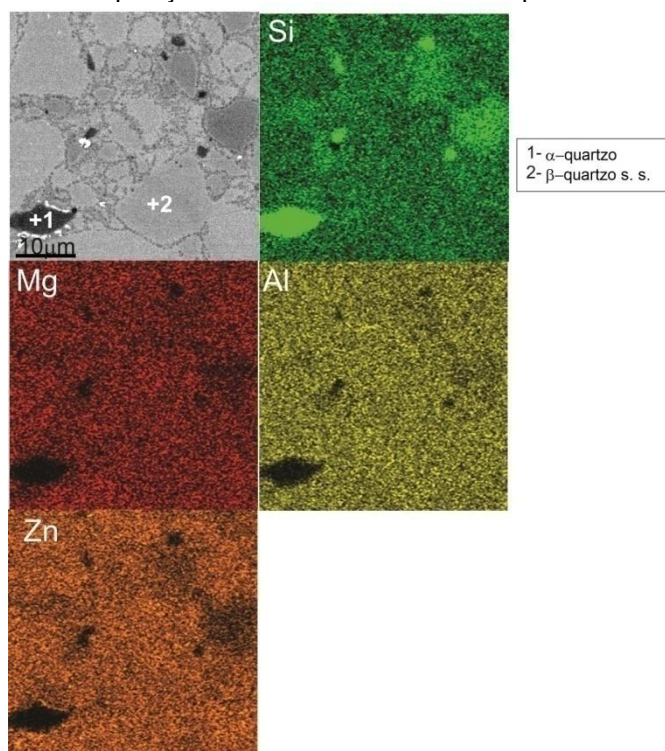


Fonte: A autora.

### 2.3.6.6 Composição CP3 sinterizada

A Figura 2.46 ilustra a microestrutura encontrada para a composição CP3 sinterizada por 24 horas a 778 °C. Os elementos Mg, Al e Zn estão distribuídos uniformemente pela amostra, exceto por algumas regiões mais com concentração de Si, sendo que as mesmas podem ser relacionadas às fases  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> e  $\beta$ -quartzo solução sólida. Essas regiões não têm a mesma composição como pode ser visto pelos diferentes tons de cinza da Figura 2.46. Há áreas com mais Si e menos Mg, Al e Zn. Provavelmente o Zn entra nesta fase como uma solução sólida nessas regiões (SEIDEL et al., 2017).

Figura 2.46 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura e mapa de cor obtido por EDS para o vitrocerâmico com a composição CP3 sinterizado a 778 °C por 24 horas.

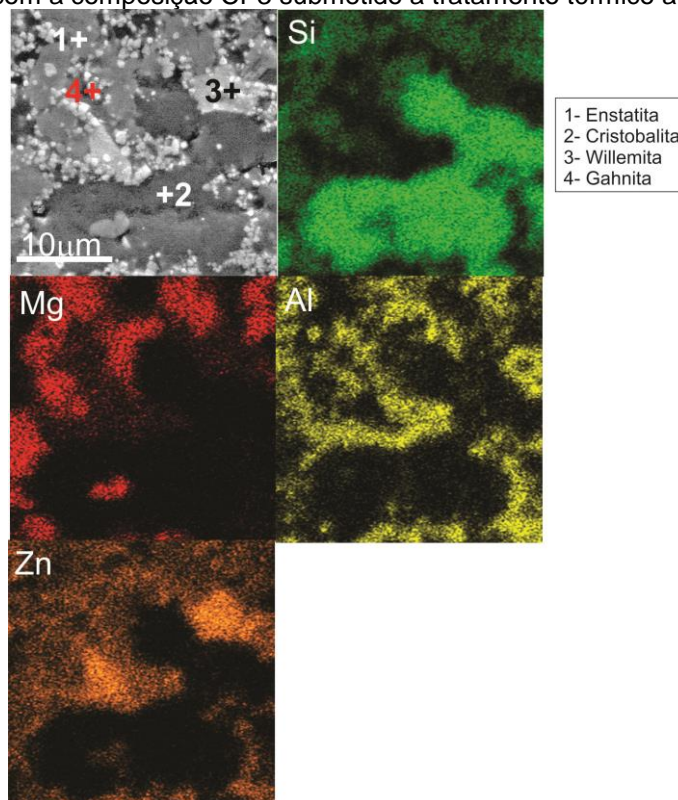


Fonte: A autora.

Na Figura 2.47 amostra CP3 sinterizada por 40 horas a 1000 °C. Na região mais escura da figura é possível ver a concentração de Si, na região de cor intermediária o aumento de Mg e finalmente na região de cor mais clara a concentração de Al, a qual pode ser atribuída a fase gahnita. O mapeamento do elemento Zn revela duas regiões diferentes: uma alta concentração de Zn, a qual pode

ser relacionada à fase gahnita, e outra região com baixa concentração de Zn, que pode ser atribuída à fase willemita.

Figura 2.47 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura e mapa de cor obtido por EDS para o vitrocerâmico com a composição CP3 submetido a tratamento térmico a 1000 °C por 40 horas.

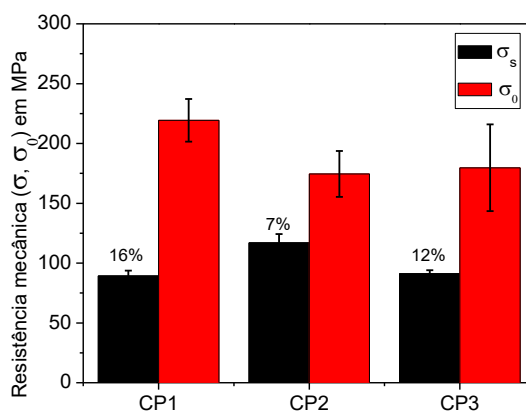


Fonte: A autora.

### 2.3.7 Resistência mecânica

A resistência mecânica ( $\sigma_s$ ) das amostras sinterizadas a 1000 °C por 40 horas foi medida usando o teste de uma esfera-sobre-três esferas. A resistência mecânica média está ilustrada através do gráfico da Figura 2.48. O valor mais alto de resistência mecânica medido foi encontrado para a CP2, aproximadamente 177 MPa, sendo este o vitrocerâmico com menor porosidade (7%). As amostras CP1 e CP3 mostraram valores muito próximos, cerca de 89 e 91 MPa.

Figura 2.48 – Resistência mecânica biaxial medida ( $\sigma_s$ ) e resistência mecânica considerando porosidade zero ( $\sigma_0$ ) para as composições CP1, CP2 e CP3 sinterizadas a 1000 °C por 40 horas. A porosidade para cada composição encontra-se destacada.



Fonte: A autora.

A presença de poros sempre causa efeito de redução da resistência mecânica dos materiais frágeis. Devido a esse motivo, a resistência mecânica como função da porosidade pode ser calculada através da seguinte equação (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976):

$$\sigma_s = \sigma_0 \exp(-n\rho), \quad (15)$$

onde  $\sigma_0$  é a resistência com zero porosidade,  $n$  é um fator que pode variar entre 4 e 7 e  $\rho$  é a porosidade. Assumindo  $n=5,5$  é possível estimar o valor de  $\sigma_0$ . Pode-se visualizar na Figura 2.48 que o maior valor de  $\sigma_0$  é para a amostra CP1, sendo igual a 220 MPa. Os vitrocerâmicos CP2 e CP3 apresentam valores próximos, iguais a 174 e 179 MPa respectivamente.

Na literatura encontram-se valores de vitrocerâmicos com as fases cordierita e mulita entre 120 MPa e 160 MPa (GUI et al., 2019). Na pesquisa de Seidel e colaboradores (2017) foi investigado o efeito da concentração de  $ZrO_2$  no sistema de vitrocerâmicos MAS. A amostra com a menor concentração de  $ZnO_2$  como agente nucleante tratado termicamente a 1030 °C por 3 horas teve o valor de 511 MPa. A resistência flexural para vitrocerâmicos com a composição 13.7MgO-26.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-51.6SiO<sub>2</sub>-1.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8ZnO-0.5SbO<sub>3</sub> (wt%) foi avaliado por Chen e Liu (2018). Eles avaliaram que à medida que a temperatura de sinterização aumenta o módulo flexural aumenta e em seguida diminui com o aumento da temperatura de sinterização. O valor mais alto de resistência flexural foi igual a 135 MPa para uma temperatura de

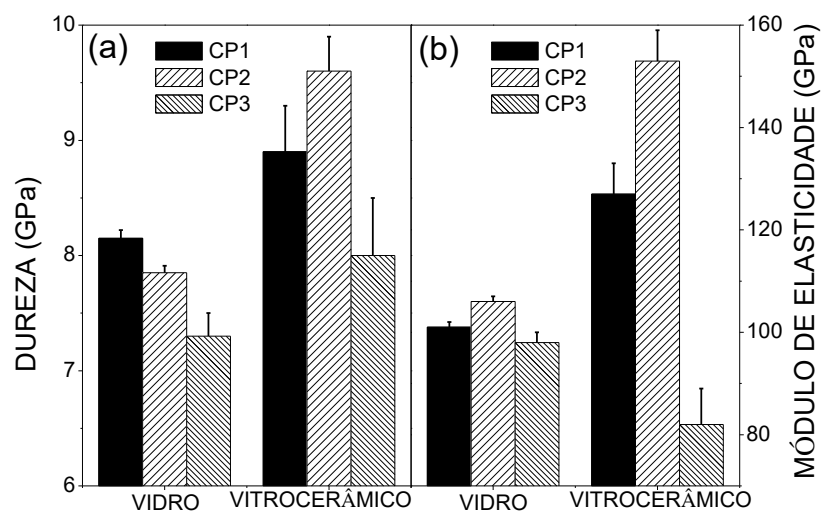


sinterização de 925 °C. Dessa forma podemos concluir que os dados obtidos nesta pesquisa estão próximos dos dados reportados pela literatura.

### 2.3.8 Dureza e módulo de elasticidade

A Figura 2.49 ilustra os gráficos que tratam da variação do módulo de elasticidade e da dureza em função da profundidade de contato obtida através da indentação instrumentada para os vidros e vitrocerâmicos (*bulk*) tratados termicamente por 40 horas a 1000 °C. É possível identificar que a adição de zinco diminui visivelmente os valores de dureza e módulo de elasticidade tanto para os vidros quanto para os vitrocerâmicos.

Figura 2.49 - Propriedades mecânicas das composições CP1, CP2 e CP3: a) Dureza; b) Módulo de elasticidade para os e vitrocerâmicos tratados a 1000 °C por 40 horas.



Fonte: A autora.

O vidro CP1 apresenta maior dureza, de aproximadamente 8,2 MPa, seguido do vidro CP2, com 7,8 MPa e finalmente o vidro CP3 com 7,3 MPa de dureza. O menor módulo de elasticidade dentre as composições foi o do vitrocerâmico CP3, apresentando módulo de elasticidade de 80 MPa, sendo o mais alto o da composição CP2. Entre os vitrocerâmicos os maiores valores de dureza e módulo de elasticidade são da composição CP2, sendo de 9,6 e 153 MPa respectivamente. A adição de zinco

resulta no valor 82 GPa no módulo de elasticidade e de 8 MPa dureza para a composição CP3.

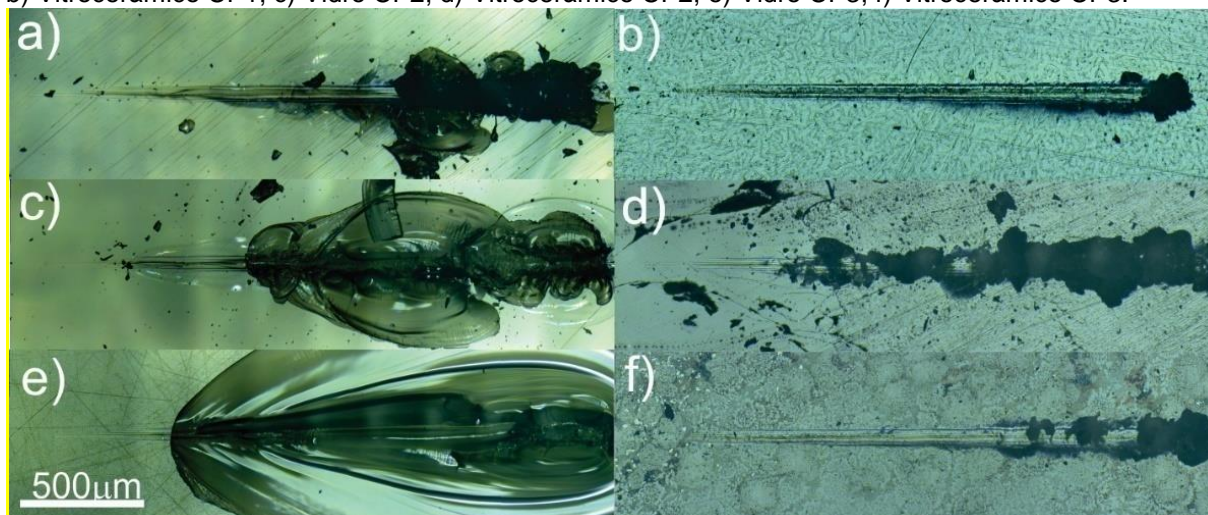
Para todos os casos a presença de Zn na composição CP3 resultou na diminuição de H e E. Sung (1997) mediu a dureza e o módulo de elasticidade para um vitrocerâmico estequiométrico com a fase  $\alpha$ -cordierita com adição de  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$  e  $TiO_2$ . Ele obteve valores de dureza e módulo de elasticidade iguais a 7,8 GPa e 7,4 GPa para o vitrocerâmico com e sem Ti, respectivamente. Esses valores são menores do que os que foram encontrados para as amostras vitrocerâmicas CP1 e CP2 e mais próximos da composição CP3.

Os valores de módulo de elasticidade encontrados por Sung foram de 141 GPa e 134 GPa, respectivamente (SUNG, 1997). Estes valores estão muito próximos dos valores encontrados para a amostra CP2. Li e pesquisadores (2018) encontraram um módulo de elasticidade igual a 96 MPa para um vitrocerâmico MAS com uma razão de Zn/Zr igual a 5/3. Este valor é muito menor do que os que foram encontrados para as composições CP1 e CP2 e muito mais próximo da composição CP3. Isso mostra que a adição de Zn reduz drasticamente o módulo de elasticidade para o sistema MAS.

#### 2.3.9 Ensaio de risco

As amostras referentes às composições CP1, CP2 e CP3 vítreas e em *bulk* tratadas termicamente por 40 horas a 1000 °C foram submetidas ao ensaio de risco com carga crescente de 0 a 50 N a fim de avaliar os mecanismos de deformação dos mesmos (BANDYOPADHYAY, 2012). A Figura 2.50 ilustra os riscos nas amostras de vidro e vitrocerâmicos CP1, CP2 e CP3.

Figura 2.50 - Micrografias típicas de ensaio de risco para as amostras CP1, CP2 e CP3. a) Vidro CP1; b) Vitrocerâmico CP1; c) Vidro CP2; d) Vitrocerâmico CP2; e) Vidro CP3; f) Vitrocerâmico CP3.



Fonte: A autora.

A Figura 2.50 ilustra as trincas formadas nas amostras. A direção dos riscos é da esquerda para a direita. Para todos os vidros é possível identificar um padrão para as trincas (HELDEN; MALZBENDER; KRÜGER, 2019; HOUÉROU et al., 2003; QIU et al., 2016). Para o vidro CP1 ilustrado na Figura 2.50(a) é possível observar que uma trinca lateral se inicia em aproximadamente 0,8 mm e se propaga no material sem que ocorra a intersecção com a superfície. A partir de aproximadamente 0,85 mm até o final da trinca a mesma intersecta a superfície do vidro resultando em detritos, à medida que a carga cresce. O coeficiente de atrito obtido para essa amostra é de 0,18. Para o vitrocerâmico CP1 (Figura 2.50 (b)) os detritos podem ser vistos a partir de 2,2 mm. Não foi possível identificar um padrão de trinca. Para essa amostra o coeficiente de atrito encontrado foi de 0,15.

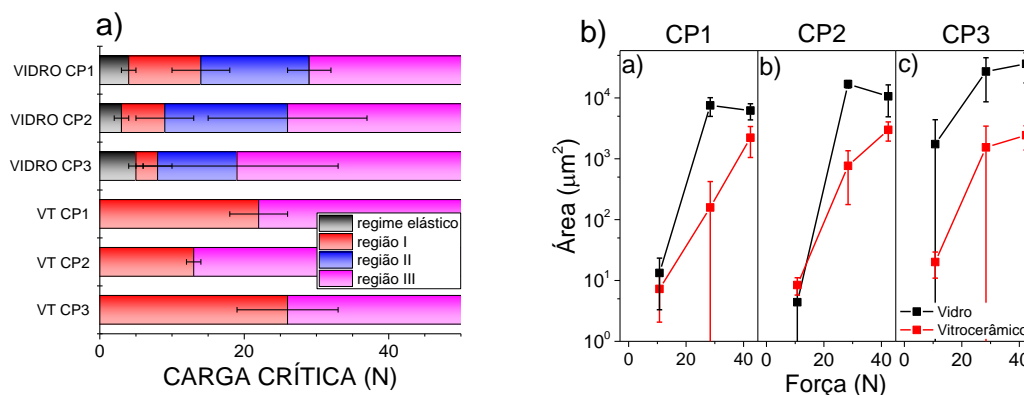
Para a amostra vítrea CP2 (Figura 2.50 (c)) a trinca lateral se inicia em aproximadamente 0,5 mm sem que ocorra a intersecção com a superfície. O coeficiente de atrito para essa amostra é de 0,18. Para o vitrocerâmico CP2 os detritos aparecem em aproximadamente 2,0 mm a partir do início do risco. Para esta vitrocerâmica o coeficiente de atrito foi de 0,12.

Para a composição CP3 a amostra vítrea apresenta uma trinca lateral que intersecta a superfície em aproximadamente 0,6 mm ao longo do risco. Para esta amostra o coeficiente de atrito calculado foi de 0,16. Para a vitrocerâmica CP3 (Figura 2.50 (f)) é possível identificar detritos na faixa de 1,5 a 2,5 mm. O coeficiente de atrito calculado para esta composição vitrocerâmica foi de 0,13.

No ensaio de risco é possível identificar três diferentes regiões de carga crítica reportadas por Le Hou (2003): micro-dúctil, onde ocorre apenas uma deformação plástica permanente; a região de micro-trincamento, onde ocorrem trincas laterais e a região chamada micro-abrasiva, a qual é caracterizada pelo aparecimento de acúmulo de detritos. Como os riscos foram produzidos com uma carga crescente até 50 N é possível identificar esses regimes. A Figura 2.51(a) ilustra o gráfico com as cargas críticas determinadas através de microscopia ótica para cada amostra nas regiões mencionadas na Figura 2.51(b) é exibido o gráfico da área da secção transversal dos riscos em função da carga aplicada.

A composição CP1 possui maior resistência ao desgaste entre as composições estudadas, pois apresenta os maiores valores de carga crítica. A composição CP3 apresenta os menores valores de carga crítica para cada regime. Para todos os vitrocerâmicos não foi possível identificar o regime I, apenas os regimes II e III.

Figura 2.51 - (a) Cargas críticas para os regimes I, II e III para os vidros e vitrocerâmicos CP1, CP2 e CP3 e (b) Secção de área transversal para os riscos em função da carga aplicada.



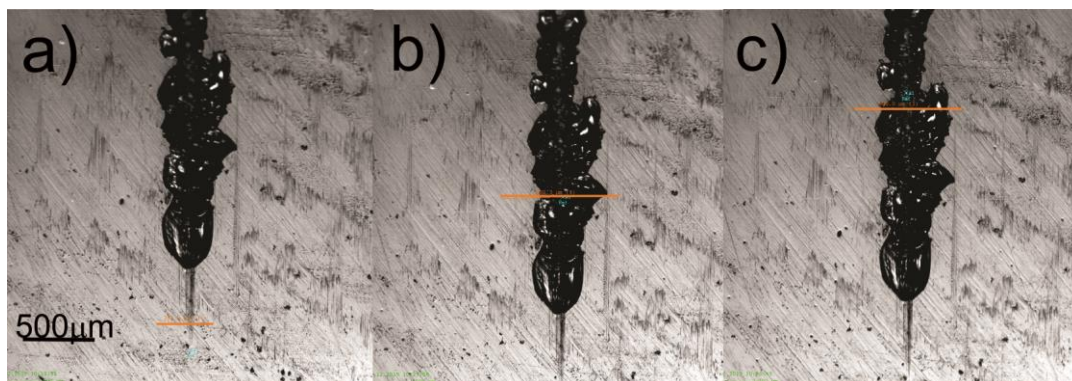
Fonte: A autora.

O vitrocerâmico CP2 é o que possui menor resistência a desgaste, tendo como valor de carga crítica para o regime III iniciando em aproximadamente 13 N, enquanto que para os vitrocerâmicos CP1 e CP3 o mesmo regime pode ser identificado em 25 N. Não foi possível identificar as trincas laterais características da região II devido à dificuldade de identificação das mesmas nas vitrocerâmicas.

A determinação da secção de área transversal foi medida em três regiões fixas das amostras ao longo do risco, como pode ser visto na Figura 2.52. Ele é a medida

da quantidade de material removido, podendo dessa forma indicar o desgaste dos vidros estudados.

Figura 2.52 - Padrão de posição dos perfis utilizado nas amostras. O perfil está realçado na cor laranja; a) perfil distante 0,2 mm da origem; b) perfil distante 1,44 mm da origem; c) perfil distante 2,11 mm da origem.



Fonte: A autora.

A partir da análise da Figura 2.51 (b) conclui-se que a composição vítrea CP1 é a mais resistente de todas, seguida das composições CP2 e CP3. Essas medidas estão de acordo com as cargas críticas observadas na Figura 2.51 (a). Todos os vitrocerâmicos são mais resistentes ao desgaste em comparação com os vidros. O vidro CP1 é o mais resistente ao desgaste entre as composições estudadas. Os vitrocerâmicos CP2 e CP3 tiveram aproximadamente a mesma área de material removido durante o ensaio de risco.

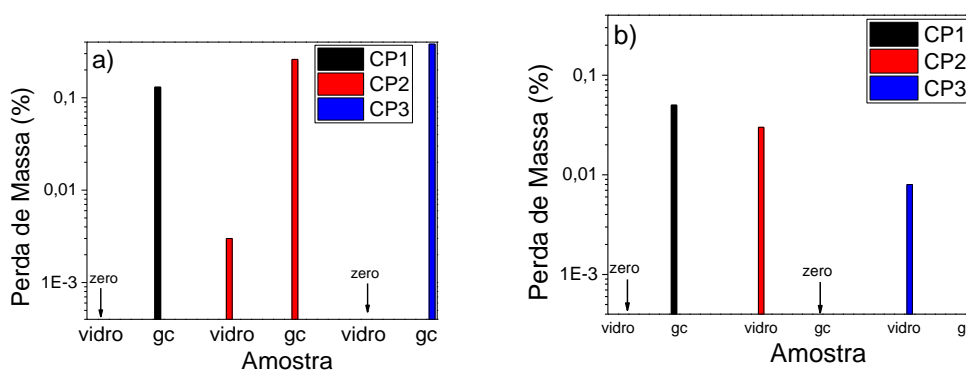
Pode ser visto que a taxa de desgaste para todas as composições depende fortemente do módulo de elasticidade, dureza, resistência à fratura e especificamente da tenacidade à fratura. O vitrocerâmico em *bulk* e o vidro CP2 mostraram os maiores valores de módulo de elasticidade se comparado com o vidro. A composição CP2 sinterizada por 40 horas a 1000 °C mostrou a o maior valor de resistência à fratura. Todas essas propriedades estão relacionadas com a porosidade dos corpos sinterizados (KIM et al., 2008). A amostra CP2 sinterizada tem apenas 7% de porosidade, a menor entre as amostras estudadas. Dessa forma, podemos concluir, que o principal meio para o melhoramento das propriedades mecânicas do sistema MAS é a diminuição da porosidade das amostras.

### 2.3.10 Durabilidade Química

Os gráficos da Figura 2.53 ilustram a perda de massa em função das amostras vítreas e sinterizadas das composições CP1, CP2 e CP3. A resistência química dos vidros e vitrocerâmicos irão depender principalmente do tipo e quantidade das fases cristalinas, microestrutura e quantidade de vidro residual na matriz vítrea (DEMIRKESEN; ERKMEN; YILDIZ, 1999).

Identifica-se que a maior perda de massa ocorreu para o teste realizado em meio ácido (Figura 2.53 (a)). As amostras que mais degradaram foram as sinterizadas. A composição CP3 perdeu 0,38% de massa, seguida da composição CP2, com perda de 0,26% e finalmente a composição CP1, com 0,13% de perda de massa. Acredita-se que devido à presença das fases ghanita, cristobalita e willemita o vitrocerâmico acabou se tornando mais susceptível ao ataque ácido, sendo que o vitrocerâmico CP3 foi o que apresentou menor resistência mecânica, módulo de elasticidade e dureza como pode ser visto na Figura 2.48 e na Figura 2.49.

Figura 2.53 - Durabilidade química dos vidros e amostras sinterizadas (gc) por 40 horas a 1000 °C das composições CP1, CP2 e CP3: a) Em meio ácido; b) Em meio básico.



Fonte: A autora.

Não houve perda de massa significativa para as amostras vítreas (Tabela 2.8). No teste realizado em meio básico (Figura 2.53 (b)) a maior perda ocorreu para o vidro sinterizado da composição CP1, com perda de 0,05% de massa, seguido do vidro da composição CP2 com perda de 0,03% de massa, e por último o vidro da composição CP3, com perda de 0,008% de massa.

Tabela 2.8 - Valores de porcentagem de perda de massa para as composições vítreas e sinterizadas estudadas.

Composição	CP1 vidro	CP2 vidro	CP3 vidro
Perda de massa (%) em Meio ácido	0,00	0,00	0,00
Perda de massa (%) em Meio básico	0,00	0,03 ± 0,04	0,008 ± 0,04
Composição	CP1 sinterizado	CP2 sinterizado	CP3 sinterizado
Perda de massa (%) em Meio ácido	0,13 ± 0,04	0,26 ± 0,03	0,381 ± 0,04
Perda de massa (%) em Meio básico	0,05 ± 0,04	0,00	0,001 ± 0,03

Fonte: A autora.

A maior perda de material ocorreu para as amostras sinterizadas, para os dois meios estudados. Isso se deve provavelmente à porosidade das amostras. A porosidade aumenta a área superficial, aumentando a área de contato com o meio e consequentemente causando maior perda de massa (GHUSSN, 2005).

## 2.4 CONCLUSÕES

As propriedades térmicas, mecânicas e de sinterização de vidros e vitrocerâmicos do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO/ZnO}$  foram caracterizadas. A substituição parcial de Mg por ZnO causa uma diminuição na  $T_g$  e um pequeno aumento na temperatura de cristalização. O Zn promove uma melhora na sinterabilidade através da diminuição da temperatura inicial e de máxima sinterabilidade. O maior parâmetro de sinterização ( $S_c$ ) foi encontrado para a composição CP3. As análises de DTA em duas condições de tamanho de partículas revelaram a predominância de cristalização superficial para todas as composições.

A fase cordierita é a principal fase cristalina entre todas as composições. A composição CP2 foi a que apresentou os maiores valores de dureza e módulo de

elasticidade. A adição de ZnO provoca a cristalização das fases willemita e gahnita à composição CP3, e resultou em uma pequena diminuição na dureza e uma queda de aproximadamente 50% no valor do módulo de elasticidade do vidro se comparada com as composições CP1 e CP2.

O vitrocerâmico CP3 teve menor valor de dureza e maior valor de módulo de elasticidade do que o vidro CP3. Todas as composições tiveram valores similares de resistência mecânica. O vidro CP3 foi o que apresentou menor resistência ao desgaste, porém o vitrocerâmico CP3 mostrou valores próximos aos outros vitrocerâmicos. Os testes de durabilidade mostraram que as amostras vítreas são mais resistentes ao meio ácido, enquanto que os vitrocerâmicos CP2 e CP3 são mais resistentes ao meio básico.



### 3 VISCOSIDADE DOS VIDROS E VITROCERÂMICOS DO SISTEMA LS<sub>2</sub>

Neste capítulo será apresentado o conceito de viscosidade, o efeito da cristalização e a influência na transição frágil-dúctil de materiais cerâmicos. Além disso, serão mostrados os resultados obtidos através das medidas de viscosidade nos vidros e vitrocerâmicos do sistema LS<sub>2</sub>.

#### 3.1 CONCEITOS SOBRE VISCOSIDADE

A viscosidade é uma propriedade fundamental para o entendimento dos fluidos e é a medida relacionada à resistência de escoamento. O fluxo viscoso desempenha um importante papel na produção dos vidros. Nos vidros do tipo óxidos ela influencia a fusão, homogeneização, processo de relaxação de tensões internas e o fenômeno de cristalização (OJOVAN; TRAVIS; HAND, 2007). Do ponto de vista comercial, há quatro pontos de referência (Tabela 3.9) que incluem uma temperatura de trabalho possibilitando o manuseio dos vidros.

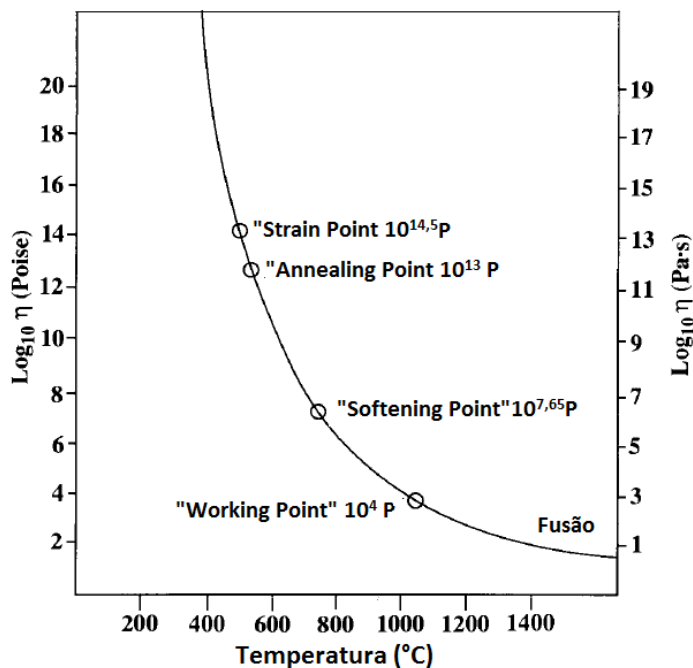
Tabela 3.9 - Etapas de referencia utilizadas pela indústria e seu respectivo valor de viscosidade.

ETAPA	VISCOSIDADE (Pa·s)
Ponto de trabalho "Working point"	$10^3$
Ponto de amolecimento "Softening point"	$10^{6,65}$
Ponto de recozimento "Annealing point"	$10^{12}$
Ponto de tensão "Strain point"	$10^{13,5}$

Fonte: Varshneya, 1994.

Os principais pontos que merecem destaque são o "*working point*" e o "*annealing point*" (VARSHNEYA, 1994). O primeiro define a viscosidade ideal para o vidro ser trabalhado, levando assim a uma temperatura de trabalho, onde é possível manusear o vidro colocando-o em moldes ou até mesmo dar forma (Figura 3.54).

Figura 3.54 - Variação da viscosidade em função da temperatura de um vidro soda lime comercial.

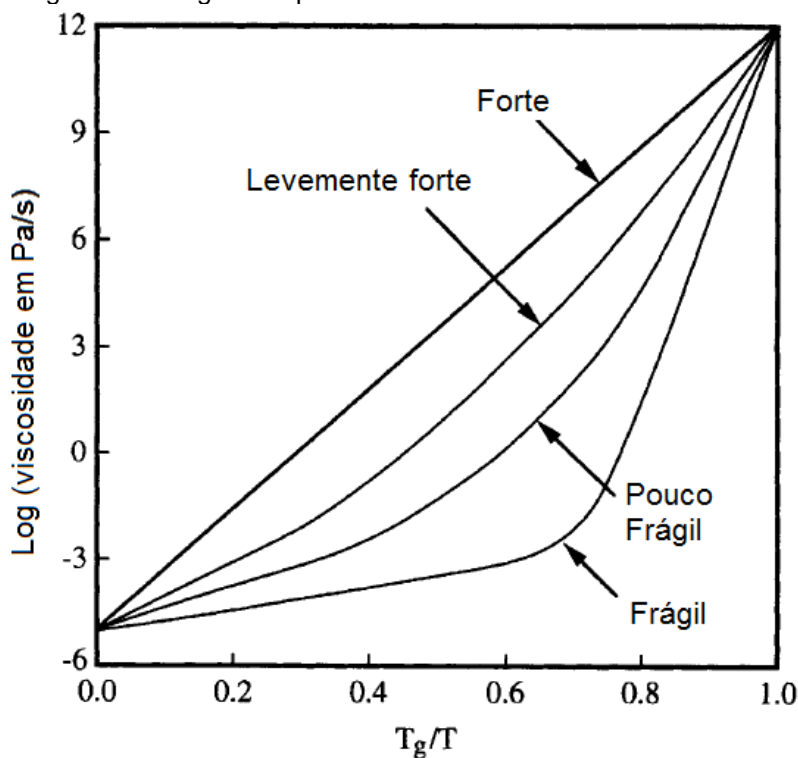


Fonte: adaptado de Varshynea, 1994.

O segundo ponto, correspondente ao "annealing point", o qual é a faixa de temperatura que caracteriza a região em que é possível relaxar as tensões residuais provocadas pelo processo de fabricação do vidro. Para um grande número de vidros, quando traçamos o gráfico do  $\log(\eta)$  versus  $1/T$  podemos obter uma linha reta (Arrheniana) ou uma linha curva.

A fragilidade é um conceito extremamente importante dos formadores de vidros, e foi discutida pela primeira vez por Angell (ANGELL, 1988), o qual propôs que composições com comportamento Arrheniano de viscosidade em toda a sua faixa de temperatura é um formador de vidro forte (*strong*), enquanto que os formadores que exibem uma curvatura são denominados frágeis (*fragile*). O gráfico de Angell, ilustrado na Figura 3.55 mostra o comportamento do logaritmo da viscosidade para diferentes formadores de vidros em função da diminuição da temperatura  $T_g/T$ .

Figura 3.55 - Diagrama de fragilidade para formadores de vidros comuns.



Fonte: Adaptado de Shelby, 2005.

A fragilidade cinética pode ser determinada através do parâmetro de fragilidade, determinado por Angell em 1988:

$$m = \left. \frac{d(\log_{10} \eta)}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}, \quad (16)$$

a qual indica a variação da viscosidade  $\eta$  com a temperatura em  $T_g$ . Dessa forma observamos que a fragilidade quantifica a variação de energia de ativação nas temperaturas próximas à  $T_g$ . Para líquidos fortes os valores de  $m$  são inferiores a 20 e podem ser maiores do que 100 para óxidos formadores de vidro frágeis.

A viscosidade Arrheniana foi reportada para poucos vidros inorgânicos, tais como a sílica, germania, pentóxido de fósforo e a albita (ZANOTTO; MIGLIORE, 1999). O que torna os materiais fortes com um comportamento tão peculiar é o fato de eles possuírem ligações covalentes extremamente fortes em suas estruturas.

Os vidros com o comportamento forte podem ser descritos através da lei de Arrhenius (DONADO, 2016):

$$\log \eta = A + \frac{B}{T} \quad (17)$$

A descrição do comportamento de líquidos frágeis não é trivial e não existe apenas uma relação para explicar o seu comportamento. Posteriormente iremos discutir alguns dos modelos mais utilizados encontrados na teoria.

Um dos primeiros estudos realizados acerca do comportamento viscoso de vidros foi feito em 1952 onde a densidade e viscosidade dos sistemas  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  e  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$  foram determinados (SHARTSIS; SPINNER; CAPPS, 1952). Durante os ensaios os autores perceberam que o dissilicato de lítio a baixas temperaturas cristalizava. Ainda os autores descreveram que a viscosidade do mesmo diminui à medida que a concentração alcalina dos componentes diminuía ( $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ ).

A curva de viscosidade de vidros silicatos binários foi determinada por Bockris, Mackenzie e Kitchner, onde também foi calculada a energia de ativação necessária para o fluxo viscoso (BOCKRIS, O; MACKENZIE, D; KITCHENER, A, 1955). No trabalho de Nascimento et al., os dados de viscosidade obtidos por diversas técnicas de vários autores foram reportados para comparação (NASCIMENTO et al., 2011). Ota e pesquisadores (1991) determinaram por meio das técnicas *beam bending*, e *counterbal method* os dados de viscosidade variando de 1 a  $10^{12}$  Pa·s para o vidro  $\text{LS}_2$  (OTA et al., 1991).

Um dos dados que mais chamaram atenção foram os apresentados por Matusita, Koide e Komatsu e Matusita e Tashiro, os quais foram um dos precursores a apresentar os dados de viscosidade para o vidro  $\text{LS}_2$  a temperaturas mais baixas (na faixa de 450 a 536 °C). Os dados mostram que próximo da temperatura de transição vítrea, a viscosidade do vidro  $\text{LS}_2$  é próximo de  $10^{12}$  Pa·s. (MATUSITA; KOIDE; KOMATSU, 1992; MATUSITA; TASHIRO, 1973). Na pesquisa de Heslin e Shelby são apresentados dados de viscosidade de  $10^1$  Pa·s. para o vidro  $\text{LS}_2$  para a temperatura aproximada de 1100 °C (HESLIN, R; SHELBY, 1992).

Devido ao fato da grande maioria dos dados de viscosidade disponível na literatura serem apresentados perto da temperatura de fusão ou perto da temperatura de transição vítrea, pode-se utilizar uma função de ajuste para fazer a interpolação de dados experimentais entre os dois extremos. Vários modelos abordando o comportamento viscoso de materiais vítreos em função da temperatura podem ser encontrados, como o modelo Avramov-Milchev (AVRAMOV; MILCHEV, 1988), MYEGA (MAURO et al., 2009), e finalmente o modelo VFT, que foi obtido de forma independente e forma empírica por três pesquisadores (FULCHER, 1925; TAMMANN; HESSE, 1926; VOGEL, 1921).

Através dos dados de viscosidade ainda é possível determinar a energia de ativação da transição frágil-dúctil para vidros. No trabalho de Mathias (2015) foi encontrado através do ensaio de flexão em 4 pontos em diferentes taxas a energia de ativação para a transição frágil-dúctil do vidro LS<sub>2</sub> e o vitrocerâmico LS<sub>2</sub> com fração cristalina de 39%. O valor de energia de ativação da transição frágil-dúctil encontrado para o vidro foi de  $5,2 \pm 0,2$  eV, sendo que no trabalho de Reis e colaboradores foi encontrado um valor entre 4,2 e 4,7 eV para o escoamento viscoso no LS<sub>2</sub> vítreo (REIS et al., 2004). Dessa forma o autor pode concluir que o mecanismo principal que controla o fenômeno de transição frágil-dúctil é o escoamento viscoso no vidro LS<sub>2</sub> (MATHIAS, 2015).

Para o vitrocerâmico parcialmente cristalizado, Mathias elaborou o gráfico de Arrhenius da taxa de deformação em função das temperaturas de transição frágil-dúctil. O valor de energia de ativação para a transição frágil-dúctil foi de  $7 \pm 2$  eV. Sendo este valor superior ao encontrado para a amostra vítrea, o autor atribui este comportamento ao fato da presença de cristais na matriz vítrea. A transição frágil-dúctil continua sendo controlada pelo escoamento viscoso da matriz vítrea, porém a presença de cristais influencia o processo. O autor efetua uma analogia com o escoamento de um material com a suspensão de esferas rígidas. Através da análise de vários modelos, o autor concluiu que o aumento da energia de ativação da transição frágil-dúctil do vitrocerâmico quando comparado ao vidro é devido ao aumento da viscosidade do meio em função da presença de cristais no vidro.

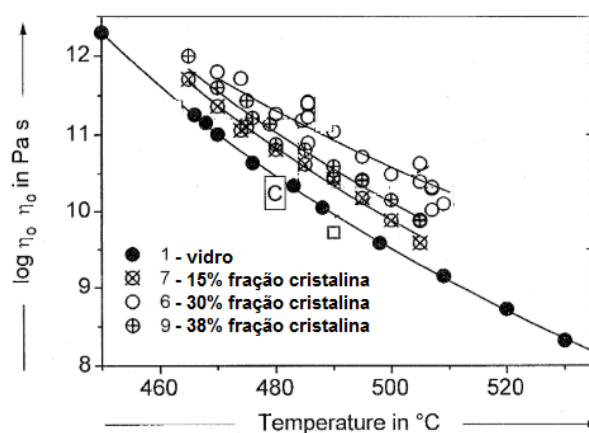
Em Deubener e colaboradores (1997) algumas propriedades reológicas de vidros e vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> tais como viscosidade Newtoniana, não-Newtoniana, módulo de tensão, rigidez e taxa de deformação crítica na alta temperatura foram analisadas. Em sua pesquisa, os autores concluíram que para os vitrocerâmicos parcialmente cristalizados de LS<sub>2</sub>, a suspensão dos cristais contidos na matriz vítrea produz um efeito de aumento na viscosidade da amostra. A relaxação no processo à alta temperatura é uma função da concentração, tamanho e forma dos cristais contidos na matriz vítrea.

Ainda em seu trabalho, Deubener e colaboradores concluíram que as propriedades reológicas do LS<sub>2</sub> têm uma diminuição da dependência da viscosidade aparente e rigidez. Esse comportamento não sofre alteração no caso das vitrocerâmicas, no qual os autores consideram suspensões diluídas como modelo paralelo aos cristais distribuídos na matriz vítrea. O fato da presença de cristais reforça

ainda mais o comportamento não newtoniano, mesmo em baixas taxas de deformação.

A partir de ensaios de compressão com variação de temperatura de cilindros de dissilicato de lítio com diferentes frações cristalinas, foi possível a coleta de dados de viscosidade, e, conseqüentemente a elaboração de um diagrama da viscosidade aparente ( $\eta_0$ ) em função da temperatura para os vitrocerâmicos de dissilicato de lítio (Figura 3.56)

Figura 3.56 - Viscosidade aparente de vidros e vitrocerâmicos  $LS_2$  em função da temperatura.



Fonte: adaptado de Deubener e colaboradores, 1997.

As amostras cristalizadas passaram por diferentes tratamentos térmicos: a amostra 7 recebeu tratamento de nucleação de 51 horas e crescimento cristalino de 50 horas a  $490^{\circ}C$ ; a amostra 6 nucleou por 96 horas e recebeu tratamento de crescimento por 50 horas a  $490^{\circ}C$ , e finalmente a amostra 9 recebeu tratamento de nucleação por 96 horas e crescimento cristalino por 130 minutos a  $535^{\circ}C$ . Todas as amostras receberam tratamento de nucleação a  $454^{\circ}C$ . Os autores ainda aplicaram o modelo de VFT a fim de obter os parâmetros da equação Vogel-Fulcher-Tamman. Os parâmetros para as composições mencionadas estão ilustrados na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 - Parâmetros VFT obtidos para o vidro e vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> ( $\eta_{\infty}$  em Pa.s e T<sub>0</sub> em °C).

Composição	Parâmetro		
	$\eta_{\infty}$	B	T <sub>0</sub>
vidro	-0,71	2379,5	267,1
Amostra 6	0,13	2381,0	261,7
Amostra 7	-0,51	2479,4	261,5
Amostra 9	0,87	2768,5	215,0

Fonte: adaptado de Deubener e colaboradores, 1997.

Os autores concluíram de uma forma geral que quando a fração cristalina é reduzida, o efeito de viscosidade não Newtoniano diminui, pois o mesmo está relacionado com o número de cristais suspensos na matriz vítrea.

### 3.1.1 Modelo VTF (Vogel-Fulcher-Tamman)

O modelo VFT tem se mostrado muito eficiente na predição de modelos para viscosidade. Segundo Angell (1988) a viscosidade de materiais vítreos se adapta perfeitamente ao comportamento do modelo VFT (ANGELL, 1988). Podemos ajustar os dados de viscosidade pelo modelo VFT através da seguinte equação:

$$\log_{10} \eta(T) = \log_{10} \eta_{\infty} + \frac{B}{T-T_0}, \quad (18)$$

onde o parâmetro  $\eta_{\infty}$  corresponde ao valor da viscosidade para temperatura infinita, T<sub>0</sub> é a temperatura em que a viscosidade se torna infinita e o parâmetro B é um parâmetro de ajuste que corresponde a energia de ativação associada ao fluxo viscoso (ZHOU; WANG, 2016).

### 3.1.2 Modelo MYEGA (Mauro-Yue-Ellison–Gupta-Allan)

No modelo MYEGA a viscosidade foi determinada a partir de fundamentos baseados da dependência da temperatura na entropia, se diferenciando dos outros modelos, pois as grandezas apresentadas possuem significado físico:

$$\log \eta(T) = \log \eta_{\infty} + \frac{K}{T} \exp\left(\frac{C}{T}\right), \quad (19)$$

onde  $\log \eta_{\infty}$ ,  $K$  e  $C$  são os parâmetros ajustáveis. O modelo ainda oferece uma melhor predição para os valores de viscosidade para temperaturas mais baixas (MAURO et al, 2009).

A grande vantagem do modelo MYEGA sobre o modelo VFT é que o primeiro não apresenta uma temperatura em que ocorre a divergência da viscosidade, para uma dada temperatura acima do zero absoluto.

Na literatura encontram-se vários trabalhos abordando os modelos VFT e MYEGA. No trabalho de Muñoz-Senovilla e Muñoz foram analisados dados de viscosidade para vidros alcalinos e metafosfatos através dos modelos VFT e MYEGA, sugerindo que a análise por diferentes abordagens a fragilidade do vidro pode tomar diferentes valores dependendo do modelo empregado (MUÑOZ-SENOVILLA; MUÑOZ, 2014). No trabalho de Zhou e Wang (2016) foi mostrado que o modelo VFT ofereceu uma boa predição na viscosidade em altas temperaturas (1500 °C) para cerâmicos compostos por SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F, MnO e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizados na indústria siderúrgica.

Nesta pesquisa busca-se estudar o comportamento viscoso e a energia de ativação de diferentes frações cristalinas de dissilicato de lítio mantendo o tamanho cristalino constante igual ao do trabalho de Mathias (2015). Nossa pesquisa é embasada nos resultados encontrados por Serbena et al (2015) onde foi determinada a resistência mecânica e energia de ativação para o LS<sub>2</sub> vítreo e com fração cristalina de 40% (SERBENA et al., 2015).

## 3. 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.2.1 Preparos dos vidros

Os vidros foram preparados no Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV) da Universidade Federal de São Carlos. Para a fusão, foram utilizados os seguintes pós precursores: carbonato de lítio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) da marca Biotec com 99% de pureza, e quartzo da EMSR com grau de pureza igual a 99,8%. O pó de carbonato permaneceu em estufa por 12 horas a 120 °C. Sequencialmente os pós foram pesados e levados ao moinho a fim de homogeneizar a mistura por 20 minutos.

Os pós foram fundidos em um forno elétrico da marca DELTEC a 1450 °C por duas horas e vertido três vezes pela técnica *melting quenching* em placas de inox.



Após o vidro ser vertido pela última vez, as amostras foram levadas ao forno e foram recozidas por duas horas a 435 °C para o alívio das tensões residuais. O resfriamento foi feito de forma lenta, a uma taxa de 2 °C/min.

### 3.2.2 Tratamentos térmicos em duas etapas para o vidro LS<sub>2</sub>

Para realizar os tratamentos térmicos foi utilizado um forno de câmara da marca Thermolab no laboratório do Instituto de Cerâmica e Vidro em Madri. Na tabela 3.11 são descritos os tempos de nucleação e crescimento utilizados para a obtenção das estruturas ilustradas na Figura 3.60. Foi mantida constante a temperatura de nucleação em 455 °C e o tempo foi variado de 7,5 a 96 horas e o tempo de crescimento foi mantido constante em 553 °C a fim de produzir diferentes frações cristalinas com o mesmo tamanho de cristal.

Tabela 3.11 - Tempo de nucleação e crescimento utilizados nas amostras de vidro LS<sub>2</sub> utilizadas no ensaio de *beam bending*.

Tempo de nucleação (hrs)	Tempo de crescimento (min)	Fração obtida (%)
7,5	40	3
25	40	14
72	40	25
96	40	40

Fonte: A autora.

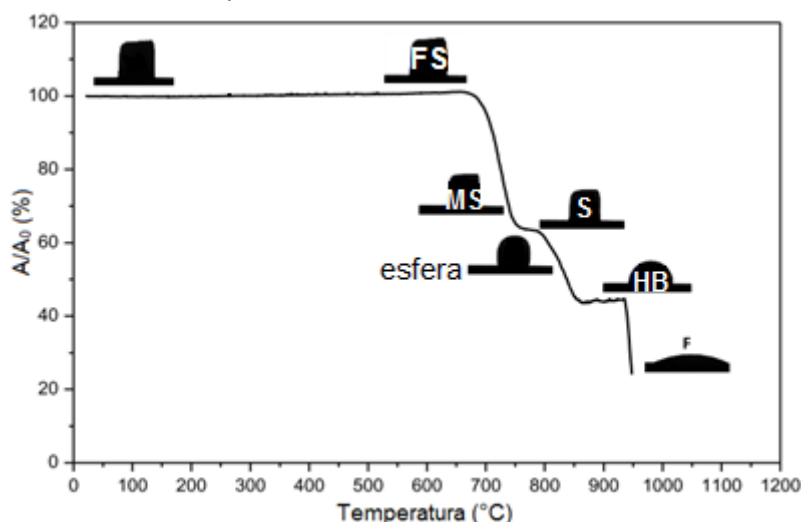
Após o tratamento térmico os vidros foram cortados, obtendo amostras com aproximadamente 50 x 5 x 5 mm. Após o corte, as amostras foram polidas para o nivelamento e remoção da camada superficial de cristalização. O polimento foi realizado com lixas em água com granulometrias entre 220 e 1500.

### 3.2.3 Microscopia de calefação

Tendo como objetivo de analisar as propriedades de viscosidade do vidro e vitrocerâmico LS<sub>2</sub>, foi utilizada a técnica de microscopia de calefação como técnica complementar à técnica de viscosimetria. A técnica de microscopia de calefação nos permite realizar o estudo do comportamento de sinterização, amolecimento e fusão de materiais vítreos e cerâmicos.

O equipamento é formado por um forno no qual uma das extremidades possui uma lâmpada que incide luz na amostra, e na outra extremidade há um detector que é capaz de captar a sombra da amostra, sendo este sinal enviado a um computador, registrando as variações de tamanho do corpo de prova (RODRÍGUEZ LÓPEZ, 2016). A variação de área do corpo de prova está associada a diferentes etapas e estão associadas com pontos de viscosidade que foram estabelecidas por Pascual e Durán (2002) identificados na Figura 3.57. Os pontos são: início de sinterização (FS), máxima sinterização (MS), temperatura de deformação (S), ponto de esfera, meia-bola (HB) e fluência (F) (PASCUAL; DURÁN; PASCUAL, 2002).

Figura 3.57 - Curva de densificação característica obtida através da microscopia de calefação e suas principais etapas relacionada à cada temperatura.



Fonte: (RODRÍGUEZ LÓPEZ, 2016).

As medidas foram realizadas no Instituto de Cerâmica e Vidro em Madri. Foi utilizado um microscópio óptico da Hesse Instruments modelo EMS201-HR18 com um sistema de análise de imagem acoplado. A amostra vítrea foi moída a fim de obter um pó com tamanho de partícula  $\leq 40 \mu\text{m}$ . O pó de vidro foi prensado resultando em um cilindro com aproximadamente 3 mm de raio e 3 mm de altura. A amostra foi aquecida a uma taxa de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

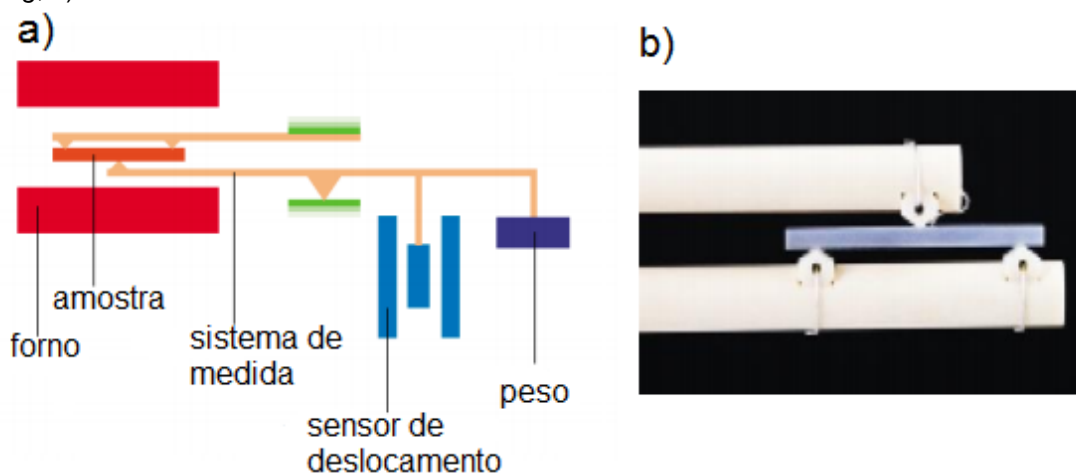
### 3.2.4 Viscosimetria do sistema LS<sub>2</sub>

A partir da técnica de flexão de barras “*beam bending*” é realizada a medida da velocidade em que ocorre a flexão de barras do material em função da carga mais a temperatura aplicada ao longo do tempo. Amostras com medidas próximas a 50x5x5 mm foram colocadas em um suporte de sílica de três pontas, sendo que sobre a ponta superior se coloca uma carga que pode variar entre 3 a 25 gf a qual irá provocar a deformação da amostra quando a mesma estiver sob alta temperatura. As medidas foram realizadas de acordo com a norma ASTM C 1350M – 96, calculando a viscosidade com a seguinte equação:

$$\eta = 68,1 \frac{l_s^3 w}{l_c b}, \quad (19)$$

onde  $l_s$  é a separação entre os suportes em milímetros,  $w$  é a carga em gf,  $l_c$  é o momento de inércia da secção transversal da amostra em mm<sup>4</sup> e  $b$  é a velocidade de flexão da barra em mm/s. Na Figura 3.58 é ilustrada um esquema do equipamento utilizado.

Figura 3.58—a) Esquema do equipamento utilizado na medida da viscosidade pela técnica *beam bending*; b) amostra durante a medida.



Fonte: Adaptado de (RODRÍGUEZ LÓPEZ, 2016).

As medidas foram realizadas no Instituto de Cerâmica e Vidro nas dependências da Universidade Autônoma de Madri. Para a realização destas medidas, foi utilizado um viscosímetro VIS401 (Bähr Thermoanalyse) com uma configuração de separação de 40 mm entre as pontas inferiores utilizando três pontas

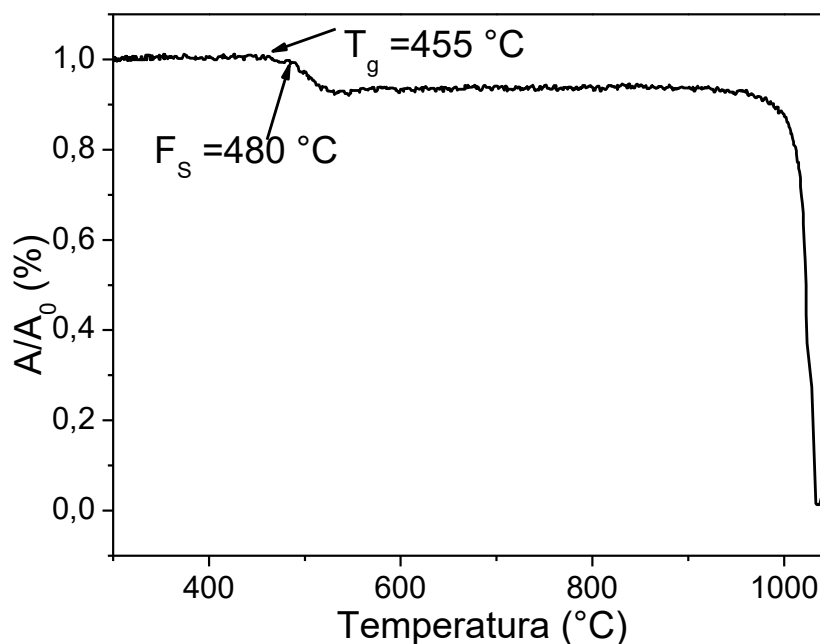
de separação com uma deflexão máxima de 2 mm. A taxa de aquecimento utilizada foi de 18 °C/min.

### 3.3 RESULTADOS

#### 3.3.1 Microscopia de calefação

A Figura 3.59 exibe a curva de microscopia de calefação com a variação da área pela temperatura obtida para o vidro LS<sub>2</sub>. De acordo com o gráfico obtido a temperatura de início de sinterização (F<sub>s</sub>) é de 480 °C, e de deformação (S) é de 1016 °C.

Figura 3.59 - Curva de microscopia de calefação para o vidro LS<sub>2</sub>.



Fonte: A autora.

Dessa forma, de acordo com os dados obtidos, a amostra de LS<sub>2</sub> começa a sofrer variação suficiente de viscosidade a partir de aproximadamente 480 °C. Esse dado está em conformidade com o que será visto na sessão 3.3.2.2, em que a viscosidade do vidro e vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> começa a sofrer variação em aproximadamente 478 °C. Ainda podemos observar apenas um estágio de retração, indicando uma rápida densificação resultante da sinterização por fluxo viscoso

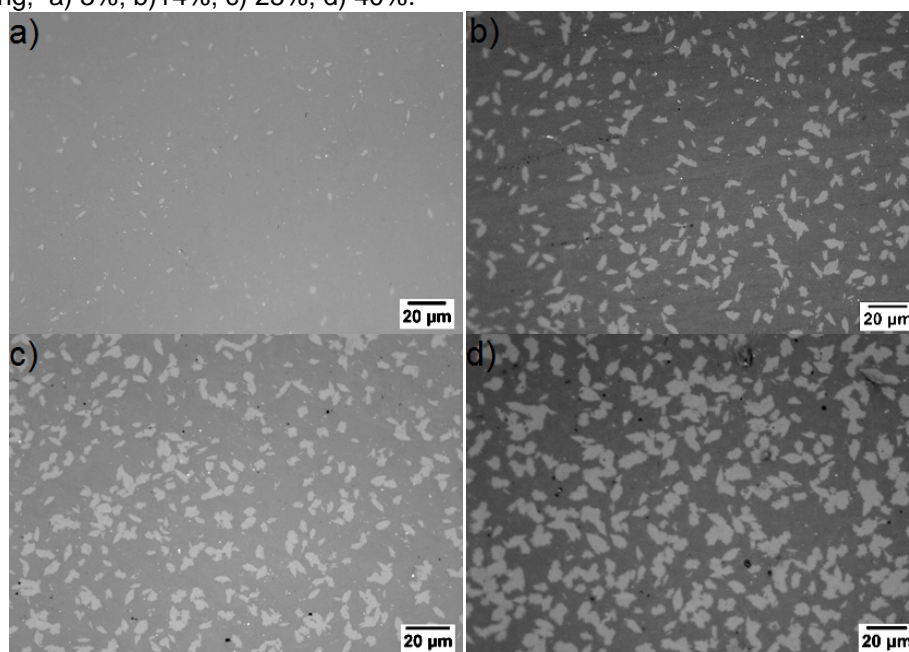
(SOARES, 2010). Este comportamento impossibilitou a identificação dos pontos de temperatura de meia-esfera (HB) e temperatura de fluência (F) (PASCUAL; DURÁN; PRADO, 2005).

### 3.3.2 Viscosidade

#### 3.3.2.1 Micrografias ópticas

A seguir é ilustrada na Figura 3.60 as microestruturas cristalizadas obtidas por tratamento térmico de duas etapas do vidro LS<sub>2</sub>. As frações volumétricas variaram de 5 a 39% e foram tratadas através do software ImageJ. Os cristais mostram uma estrutura alongada, sendo que os maiores cristais possuem tamanho médio de  $8 \pm 1 \mu\text{m}$  para a fração cristalizada de 3% e  $9 \pm 1 \mu\text{m}$  para as frações de 14, 25 e 40%.

Figura 3.60 - Micrografias de diferentes frações volumétricas do sistema LS<sub>2</sub> utilizadas no ensaio de beam bending; a) 3%; b) 14%; c) 25%; d) 40%.



Fonte: A autora.

#### 3.3.2.2 Curvas de viscosidade

Nas figuras 3.61-3.65 são apresentados os resultados referentes às medidas de viscosidade do vidro e de 4 vitrocerâmicos do sistema dissilicato de lítio. Para as medidas de viscosidade do vidro e vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> foram utilizadas cargas que

variaram de 3 a 25 gf como indicados na Tabela 3.12. À medida que a fração cristalina aumenta o valor da carga aumenta. Para as medidas no vidro utilizamos cargas baixas, enquanto que para frações mais altas utilizou-se cargas de 15, 20 e 25 gf.

Tabela 3.12 - Valores de carga utilizados para cada fração cristalina.

Cargas (gf):	3, 5 e 7	7, 10 e 15	15, 20 e 25	15, 20 e 25	15, 20 e 25
Fração volumétrica:	Vidro	3%	14%	25%	40%

Fonte: A autora.

As amostras vítreas e de fração cristalina de 3% apresentaram aproximadamente mesmo comportamento viscoso, ao passo que a partir da fração de 14% os valores de viscosidade começam a aumentar.

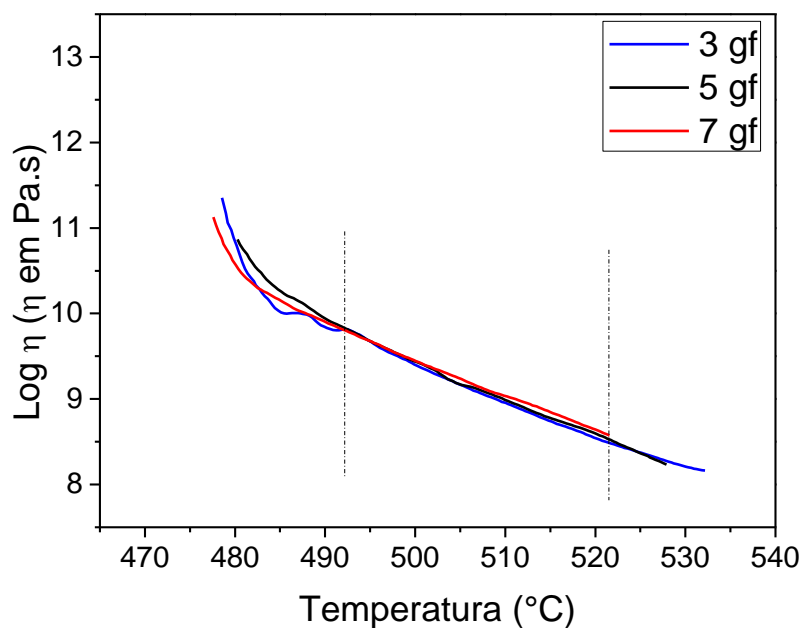
As frações de 25% e 40% apresentaram cristalização total após o teste. Elas ainda apresentam um comportamento diferenciado das outras frações, onde primeiramente sofrem uma queda e depois um aumento nos valores de viscosidade. No trabalho de Pever e Kluev (1989) foi concluído que a viscosidade de uma suspensão não é determinada apenas pela fração cristalina, mas também é uma função do tamanho do cristal e do formato do mesmo, e que, especialmente o formato do cristal, controla a viscosidade do material. Através da Figura 3.60 observa-se que os cristais das frações estudadas têm o mesmo formato.

Isso pode ser atribuído à nucleação do mesmo, uma vez que ela é máxima na faixa de 450 a 460 °C (JAMES; KEOWN, 1974). Aparentemente a amostra com fração cristalina de 25% (Figura 3.64) testada com um peso de 15 gf tem sua cristalização total a partir de 550 °C; a amostra testada com carga de 20 gf apresenta cristalização total a aproximadamente 578 °C e a amostra testada com 25 gf tem sua cristalização total a partir 574 °C. A amostra com fração cristalina de aproximadamente 40% (Figura 3.65) testada com 15 gf apresentou cristalização total a partir de 570 °C, a amostra testada com 20 gf a partir de 530 °C, e a amostra testada com 25 gf cristalizou totalmente em aproximadamente 557 °C.

Esse comportamento pode ser atribuído ao fato dessas amostras apresentarem uma fração cristalina considerável previamente aos ensaios, além de que durante o processo de cristalização a matriz de vidro residual sofre mudanças, levando ao aumento de viscosidade (THIEME; RÜSSEL, 2017). As curvas de viscosidade foram

ajustadas para os vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> com os modelos VFT e MYEGA. Ambas as equações fornecem ajustes satisfatórios para os vidros e vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> com fração cristalina de até 14%, apresentando ajuste com as curvas praticamente coincidentes.

Figura 3.61 - Valores experimentais de viscosidade para o vidro dissilicato de lítio com diferentes valores de carga: a) 3gf; b) 5gf; c) 7 gf. A região utilizada para o cálculo da energia de ativação está destacada.



Fonte: A autora.

Para esse grupo de amostras vítreas encontramos ajustes razoáveis para a amostra testada com 3 gf e bons ajustes para as amostras testadas com 7 e 10 gf. A Tabela 3.13 traz os valores dos parâmetros obtidos através dos ajustes.

Tabela 3.13 - Parâmetros obtidos pelos modelos VFT e MYEGA para o vidro e vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> testado com diferentes cargas ( $\eta_{\infty}$  em Pa.s e T<sub>0</sub> em °C)..

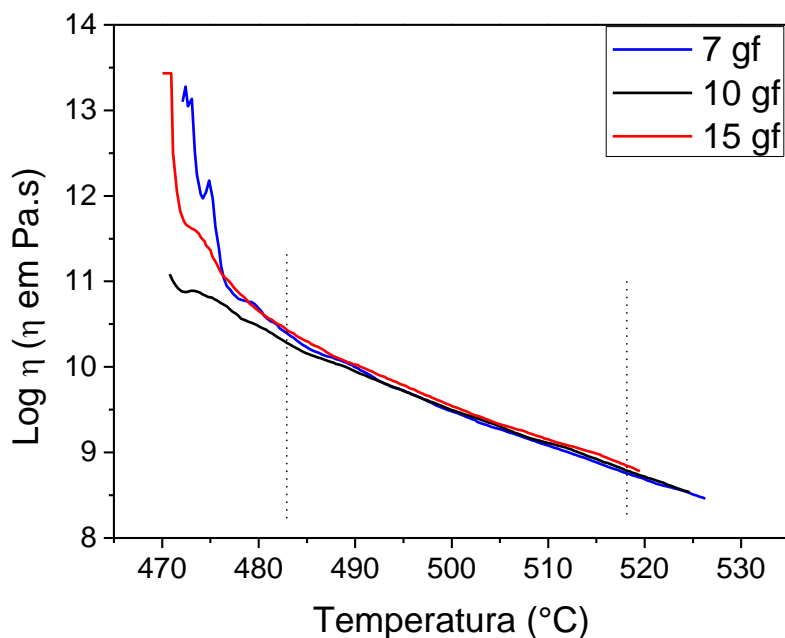
Fração (%)	VFT					MYEGA			
	Peso (gf)	$\eta_{\infty}$	B	T <sub>0</sub>	$\chi^2$	Y	K	C	$\chi^2$
0	3	0,87	9,44	433,45	0,97	8,29	0,01	5263,82	0,94
	5	0,70	45,43	353,94	0,99	6,37	1,97	1996,45	0,99
	7	0,84	16,80	404,88	0,98	8,04	0,003	3690,04	0,98
3	7	0,87	10,73	425,28	0,97	8,52	0	5103	0,97
	10	0,57	111,22	250,07	0,99	4,48	44,97	706,28	0,99
	15	0,93	4,46	446,57	0,97	9,05	2,34 ·10 <sup>-7</sup>	9156,04	0,97
14	15	0,76	39,26	351,40	0,99	6,99	1,70	1983,05	0,99
	20	0,77	34,02	360,01	0,99	7,37	0,73	2322,89	0,99
	25	0,81	27,55	368,04	0,99	7,85	0,41	2535,36	0,99

Fonte: A autora.

O menor valor de  $\chi^2$  para os modelo VFT e MYEGA foi obtido para o vidro LS<sub>2</sub> testado com 3 gf, onde o valor de  $\chi^2$  foi de 0,94. A Figura 3.62 ilustra as curvas de viscosidade dos vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> com fração cristalina de 3%.



Figura 3.62 - Valores experimentais de viscosidade para o vitrocerâmico LS<sub>2</sub> com 3% de fração cristalina testado com diferentes valores de carga: a) 7 gf; b) 10 gf; c) 15 gf. A região utilizada para o cálculo da energia de ativação está destacada.

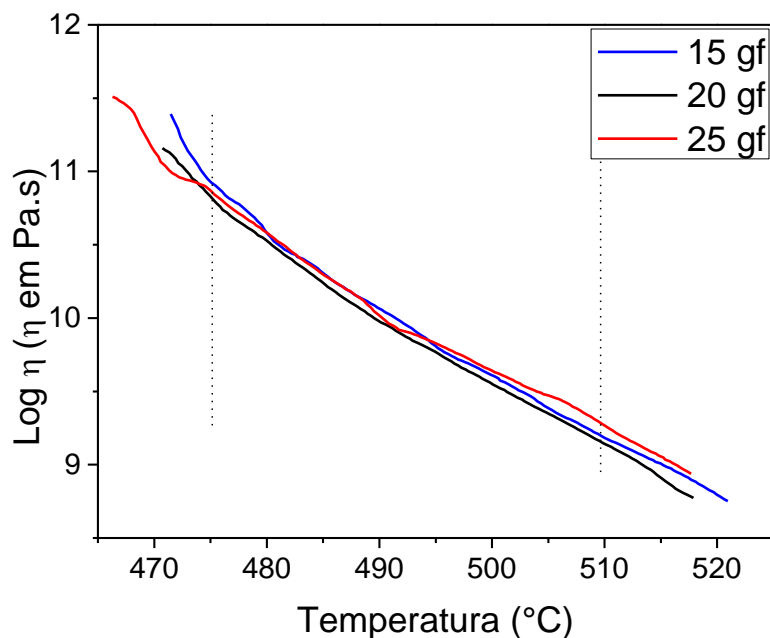


Fonte: A autora.

Os menores valores de  $\chi^2$  (Tabela 3.15) foram encontrados para os ensaios realizados com 7 e 15 gf. O valor de  $\chi^2$  para os modelos VFT e MYEGA foram de 0,97 mostrando que ambos os ajustes descrevem de forma razoável os dados experimentais.

Na Figura 3.63 é ilustrado os ajustes VFT e MYEGA aplicados aos vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> com fração cristalina de 14%. Para as três diferentes condições de carga os modelos VFT e MYEGA se mostraram muito satisfatórios: o valor de  $\chi^2$  encontrado foi de 0,99, mostrando um bom ajuste os dados experimentais.

Figura 3.63 - Valores experimentais de viscosidade ajustados com os modelos VFT e MYEGA para o vitrocerâmico dissilicato de lítio com 14% de fração cristalina testado com diferentes valores de carga: a) 15 gf; b) 20 gf; c) 25 gf. A região utilizada para o cálculo da energia de ativação está destacada.

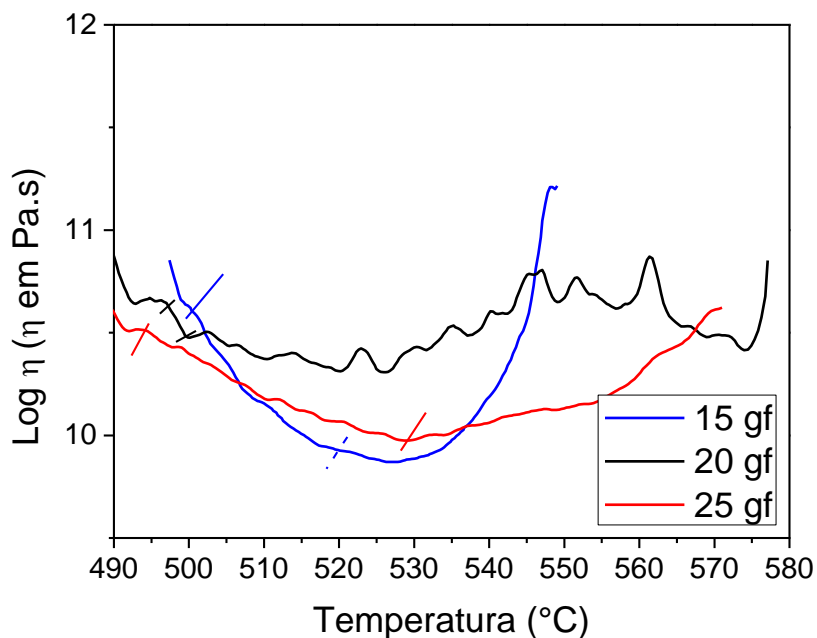


Fonte: A autora.

Os parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos VFT e MYEGA para o vitrocerâmico LS<sub>2</sub> com 14% de fração cristalina estão ilustrados na tabela 3.13. Para esta fração cristalina os dois modelos mostraram um  $\chi^2$  de 0,99 para as três diferentes cargas.

A Figura 3.64 ilustra as curvas de viscosidade dos vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> com 25% de fração cristalina. Para essa fração cristalina os modelos não se ajustaram às curvas experimentais, indicando que aparentemente a cristalização que ocorre durante o ensaio afeta de maneira significativa as medidas.

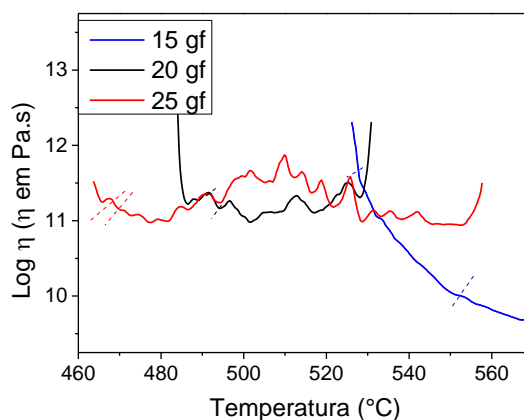
Figura 3.64 -Valores experimentais de viscosidade para o vitrocerâmico dissilicato de lítio com 25% de fração cristalina testado com diferentes valores de carga: a) 15 gf; b) 20 gf; c) 25 gf. A região utilizada para o cálculo da energia de ativação de cada amostra está destacada.



Fonte: A autora.

A Figura 3.65 ilustra os valores de viscosidade experimentais do vitrocerâmico  $LS_2$  com 40% de fração cristalina. As amostras testadas não apresentaram valores que se ajustassem ao modelo VFT e MYEGA. Dessa forma foi concluído que os modelos não se ajustam aos vitrocerâmicos estudados, devido à cristalização que ocorre durante a medida.

Figura 3.65 - Valores experimentais de viscosidade para o vitrocerâmico dissilicato de lítio com 40 % de fração cristalina testado com diferentes valores de carga: a) 15 gf; b) 20 gf; c) 25 gf. A região utilizada para o cálculo da energia de ativação de cada amostra está destacada.



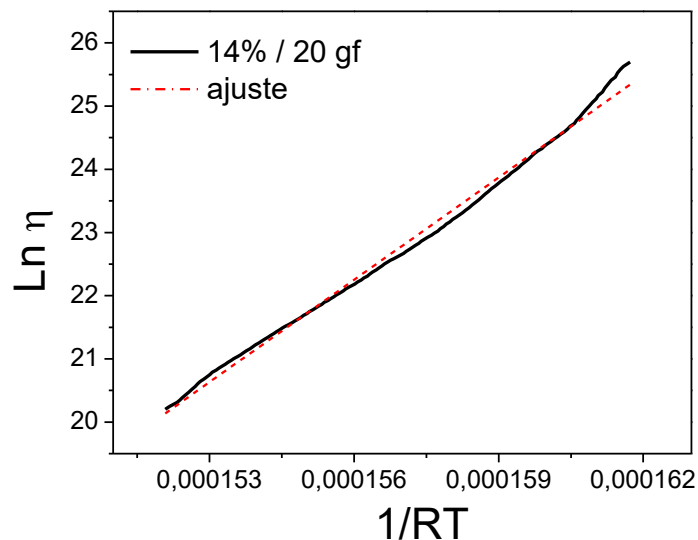
Fonte: A autora.

Na literatura é possível encontrar alguns parâmetros VFT para sistemas formadores de vidro. Em Zanotto (1987) é possível encontrar parâmetros VFT ( $T_0$  em Kelvin) para o sistema  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  ( $\eta_\infty = -4,86$ ,  $B = 4893$  e  $T_0 = 547$ ), sistema  $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\eta_\infty = 1,83$ ,  $B = 1702$  e  $T_0 = 795$ ), sistema  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\eta_\infty = -5,85$ ,  $B = 6750$  e  $T_0 = 738$ ), e finalmente para o sistema  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\eta_\infty = 1,81$ ,  $B = 1347$  e  $T_0 = 595$ ).

Os parâmetros encontrados nesta pesquisa (Tabela 3.13) são comparáveis aos encontrados por Deubener e colaboradores (1997). Não foi possível o ajuste dos vitrocerâmicos com 25 e 40% de fração cristalina com os modelos VFT e MYEGA. Isto ocorre devido ao crescimento dos cristais dos vitrocerâmicos durante o ensaio, mudando o comportamento viscoso dos mesmos.

A partir das curvas de viscosidade-temperatura foi possível o cálculo da energia de ativação para o fluxo viscoso para as diferentes frações volumétricas do dissilicato de lítio. Para tanto, foi elaborado um gráfico do logaritmo natural da viscosidade em função do inverso da temperatura de aquecimento da amostra durante o ensaio *beam bending*. A Figura 3.66 exemplifica o gráfico que foi elaborado para cada amostra. O coeficiente linear dos pontos do gráfico fornece a energia de ativação.

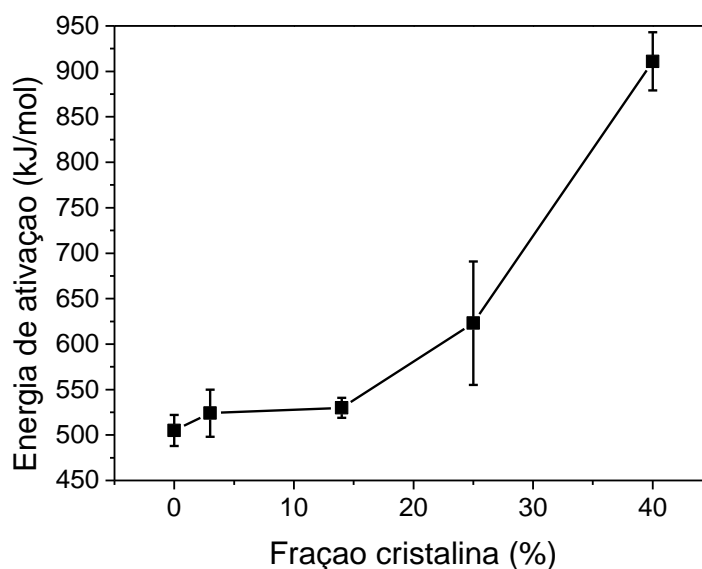
Figura 3.66 - Gráfico da viscosidade em função do inverso da temperatura absoluta.



Fonte: A autora.

A Figura 3.67 mostra os valores de energia de ativação encontrados para cada fração cristalina estudada nas diferentes condições de ensaio de *beam bending*.

Figura 3.67 - Valores de energia de ativação em kJ/mol para as frações cristalinas de dissilicato de lítio estudadas.



Fonte: A autora.

Pode-se observar que a energia de ativação para o fluxo viscoso sofre uma elevação à medida que a fração cristalina do dissilicato de lítio aumenta. O valor médio

de energia para o  $LS_2$  vítreo obtido foi igual a  $510 \pm 20$  kJ/mol, para o vitrocerâmico com 3% de fração foi de  $520 \pm 30$  kJ/mol, para a fração de 14% foi igual a  $530 \pm 10$  kJ/mol, para o vitrocerâmico com 25% de fração foi de  $630 \pm 70$  kJ/mol e finalmente para o vitrocerâmico com 40% de fração cristalina o valor obtido foi de  $910 \pm 30$  kJ/mol. No trabalho de Reis e colaboradores (2004) os autores encontraram um valor de energia de ativação entre 400-450 kJ/mol para fibras de vidro  $LS_2$  por meio de ensaios de flexão (REIS et al., 2004). No trabalho de Mathias (2015) o autor encontrou um valor de  $5,2 \pm 0,2$  eV correspondente a aproximadamente a 500 kJ/mol para a transição frágil-dúctil, o qual o autor atribuiu ao escoamento viscoso do  $LS_2$  vítreo, enquanto que para uma amostra com fração cristalina de aproximadamente 39% a energia de ativação calculada foi de  $7 \pm 2$  eV, igual a aproximadamente 680 kJ/mol. Os dados foram obtidos a partir de ensaios de flexão do vidro e do vitrocerâmico  $LS_2$ .

Para entender melhor o comportamento viscoso da matriz vítrea com a influência dos cristais, a pesquisa de Genovese (2014) ajuda a explicar a interação de esferas rígidas em meio a uma suspensão e os efeitos em algumas propriedades tais como taxa de cisalhamento, forma e tamanho da partícula. O autor relata que à medida que o número de partículas aumenta em um determinado meio, a viscosidade do meio é afetada devido à forças hidrodinâmicas causadas pelo arraste das partículas imersas no meio. Como dito anteriormente, a forma das partículas também foi considerada pelo autor na análise da viscosidade. Segundo ele, quando as partículas não são perfeitamente esféricas há uma dissipação adicional de energia. Isso explica o fato de ter ocorrido o aumento da energia de ativação encontrada por nós para as frações cristalizadas.

Isso já foi mencionado anteriormente por Deubener e Bruckner em 1997. Os autores discutiram a influência do tamanho e forma das partículas em um meio viscoso (DEUBENER; BRÜCKNER, 1997). Os autores ainda reportaram que para o vitrocerâmico  $LS_2$  os cristais contidos na matriz produzem um efeito de viscosidade não-newtoniana.

Os vitrocerâmicos estudados nesta pesquisa possuem tamanho de cristal constante. Dessa forma outro parâmetro a ser considerado na influência da viscosidade é o formato dos cristais. Devido ao vitrocerâmico dissilicato de lítio conter cristais no formato elipsóide e possuir superfícies irregulares é razoável acreditar que este fator também influencia no aumento da energia de ativação dos vitrocerâmicos estudados, dificultando o fluxo viscoso.

### 3.4 CONCLUSÕES

A partir da técnica de microscopia de calefação, foi avaliada a temperatura que ocorre o início da sinterização (480 °C), porém a amostra apresentou uma rápida densificação, impossibilitando a identificação de alguns pontos característicos da sinterização, como os pontos de temperatura de meia-esfera (HB) e temperatura de fluência (F).

A aplicação dos modelos VFT e MYEGA, para ajuste dos dados experimentais de viscosidade, se mostrou satisfatório para as amostras vítreas e com 3 e 14% de fração cristalina, enquanto que para as amostras com 25 e 40% de fração cristalina não foi possível o ajuste, pois as amostras cristalizaram totalmente durante o ensaio de *beam bending*.

A energia de ativação para o fluxo viscoso foi calculada para todas as amostras estudadas. O vidro apresentou um valor de médio de energia de ativação igual a  $510 \pm 20$  kJ/mol, a amostra com 3% de fração cristalina apresentou  $520 \pm 30$  kJ/mol, para o vitrocerâmico com 14% de fração parcial foi de  $530 \pm 10$  kJ/mol, para o vitrocerâmico com 25% de fração cristalina a energia de ativação foi igual a  $630 \pm 70$  kJ/mol e para o vitrocerâmico com 40% de fração foi igual a  $910 \pm 30$  kJ/mol. O aumento na energia de ativação para as amostras com fração cristalina elevada pode ser explicado pela presença dos cristais na matriz vítrea, pois os cristais não são perfeitamente esféricos, aumentando a dissipação de energia durante o processo.

## 4 CONCLUSÕES GERAIS

Os principais objetivos dessa tese foram o estudo da influência de diferentes ambientes tais como umidade relativa, água e solução SBF, sobre as propriedades da fadiga dinâmica dos vidros e vitrocerâmicos LS<sub>2</sub>, Biosilicato e 45S5, um estudo mecânico e de sinterização detalhado do sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO/ZnO (MAS) e a medida do efeito da cristalização na viscosidade de vidros e vitrocerâmicos do sistema LS<sub>2</sub>.

Com relação à fadiga dinâmica, o módulo de Weibull foi determinado para o vidro e vitrocerâmica LS<sub>2</sub> com 96 ± 1% de fração cristalina, bem como para o vidro e vitrocerâmica Biosilicato com 38% de fração cristalina e os vidros pertencentes ao sistema 45S5. Além dos sistemas citados a resistência mecânica e o parâmetro de fadiga de diferentes frações cristalinas de vitrocerâmicos LS<sub>2</sub> foram determinados.

O maior valor de módulo de Weibull do sistema LS<sub>2</sub> foi encontrado para as amostras com a fração cristalina de 96 ± 1% testado em água. O valor foi igual 7 ± 1. Para todas as condições de teste realizadas com o LS<sub>2</sub> observamos um aumento do valor de resistência mecânica com o aumento da taxa de deslocamento do ensaio. Com relação ao parâmetro de fadiga, os ensaios realizados com 10% de umidade relativa mostraram uma pequena elevação quando comparado com os ensaios realizados em água. Isso se deve ao fato de que em ambiente completamente úmido há uma maior susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas.

Para o vidro Biosilicato, o valor encontrado de módulo de Weibull é superior ao encontrado para o vitrocerâmico com fração cristalina de 38%. A resistência mecânica encontrada para os dois sistemas é aproximadamente igual. Entre os biovidros estudados, o maior valor de módulo de Weibull encontrado foi para o vidro 45S5 sendo que o mesmo variou entre 7,4 a 8 dentre as condições estudadas.

As propriedades de cristalização, sinterização e mecânicas foram sistematicamente estudadas por meio de diferentes técnicas, tanto físicas quanto químicas para três diferentes composições do sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO/ZnO. Através das medidas de difração de raios X realizadas em amostras tratadas termicamente em diferentes condições, observou-se que ocorre a predominância da fase mineral cordierita para todas as composições. A substituição parcial de MgO por ZnO levou a diminuição da T<sub>g</sub> e a um pequeno aumento na temperatura de cristalização. A partir



da técnica de DTA realizada com diferentes tamanhos de partícula, foi possível identificar que ocorre cristalização superficial em todas as composições.

A composição vitrocerâmica CP3 foi a que apresentou menor valor de dureza, enquanto que todas as composições apresentaram valores próximos de resistência mecânica, por volta de 90 MPa. Com relação à durabilidade química das composições, as amostras vítreas se mostraram mais resistentes ao meio ácido, enquanto que de forma geral as amostras sinterizadas se mostraram mais resistentes ao meio básico.

O estudo da sinterização e viscosidade de vidros e vitrocerâmicos LS<sub>2</sub>, mostram que o vidro tem seu início de sinterização em 480 °C, e sofre rápida densificação impedindo a identificação dos pontos característicos de sinterização obtidos através da microscopia de calefação.

O ajuste com os modelos VFT e MYEGA aos dados experimentais se mostrou satisfatório para os vidros e frações parciais de 3% e 14%. As amostras com fração de 25 e 40% não se ajustaram aos modelos citados, pois as amostras cristalizam durante os testes de viscosidade. As energias de ativação necessárias para o fluxo viscoso foram determinadas para todas as frações cristalinas estudadas.

A energia de ativação variou de  $510 \pm 20$  kJ/mol para o vidro, a  $910 \pm 30$  kJ/mol para a amostra com fração cristalina de 40%. O mecanismo responsável por esse aumento pode ser explicado pelo aumento do número de cristais presentes na matriz vítrea. Um mecanismo adicional para o aumento da energia de ativação pode ser o fato dos cristais não serem perfeitamente esféricos, produzindo uma maior dissipação de energia durante o fluxo viscoso. A energia de ativação aumenta com a fração cristalizada.

## 5 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Visando o objetivo de dar continuidade aos estudos apresentados nesta tese, sugerimos os seguintes trabalhos:

- Realizar medidas de fadiga estática para obter o valor crítico para o início da propagação da trinca ( $K_0$ ) e a obtenção da curva  $v \times K$  para o vidro e vitrocerâmicos dos sistemas LS<sub>2</sub>, Biosilicato e 45S5.
- Continuar o estudo de novas composições dentro do diagrama ternário da Figura 2.26 tendo como objetivo a obtenção da fase clinoenstatita.
- Realizar medidas de resistência mecânica, dureza e módulo de elasticidade para as composições CP1, CP2 e CP3 sinterizadas por 24 horas.
- Com relação às medidas de viscosidade, realizar testes com temperatura constante para as amostras com fração cristalina superiores a 25%.

## REFERÊNCIAS

- ABO-MOSALLAM, H. A.; DARWISH, H.; SALMAN, S. M. Crystallization characteristic and properties of some zinc containing soda lime silicate glasses. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 21, n. 9, p. 889–896, 2010.
- ALBAKRY, M.; GUAZZATO, M.; SWAIN, M. V. Biaxial flexural strength, elastic moduli, and x-ray diffraction characterization of three pressable all-ceramic materials. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 89, n. 4, p. 374–380, 2003a.
- ALBAKRY, M.; GUAZZATO, M.; SWAIN, M. V. Fracture toughness and hardness evaluation of three pressable all-ceramic dental materials. **Journal of Dentistry**, v. 31, n. 3, p. 181–188, 2003b.
- ANDERSON, T. L. **Fracture Mechanics: Fundamentals and applications**. 3. ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.
- ANGELL, C. A. Perspective on the glass transition. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 49, n. 8, p. 863–871, 1988.
- AVRAMOV, I.; MILCHEV, A. Effect of disorder on diffusion and viscosity in condensed systems. **Science**, v. 104, p. 253–260, 1988.
- AZENHA, M. R.; PEITL, O.; BARROS, V. M. DA R. Bone response to biosilicates® with different crystal phases. **Brazilian Dental Journal**, v. 21, n. 5, p. 383–389, 2010.
- BAINO, F.; FIUME, E. Mechanical characterization of 45S5 bioactive glass-derived scaffolds. **Materials Letters**, v. 245, p. 14–17, 2019.
- BARRETT, M, J.; CLARK, E, D.; HENCH, L, L. **US Patent**, 1980.
- BEALL, G. H. Chain silicate glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 129, n. 1–3, p. 163–173, 1991.
- BENITEZ, T. et al. Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 13031–13046, 2017.
- BERMEJO, R. et al. Subcritical crack growth in Low Temperature Co-fired Ceramics under biaxial loading. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 100, p. 108–121, 2013.
- BOCKRIS, O, M.; MACKENZIE, D, J.; KITCHENER, A, J. Viscous flow in silica and binary liquid silicates. **Transactions of the Faraday Society**, v. 51, p. 1734–1748, 1955.
- BONA, A. DELLA; ANUSAVICE, K. J.; DEHOFF, P. H. Weibull analysis and flexural strength of hot-pressed core and veneered ceramic structures. **Dental Materials**, v. 19, n. 7, p. 662–669, 2003.
- BORGER, A.; SUPANCIC, P.; DANZER, R. **Ball on 3 Balls- Test (web-App)**. Disponível em: <[http://webmath.unileoben.ac.at:8080/webMathematica/ISFK/B3B\\_strength\\_webApp.jsp](http://webmath.unileoben.ac.at:8080/webMathematica/ISFK/B3B_strength_webApp.jsp)>.
- BRAGA, R. R.; BALLESTER, R. Y.; DARONCH, M. Influence of time and adhesive

system on the extrusion shear strength between feldspathic porcelain and bovine dentin. **Dental Materials**, v. 16, n. 4, p. 303–310, 2000.

BRANDÃO, S. M. et al. Biocompatibility analysis of Bioglass® 45S5 and Biosilicate® implants in the rabbit eviscerated socket. **Orbit**, v. 31, n. 3, p. 143–149, 2012.

BRETCANU, O. et al. Sintering and crystallisation of 45S5 Bioglass® powder. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 16, p. 3299–3306, 2009.

**CADINHO gooch de vidro**. Disponível em: <<https://www.didaticasp.com.br/cadinho-gooch-de-vidro-50ml-com-placa-porosa-n4-fina-10-a-16-micras>>. Acesso em: 30 nov. 2020.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

CAMERUCCI, M. A. et al. Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 16, p. 2917–2923, 2001.

CAO, W.; HENCH, L. Bioactive Materials. **Ceramics International**, v. 8842, n. 95, p. 493–507, 1996.

CHEN, G. H.; LIU, X. Y. Sintering, crystallization and properties of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system glass-ceramics containing ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 431, n. 1–2, p. 282–286, 2007.

CHOI, S. R.; NEMETH, N. N.; GYEKENYESI, J. P. Exponential slow crack growth of glass and advanced ceramics - Dynamic fatigue. **Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures**, v. 28, n. 5, p. 489–497, 2005.

CROVACE, M. C. et al. Biosilicate® - A multipurpose, highly bioactive glass-ceramic. in vitro, in vivo and clinical trials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 432, p. 90–110, 2016.

DANZER, R. et al. The ball on three balls test-Strength and failure analysis of different materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2–3, p. 1481–1485, 2007.

DANZER, R. et al. Fracture of ceramics. **Advanced Engineering Materials**, v. 10, n. 4, p. 275–298, 2008.

DELLA MEA, G. et al. Chemical durability of zinc-containing glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 84, n. 1–3, p. 443–451, 1986.

DEMIRKESEN, E.; ERKMEN, Z. E.; YILDIZ, N. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions on the thermal expansion behavior of a Li<sub>2</sub>O-ZnO-SiO<sub>2</sub> glass-ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3619–3621, 1999.

DEUBENER, J.; BRÜCKNER, R. Influence of nucleation and crystallisation on the rheological properties of lithium disilicate melt. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 209, n. 1–2, p. 96–111, 1997.

DIAZ-MORA, N. et al. Surface crystallization and texture in cordierite glasses. **Journal**

of **Non-Crystalline Solids**, v. 273, n. 1–3, p. 81–93, 2000.

DONADO, R. A. **Estudo de Propriedades Dinâmicas e Termodinâmicas de Líquidos Formadores de Vidros Metálicos através de Simulações Computacionais**, 2016, 77 f, Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

DONG, J. K. et al. Heat-pressed ceramics: technology and strength. **The International journal of prosthodontics**, v. 5, n. 1, p. 9–16, 1992.

DORĐEVIĆ, N. et al. Sintering of cordierite in the presence of MoO<sub>3</sub> and crystallization analysis. **Science of Sintering**, v. 46, n. 3, p. 307–313, 2014.

DOREMUS, R. H. **Glass Science**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1994.

EVANS, A. G. A method for evaluating the time-dependent failure characteristics of brittle materials - and its application to polycrystalline alumina. **Journal of Materials Science**, v. 7, n. 10, p. 1137–1146, 1972.

EVANS, A. G. Slow crack growth in brittle materials under dynamic loading conditions. **International Journal of Fracture**, v. 10, n. 2, p. 251–259, 1974.

FAIRHURST, C. W. et al. Dynamic fatigue of feldspathic porcelain. **Dental Materials**, v. 9, n. 4, p. 269–273, 1993.

FILHO, O. P.; LATORRE, G. P.; HENCH, L. L. Effect of crystallization on apatite-layer formation of bioactive glass 45S5. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 30, n. 4, p. 509–514, 1996.

FISCHER, H.; WEBER, M.; MARX, R. Lifetime Prediction of All-ceramic Bridges by Computational Methods. v. 82, n. 3, p. 238–243, 2003.

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

FU, S. L.; CHEN, L. S.; CHOU, J. H. Sintering of cordierite glass-ceramic with lead borosilicate glass. **Ceramics International**, v. 20, n. 1, p. 67–72, 1994.

FULCHER, G. S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. **Journal of American Ceramic Society**, v. 75, n. 5, p. 1043–1059, 1925.

GHOSH, S. et al. Cordierite based glass-ceramic glazed floor tiles by microwave processing. **Materials Characterization**, v. 95, p. 192–200, 2014.

GHUSSN, L. **Síntese e caracterização de vidros niobofosfatos e ferrofosfatos utilizados como meio para imobilização de U<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**, 2005, 127 f, Tese (Doutorado em Tecnologia nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

GILLAM, D. G. et al. The effects of a novel Bioglass® dentifrice on dentine sensitivity: A scanning electron microscopy investigation. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 29, n. 4, p. 305–313, 2002.

GIRARD, R.; FAIVRE, A.; DESPETIS, F. Influence of water on crack self-healing in

soda-lime silicate glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 8, p. 2402–2407, 2011.

GONZAGA, C. C. **Crescimento de trinca subcrítico em cerâmicas odontológicas: Efeito do material (microestrutura) e do método de ensaio.** [s.l.] Faculdade de Odontologia de São Paulo, 2007.

GONZAGA, C. C. et al. Slow crack growth and reliability of dental ceramics. **Dental Materials**, v. 27, n. 4, p. 394–406, 2011.

GRANITO, R. N. et al. In vivo biological performance of a novel highly bioactive glass-ceramic (Biosilicate®): A biomechanical and histomorphometric study in rat tibial defects. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 97 B, n. 1, p. 139–147, 2011.

GUI, H. et al. Glass forming, crystallization, and physical properties of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass-ceramics modified by ZnO replacing MgO. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 4, p. 1397–1410, 2019.

GY, R. Stress corrosion of silicate glass: A review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 316, n. 1, p. 1–11, 2003.

HAN, W. T.; TOMOZAWA, M. Crack initiation and mechanical fatigue of silica glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 122, n. 1, p. 90–100, 1990.

HARRER, W. et al. Influence of the sample size on the results of B3B-tests. **Key Engineering Materials**, v. 409, p. 176–184, 2009.

HARRER, W.; DANZER, R.; MORRELL, R. Influence of surface defects on the biaxial strength of a silicon nitride ceramic - Increase of strength by crack healing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 1, p. 27–35, 2012.

HELDEN, S. VON; MALZBENDER, J.; KRÜGER, M. Mechanical properties, wear resistance and surface damage of glasses and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ceramic after abrasion and scratch exposure. **Ceramics International**, v. 45, n. 8, p. 10765–10775, 2019.

HENCH, L. L.; CLARK, A. E. **Biocompatibility of Orthopaedic Implants.** 1. ed. Boca Raton, Florida: CRC PRESS, 1982.

HENCH, L. L. et al. Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 5, n. 6, p. 117–141, 1971.

HENCH, L. L. Hench L. Bioceramics: from concept to clinic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, p. 1487–1510, 1991.

HENCH, L. L. The story of Bioglass®. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 17, n. 11, p. 967–978, 2006.

HENCH, L. L.; JONES, J. R. **New materials and technologies for healthcare.** 1 Ed ed. Londres: Imperial College Press, 2011.

HESLIN, R. M.; SHELBY, E. J. Glasses. In: Proceedings of the XVI International Congress on Glass, 15, 1992, Madrid. **Anais...** Madrid: Boletín da Sociedade Espanhola

de Cerâmica, 1992 p. 95.

HOCELLA, M. F.; BROWN, G. E. Structural Mechanisms of Anomalous Thermal Expansion of Cordierite-Beryl and Other Framework Silicates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 1, p. 13–18, 1986.

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

HOLAND, W.; BEALL, G. **Glass-Ceramic Technology**. 1. ed. Westerville: Society, The American Ceramic, 2002.

HOUÉROU, V. et al. Surface damage of soda – lime – silica glasses: indentation scratch behavior. **Journal of non-crystalline solids**, v. 316, p. 54–63, 2003.

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

JAMES, P. F. Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 73, n. 1–3, p. 517–540, 1985.

JAMES, P. F.; KEOWN, S. R. Study of crystallization in lithium silicate glasses using high-voltage electron microscopy. **Philosophical Magazine**, v. 30, n. 4, p. 789–802, 1974.

JONES, J. R. Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 1, p. 4457–4486, 2013.

KESHAVARZ, M.; EBADZADEH, T.; BANIJAMALI, S. Preparation of forsterite/MBS (MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) glass-ceramic composites via conventional and microwave assisted sintering routes for LTCC application. **Ceramics International**, v. 43, n. 12, p. 9259–9266, 2017.

KIM, J. et al. Effect of anorthite and diopside on dielectric properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/glass composite based on high strength of LTCC substrate. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 12, p. 4009–4015, 2008.

KINGERY, W, D.; BOWEN, H, K.; UHLMANN, D, R. **Introduction to ceramics**. 2° ed ed. New York: Wiley-Interscience, 1976.

KNOWLES, K. M. et al. Light scattering and optical diffusion from willemite spherulites. **Optical Materials**, v. 52, p. 163–172, 2016.

KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, v. 27, n. 15, p. 2907–2915, 2006.

KOSANOVIĆ, C. et al. Synthesis of a forsterite powder by combined ball milling and thermal treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 389, n. 1–2, p. 306–309, 2005.

KRAUTGASSER, C. et al. Influence of temperature and humidity on the strength of low temperature co-fired ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 6, p. 1823–1830, 2015.

LEVIN; ROBBINS; MCMURDIE. **Phase diagrams for ceramists**. Columbus, Ohio: American Ceramic Society, 1964.

LI, P. et al. The effect of residual glassy phase in a bioactive glass-ceramic on the formation of its surface apatite layer in vitro. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 3, n. 6, p. 452–456, 1992.

LI, Y. et al. Effect of excess MgO on the properties of cordierite ceramic sintered by solid-state method. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 12, n. 2, p. 443–450, 2015.

LOHBAUER, U.; PETSCHL, A.; GREIL, P. Lifetime prediction of CAD/CAM dental ceramics. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 63, n. 6, p. 780–785, 2002.

MAEDA, K.; SERA, Y.; YASUMORI, A. Effect of molybdenum and titanium oxides on mechanical and thermal properties of cordierite-enstatite glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 434, p. 13–22, 2016.

MARGHUSSIAN, V. K.; BALAZADEGAN, O.; EFTEKHARI-YEKTA, B. Crystallization behaviour, microstructure and mechanical properties of cordierite-mullite glass ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 484, n. 1–2, p. 902–906, 2009a.

MARGHUSSIAN, V. K.; BALAZADEGAN, U.; EFTEKHARI-YEKTA, B. The effect of BaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the crystallization behaviour of cordierite glass ceramics in the presence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nucleant. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 1, p. 39–46, 2009b.

MATHIAS, I. **Caracterização mecânica e transição frágil-dúctil em materiais vitrocerâmicos**, 2015, 178 f, Tese (Doutorado em Ciências) - Pós-graduação em Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2015.

MATUSITA, K.; KOIDE, M.; KOMATSU, T. Viscous flow mechanism of fluoride glasses over a wide temperature range. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 140, n. C, p. 141–145, 1992.

MATUSITA, K.; TASHIRO, M. Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses. **Journal of non-crystalline solids**, v. 11, p. 471–484, 1973.

MAURO, J. C. et al. Viscosity of glass-forming liquids. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 106, n. 47, p. 19780–19784, 2009.

MCMILLAN, W. **Glass-ceramics**. 2nd. ed. London: Academic Press, Inc, 1979.

MICHÁLEK, M. et al. Strength of pure alumina ceramics above 1 GPa. **Ceramics International**, v. 44, n. 3, p. 3255–3260, 2018.

MICHALSKE, T. A.; FREIMAN, S. W. A molecular interpretation of stress corrosion in silica. **Nature**, v. 295, n. 11, p. 511–512, 1982.

MIYAZAKI, T. et al. Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid. v. 23, p. 827–832, 2002.

MUÑOZ-SENOVILLA, L.; MUÑOZ, F. Behaviour of viscosity in metaphosphate



glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 385, p. 9–16, 2014.

MYERS, M. et al. Fatigue Failure Parameters of IPS-Empress Porcelain. **The International journal of prosthodontics**, v. 7, n. 6, p. 549–553, 1994.

NASCIMENTO, M. L. F. et al. Dynamic processes in a silicate liquid from above melting to below the glass transition. **Journal of Chemical Physics**, v. 135, n. 19, 2011.

NASCIMENTO, M. L. F.; DUTRA ZANOTTO, E. Does viscosity describe the kinetic barrier for crystal growth from the liquidus to the glass transition? **Journal of Chemical Physics**, v. 133, n. 17, p. 1–10, 2010.

NOHUT, S. A general formulation for strength prediction of advanced ceramics by ball-on-three-balls (B3B)-test with different multiaxial failure criteria. **Ceramics International**, v. 38, n. 3, p. 2411–2420, 2012.

OHSATO, H. et al. Forsterite ceramics for millimeterwave dielectrics. **Journal of Electroceramics**, v. 17, n. 2–4, p. 445–450, 2006.

OJOVAN, M. I.; TRAVIS, K. P.; HAND, R. J. Thermodynamic parameters of bonds in glassy materials from viscosity–temperature relationships. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 41, p. 415107, 2007.

ORNAGHI, B. P. **Tenacidade à fratura, crescimento subcrítico de trinca e limite de fadiga de compósitos resinosos experimentais com diferentes tamanhos de partículas de carga**. 2010, 123 f. Tese (Doutorado em Odontologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

OTA, R. et al. High and medium range viscometers and their test with some alkali silicate glasses. **Journal of the Ceramic Society of Japan. International ed.**, v. 99, n. 2, p. 164–168, 1991.

PASCUAL, M. J.; DURÁN, A.; PASCUAL, L. Sintering behaviour of composite materials borosilicate glass-ZrO<sub>2</sub> fibre composite materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 9–10, p. 1513–1524, 2002.

PASCUAL, M. J.; DURÁN, A.; PRADO, M. O. A new method for determining fixed viscosity points of glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 46, n. 5, p. 512–520, 2005.

PEITL, O. et al. Compositional and microstructural design of highly bioactive P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 1, p. 321–332, 2012.

PEITL, O.; ZANOTTO, E.; HENCH, L. Highly bioactive P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 292, 2001.

PHILO, S. L.; KRUZIC, J. J. Fatigue crack growth behavior of a Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk metallic glass: Role of ambient air environment. **Scripta Materialia**, v. 62, n. 7, p. 473–476, 2010.

QING, Z. et al. Crystallization kinetics, sintering, microstructure, and properties of low temperature co-fired magnesium aluminum silicate glass-ceramic. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 486, n. November 2017, p. 14–18, 2018.

QIU, Z. et al. Crack propagation and the material removal mechanism of glass – ceramics by the scratch test. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 64, p. 75–85, 2016.

RAHAMAN, N, M. **Ceramic Processing and sintering**. 2nd. ed. New York: Marcel Dekker, Inc, 2003.

REIS, S. T. et al. Deformation , stress relaxation , and crystallization of lithium silicate glass fibers below the glass transition temperature. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 6539–6549, 2004.

RICHTER, H. et al. Comparative study of the strength properties of slip-cast and of extruded silicon-infiltrated SiC. **Materials Science and Engineering**, v. 71, n. C, p. 203–208, 1985.

RODRÍGUEZ LÓPEZ, S. **Propriedades termo-mecânicas de sellos vitrocerâmicos del sistema RO-MgO-B2O3-SiO (R=Ba, Sr) para SOFC**, 2016, 403 f, Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Cerâmica e Vidro, Universidad autónoma de Madrid, Madri, 2016.

ROHAN, P. et al. Thermal and mechanical properties of cordierite, mullite and steatite produced by plasma spraying. **Ceramics International**, v. 30, n. 4, p. 597–603, 2004.

SALMAN, S. M.; SALAMA, S. N.; ABO-MOSALLAM, H. A. Crystallization features and physico-chemical properties of alkali and alkaline aluminoborate glass – ceramics. **Journal of Australian Ceramic Society**, v. 53, p. 953–961, 2017.

SAMSUDIN, N. F. et al. Investigation on Structural and Optical Properties of Willemite Doped Mn<sup>2+</sup> Based Glass-Ceramics Prepared by Conventional Solid-State Method. **Journal of Spectroscopy**, v. 2015, p. 1–8, 2015.

SCHELL, K. G. et al. Determination of subcritical crack growth parameters in polymer-derived SiOC ceramics by biaxial bending tests in water environment. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 6, p. 1540–1543, 2010.

SCHREYER, W.; SCHAIRER, J. F. Compositions and Structural States of Anhydrous Mg-Cordierites : A Re-investigation of the. **J. Petrology**, v. 2, n. 3, p. 324–406, 1961.

SEARS, F.; YOUNG, H, D.; ZEMANSKY, W, D. **Física 2**. 12 ed. ed. São Paulo: PEARSON, 2008.

SEIDEL, S. et al. High-strength, translucent glass-ceramics in the system MgO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 7, p. 2685–2694, 2017.

SENK, M. V. **Efeito da fração cristalina e tamanho de cristal na resistência mecânica e tenacidade à fratura da vitrocerâmica dissilicato de lítio**. 2017, 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Pós-graduação em Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2017.

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

SHARTSIS, L.; SPINNER, S.; CAPPES, W. Density, Expansivity, and Viscosity of

Molten Alkali Silicates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 35, n. 6, p. 155–160, 1952.

SHELBY, E. J. **Introduction to Glass Science and Technology**. New York: The Royal Society of Chemistry, 2005

SHOKRIEH, M. M.; NASIR, V.; KARIMIPOUR, H. Strength behavior and crack-formation mechanisms of E-glass fiber exposed to sulfuric acid environment. **Journal of Composite Materials**, v. 46, n. 7, p. 765–772, 2012.

SOARES, V. DE O. **Sinterização, Cristalização, desenvolvimento e caracterização de vitrocerâmicas de baixo coeficiente de expansão térmica do sistema (LAS)**. 2010, 228 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

SRIVASTAVA, A. K.; PYARE, R.; SINGH, S. P. In vitro bioactivity and physical-mechanical properties of MnO<sub>2</sub> substituted 45S5 bioactive glasses and glass-ceramics. **Journal of Biomaterials and Tissue Engineering**, v. 2, n. 3, p. 249–258, 2012.

STOOKEY, S. D. Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 805–808, 1959.

SUBRAMANIAN, M. A.; CORBIN, D. R.; CHOWDHRY, U. Better ceramic substrates through zeolites. **Bulletin of Materials Science**, v. 16, n. 6, p. 665–678, 1993.

SUN, Y. et al. Fabrication and properties of dense  $\alpha$ -cordierite glass-ceramic coating on porous BN/Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O ceramic. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 14, p. 4749–4755, 2018.

SUNG, Y. M. Mechanical properties of  $\alpha$ -cordierite and  $\beta$ -spodumene glass-ceramics prepared by sintering and crystallization heat treatments. **Ceramics International**, v. 23, n. 5, p. 401–407, 1997.

TAMMANN, G.; HESSE, W. Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 156, n. 1, p. 245–257, 1926.

TANDON, R. et al. Sub-critical crack growth behavior of a low-temperature co-fired ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 5, p. 1527–1533, 2007.

THIEME, K.; RÜSSEL, C. Nucleation inhibition despite lower glass viscosities? - Effect of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O addition on the crystallization behavior of lithium disilicate glasses. **Ceramics International**, v. 43, n. 13, p. 9644–9652, 2017.

TOMOZAWA, M.; HEPBURN, R. W. Surface structural relaxation of silica glass: A possible mechanism of mechanical fatigue. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 345–346, p. 449–460, 2004.

TOOHILL, K.; SIEGESMUND, S.; BASS, J. D. Sound velocities and elasticity of cordierite and implications for deep crustal seismic anisotropy. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 26, n. 4, p. 333–343, 1999.

TUMMALA, R. R. Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s. **Journal of**

**American Ceramic Society**, v. 74, n. 32, p. 895–908, 1991.

VAINSHTEIN, B. K.; FRIDKIN, V. M.; INDENBOM, V. L. **Modern Crystallography 2**. 3. ed. Berlin: Springer, 2000.

VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. 1. ed. San Diego: Academic Press, Inc, 1994.

VILLEGAS, M. A.; ALARCÓN, J. Mechanism of crystallization of Co-cordierites from stoichiometric powdered glasses. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 4, p. 487–494, 2002.

VOGEL, H. The law of the relationship between viscosity of liquids and the temperature. **Physikalische Zeitschrift**, v. 22, p. 645–646, 1921.

WACHTMAN, J. B.; CANNON, W. R.; MATTHEWSON, M. J. **Mechanical Properties of Ceramics**. 2 ° ed. Rosewood: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

WANG, C. et al. Fabrication of dense  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramic coating on porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 6, p. 1743–1750, 2015.

WANGE, P. et al. Microstructure-property relationship in high-strength MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> glass-ceramic. **Journal of non-crystalline solids**, v. 298, p. 137–145, 2002.

WEST, R. A. **Solid State Chemistry and Its Applications**. 1. ed. New York: Wiley, 1984.

WIEDERHORN, S. M. Crack Propagation in Soda-Lime Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 50, n. 8, p. 407–414, 1967.

WIEDERHORN, S. M. et al. Effects of water and other dielectrics on crack growth. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 12, p. 3460–3478, 1982.

WIEDERHORN, S. M. et al. Effect of water penetration on the strength and toughness of silica glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. SUPPL. 1, p. s196–s203, 2011.

WIEDERHORN, S. M.; BOLZ, L. H. Stress Corrosion and Static Fatigue of Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 53, n. 10, p. 543–548, 1970.

WILSON, J. et al. Toxicology and biocompatibility of bioglasses. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 15, n. 6, p. 805–817, 1981.

YOSHIMURA, H. N. et al. Efeitos do acondicionamento de uma porcelana dentária em meio de saliva artificial na resistência mecânica e previsão do tempo de vida. **Cerâmica**, v. 55, n. 334, p. 190–198, 2009.

ZANDONA, A. et al. Crystallization and Si–Al ordering in cordierite glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 498, n. April, p. 160–166, 2018.

ZANOTTO, E. D.; LEITE, M. L. G. The nucleation mechanism of lithium disilicate glass revisited. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 202, n. 1–2, p. 145–152, 1996.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate

fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, n. April, p. 490–495, 2017.

ZANOTTO, E. D.; MIGLIORE, A. R. Viscous Flow of Glasses Forming Liquids: Experimental Techniques for the High Viscosity Range. In: **Characterization Techniques of Glasses and Ceramics**. 1 ed ed. [s.l.] Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. p. 138–150.