

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS – PPGECM

SIMONE DO ROCIO FERRAZ SABINO

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MECÂNICA DE VITROCERÂMICAS
DE DISSILICATO DE BÁRIO

PONTA GROSSA
2022

SIMONE DO ROCIO FERRAZ SABINO

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MECÂNICA DE VITROCERÂMICAS
DE DISSILICATO DE BÁRIO

Tese apresentada como requisito parcial a obtenção do título de Doutora ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais (PPGECM), Área de Concentração de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Francisco C. Serbena.

PONTA GROSSA
2022

S116 Sabino, Simone do Rocio Ferraz
Caracterização estrutural e mecânica de Vitrocerâmicas de dissilicato de
bário / Simone do Rocio Ferraz Sabino. Ponta Grossa, 2022.
155 f.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena.

1. Vidros. 2. Vitrocerâmica. 3. Dissilicato de bário. 4. Propriedades
mecânicas. 5. Tensão residual. I. Serbena, Francisco Carlos. II. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

CDD: 620.11


SIMONE DO ROCIO FERRAZ SABINO

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MECÂNICA DE VITROCERÂMICAS DE
DISSILICATO DE BÁRIO

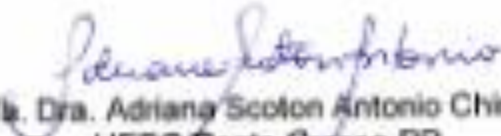
Tese apresentada para a obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência de
Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Concentração de
Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 01 de dezembro de 2022.


Orientador



Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena
UEPG/Ponta Grossa-PR




Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto
UEPG/Ponta Grossa-PR



Prof. Dr. Luis Arlindo Pinheiro
UEPG/Ponta Grossa-PR



Profa. Dra. Viviane Oliveira Soares
UEM/Goioerê-PR



Prof. Dr. Leonardo Sant'Ana Gallo
UFLA/Lavras-MG

Aos meus pais, meu marido Eriel grande incentivador dos meus sonhos e sempre esteve presente com companheirismo, apoio e muita paciência e aos amigos que me proporcionaram as condições para que eu pudesse alcançar as minhas metas.

AGRADECIMENTOS

A Deus por tornar tudo isso possível;

À minha família, sempre presente em todos os momentos e pelo apoio incondicional em especial ao meu amado marido Eriel;

Agradeço especialmente ao Prof. Dr Francisco Carlos Serbena, meu orientador, pela amizade, pelas valiosas contribuições, pelas orientações, por todo o ensinamento científico, direcionamento, as oportunidades que me proporcionou, aprendizado adquirido com este trabalho, confiança e muita paciência. A você meu sincero obrigado;

A todos os amigos e colegas do grupo de pesquisa GPMS pela ajuda e bons momentos de descontração que tornaram a permanência no laboratório muito mais divertida, Iolanda Dechandt, Rafaely Perek, Virginia Justo, Crislaine da Cruz, Karen Ribeiro, Mariza Senk, Talita Ferreira, Ivan Mathias, Aloisi Somer, Silvio Gonsalves e Dair Gabriel;

Deixo meu agradecimento especial a minha amiga Jaqueline Gunha, pelo companheirismo, pelas risadas compartilhadas e os bons momentos, minha incentivadora, muito obrigada!

Pessoas que são especiais para as nossas vidas, outros importantes, raríssimas, indispensáveis. Algumas nos fazem felizes, muitas nos fazem rir, outras nos marcam por uma vida toda. Mas só o grupo AMM-Carambeí-PR consegue ser tudo isso em um só! Obrigado família AMM.

Ao aluno Bruno Gabriel Batista Cordeiro de Oliveira por toda ajuda e amizade;

Ao Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto por estar sempre disponível para discussões, pelas contribuições para este trabalho e pela disponibilização do LAMAV para a preparação dos vidros;

À Prof. Dr Anderson Pukasiewicz pela amizade, apoio nas atividades realizadas no e ao Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMa) da UTFPR pelas análises realizadas

À Lais Dantas pelas análises de dilatométrica realizadas no LaMaV e pela amizade e conhecimentos compartilhados durante este período;

Ao Dr. Benjamin J. A. Moulton pela análise de EPMA;

As agências de fomento CAPES, CNPq, FINEP, Fundação Araucária e UGF/PR pelo auxílio financeiro;

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela oportunidade e estrutura cedida para esta pesquisa.

Ao Laboratório Brasileiro de Luz Síncrotron (LNLS), instalação nacional aberta operada pelo Centro Brasileiro de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEM), este estudo utilizou recursos da proposta 20160222.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo no. 2013/07793-6 (CEPID), também contribuiu para o financiamento deste estudo.

Ao C-LABMU pela disponibilização de toda estrutura necessária para a realização das diversas medidas e utilização dos equipamentos;

Agradecemos aos Professores. J.J. Mecholsky Jr. e U. Lohbauer por seus valiosos comentários e críticas.

Por fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta pesquisa;

A todos muito obrigada.

A hora mais escura da noite é justamente aquela que melhor nos permite ver
as estrelas.
Charles Austin Beard

RESUMO

O vidro de dissilicato de bário ($\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$) (BS2) é um dos poucos vidros estequiométricos que nucleiam homoganeamente por meio de tratamento térmico. É um sistema modelo pouco avaliado em estudos de propriedades microestruturais. Esta pesquisa sistemática aborda a variação da resistência mecânica e tenacidade a fratura em função das frações de volume cristalizado, tamanho do cristal e efeito das tensões residuais em vitrocerâmicas BS2. Essas características microestruturais foram modificadas *independentemente*; o diâmetro médio do cristal variou de 5 a 100 μm e a fração de volume cristalizado de 0 a 90% (porque os esferulitos não são 100% cristalinos). As tensões residuais internas médias nos esferulitos neste sistema são de **tração** e estimadas na faixa de 40-170 MPa. Amostras com tamanho médio de esferulito $>30 \mu\text{m}$ mostraram cristais fraturados espontaneamente causados pelas tensões residuais. Essas microtrincas afetaram a resistência biaxial, mas não a tenacidade à fratura, (K_{IC}). O K_{IC} aumentou com o aumento do tamanho do esferulito e da fração de volume cristalizado. A análise de difração de raios X revelou que os esferulitos contêm vidro residual, e essa quantidade depende do tamanho dos esferulitos. Os mecanismos de tenacificação foram mais eficazes em vitrocerâmicas contendo esferulitos com maior grau de cristalização interna. A variação do K_{IC} com a *fração volumétrica cristalizada* foi semelhante para vitrocerâmicas com diferentes tamanhos de cristal. A combinação das descobertas atuais sobre $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (cristais sob tensão residual de **tração**) com estudos anteriores de vitrocerâmicas $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (tensão residual **compressiva**) indicam a cristalização de uma fase mais tenaz – *não* o tipo de tensão residual – é o parâmetro crucial que controla a tenacidade e a resistência à fratura. Esses resultados podem ser úteis para projetar novas vitrocerâmicas fortes e resistentes.

Palavras-chave: Vidros, Vitrocerâmica, Dissilicato de bário, Propriedades mecânicas, Tensão residual, Microestrutura.

ABSTRACT

Barium disilicate ($\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$) glass (BS2) is one of the few stoichiometric glasses that nucleates homogeneously via thermal treatment. It is a scarcely assessed model system in microstructure-property studies. This systematic research addresses the mechanical strength and fracture toughness variation as a function of the crystallized volume fractions, crystal size, and the effect of residual stresses in BS2 glass-ceramics. These microstructural features were *independently* modified; the average crystal diameter varied from 5 to 100 μm and the crystallized volume fraction from 0 to 90% (because the spherulites are not 100% crystalline). The average internal residual stresses in the spherulites in this system are **tensile** and estimated to be in the 40-170 MPa range. Samples with mean spherulite size $>30 \mu\text{m}$ showed spontaneously fractured crystals caused by the residual stresses. These microcracking affected the biaxial strength, but not the fracture toughness, (K_{IC}). The K_{IC} increased with increasing the spherulite size and crystallized volume fraction. X-ray diffraction analysis revealed that the spherulites contain residual glass, and this amount depends on spherulite size. Toughening mechanisms were more effective in glass-ceramics containing spherulites with a higher degree of internal crystallization. The variation of K_{IC} with the *crystallized volume fraction* was similar for glass-ceramics with different crystal sizes. Combination of the current findings on $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (crystals under **tensile** residual stresses) with previous studies of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass-ceramics (**compressive** residual stresses) indicates that crystallization of a tougher phase – *not* the type of residual stress – is the crucial parameter controlling fracture toughness and strength. These results can be useful to design novel strong and tough glass-ceramics.

Keywords: Glasses, Glass-ceramics, Barium disilicate, Mechanical properties, Residual stress, Microstructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação bidimensional de estrutura do óxido de silício a) cristalino b) amorfo.	25
Figura 2 - Esquema de entalpia versus temperatura para uma substância formadora de vidro que mostra quatro estados distintos: líquido (L), líquido super-resfriado (LSR), vidro (V) e cristal (C). T_g = temperatura de transição vítrea e T_f = ponto de fusão ou temperatura líquida.	27
Figura 3 - Variação das taxas de nucleação (I) e de crescimento (u) de núcleos em função da temperatura.	30
Figura 4 - Parte do diagrama de fases de BaO-SiO ₂ . Limite de imiscibilidade (binodal) e curva spinodal. Composição BaO.2SiO ₂ indicada por (seta).	32
Figura 5 - Curva da taxa de nucleação (I , m ⁻³ /s ⁻¹) versus temperatura (T , °C) para as amostras submetidas a tratamentos térmicos.	33
Figura 6 - Representação da impressão Vickers para a medida de dureza na superfície da amostra.	38
Figura 7 - Curva de carga versus profundidade de penetração (carregamento-descarregamento). O ciclo demonstra os parâmetros: profundidade de penetração máxima ($h_{máx}$), carga máxima de indentação (P_{max}), profundidade de contato (hc), profundidade final (hf) e a rigidez de descarga inicial (S).	39
Figura 8 - Perfil de indentação de um corte transversal durante e após teste de indentação instrumentada.	41
Figura 9 - Morfologias de trincas: a) trinca cônica; b) trinca radial; c) trinca mediana; d) trinca semicircular; e) trinca lateral.	43
Figura 10 - Os três modos de deslocamento da superfície da trinca. a) Modo I, modo de abertura ou tração; b) Modo II, modo de deslizamento e c) Modo III: modo de rasgamento.	44
Figura 11 - Indentação em vidro de BS2. A medida do comprimento das trincas, $2c$ e a medida da impressão, $2a$	46
Figura 12 - Comparação da geometria de trincas Palmqvist e semicirculares geradas por um indentador Vickers, vistas em uma seção transversal.	47
Figura 13 - Correlação da tenacidade à fratura normalizada pelo parâmetro de dureza e o comprimento relativo das trincas Palmqvist e mediana l/a e c/a	48

Figura 14 - Rampa de aquecimento utilizada no processo de fusão do vidro BS2. ..	51
Figura 15 - a) Fusão do vidro BS2, b) Alívio de tensão e c) obtenção dos vidros BS2 em diferentes formatos.....	51
Figura 16 - Esquema de um forno elétrico utilizado nos processos de tratamentos térmicos.....	54
Figura 17 - a) MO da superfície da amostra atacada e b) imagem da superfície tratada pelo ImageJ®, com os calculos de fração de esferulitos.....	57
Figura 18 - MO da matriz 5x5 de indentação em um vidro BS2 e ponta Berkovich. .	59
Figura 19 - MO do vidro BS2, após indentação Vickers, com distância entre as indentações de de 300 µm.	60
Figura 20 - a) Esquema de carregamento B3B; b) Aparato utilizado para o ensaio de B3B, com esferas de alumina e c) amostras após o ensaio.....	62
Figura 21 - a) Série de indentações Vickers, vista superior da superfície indentada e b) indentações ao longo da superfície da amostra.	64
Figura 22 - a) Esquema do aparato de flexão-em-quatro pontos com as partes internas. b) Sistema de ensaios de flexão-em-quatro pontos.....	65
Figura 23 - MO da vista da trinca gerada após a ruptura da amostra de BS2, com taxa de deslocamento de 500 µm/min, com indentação Vickers.....	65
Figura 24 - Perfilometria óptica da vista da trinca gerada após a ruptura da amostra de BS2, com linhas de 250 µm alinhadas na direção da profundidade da trinca.....	67
Figura 25 - Curvas de DSC obtidas para os vidros BS2 quando aquecidas a 10 °C/min a partir da temperatura ambiente.	69
Figura 26 - Rampa de aquecimento para tratamentos térmicos nas temperaturas de a) 800 °C, b) 785°C, c) e d) 850 °C para obtenção de esferulitos com diâmetro de 5,10,30 e 100µm respectivamente.	71
Figura 27 - Medidas da maior distância da seção transversal para os calculado o tamanho médio de esferulitos e desvio padrao.	72
Figura 28 - Dependência do diâmetro dos esferulitos em função do tempo obtida para o vidro BS2_D nas temperaturas de 800°C, para esferulitos com diâmetro médio de 5µm.....	73

Figura 29 - Dependência do diâmetro dos esferulitos em função do tempo obtida para o vidro BS2_A nas temperaturas de 785°C, para esferulitos com diâmetro médio de 10µm.....	73
Figura 30 - Dependência do diâmetro dos esferulitos em função do tempo obtida para o vidro BS2_A nas temperaturas de 850°C, para esferulitos com diâmetro médio de 30µm.....	74
Figura 31 - Dependência do diâmetro dos esferulitos em função do tempo obtida para o vidro BS2_D nas temperaturas de 850°C, para esferulitos com diâmetro médio de 100µm.....	74
Figura 32 - Imagem da amostra altamente cristalizada a) HC_A e b) HC_D, ambas as amostras com o mesmo tratamento térmico, (700°C/90 min - 940°C/720min).	77
Figura 33 - MO das amostras de BS2. Diâmetro de 5µm a) $f' = 15\%$, b) $f' = 35\%$, c) $f' = 45\%$, d) $f' = 65\%$	77
Figura 34 - MO das amostras de BS2. Diâmetro de 10 µm a) $f' = 3\%$, b) $f' = 15\%$, c) $f' = 35\%$, d) $f' = 45\%$, e) $f' = 60\%$ e f) $f' = 70\%$	78
Figura 35 - MO das amostras de BS2. Diâmetro de 30 µm a) $f' = 20\%$, b) $f' = 35\%$, c) $f' = 50\%$, d) $f' = 70\%$ e e) $f' = 80\%$	79
Figura 36 - MO das amostras de BS2. a) Diâmetro de 100 µm, $f' = 35\%$ em b) imagem por transmissão.....	79
Figura 37 - MO das amostras de BS2. a) BS2_A e b) BS2_D para as amostras altamente cristalizada.....	80
Figura 38 - Micrografias tratadas pelo software ImageJ® da amostra de BS2 parcialmente cristalizada com f' de 35% para esferulitos com diâmetro de a) 5, b)10, c) 30 e d) 100 µm.	81
Figura 39 - MO da evolução do tamanho de esferulitos com fração de volume de 35% para os diâmetro de a) 5, b) 10, c) 30 e d) 100 µm.	82
Figura 40 - MEV de amostras parcialmente cristalizadas com esferulitos com diâmetro de a) 5, b) 10, c) 30 e d) 100 µm; esferulitos revelados por meio de um ataque químico.....	83
Figura 41 - Amostras BS2 com f' de 20, 50 e 70%, respectivamente, para esferulitos com tamanho médio de 30µm.	84

Figura 42 – a) MEV usando detector de elétrons retroespalhados (BSE) superfície da amostra com esferulitos de 10 μm de diâmetro b) EDS pontual no esferulito (espectro1) e na matriz vítrea (espectro2).....	84
Figura 43 - Espectro em linhas do esferulito de BS2 com diâmetro de 10 μm , obtidos por EDS.....	85
Figura 44 – Mapeamento de cor obtidos por EDS para amostras de vitrocerâmica de BS2, com esferulitos de 10 μm	86
Figura 45 - a) Difratogramas da amostra mais cristalizada com diâmetro médio de 100 μm e b) HC_A com α -alumina em uma mistura 50:50 (700°C/90min - 940°C/720min).	87
Figura 46 - Taxa de dilatação térmica obtida para as amostras a) BS2_A vítrea e altamente cristalizada, HC_A e b) amostras de BS2_D vítrea e altamente cristalizada, HC_D.....	89
Figura 47 - DRX de alta temperatura do pó de vidro BS2_A aquecido a uma taxa de 5 °C/min em diferentes temperaturas (picos do DSC) e b) refinamento de Rietveld da amostra em pó BS2_A.....	90
Figura 48 - DRX de alta temperatura do pó de vidro BS2_D aquecido a uma taxa de 5°C/min em diferentes temperaturas (picos do DSC) e b) refinamento de Rietveld da amostra em pó BS2_D.	92
Figura 49 - Difratogramas de BS2, amostras tratados termicamente a 700°C/90 a 120min para nucleação e a 800 °C/25min, 785 °C/20min, 850 °C/10min, 850 °C/60min e 940 °C/720min para crescimento de esferulitos, para amostras em <i>bulk</i> com esferulitos com diâmetro de 5, 10, 30, 100 μm e HC, respectivamente.	93
Figura 50 - Refinamento de Rietveld da amostra altamente cristalizada, HC_D em <i>bulk</i> , tratada termicamente 700 °C/90 min -940 °C/720min.	94
Figura 51 - Refinamento de Rietveld da amostra em <i>bulk</i> , BS2_D, tratada termicamente 700 °C/90 min -1000 °C/720min.	95
Figura 52 - Evolução da cristalização das fases durante o processo de aquecimento das amostras.....	96
Figura 53 - a) Refinamento de Rietveld da amostra altamente cristalizada, HC_D + α -alumina (50-50% em peso de mistura de pó).....	97

Figura 54 - a) Fração de volume cristalizado medida por DRX (f) comparada com a fração de volume de esferulito medida por MO (f') Zanotto; James, (1988). A linha tracejada é onde $f = f'$. b) Quantidade relativa de cristalização de cada esferulito (f / f') em função do tamanho de cristal.	99
Figura 55 - a) DRX de alta temperatura do pó de BS2_A, aquecido a 5°C/min em diferentes temperaturas, 40°C, 200°C, 360°C, 520°C e 680°C, com deslocamento dos picos. Em b) DRX de alta temperatura do pó de BS2_D, aquecido a 5°C/min em diferentes temperaturas, 40°C, 200°C, 360°C, 520°C e 680°C, com deslocamento dos picos.	101
Figura 56 - a) Coeficiente de expansão térmica da célula unitária BS2-L medida por DRX de alta temperatura, BS2_A, b) Coeficiente de expansão térmica da célula unitária BS2-H medida por DRX de alta temperatura, BS2_D.	103
Figura 57 - As representações geradas pelo programa computacional Vesta 2.1.5 com dados da estrutura cristalina, a) B5S8 (ICSD 100311), b) B3S5 (ICSD 100312), c) BS2-L (ICSD 100313) e d) BS2-H (ICSD 100314).	105
Figura 58 - MEV das trincas geradas por indentação Vickers com carga de 20N em: a) vidro, b) 35%, c) 70% de fração cristalina para tamanho médio de esferulitos de 10 μ m e d) altamente cristalizado.	107
Figura 59 - Teste de dureza Vickers (HV) em função da fração de volume de esferulitos e tamanho médio dos esferulitos.	107
Figura 60 - a) Dureza (H) e b) módulo de elasticidade (E) em função da fração volumétrica do esferulito, f' , medida por indentação instrumentada.	109
Figura 61 - Difrátogramas de diferentes vitrocerâmicas de BS2 usados para determinação de tensões residuais.	111
Figura 62 - MEV do formato do esferulito tratado termicamente em 850 °C durante 60 minutos.	115
Figura 63 - MO de uma trinca semicircular gerada por indenação Vickers em vidro de BS2.	116
Figura 64 - Tenacidade à fratura por indentação das amostras de BS2 em função da fração volumétrica cristalizada e tamanho médio dos esferulitos a) modelo proposto por Niihara e b) para o modelo de Anstis.	117
Figura 65 - Resistência a flexão biaxial (B3B) de vitrocerâmicas BS2 em função do tamanho de esferulito para a) de fração de volume de esferulito e b) frações de volume cristalizadas em BS2.	120

- Figura 66 - MO de amostras de vitrocerâmica de BS2 com a) esferulitos de 30 μm e $f' = 20\%$ e b) esferulitos de 100 μm e $f' = 35\%$ mostrando as trincas..... 121
- Figura 67 - a) Tamanho crítico da trinca e livre caminho médio entre esferulitos em função de f' e b) variação de resistência em função de $K_{IC}/\lambda^{0,5}$ para diferentes tamanhos de esferulitos. As linhas são o melhor ajuste linear para cada dado..... 124
- Figura 68 - Variação de K_{IC} a temperatura de 590°C em diferentes intervalos de tempo a) MO da superfície de fratura sem alívio de tensão e b) MO da superfície de fratura 6h a 590°C. 125
- Figura 69- MO das superfícies de fratura das amostras para o a) vidro de BS2 b) 35% e c) 70% volume cristalizado para esferulitos de 10 μm 126
- Figura 70 - Tenacidade à fratura em função do tamanho do esferulito e a) fração volumétrica de esferulito e b) fração volumétrica cristalizada em BS2. O K_{IC} das fases BS2-L e BS2-H (tensões residuais de tração de 40 – 70 MPa) e vitrocerâmicas de dissilicato de lítio (SERBENA *et al.*, 2015) (tensões residuais de compressão de -65 MPa) são plotadas em b)..... 127
- Figura 71 - MEV usando um detector de elétrons retroespalhados (BSE) mostrando trincas radiais. Com indentações Vickers com carga de 20 N em vitrocerâmicas com: a) $f' = 35\%$ e tamanho de esferulito de 10 μm , e (b-c) $f' = 35\%$ e tamanho de esferulito de 30 μm 129
- Figura 72 - Contribuição da deflexão da trinca para a tenacidade à fratura. Tenacidade à fratura experimental e calculada usando a Equação 24. A tenacidade à fratura experimental e calculada a partir da distribuição experimental do ângulo de deflexão da trinca são plotadas como símbolos e curvas sólidas, respectivamente. As linhas tracejadas são linhas retas que conectam os pontos experimentais. 132
- Figura 73 - Perfil da superfície de fratura de amostras de BS2. a) vista superior b) vista em perspectiva do vidro BS2: c) vista superior e amostras d) vista em perspectiva com $f' = 3\%$ e tamanho de esferulitos 10 μm :e) vista superior e amostras f) vista em perspectiva com $f' = 35\%$ e tamanho de esferulitos 10 μm : g) vista superior e amostras h) vista em perspectiva com $f' = 20\%$ e tamanho de esferulitos 30 μm e i) vista superior e amostras j) vista em perspectiva com $f' = 35\%$ e tamanho de esferulitos 30 μm 136

Figura 74 - Perfis de fratura representativos para as diferentes f' e tamanhos de esferulito de a) 5 μ m, b) 10 μ m, c) 30 μ m e d) 100 μ m.	137
Figura 75 - Distribuição dos ângulos de deflexão da trinca obtidos para as superfícies de fratura para diferentes f' e tamanhos de esferulito de a) 5 μ m, b) 10 μ m, c) 30 μ m e d) 100 μ m.	138
Figura 76 - Contagem cumulativa dos ângulos de deflexão para as vitrocerâmicas com diferentes f' e tamanho de esferulito de a) 5 μ m, b) 10 μ m, c) 30 μ m e d) 100 μ m.	138
Figura 77 - MEV das superfícies de fratura das amostras com fração de esferulito de a) 15%, b) 35% c) 45%, e d) 65% para esferulitos com 5 μ m de diâmetro.	139
Figura 78 - MEV das superfícies de fratura das amostras com fração de esferulito a) 3%, b) 15% c) 35%, d) 45%, e) 60% e f) 70% para esferulitos com 10 μ m de diâmetro.	140
Figura 79 - MEV das superfícies de fratura das amostras com fração de esferulito a) 20%, b) 35% c) 50%, d) 70% e e) 80% para esferulitos com 30 μ m de diâmetro.	141
Figura 80 - MEV das superfícies de fratura das amostras com fração de esferulito a) e b) 35% para esferulitos com 100 μ m em diferentes aumentos.....	142
Figura 81 - MEV das superfícies de fratura das amostras a) HC_A e b) HC_D	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições estudadas e fases identificadas para o sistema $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ - $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	34
Tabela 2 - Temperaturas e tempos de tratamentos térmicos realizados para produzir diferentes tamanhos e microestruturas, vidro BS2_A = Anidrol e BS2_D = Dinâmica.	53
Tabela 3 - A análise química da composição do vidro A e do vidro D.....	68
Tabela 4 - Valores de Temperatura de transição vítrea (T_g), Temperatura de início do pico de cristalização (T_{x1}), Temperatura do pico de cristalização (T_{P1}) e Temperatura de início do segundo pico de cristalização (T_{x2}), obtidos via DSC para amostras dos vidros BS2_A e BS2_D quando aquecidas a $10^\circ\text{C}/\text{min}$	70
Tabela 5 - Tamanho médio dos esferulitos e intervalos de tempos dos tratamentos térmicos de nucleação e crescimento nas respectivas temperaturas.....	75
Tabela 6 - Porcentagem em peso para os espectros 1 (esferulito), 2 (matriz vítrea) e mapas composicionais.	85
Tabela 7 - Coeficientes de dilatação térmica obtidos por dilatometria para os vidros BS2_A e BS2_D.....	88
Tabela 8 - As coordenadas e as ocupações atômicas segundo Douglas (1958) e Hesse; Liebau (1980).	106

LISTA DE SIGLAS

Å	Angstrom
ASTM	American Society for testing and materials
B3B	Esferas-sobre-três esferas
BS2	Dissilicato de bário
CIF	Crystallographic Information File
CTE	Coeficiente de Expansão Térmica
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
E	Módulo de elasticidade
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
EMSR	Empresa Mineradora Santa Rosa
EPMA	Electron Probe Microanalyzer
E_r	Módulo de elasticidade reduzida
G_{mc}	Taxa de liberação de energia crítica
G_c	Taxa de liberação de energia de deformação
GSAS	General Structure Analysis System
H	Dureza
h_c	Profundidade de contato
HCl	Ácido clorídrico
HF	Ácido fluorídrico
HK	Dureza Knopp
HV	Dureza Vickers
I(T)	Nucleação de cristais
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
K	Fator intensidade de tensão
K_c	Tenacidade à fratura
K_{Ic}	Tenacidade à fratura em deformação plana
LS2	Dissilicato de lítio
LSR	Líquido super-resfriados
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
QCSCM	Quasi Continuous Stiffness Measurement

S	Rigidez elástica
T	Temperatura
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_P	Temperatura do pico de cristalização
T_x	Temperatura de início do pico de cristalização
$u(T)$	Crescimento de cristais
σ_P	Tensão residual
σ_s	Resistência à flexão
ν	Coefficiente de Poisson

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVOS DESTE TRABALHO	23
2 MATERIAIS VÍTREOS E VITROCERÂMICOS	24
2.1 MATERIAIS AMORFOS E CRISTALINOS	24
2.2 VIDROS.....	25
2.3 MATERIAIS VITROCERÂMICOS	28
2.4 MECANISMOS DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO	29
2.5 OS VIDROS DE DISSILICATO DE BÁRIO	31
3 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS VITROCERÂMICOS	37
3.1 DUREZA.....	37
3.2 DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE	38
3.3 TENACIDADE À FRATURA	42
3.3.1 Tipos e características das trincas	43
3.3.2 Modos de propagação das trincas	44
3.3.3 Tenacidade à fratura por indentação proposto por Niihara e Anstis.....	46
4 MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1 OBTENÇÃO DO VIDRO.....	50
4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	52
4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	52
4.2.2 Composição Química	52
4.2.3 Cristalização das amostras	52
4.2.4 Dilatometria	54
4.2.5 Difração de Raios X (DRX).....	55
4.2.6 Técnica de microscopia.....	56
4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	58
4.3.1 Dureza e Módulo de Elasticidade.....	58
4.3.2 Teste de Microdureza.....	59
4.3.3 Tenacidade à fratura por indentação.....	61
4.3.4 Tensão residual	61
4.3.5 Resistência à flexão biaxial - Esfera-sobre-três esferas (B3B).....	62
4.3.6 Tenacidade à fratura - Flexão-em-quatro pontos	63
4.3.7 Perfilometria óptica.....	66

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	68
5.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	68
5.3 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE ESFERULITOS	70
5.4 MEDIDAS DA FRAÇÃO DE VOLUME DE ESFERULITOS (<i>f'</i>)	80
5.5 MEDIDAS DA FRAÇÃO DE VOLUME CRISTALIZADO (<i>f</i>).....	86
5.6 DILATOMETRIA.....	88
5.7 FASES CRISTALINAS	90
5.8 PROPIEDADES MECÂNICAS	106
5.8.1 Dureza Vickers	106
5.8.2 Dureza e Módulo de Elasticidade.....	108
5.8.3 Tensão Residual	111
5.8.4 Tenacidade a fratura por indentação.....	116
5.8.5 Resistência à flexão biaxial	119
5.8.6 Tenacidade à fratura pela técnica de flexão-em-quatro pontos.....	125
5.8.6.1 Topografia das superfícies de fratura.....	135
6 CONCLUSÃO	144
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	146
REFERÊNCIAS	147

1 INTRODUÇÃO

Vitrocerâmicas resultam da cristalização controlada de uma ou mais fases cristalinas, em uma matriz vítrea. Elas são definidas como '...materiais inorgânicos, não metálicos, preparados por cristalização controlada de vidros por diferentes métodos de processamento. Eles contêm pelo menos um tipo de fase cristalina funcional e um vidro residual. A fração de volumétrica cristalizada pode variar de ppm a quase 100%' (DEUBENER *et al.*, 2018).

Suas propriedades mecânicas são normalmente superior à dos vidros. Por meio de um controle cuidadoso de sua composição e microestrutura, várias vitrocerâmicas foram projetadas para aplicações domésticas e tecnológicas, como implantes bioativos, próteses dentárias, dispositivos ópticos e materiais de baixa expansão térmica (PEITL *et al.*, 2012; SERBENA *et al.*, 2011; ZANOTTO, 2010).

Em vitrocerâmicas, é comum a presença de tensões residuais que surgem durante o resfriamento devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica entre o vidro e as fases cristalinas. Estas tensões residuais têm importante impacto sobre as propriedades das vitrocerâmicas como a tenacidade à fratura e a resistência à flexão (SERBENA; ZANOTTO, 2012). Ensaio para a determinação das propriedades mecânicas dos materiais são de fundamental importância para a obtenção de informações sobre o produto. Essas informações são necessárias para o desenvolvimento de novos materiais, novos processos de fabricação e novos tratamentos na área de pesquisa e desenvolvimento.

O dissilicato de bário ($\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ - BS2) é um dos poucos sistemas estequiométricos de formação de vidro que sofre nucleação volumétrica após aquecimento sem a necessidade de agentes nucleantes (ZANOTTO, 1982). Isso permite um controle rígido da microestrutura desejada em termos de fração de volume cristalizado e tamanho do cristal. Estudos de propriedades mecânicas em vitrocerâmica com um bom controle da microestrutura, como variar de maneira controlada a fração cristalizada e o tamanho do cristal independentemente, são de grande importância. No entanto, existem poucos estudos publicados com essa variação independente de cristalinidade e tamanho de cristal (MASSARDO, 2011; SERBENA *et al.*, 2015).

Dentre as mais bem-sucedidas comercialmente estão as vitrocerâmicas para aplicações odontológicas, as quais se baseiam na cristalização da fase de dissilicato

de lítio (LS2) no volume. As vitrocerâmicas comerciais normalmente contêm uma fração volumétrica de 50 a 80% de cristais de LS2 e tamanho de cristal de 1 a 10 μm incorporados em uma matriz de vidro residual. Os cristais são alongados, formando uma microestrutura altamente interligada, que é responsável pela sua alta resistência mecânica. Nos estágios intermediários de cristalização, quando os cristais de metassilicato de lítio são formados, estas vitrocerâmicas podem ser obtidas de diferentes formas. No final da cristalização, as principais fases cristalinas são normalmente LS2 e metassilicato de lítio. As principais razões para a sua alta resistência são as estruturas interligadas em forma de microestrutura alongada e a incompatibilidade de expansão térmica entre o cristal e a matriz de vidro, o que provoca tensões residuais que contribuem para deflexão da trinca (HÖLAND *et al.*, 2007). Algumas propriedades mecânicas e tensões residuais estequiométricas em vitrocerâmicas de LS2 foram medidas e discutidas em diversos trabalhos (PINTO *et al.*, 2007; FREIMAN; HENCH, 1972).

Em um estudo anterior, a cerâmica de vidro dissilicato de lítio foi caracterizada mecanicamente para a fração de volume cristalizado para um tamanho constante de cristal, um sistema em que os cristais estão sujeitos a tensões residuais de *compressão* (SERBENA *et al.*, 2015), enquanto no sistema BS2, as tensões residuais nos cristais são *trativas*. Portanto, além da caracterização mecânica completa da variação sistemática da fração volumétrica cristalizada para 4 tamanhos diferentes de cristais, este estudo também tem por objetivo avaliar o efeito do tipo (compressão e tração) e da magnitude das tensões residuais nas propriedades mecânicas. Dessa maneira, esta tese serve como modelo adequado para o estudo de sistemas vitrocerâmicos mais complexos.

1.1 OBJETIVOS DESTE TRABALHO

O objetivo geral é a produção de vitrocerâmica de dissilicato de bário, $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (BS2) e avaliação das suas propriedades mecânicas em função do tamanho dos esferulitos e da fração do volume cristalizado.

Os objetivos específicos apresentados no plano de tese são:

- Produzir amostras de vidro de BS2 e caracterizar suas propriedades estruturais, mecânicas e suas morfologias;
- Produzir amostras de vitrocerâmica de BS2, variando a fração cristalina e com tamanho de cristal constante, e caracterizar suas propriedades mecânicas em função de sua microestrutura;
- Comparar as características mecânicas da vitrocerâmica e do vidro de BS2;
- Evidenciar os fatores determinantes para a resistência mecânica em materiais vitrocerâmicos.

2 MATERIAIS VÍTREOS E VITROCERÂMICOS

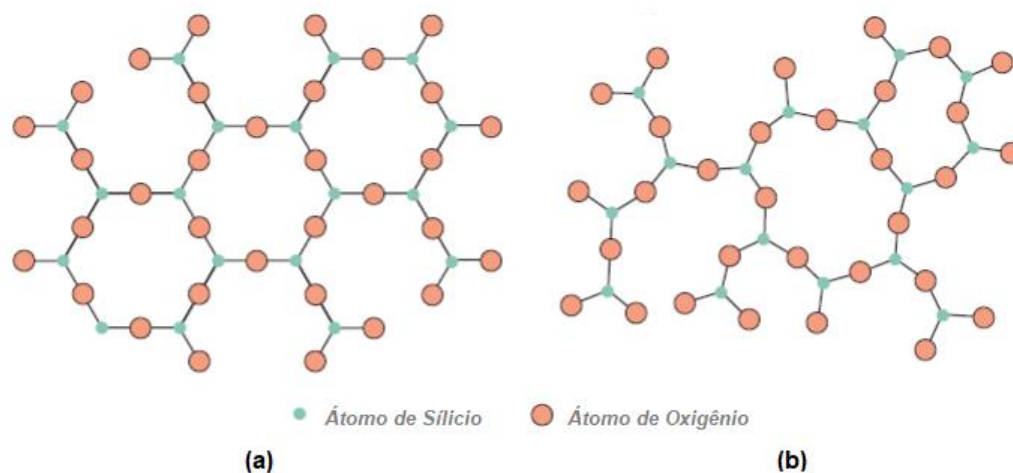
Neste capítulo será apresentada uma breve descrição dos materiais vítreos e vitrocerâmicos, abordando algumas das características que estes materiais apresentam como transição vítrea, mecanismos de nucleação e crescimento de cristais, com ênfase no vidro aqui estudado.

2.1 MATERIAIS AMORFOS E CRISTALINOS

Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade com qual os átomos, moléculas ou íons se orientam entre si, pode-se classificá-los como materiais cristalinos e amorfos. Os materiais cristalinos são aqueles em que os átomos estão distribuídos em sua estrutura atômica de uma forma ordenada ao longo de grandes distâncias atômicas, isto é, existe uma ordenação de longo alcance, tal que, na solidificação os átomos vão se posicionar em um padrão tridimensional repetitivo, no qual cada átomo está ligado com seus átomos vizinhos mais próximos. Os materiais não-cristalinos ou amorfos são formados por arranjos atômicos aleatórios e sem simetria ou ordenação de longo alcance, são isotrópicos, ou seja, suas propriedades independem da direção (CALLISTER, 2007).

Uma condição amorfa pode ser ilustrada mediante a comparação das estruturas cristalina e não-cristalina do óxido de silício (SiO_2), que pode existir em ambos os estados. As Figura 1 a) e Figura 1 b) apresentam diagramas esquemáticos bidimensionais para ambas as estruturas de SiO_2 . Mesmo que cada íon de silício se ligue a três íons de oxigênio para ambos os estados, a estrutura é muito mais desordenada e irregular para a estrutura amorfa.

Figura 1 - Representação bidimensional de estrutura do óxido de silício a) cristalino b) amorfo.



Fonte: Adaptado de Callister (2007).

A formação de um sólido cristalino ou um sólido amorfo depende da facilidade com que uma estrutura atômica aleatória no líquido pode se transformar em um estado ordenado durante a solidificação. O rápido resfriamento por meio da temperatura de solidificação favorece a formação de um sólido amorfo, uma vez que pouco tempo fica disponível para o processo de ordenação (CALLISTER, 2007).

Os materiais vitrocerâmicos podem apresentar ambas as fases, cristalina e amorfa, dependendo da quantidade de cristais existentes no volume do material disperso na matriz vítrea.

2.2 VIDROS

De fato, o vidro tem sido tão essencial para o desenvolvimento da civilização moderna de hoje que um argumento recente propõe que estamos vivendo na Era do Vidro (MORSE; EVENSON, 2016). A palavra “vidro” tem sido tradicionalmente associada a produtos inorgânicos de fusão que foram resfriados a uma condição rígida sem cristalizar, uma definição que é usada em vários procedimentos em tecnologia de vidro, como as normas ISO e ASTM. Numerosos vidros de óxido tradicionais e alguns vidros inorgânicos relativamente novos, como calcogenetos, fluoretos, brometos, oxifluoretos, oxinitretos e outros (aproximadamente 400.000 composições estão registradas no banco de dados SciGlass (ZANOTTO; MAURO, 2017).

Um grande avanço ocorreu com as pesquisas de vidros para a fabricação de instrumentos óticos. Foi por volta de 1884 que esses vidros especiais foram desenvolvidos na Alemanha por Otto Schott, Ernst Abbe e Carl e Roderich Zeiss. A aplicação do conhecimento científico para a melhoria da fabricação e para novas aplicações do vidro avançou de tal forma que atualmente existe uma ampla gama de aplicações para os mais variados tipos de vidros.

Entre os primeiros a estudar o vidro de uma forma mais básica, estava Michael Faraday (1830), o qual definiu vidros como sendo materiais 'mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si'. Para Varshneya (1994);

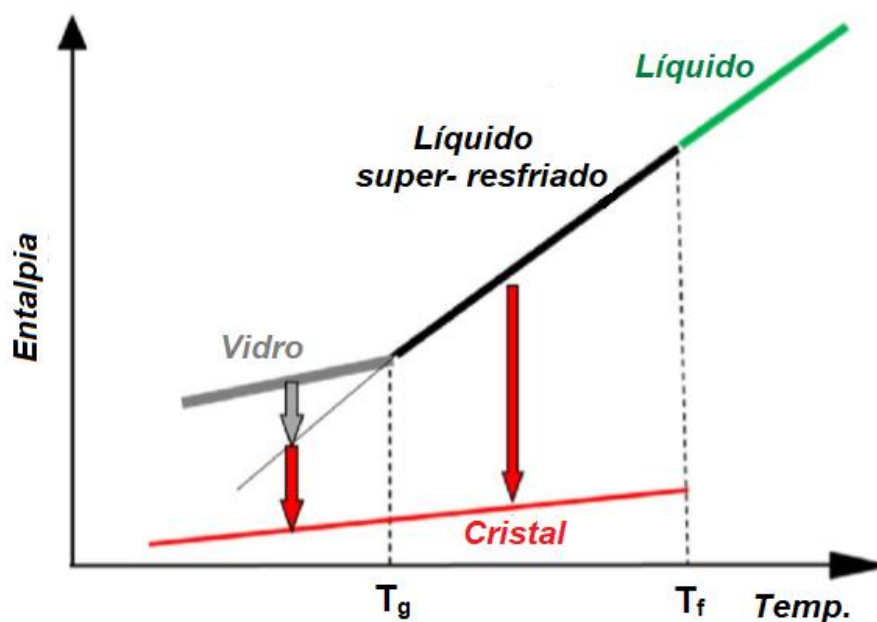
Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido 'não-cristalino' ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios X' (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Os avanços na tecnologia e na ciência do vidro têm servido como ingredientes essenciais para a sociedade moderna, incluindo arquitetura, transporte, medicina, energia, exploração científica, comunicação e exibição de informações (MAURO; ZANOTTO, 2014). Ao longo dos anos os vidros ganharam várias definições. Zanotto e Mauro (2017) propuseram uma nova definição para vidros: O vidro é um estado fora do equilíbrio termodinâmico (estado em que os equilíbrios térmico, químico e mecânico ocorrem simultaneamente) e não cristalino da matéria, que parece sólido em uma curta escala de tempo, mas que relaxa continuamente em direção ao estado líquido. Outra definição alternativa e mais detalhada de Zanotto e Mauro é:

O vidro é um estado fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino da matéria condensada, que exibe uma transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar.

As diferenças entre cristal e vidro podem ser explicadas pelo diagrama de temperatura versus entalpia, como mostrado esquematicamente na Figura 2.

Figura 2 - Esquema de entalpia versus temperatura para uma substância formadora de vidro que mostra quatro estados distintos: líquido (L), líquido super-resfriado (LSR), vidro (V) e cristal (C). T_g = temperatura de transição vítrea e T_f = ponto de fusão ou temperatura líquida.



Fonte: Adaptado de ZANOTTO; MAURO (2017).

Para entender algumas das principais características e a natureza dos vidros, diferentes regiões podem ser definidas como:

- I. Em equilíbrio, os líquidos termodinamicamente estáveis (L) só existem acima do ponto de fusão ou da temperatura líquida, T_f . Eles nunca se cristalizam.
- II. Líquidos super-resfriados (LSR) existem entre T_f e a temperatura de transição vítrea, T_g . Eles são metaestáveis, isto é, uma barreira termodinâmica deve ser superada para que ocorra a nucleação de cristal, e eles eventualmente cristalizam (setas vermelhas) após um certo tempo;
- III. Os vidros (V) existem abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g . Eles são termodinamicamente instáveis e relaxam espontaneamente em direção ao estado líquido super-resfriado em qualquer temperatura diferente de zero (seta cinza). A transição vítrea ocorre em T_g , a temperatura em que o tempo experimental ou de observação, t_{obs} , é semelhante ao tempo médio de relaxamento estrutural do LSR, τ_R . No caminho de aquecimento, o vidro muda para um LSR em T_g . A qualquer temperatura positiva, acima ou abaixo de T_g , por tempos suficientemente longos ($t_{obs} \gg \tau_R$), qualquer LSR ou vidro relaxa e depois eventualmente cristaliza).

IV. Cristais (C) são verdadeiros sólidos com estruturas atômicas organizada em curto, médio e longo alcance, que são termodinamicamente estáveis abaixo de T_f . (ZANOTTO; MAURO, 2017).

2.3 MATERIAIS VITROCERÂMICOS

A ciência e a tecnologia moderna exigem constantemente novos materiais com propriedades especiais para obter inovações. Este desenvolvimento centra-se na melhoria de processos de fabricação e trabalhos científicos e tecnológicos. Isso significa produzi-las de maneira mais rápidas, economicamente mais favoráveis, melhores em qualidade e com inúmeras combinações de propriedades, as quais podem ser obtidas para as mais diversas aplicações. Ao mesmo tempo, novos materiais são introduzidos para melhorar nossa qualidade de vida em geral, especialmente em medicina humana, odontologia e na vida cotidiana. Entre todos esses novos materiais, um grupo é especialmente importante: materiais vitrocerâmicos, os quais possibilitam combinar as propriedades especiais das cerâmicas sinterizadas convencionais com as características distintivas dos vidros (HÖLAND; BEALL, 2002).

As vitrocerâmicas são materiais policristalinos obtidos pela cristalização controlada de certos vidros que formam uma ou mais fases cristalinas dispersas em uma matriz de vidro residual (MONTAZERIAN; SINGH; ZANOTTO, 2015). A base da cristalização interna controlada reside na nucleação eficiente que permite o desenvolvimento de grãos finos, orientados aleatoriamente, geralmente sem vazios, microtrincas ou outra porosidade (HÖLAND; BEALL, 2002).

A descoberta da vitrocerâmica, que ocorreu em meados da década de 1950 pelo famoso químico norte-americano S. Donald Stookey, revolucionou a indústria do vidro ao permitir novas propriedades, como alta tenacidade à fratura e baixo coeficiente de expansão térmica em comparação com os vidros tradicionais (BEALL, 2016). Outra característica importante na produção de vitrocerâmicas consiste na necessidade de controlar a evolução de diferentes tipos de cristais, simultaneamente ou de forma independente, crescendo no interior ou nas superfícies das amostras (DEUBENER *et al.*, 2018).

Os materiais vitrocerâmicos tem suas vantagens: podem ser produzidos em massa por qualquer técnica de formação de vidro, é possível projetar sua

nanoestrutura ou microestrutura para uma determinada aplicação, têm uma porosidade zero ou muito baixa e combinam uma variedade de propriedades desejadas. Um exemplo de sucesso obtido pela cristalização controlada de um vidro é a Zerodur®, uma vitrocerâmica semitransparente e não porosa produzida pela Schott. Ela possui um coeficiente de expansão térmica extremamente baixo ($0,00 \pm 0,02 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre $0 \text{ }^\circ\text{C}$ e $50 \text{ }^\circ\text{C}$), que pode até mesmo ser zero ou ligeiramente negativo em algumas faixas de temperatura. Outra característica desta vitrocerâmica é a sua elevada homogeneidade e boa transparência na faixa de 400 a 2.300 nanômetros, que inclui a faixa do visível. Tais características tornam a vitrocerâmica Zerodur® um material preferido para montagens de lentes de telescópios e cooktops. Esta e uma série de outras aplicações para a Zerodur® e outras vitrocerâmicas de sucesso foram descritas por Zanotto (2010).

2.4 MECANISMOS DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO

O tipo de tratamento de nucleação apresentado é de estágio duplo (que é o mais comum), mas também existe o de estágio simples ou único (single-stage). No tratamento simples, as amostras são tratadas termicamente em uma temperatura onde ocorrem os fenômenos de nucleação e de crescimento de cristais simultaneamente, este tipo de tratamento é aplicado quando as taxas de nucleação são elevadas (Fokin *et al.*, 2006).

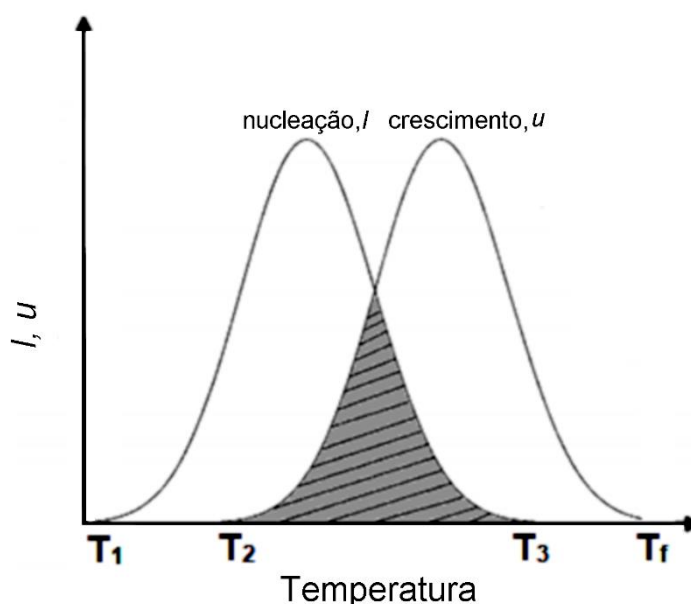
A cristalização controlada de vidros é um pré-requisito importante no desenvolvimento de vitrocerâmicas. O termo cristalização refere-se a uma combinação de dois processos: nucleação e crescimento. Na nucleação pequenos núcleos cristalinos são formados, enquanto que no processo de crescimento, que pode ocorrer em outra temperatura, esses núcleos crescem (SHELBY, 2005).

A nucleação homogênea ocorre quando a matriz da fase amorfa for homogênea quimicamente, estruturalmente e energeticamente. Inicialmente formam embriões de uma nova fase que podem servir como centro de nucleação espontâneos dentro do fundido. A nucleação heterogênea ocorre quando superfícies ou agentes nucleantes presentes nos vidros apresentam grande probabilidade de desenvolver um núcleo, tornando-se sítios preferenciais para a nucleação (HÖLAND; BEALL, 2002). As superfícies podem ser: contornos de grãos, discordâncias, bolhas, partículas de impurezas ou imperfeições presentes nos vidros (ARAÚJO, 1997).

Após a formação de núcleos estáveis na matriz vítrea, a cristalização começa a ocorrer através do crescimento da nova fase. Controlando-se o tempo na temperatura de nucleação, é possível controlar o número de cristais e, controlando-se o tempo de tratamento na temperatura de crescimento, é possível controlar o tamanho dos grãos cristalinos e a fração da fase cristalina (SERBENA *et al.*, 2015).

Na Figura 3 estão representadas a taxa de nucleação (I), que é o número de núcleos produzidos por unidade de tempo, e a taxa de crescimento (u), taxa na qual os núcleos crescem, ambas as curvas dependem da temperatura (ARAÚJO, 1997).

Figura 3 - Variação das taxas de nucleação (I) e de crescimento (u) de núcleos em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de ARAÚJO (1997).

Para a formação de um vidro a partir da fase líquida é necessário resfriá-lo rapidamente a fim de evitar a cristalização. Quando o líquido é rapidamente resfriado até uma temperatura abaixo de T_f , o crescimento de núcleos é teoricamente possível entre T_f e T_2 . A formação inicial de núcleos, que ocorre entre T_1 e T_3 , consiste em uma condição necessária antes que o crescimento seja possível. Assim, existe uma região crítica entre T_1 e T_2 que possibilita a cristalização.

Se a região compreendida pelo intervalo T_1 - T_2 for pequena, nenhuma cristalização perceptível ocorrerá e o sistema passará para o estado vítreo. Se a nucleação e o crescimento forem grandes e existir uma superposição razoável entre as curvas, haverá grande possibilidade de uma completa cristalização. Se, no

intervalo T_1 - T_2 , a taxa de nucleação for pequena e a taxa de crescimento for grande, ocorrerá a cristalização de um pequeno número de cristais no interior da fase amorfa. Finalmente, se a taxa de nucleação for grande e a taxa de crescimento for pequena, o resultado será um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos (ARAÚJO, 1997).

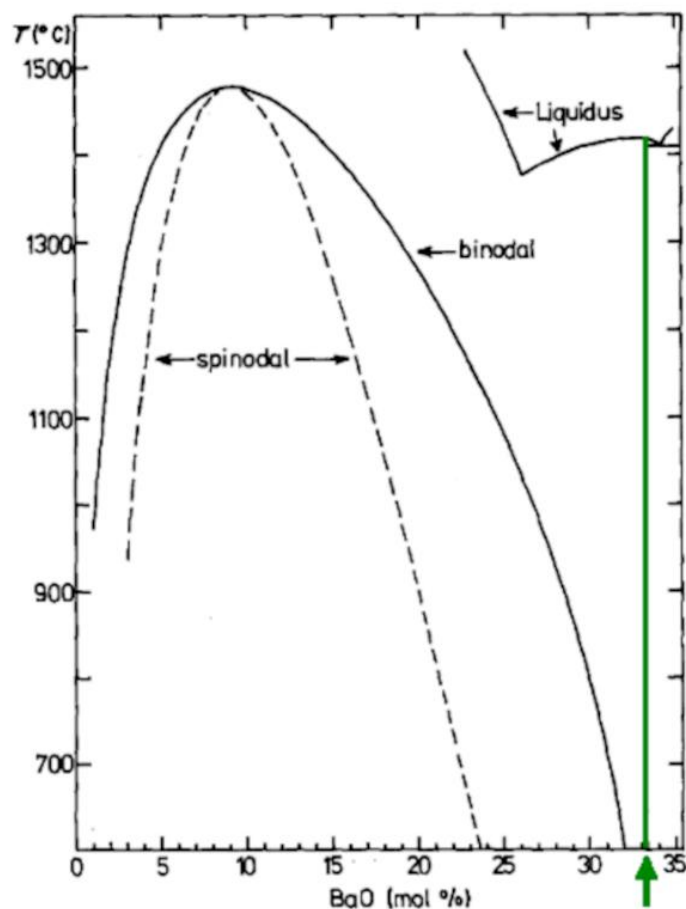
Portanto, os tratamentos térmicos utilizados ocorrem em dois estágios, sendo o primeiro estágio realizado a temperaturas próximas de T_g , para promover a nucleação, e o segundo estágio a temperaturas mais altas, para promover o crescimento dos cristais.

2.5 OS VIDROS DE DISSILICATO DE BÁRIO

Dentro do sistema BS, o vidro de composição $BaO \cdot 2SiO_2$ (33,3% mol de BaO e 66,7% mol de SiO_2) apresenta duas características principais; nucleação no volume sem a necessidade de adição de agentes nucleantes e a cristalização estequiométrica, ou seja, composição do cristal igual à da matriz vítrea (JAMES, 1985). Além disso, o vidro $BaO \cdot 2SiO_2$ é um dos poucos vidros silicatos com as características acima citadas que ainda não foi estudada as suas propriedades mecânicas.

O diagrama de fases do sistema sílica-bário foi estudado por Roth e Levin, (1959) e parte do diagrama de fase está representado na Figura 4, para uma faixa de composição molar de 1% a pouco mais de 35% de BaO.

Figura 4 - Parte do diagrama de fases de BaO-SiO₂. Limite de imiscibilidade (binodal) e curva spinodal. Composição BaO.2SiO₂ indicada por (seta).



Fonte: Adaptado de Ramsden; James, 1984b).

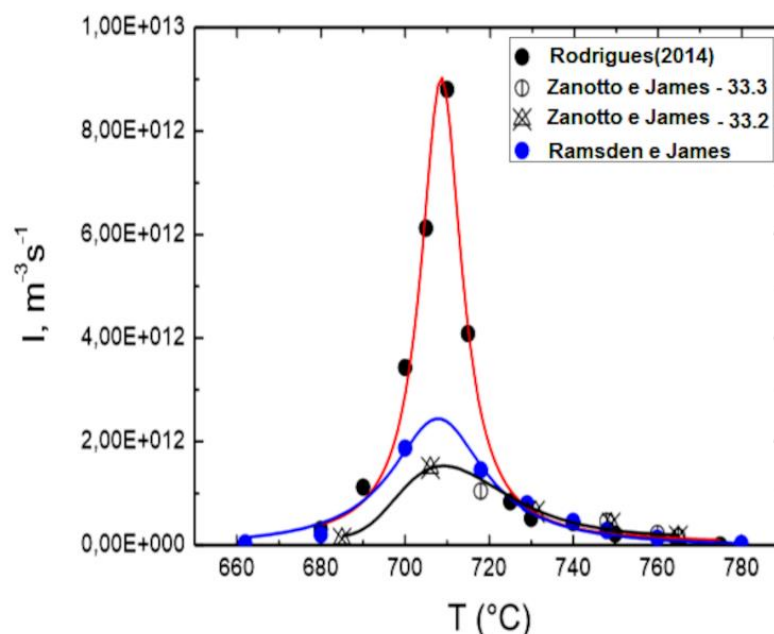
Observa-se um limite de imiscibilidade de líquido-líquido, que consiste em dois tipos de composição: a binodal que se dá nas regiões de teores de BaO inferiores a 3% em mol e para % BaO entre 23 e 32% em mol, e a espínodal, que ocorre entre 3% e aproximadamente 23% em mol de BaO. A composição de BS2 funde congruentemente a 1420°C e apresenta uma transição polimórfica, em 1350°C, entre as formas cristalinas de baixa temperatura (ortorrômbica, BS2-L) e de alta temperatura (monoclínica, BS2-H) (RAMSDEN; JAMES, 1984a).

Observa-se na Figura 5 que a curva de nucleação abrange um intervalo de temperatura e apresenta uma temperatura de máxima nucleação que se encontra entre 700 °C e 720 °C. Considerando $T_g = 696$ °C, constata-se que $T_{max} \geq T_g$, conforme critérios sugeridos por Zanotto e Weinberg (1989) e James (1985) para vidros que nucleiam internamente.

Para fins de comparação, as taxas de nucleação no regime estacionário, I_{st} , determinadas experimentalmente por vários pesquisadores, o vidro de BS2 apesar de

terem composição nominal próximas, os vidros são diferentes com relação às impurezas majoritárias, teores de OH-, etc.

Figura 5 - Curva da taxa de nucleação (I , m^{-3}/s^{-1}) versus temperatura (T , $^{\circ}C$) para as amostras submetidas a tratamentos térmicos.



Fonte Adaptado de RODRIGUES (2014).

Comparado os dados de nucleação de cristais, observa-se uma mudança tanto no valor da temperatura onde a nucleação de cristais é máxima, quanto no valor da taxa máxima de nucleação de cristais. Para Ramsden e James (1984a) encontraram valores de temperatura máxima de nucleação de $700^{\circ}C$ e taxa máxima de nucleação $1,87 \times 10^{12} m^{-3}.s^{-1}$, e os resultados obtidos por Rodrigues (2014) $710^{\circ}C$ e $8,80 \times 10^{12} m^{-3}.s^{-1}$.

Na pesquisa feita por Rodrigues (2014), identificou-se diferença nos valores da taxa de nucleação para regimes estacionários nas temperaturas de 700 , 690 e $680^{\circ}C$. Esta diferença está relacionada principalmente com o fato de que, segundo Ramsden e James (1984b); Ramsden e James (1984a) e Zanotto e James (1988), as taxas de nucleação determinadas para as temperaturas onde o período de indução é significativo ($690^{\circ}C - 720^{\circ}C$) podem estar subestimadas, em virtude de se ter utilizado tempos de tratamentos térmicos relativamente curtos.

Para o sistema $BaO.SiO_2$, o crescimento de cristais ocorre a partir de números fixos de núcleos e os cristais são do tipo esferulíticos: resultam do crescimento tridimensional que se alongam em todas as direções, produzindo estruturas esféricas.

A morfologia dos cristais esferulíticos pode ser observada na escala de micron, sendo que os mesmos são compostos por duas fases polimórficas: monoclinica e ortorrômbica.

Roth; Levin, (1959) estudaram o diagrama de fase do dissilicato de bário em diferentes composições, com o teor de BaO variando entre 33% e 40%mol. No trabalho destes autores, pode-se observar que estrutura do BS2-L é estável em temperaturas inferiores a 1350°C, enquanto o BS2-H se manifesta em temperaturas mais altas. Dependendo do tempo de tratamento térmico, estas fases podem ser observadas em outras temperaturas, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Composições estudadas e fases identificadas para o sistema BaO.2SiO₂-2BaO.3SiO₂.

Composição		Tratamentos térmicos		Fases obtidas por DRX
BaO (mol%)	SiO ₂ (mol%)	temperatura (°C)	tempo (h)	
33,33	66,67	1200	2	BS2-L
		1335	18	BS2-L + BS2-H
		1340	52	BS2-L
		1352	5	BS2-L + BS2-H
		1358	16	BS2-L + BS2-H
		1360	1,5	BS2-L
		1373	16	BS2-L + BS2-H
		1385	2,5	BS2-L + BS2-H
		1390	1,75	BS2-H
		1419	0,33	BS2-H

Fonte: Adaptado de Roth; Levin, (1959)

Lewis e Smith (1976) submeteram amostras vítreas de BS2 a tratamentos isotérmicos em temperaturas que variaram entre 700°C e 900°C por diversos tempos. Eles identificaram a fase monoclinica durante a cristalização do dissilicato de bário vítreo. Com auxílio de microscopia eletrônica de transmissão (MET), Ramsden e James (1984b) estudaram os estágios iniciais da cinética de cristalização de um BaO.2SiO₂ vítreo e concluíram que, mediante tratamento térmico, surgem pequenas esferas com estrutura monoclinica e a partir destas esferas surgem agulhas com estrutura ortorrômbica. Segundo os trabalhos encontrados na literatura, a morfologia dos cristais observados na escala de micron no vidro BaO.2SiO₂ seria compostos por duas fases polimórficas: monoclinica e ortorrômbica (ZANOTTO, 1982; TAKAHASHI *et al.*, 2009; TAKAHASHI; MASAI; FUJIWARA, 2009).

Herrmann *et al.*, (2012) doparam um vidro de 32,0 BaO. 68,0 SiO₂ (%mol) com 0,04 Eu₂O₃ (%mol) e submeteram a tratamentos térmicos controlados entre 750 e 1100°C por diversos intervalos de tempo. Eles detectaram a formação da fase monoclinica em 900°C enquanto a fase ortorrômbica formava a 1100°C. Silva; Mercury; Cabral, (2013) trataram termicamente a amostra a 1000 °C por 12h em um forno de tubo vertical e observaram que o material é monofásico, apresentando apenas a presença da fase ortorrômbica.

Araujo *et al.*, (2015) estudaram a cristalização do dissilicato de bário através de experimentos de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) com taxa de aquecimento constante de 10 °C/min. Os resultados reportados pelos autores revelam a presença de duas estruturas cristalinas, uma monoclinica, Ba₂Si₄O₁₀, e outra ortorrômbica, Ba₂Si₄O₁₀. A fase monoclinica é observada após o tratamento térmico em 900 °C. Também se constatou a precipitação de fases distintas; pois, a partir de 1000 °C, ocorre a precipitação de duas fases de sanbornite; uma de estrutura monoclinica e outra ortorrômbica e em 1100 °C ocorre uma transformação polimórfica completa da monoclinica para a estrutura ortorrômbica.

Evaristo *et al.*, (2020) realizaram um estudo sistemático do BS2, em pressão atmosférica pelo processo convencional de fusão e submeteram à tratamentos térmicos para obter vitrocerâmicas em pressão atmosférica e em alta pressão. Três grupos de amostras foram submetidos a alta pressão: o primeiro grupo foi submetido a temperatura ambiente e os outros dois a tratamentos térmicos em alta pressão para nucleação (710 °C por 2 h) e crescimento de cristais (860 °C ou 960 °C por 30 min). Para fins comparativos as amostras também foram tratadas termicamente em pressão atmosférica. Os resultados de DRX mostram que em pressão atmosférica, as fases formadas foram Ba₆Si₁₀O₂₆ monoclinico, Ba₂Si₄O₁₀ ortorrômbico e monoclinico, dependendo da temperatura. Em 7,7 GPa com crescimento de cristais em 860 °C, foram identificadas as fases BaSiO₃ ortorrômbica, coesita (SiO₂) e o Ba₆Si₁₀O₂₆ monoclinico que aparece predominantemente em 7,7 GPa e 960 °C. Em 2,5 e 4,0 GPa, o Ba₂Si₄O₁₀ ortorrômbico se forma quando tratado a 960 °C, quando tratado em 860 °C forma Ba₂Si₄O₁₀ monoclinico e ortorrômbico respectivamente.

Os primeiros estudos sobre vitrocerâmicas de silicato de bário despertaram atenção especial, pois as morfologias aciculares melhoram a sua resistência à flexão e aumentaram seus módulos elásticos (FREIMAN; ONODA; A.G. PINCUS, 1974). Essas propriedades tornaram as vitrocerâmicas à base de silicato de bário excelentes

candidatas a materiais selantes de células de combustível de óxido sólido (TREJO *et al.*, 2012). As vitrocerâmicas de silicato de bário também têm recebido um interesse renovado como potencial material de laser de fibra óptica, e quando dopada com elementos de terras raras, mostra uma fosforescência persistente impressionante ao longo de 10 horas (WANG *et al.*, 2014; JIA *et al.*, 2015). Além dessas importantes aplicações, o fato de os vidros de silicato de bário apresentarem nucleação de volume na escala de tempo experimental os tornou foco de consideráveis investigações científicas (MOULTON *et al.*, 2022). O estudo das propriedades mecânicas do vidro BS2 em função do tamanho do cristal e da fração volumétrica cristalizada também servirá como modelo para o estudo de sistemas mais complexos.

3 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS VITROCERÂMICOS

As propriedades mecânicas estão relacionadas ao comportamento do material quando está sujeito à ação de esforços mecânicos. É necessário conhecer se o material sofrerá ruptura ou deformação quando exposto a uma carga ou força. Algumas das principais propriedades mecânicas são: resistência mecânica, dureza, tenacidade à fratura e módulo de elasticidade.

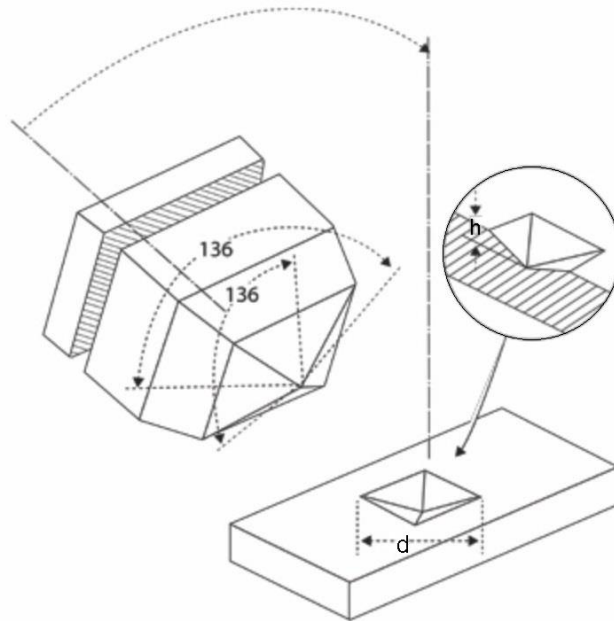
3.1 DUREZA

Dureza é uma propriedade mecânica que mede a resistência de um material à deformação plástica. Os primeiros testes de dureza foram baseados em minerais naturais, a partir de uma escala construída apenas com a capacidade de um material riscar ou não outro mineral. Foram atribuídos valores de 1 a 10 na escala, sendo o valor de dureza 1 para o talco e o valor 10 para o diamante. Técnicas de dureza quantitativa foram desenvolvidas ao longo dos anos em que um pequeno penetrador é forçado contra a superfície de um material a ser testado, sob condições controladas de módulo e taxa de aplicação de carga (ASTM C:1327-15, 2019). Mede-se a profundidade ou tamanho do recuo resultante, que por sua vez está relacionado a um número de dureza; quanto mais macio o material, maior e mais profundo é a penetração, e menor o número do índice de dureza (CALLISTER, 2007).

As medidas de dureza são apenas relativas e deve-se ter cuidado ao comparar valores determinados por diferentes técnicas. Os testes de dureza são realizados com mais frequência do que qualquer outro teste mecânico por várias razões: (i) são testes simples e baratos, para os quais geralmente não há necessidade de preparação especial das amostras; (ii) o teste não é destrutivo, isto é, a amostra não é fraturada nem excessivamente deformada; um recuo pequeno é a única deformação e (iii) outras propriedades mecânicas frequentemente podem ser estimadas a partir de dados de dureza (CALLISTER, 2007).

Esta determinação de microdureza Vickers, *HV*, está baseada no tamanho da impressão causada na superfície do material pela carga aplicada pelo penetrador de diamante. Este penetrador tem formato piramidal, com seção quadrada com ângulo entre as faces opostas de 136° , como mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Representação da impressão Vickers para a medida de dureza na superfície da amostra.



Fonte: Adaptado de Glinicki; Zielinski (2004).

A dureza, determinada através da impressão deixada pelo indentador logo após a realização do teste, é calculada pela razão entre a carga aplicada no corpo de prova e a área da depressão, Equação 1:

$$HV = \frac{P}{A} = \frac{2P \operatorname{sen}(136^\circ/2)}{d^2} = \frac{1,8544 P}{d^2} \quad (1)$$

onde A é a área de impressão, P é a carga aplicada e d é o comprimento médio das diagonais da impressão residual (FISCHER-CRISPPS, 2007 ; MEYERS; CHAWLA, 2009).

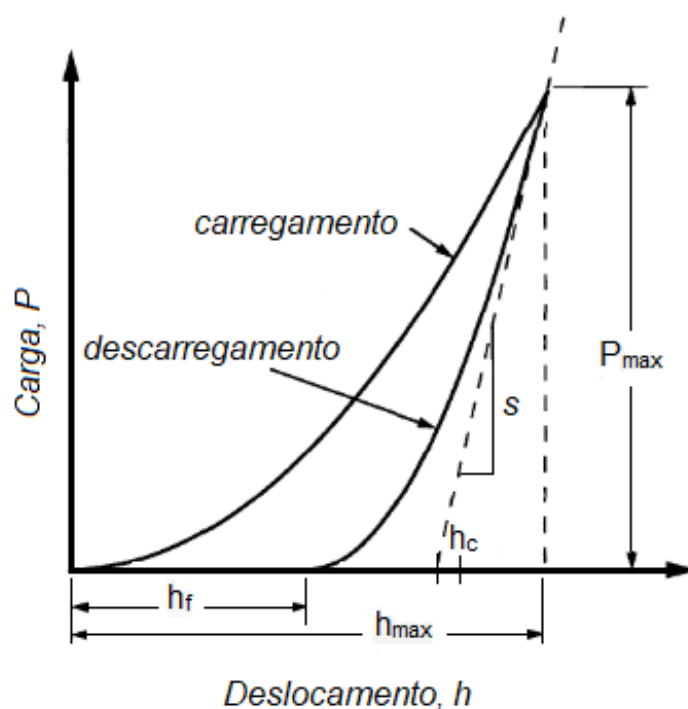
3.2 DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE

Com o passar dos anos, os pesquisadores têm buscado informações mais precisas no desenvolvimento de técnica capazes de realizar medições das propriedades mecânicas dos materiais em escalas submicrométricas, e com isso, desenvolveram instrumentos que conseguem medir continuamente a força e o deslocamento de um indentador no processo de indentação. Com tal técnica, é

possível se fazer penetrar uma ponta de diamante no material, e assim controlar e registrar os valores da carga aplicada e valores da profundidade de penetração.

As devidas propriedades mecânicas dos materiais podem ser obtidas analisando-se o diagrama de carga aplicada em relação ao deslocamento (Figura 7) utilizando assim o método desenvolvido por Oliver e Pharr (1992). Tal método utilizado leva em conta a interação entre o penetrador e o material estudado, partindo do ciclo completo da curva de carregamento e descarregamento do penetrador na amostra, possibilitando assim a determinação do módulo de elasticidade (E) e da dureza (H), sem a necessidade de se determinar a área da impressão por MO.

Figura 7 - Curva de carga versus profundidade de penetração (carregamento-descarregamento). O ciclo demonstra os parâmetros: profundidade de penetração máxima ($h_{máx}$), carga máxima de indentação (P_{max}), profundidade de contato (h_c), profundidade final (h_f) e a rigidez de descarga inicial (S).



Fonte: Adaptado de Oliver; Pharr (1992).

O módulo de elasticidade (E) pode ser definido como sendo a medida da rigidez do material, dependendo da composição química, das forças de ligação interatômicas e da estrutura cristalográfica, sendo assim, uma propriedade intrínseca de cada material. Desta forma, o material sendo mais rígido, sua deformação elástica resultante da aplicação de uma carga será menor e o módulo de elasticidade do material será maior.

Ao se encontrar em contato mecânico, ambos (superfície e indentador) sofrem deformação elasto-plástica. A aquisição dos dados se dá sobre a obtenção de uma curva de carga em relação ao deslocamento, com a qual pode-se calcular a rigidez elástica de contato (S), dada pela derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade (h) no ponto de carga máxima, conforme a Equação 2:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (2)$$

Quando em contato com a amostra, tanto o indentador e amostra sofrem uma deformação por não serem perfeitamente rígidos, e isso deve ser levado em consideração no processo de indentação. Sendo assim, é obtido o módulo de elasticidade reduzido (E_r) que se refere ao conjunto indentador - amostra, onde sua relação é definida pela Equação 3:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 + \nu_i^2)}{E_i} \quad (3)$$

E_i e ν_i são o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson do indentador e ν é a razão de Poisson da amostra, o índice i corresponde ao indentador. Os indentadores comercializados são de diamante, pelo fato deste apresentar a maior dureza ($E_i = 1141$ GPa e $\nu_i = 0,07$).

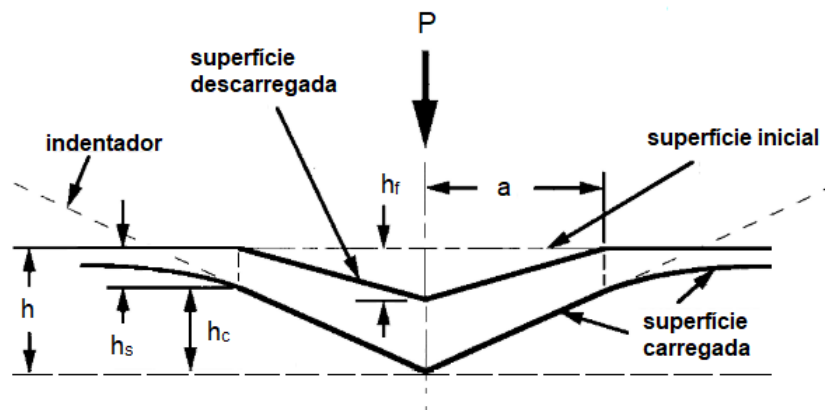
O coeficiente de Poisson (ν) relaciona as deformações transversal e longitudinal de um material, o qual está relacionado com os módulos volumétrico e de cisalhamento e, por consequência, também indica características dos materiais como a facilidade de densificarem ou cisalharem. ν varia entre 0,18 e 0,30 para vidros (GREEN, 1998). A rigidez elástica de contato (S) e o módulo de elasticidade reduzido (E_r) estão associados pela seguinte relação, Equação (4):

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2\beta\sqrt{A}}{\Pi} E_r \quad (4)$$

sendo β um parâmetro adimensional que depende da geometria da ponta do indentador e A a área da superfície projetada em função da profundidade de contato. Para o cálculo da área, é necessário saber a profundidade de contato (h_c), que para um indentador Berkovich é igual a $24,56 h_c^2$ (FISCHER-CRISPPS, 2007).

Na Figura 8 está representada esquematicamente um corte da seção transversal da amostra e identifica os parâmetros usados na análise quando a amostra está sujeita à aplicação de uma carga.

Figura 8 - Perfil de indentação de um corte transversal durante e após teste de indentação instrumentada.



Fonte: Adaptado de Oliver; Pharr (1992).

Na região de indentação, a amostra sofre uma pequena deflexão na superfície (h_s). A profundidade máxima, ou deslocamento total, (h_{max}) é a soma da profundidade de contato (h_c) e do deslocamento que a superfície sofre em relação a posição inicial (h_s) (Equação 5):

$$h_{max} = h_c + h_s \quad (5)$$

Sendo que o deslocamento da superfície sob carregamento é dado pela Equação 6:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (6)$$

onde P_{max} é a carga máxima e ε é um parâmetro que depende do tipo de indentador. Para o indentador Berkovich, $\varepsilon = 0,75$. Substituindo a Equação (5) na Equação (6), tem-se a Equação 7:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (7)$$

Para determinar a dureza num ciclo completo de penetração, é necessário medir S , para determinar também a área de contato projetada. A H está relacionada com a deformação plástica permanente verificada em um material penetrado. Quanto menor for a deformação plástica permanente, maior o valor de H . O valor da H é determinado pela razão da carga aplicada na amostra com a área de contato projetada pela Equação 8:

$$H = \frac{P_{max}}{A(h_c)} \quad (8)$$

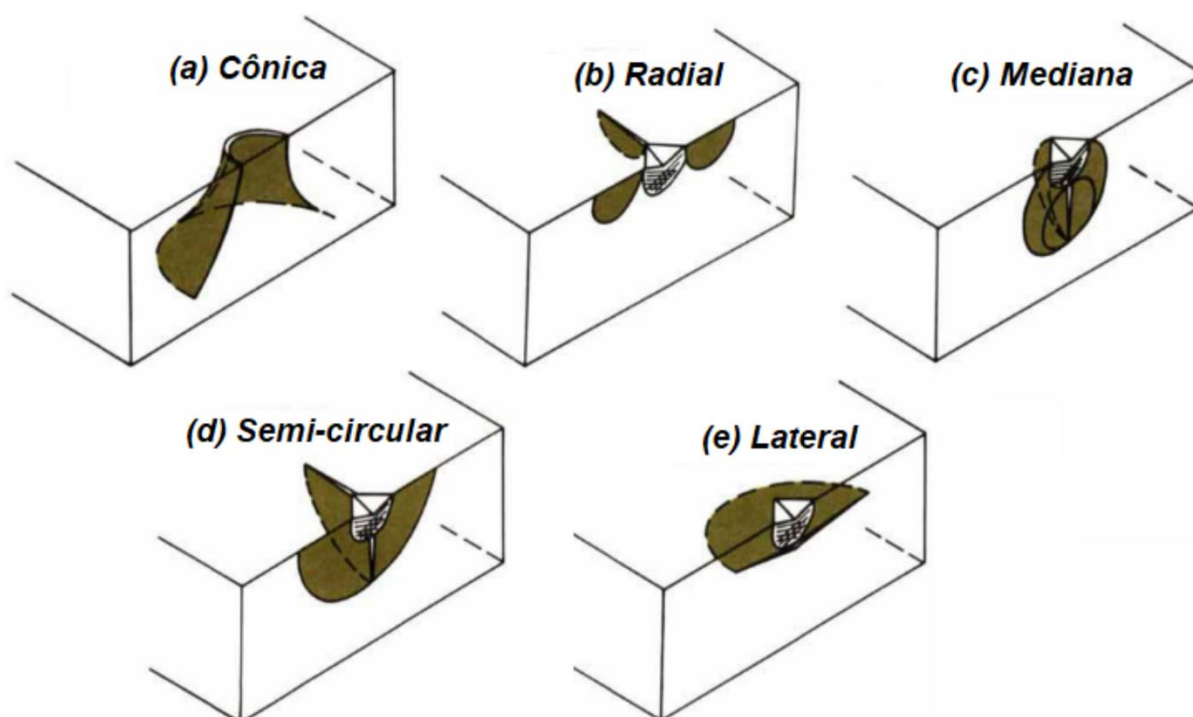
3.3 TENACIDADE À FRATURA

A tenacidade à fratura é a medida da capacidade de um material de absorver energia até a fratura. Para uma trinca pré-existente em um material, o fator de intensidade de tensão na ponta da trinca pode variar com o nível de carregamento aplicado e com o comprimento da trinca. Porém, existe um nível crítico de intensidade de tensão que causa a fratura, definido como tenacidade à fratura. Diversas trincas podem ser geradas na superfície de um material frágil devido a danos por contato mecânico com outros materiais. Uma das técnicas utilizadas para determinar a tenacidade à fratura consiste na medida do comprimento das trincas radiais produzidas por penetração do indentador. Essa técnica é bastante utilizada por ser simples e rápida (NIIHARA; MORENA; HASSELMAN, 1982).

3.3.1 Tipos e características das trincas

A geometria das trincas depende da configuração da ponta, da carga aplicada e das propriedades do material. De acordo com Cook e Pharr (1990), existem cinco tipos principais de trincas geradas por penetração, as quais são classificadas conforme a morfologia: cônica, radial, mediana, semicircular e lateral (Figura 9).

Figura 9 - Morfologias de trincas: a) trinca cônica; b) trinca radial; c) trinca mediana; d) trinca semicircular; e) trinca lateral.



Fonte: Adaptado de Cook, Pharr (1990).

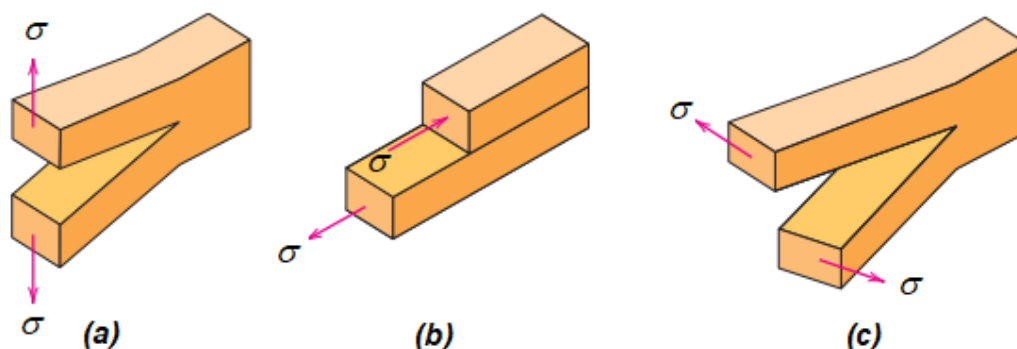
As trincas cônicas se espalham a partir da superfície em um ângulo característico com relação ao eixo de carregamento, após a nucleação de uma trinca anelar tipicamente formada ao redor da zona plástica, e se estende para o interior do material (Figura 9 a)). As trincas radiais são paralelas ao eixo de carregamento e localizadas a partir da ponta da impressão plástica (canto da indentação) e permanecem perto da superfície (Figura 9 b)). Trincas medianas também se formam paralelas ao eixo de carregamento e abaixo da zona de deformação plástica no contato elástico-plástico, na forma de círculos completos ou segmentos circulares (Figura 9 c)). A trinca semicircular é uma combinação de trincas do tipo radial e mediana (Figura 9 d)) e as trincas laterais, formadas abaixo da zona de deformação,

se distribuem na direção paralela à superfície do material e na forma circular (Figura 9 e)).

3.3.2 Modos de propagação das trincas

Existem três maneiras fundamentais, ou modos, segundo os quais a carga pode operar sobre uma trinca, sendo que cada um desses irá ocasionar um deslocamento diferente da superfície da trinca. Tais modos estão ilustrados na Figura 10.

Figura 10 - Os três modos de deslocamento da superfície da trinca. a) Modo I, modo de abertura ou tração; b) Modo II, modo de deslizamento e c) Modo III: modo de rasgamento.



Fonte: Adaptado de CALLISTER (2007).

O campo de tensão de tração da origem, Figura 10 a), chamado de modo de abertura, corresponde à separação normal das paredes da trinca sob a ação de tensões normais as faces da trinca. O modo de deslizamento, mostrado na Figura 10 b), corresponde ao corte longitudinal das paredes da trinca em uma direção normal à frente da trinca, devido ao deslizamento no plano. No modo de rasgamento, apresentado na Figura 10 c), a tensão de cisalhamento é paralela à frente da trinca. Dos três modos de deslocamento da superfície da trinca, o modo I é o mais usado na maioria dos casos por ser o mais apropriado à propagação de trincas em materiais frágeis (MEYERS; CHAWLA, 2009; CALLISTER, 2007).

O fator intensidade de tensão (K) é um parâmetro que caracteriza as tensões, deformações e deslocamentos próximos à ponta da trinca. Esse fator é diretamente proporcional à tensão aplicada no material, quando a trinca se propaga de maneira

estável. O fator de intensidade de tensão relacionado ao carregamento de modo I é descrito pela Equação 9:

$$K = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad (9)$$

onde Y é uma constante adimensional que depende da geometria da amostra e do tipo de carregamento, σ é a tensão aplicada externamente e a é o raio da trinca.

Quando a magnitude do fator intensidade de tensão do modo I de propagação de trincas atinge um valor crítico, começa a propagação da trinca. O fator intensidade de tensão crítico (K_{IC}) é chamado de tenacidade à fratura e descreve o início de extensão da trinca. Esse fator depende da estabilidade de propagação da trinca. (MEYERS; CHAWLA, 2009).

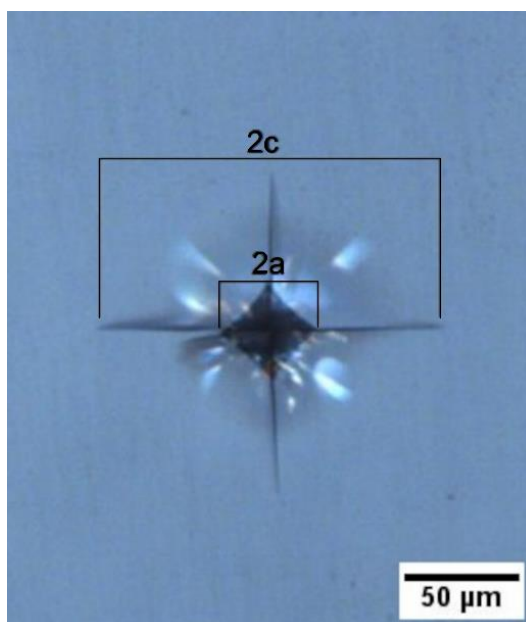
Embora as cerâmicas e vitrocerâmicas sejam frágeis e tenham baixa tenacidade em comparação com muitos outros materiais, algumas são nitidamente mais resistentes e mais tolerantes a danos do que outras e podem ser usadas em uma ampla gama de aplicações de engenharia de serviços pesados. Existem diversos métodos para a determinação da tenacidade à fratura, cada um com suas limitações quanto à amostra e características. Os métodos mais utilizados são: trinca superficial em flexão (surface crack in flexure, SCF), barra com entalhe em V (single edge v-notched beam, SEVNB), barra de entalhe chevron (chevron notch beam, CNB), fratura de indentação (indentation fracture, IF), torção dupla (double torsion, DT) e haste curta com entalhe chevron (short chevron notched rod, SR) (MORRELL, 2006; SERBENA *et al.* 2015)

Um determinado sistema de trincas pode ser avaliado considerando-se três aspectos de seu comportamento: (i) a morfologia; (ii) o ponto de início no ciclo de contato (a sequência de carga-descarga); e (iii) o tamanho em função da carga de contato. Deste ponto de vista, trincas em contatos elásticos são bem compreendidas (COOK; PHARR, 1990).

3.3.3 Tenacidade à fratura por indentação proposto por Niihara e Anstis

Uma técnica muito utilizada para a determinação da tenacidade à fratura em materiais frágeis é o método das trincas radiais, que consiste em penetrar um indentedor na superfície do material, gerando trincas radiais. Um exemplo de indentação com a representação das trincas é mostrado na Figura 11. Na superfície, é difícil diferenciar os padrões de uma trinca pois a diferença na geometria das trincas está abaixo da impressão residual.

Figura 11 - Indentação em vidro de BS2. A medida do comprimento das trincas, $2c$ e a medida da impressão, $2a$.

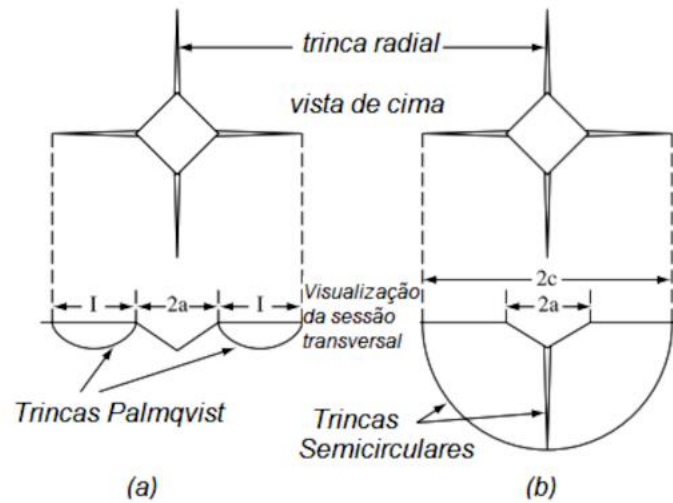


Fonte: A autora.

Na literatura, são encontrados diversos modelos para avaliar a tenacidade à fratura de materiais frágeis por meio de ensaios de indentação Vickers. Dentre os modelos usados para trincas de geometria semicircular, destacam-se os modelos de Niihara (NIIHARA, 1983) e Anstis (ANSTIS *et al.*, 1981).

Para Niihara, Morena e Hasselman (1982), o método proposto leva em consideração a geometria da trinca. Segundo o autor foram analisadas trincas do tipo Palmqvist e medianas-radiais bem desenvolvidas do tipo semicircular (“half-penny”). A Figura 12 ilustra uma comparação entre as duas formas de trincas geradas por uma ponta Vickers vistas por uma seção transversal (NIIHARA, 1983).

Figura 12 - Comparação da geometria de trincas Palmqvist e semicirculares geradas por um indentedor Vickers, vistas em uma seção transversal.



Fonte: Adaptado de NIIHARA (1983).

Uma maneira de verificar qual o tipo de trincas contidas no material é pela razão c/a . O modelo sugere que se o valor desta razão for maior que 2,5, o tipo de trinca contida no material é semicircular. Caso o valor da razão l/a (onde l é a medida da borda da indentação até o final da trinca, sendo usada para trincas Palmqvist, conforme a Figura 12, esteja entre 0,25 e 2,5, as trincas formadas no material são do tipo Palmqvist. A relação entre os dois tipos de trincas é dada pela Equação 10:

$$\frac{l}{a} = \frac{c}{a} - 1 \quad (10)$$

Para trincas com geometria semicircular, uma melhor correlação é obtida com a Equação 11, proposta por Niihara, para indentações em que $c/a \geq 2,5$:

$$k_c = 0,129 \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \left(\frac{H}{E\phi}\right)^{-2/5} \left(\frac{H\sqrt{a}}{\phi}\right) \quad (11)$$

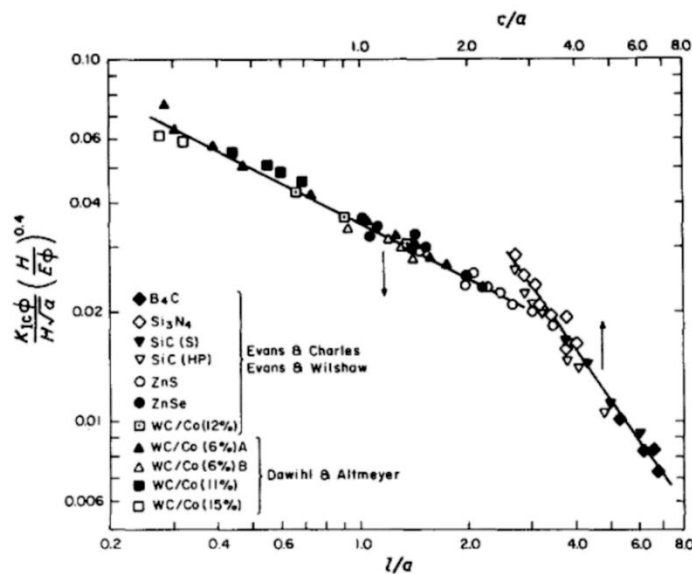
Para as trincas formadas são do tipo Palmqvist, o modelo propõe a relação, quando $0,25 \leq l/a \leq 2,5$, K_C é Equação 12:

$$K_C = 0,035 \left(\frac{l}{a}\right)^{-1/2} \left(\frac{H}{E\phi}\right)^{-2/5} \left(\frac{H\sqrt{a}}{\phi}\right) \quad (12)$$

onde $l = c - a$. ϕ é o fator de restrição (≈ 3), a é a metade da diagonal da indentação e c é o raio da trinca na superfície.

Niihara, Morena e Hasselman (1982) estudaram a mudança na inclinação da reta de ajuste quando a trinca passa de Palmqvist para semicircular, e fizeram ajustes de correlação com os dados experimentais, Figura 13. Se verificarmos as equações apresentadas no modelo de Niihara, tais equações apresentam um intervalo onde os valores de K_C se sobrepõem. Tal intervalo está situado próximo à transição entre os tipos de trincas consideradas pelo modelo.

Figura 13 - Correlação da tenacidade à fratura normalizada pelo parâmetro de dureza e o comprimento relativo das trincas Palmqvist e mediana l/a e c/a .



Fonte: A adaptado de Niihara; Morena; Hasselman (1982).

E no modelo proposto por Anstis e colaboradores (ANSTIS *et al.*, 1981) estimaram a tenacidade à fratura por indentação Vickers, para um sistema de nucleação de trincas semi-circular, através da relação da Equação 13:

$$K_C = 0,016 \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}}\right) \quad (13)$$

onde $0,016 \pm 0,004$ é uma constante de calibração independente do material, P é a carga e c é a medida do comprimento da trinca.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as técnicas experimentais de preparação dos vidros e vitrocerâmicas. Também são abordadas as principais técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, com o intuito de analisar e caracterizar as amostras obtidas.

4.1 OBTENÇÃO DO VIDRO

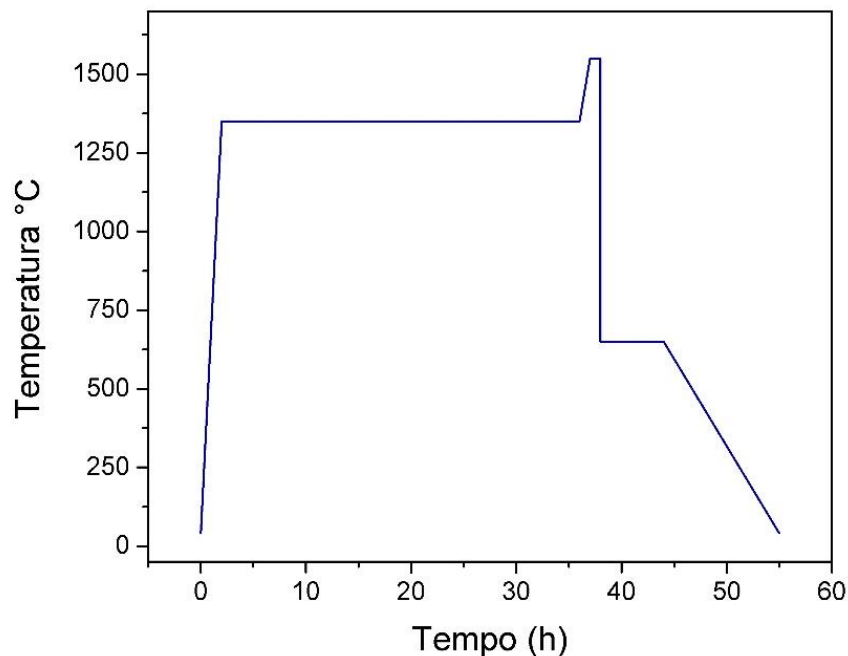
Dois lotes de vidro estequiométricos com 66,7 SiO₂ - 33,3 BaO% mol foram preparados a partir de uma mistura de pós de carbonato de bário (BaCO₃) e sílica (SiO₂, 99,5% EMSR - Empresa Mineradora Santa Rosa (Zetasil 2)). Com relação ao carbonato de bário (BaCO₃), foram utilizadas duas marcas: Anidrol (99%), nomeada de BS2_A, e Dinâmica (99,98%), nomeada BS2_D. Isso foi necessário devido a quantidade de ensaios realizados, e por não ter a quantidade necessária de carbonato de um único fabricante.

Os reagentes foram secados por um período de 12 horas na temperatura de 120 °C; em seguida, foram pesados de modo a obter 200 g do vidro. Após a pesagem, foram misturados em moinho de rolo por 12 horas. A mistura obtida foi inserida em um cadinho de platina em atmosfera ambiente (ar) e calcinada a uma temperatura de 1350 °C, por um tempo de 36 horas, em forno elétrico da marca Deltech Inc, a rampa de aquecimento é mostrado na Figura 14. Este procedimento foi realizado para promover a formação de uma massa cristalizada de dissilicato de bário por reação em estado sólido, que após a fusão garante a homogeneidade química do vidro.

A experiência com diferentes vidros estequiométricos indica que esta é uma etapa eficiente para produzir um fundido com homogeneidade química excepcionalmente boa, especialmente quando um componente (Ba) é muito mais denso que os outros. Em seguida, a temperatura foi elevada até 1550 °C e mantida por 30 minutos, até completa fusão, Figura 15 a). O líquido fundido obtido foi prensado entre duas placas maciças de aço inox. Os vidros foram refundidos 3 vezes para homogeneização, e os blocos de 45 x 20 x 3 mm³ obtidos foram rapidamente colocados em um forno mufla, Figura 15 b), com temperatura de 40 °C abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g ~ 690 °C) para evitar o processo de nucleação por um tempo de 6 horas com resfriamento de 2°C/min, para aliviar as tensões térmicas

residuais geradas no processo de fabricação (RODRIGUES *et al.*, 2018).

Figura 14 - Rampa de aquecimento utilizada no processo de fusão do vidro BS2.



Fonte: A autora.

Para a realização deste trabalho, as amostras de vidro BS2 foram produzidas no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) da Universidade Federal de São Carlos. As amostras cilíndricas e retangulares, Figura 15 c), foram cortadas em dimensões específicas, com auxílio de uma cortadeira da marca Buehler equipada com um disco diamantado, onde a água foi o fluido de corte utilizado.

Figura 15 - a) Fusão do vidro BS2, b) Alívio de tensão e c) obtenção dos vidros BS2 em diferentes formatos.



Fonte: A autora.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para o estudo da evolução térmica do vidro BS2, este foi submetido a térmicos mediante análise de calorimetria com o a finalidade de identificar os valores de T_g , temperatura de início do pico de cristalização (T_x) e temperatura do pico de cristalização (T_P) e planejar os experimentos para obter as taxas de nucleação e crescimento de cristais, $I(T)$ e $u(T)$, respectivamente. As medidas de DSC foram realizadas em amostra de vidro *bulk* com massa de aproximadamente 30 mg, a qual foi aquecida até 1200 °C a 10 °C/min, em cadinho de platina, e resfriada até temperatura ambiente a 20°C/min, em fluxo de argônio (20 ml/min). Foi realizada no equipamento de sistemas de análise térmica da marca Setaram Instrumentation, modelo LABSYS evo no Complexo de Laboratório Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.2.2 Composição Química

A composição química do vidro foi medida por micro analisador de sonda eletrônica (EPMA) em um JEOL JXA8230 5-WDS usando uma corrente de 15 nA e tensão de 15 kV, locado no departamento de Ciências da Terra da Universidade de Toronto no Canadá.

4.2.3 Cristalização das amostras

As amostras de vidro foram submetidos a tratamentos térmicos duplos, sendo tratadas isotermicamente em um forno mufla sem rampa de aquecimento sendo inseridas no forno à temperatura já estabelecida e devidamente controlada, com precisão $\pm 1^\circ\text{C}$. As amostras foram cobertas com lâ vidro para evitar choque térmico ao retirá-las do forno.

As amostras foram nucleadas em diferentes intervalos de tempo, 5 a 180 min mantendo a temperatura constante (700 °C) para obtenção de diferentes frações de esferulitos. Em seguida foi realizado um tratamento térmico de crescimento dos esferulitos, as temperaturas de cristalização foram de 800 °C, 785 °C e 850 °C, para

atingir diâmetros médios de esferulitos de aproximadamente 5, 10 ,30 e 100 μm , respectivamente.

Para garantir uma cristalização substancial, algumas amostras foram preparadas por mais tempo em temperatura mais elevada, (700°C/90min-940°C/720min), denominado como altamente cristalizado, HC. Esses tempos e temperaturas de tratamento foram escolhidos de forma a abranger diferentes estágios de nucleação e crescimento desde pequenas frações cristalinas até a cristalização completa da amostra, para posteriormente avaliação da influência desta fração nas propriedades mecânicas. Os detalhes dos tratamentos térmicos realizados para desenvolver as microestruturas são apresenta na Tabela 2.

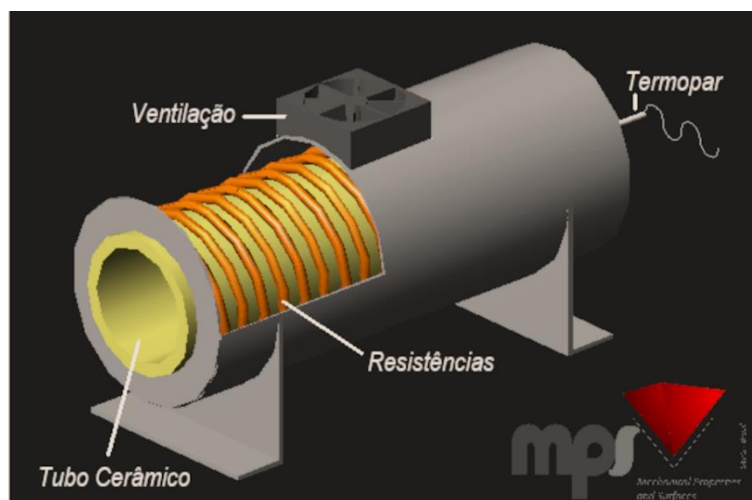
Tabela 2 - Temperaturas e tempos de tratamentos térmicos realizados para produzir diferentes tamanhos e microestruturas, vidro BS2_ A = Anidrol e BS2_D = Dinâmica.

Vidro	Diâmetro (μm)	Nucleação(<i>l</i>)		Crescimento(<i>u</i>)	
		T(°C)	t(min)	T(°C)	t(min)
D	5	700	30-180	800	25
A	10	700	5-90	785	20
A	30	700	5-90	850	10
D	100	-	-	850	60
A	HC_A	700	90	940	720
D	HC_D	700	90	940	720

Fonte: A autora.

Os tratamentos térmicos para a cristalização das amostras foram realizados em forno elétrico, tubular horizontal de resistência de fio tipo Kanthal, revestidos de alumina, fabricados no próprio laboratório pelo grupo de pesquisa de propriedades mecânicas e de superfície (GPMS). A temperatura foi monitorada por meio de controladores da marca Novus, modelo N2000 e com termopares do tipo K, um esquema do forno elétrico horizontal utilizado nos tratamentos térmicos é mostrado na Figura 16.

Figura 16 - Esquema de um forno elétrico utilizado nos processos de tratamentos térmicos.



Fonte: A autora.

Após os tratamentos térmicos das amostras, foi realizado um processo de lixamento e polimento na superfície a fim de extrair a camada de cristalização superficial e ter as superfícies das amostras planas e paralelas. As amostras foram desbastadas na seguinte sequência de lixas de carbetto de silício: (360, 600 e 1200 mesh - correspondendo a granulometria de 27 μm , 16 μm e 6 μm , respectivamente). Para um bom acabamento superficial, foi realizado polimento mecânico com solução de óxido de cério (granulometria de 3 μm) em pó misturado com água como agente abrasivo disperso sobre um pano de polimento.

Para melhor visualização dos esferulitos, foi realizado ataque químico na superfície das amostras com uma solução ácida de concentração 0,2HF/0,6HCl (vol%) por 15 segundos. Este ataque teve como objetivo revelar um contraste entre os esferulitos formados e a matriz vítrea.

4.2.4 Dilatometria

Os coeficientes de expansão térmica foram obtidos por medidas de dilatometria para as amostras de vidro BS2 e BS2 altamente cristalizadas (700°C/90 min 940°C/720min); dos vidros BS2_A e BS2_D, no formato de barras com dimensões 4 x 4 x 25 mm³. Os ensaios foram realizados em um dilatômetro Netzsch DIL 402 PC pertencente ao no LaMaV - UFSCar, no intervalo de temperatura de 30 a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O coeficiente de expansão térmica linear

(CTE) foi calculado usando a regressão linear da curva de expansão térmica na faixa de 150-500 °C.

4.2.5 Difração de Raios X (DRX)

As fases cristalinas foram identificadas por DRX usando um difratômetro de raios X da marca Rigaku modelo Ultima IV, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,54 Å), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, em geometria Bragg-Brentano. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 2θ de 5 - 80°, com passo de 0,02° e um intervalo de tempo de 10s-25s. As medidas de difratometria de raios X foram realizadas no Complexo de Laboratório Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. O difratômetro foi equipado com um forno Anton-Paar, que foi utilizado para investigar a evolução da cristalização com a temperatura. A evolução da fase foi estudada usando o pó de vidro BS2 aquecido a 5°C/min foram scaneados em diferentes temperaturas (com a temperatura mantida constante durante a varredura) velocidade contínua com uma taxa de 0,5°/min no intervalo de 2θ de 5 - 80°, com passo de a 0,02°. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, o mesmo pó cristalizado foi submetido a outro DRX de alta temperatura (HT-DRX) para medição do coeficiente de expansão térmico da fase cristalizada. O pó foi aquecido a 5°C/min, e as medidas de DRX foram realizadas a 40, 200, 360, 520 e 680 °C no intervalo de 2θ de 5 - 80°, com passo de 0,025-0,03° e velocidade de 0,5°/min.

Para o refinamento da estrutura cristalina, o método de Rietveld foi realizado utilizando o software TOPAS-Academic (COELHO, 2018). As fases cristalinas foram identificadas comparando-se os resultados experimentais dos difratogramas com as fichas padrões do banco de dados ICSD (Inorganic crystal structure Database).

As tensões residuais foram medidas usando a radiação síncrotron em geometria $\theta - 2\theta$ em temperatura ambiente, usando a linha de luz XPD (Difração de Raios X em Policristais) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) com um detector linear Mythen 1K. O comprimento de onda foi definido para 1,5483392 Å, calibrado contra um padrão de Si NIST-640D. O intervalo de 2θ foi escaneado de 8° a 80°. Os parâmetros de rede das amostras de vitrocerâmica e as referências livres de tensão foram refinados na faixa de 12° - 80° (2θ) usando o software Topas-Academic (COELHO, 2018). As vitrocerâmicas em forma de pó foram usadas como padrões livres de tensão. As tensões residuais médias, foram calculadas como:

$$\bar{\sigma}_r = \frac{E_p}{(1 - 2\nu_p)} \frac{\Delta V}{3V_0} \quad (14)$$

onde E_p e ν_p são o módulo de elasticidade do precipitado e o coeficiente de Poisson, respectivamente, e ΔV é a diferença entre o volume da célula unitária do precipitado sob tensão e V_0 o volume da célula unitária da amostra livre de tensão (SERBENA; ZANOTTO, 2012).

4.2.6 Técnica de microscopia

O estudo da microestrutura de materiais é importante porque possibilita o entendimento da sua relação com outras propriedades de tais materiais. As imagens obtidas por microscopias foram utilizadas para determinar o tamanho médio dos esferulitos e frações cristalizadas.

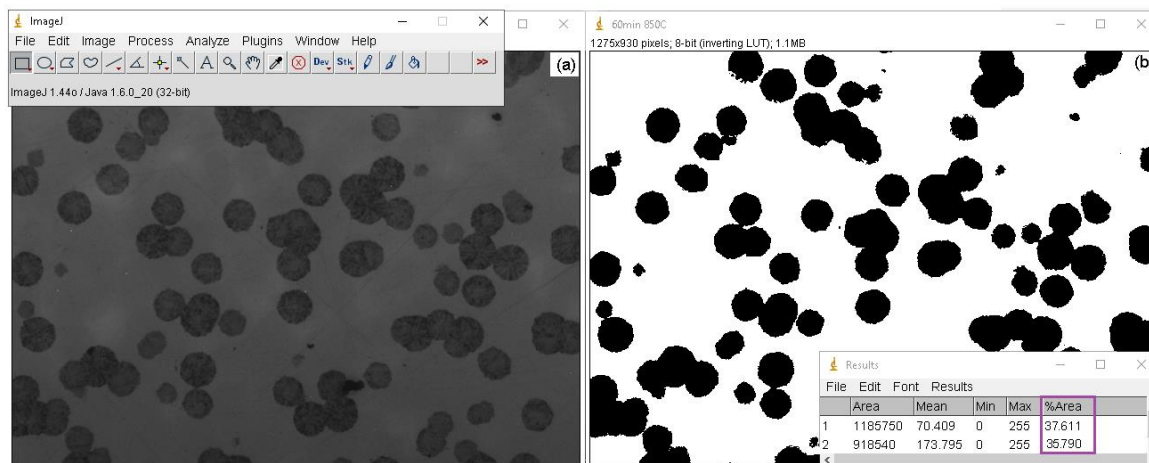
4.2.6.1 Microscopia Óptica (MO)

Esta técnica é importante para estimar o tamanho médio dos esferulitos, fração cristalina e tamanho das trincas nas amostras. Neste estudo, foi utilizado o microscópio óptico Olympus, modelo BX51, instalado no Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies do Departamento de Física da UEPG. O equipamento opera nos modos de transmissão e reflexão. Por meio de uma câmera acoplada ao microscópio e conectada a um computador, as imagens foram capturadas e digitalizadas com a utilização do programa Image-Pro Express. O cálculo da fração de volume de esferulitos de cada amostra e o tamanho médio foi realizado utilizando o software livre ImageJ®. A presença de microtrincas no interior dos esferulitos e na matriz vítrea foi confirmada por MO de transmissão.

Para o tratamento de imagens de MO foi utilizado o filtro de suavização *Gaussian Blur*, após esse pré-processamento, a imagem foi submetida a um filtro de banda, *Threshold* com o objetivo de transformar as escalas de cinza em pontos binarizados (preto ou branco), onde as frações de volume de esferulitos, f' , foram calculadas através da razão entre a área dos esferulitos (área escura) pela área total.

Cada amostra foi fotografada no MO, em pelo menos em oito diferentes regiões da superfície atacada quimicamente para ter uma média da fração de volume de esferulitos para os diferentes tamanhos. A Figura 17 apresenta MO antes e depois do tratamento pelo software.

Figura 17 - a) MO da superfície da amostra atacada e b) imagem da superfície tratada pelo ImageJ®, com os cálculos de fração de esferulitos.



Fonte: A autora.

Avaliou-se a fração de volume de esferulito (f) analisando várias micrografias ópticas usando o software ImageJ®. Para a determinação da fração de volume cristalizado (f) em amostras onde não foi possível identificar todas as fases cristalizadas, a fração de volume cristalizado (f) foi avaliada pela razão da área total dos picos de DRX e a área total do traço do DRX, incluindo o background no intervalo 2θ de 16 a 60° . Esse foi o caso para as vitrocerâmicas com tamanhos de esferulito de 5, 10, 30 e 100 μm com diferentes frações de volume de esferulitos (f). Para cada tamanho de cristal, a amostra com a maior fração de volume de esferulito foi selecionada para a medição. A quantidade de vidro residual das vitrocerâmica HC_A e HC_D foi avaliada por DRX de uma mistura de 50:50 em peso da vitrocerâmica e α -alumina pelo método de refinamento Rietveld.

4.2.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas por um equipamento da marca Tescan, modelo VEGA3, pertencente ao C²MMA da UTFPR do Campus de Ponta Grossa. Para

a obtenção das imagens foi necessário realizar recobrimento metálico por meio de um filme de ouro a fim de tornar a superfície dos vitrocerâmicos condutora para o feixe de elétrons o recobrimento metálico foi feito por 60 segundos com uma corrente de 15 mA com uma voltagem de 20 kV. Acoplado ao equipamento tem um detector EDS (Energy Dispersion Spectroscopy), da Oxford Instruments, para análise química dos elementos presentes na amostra.

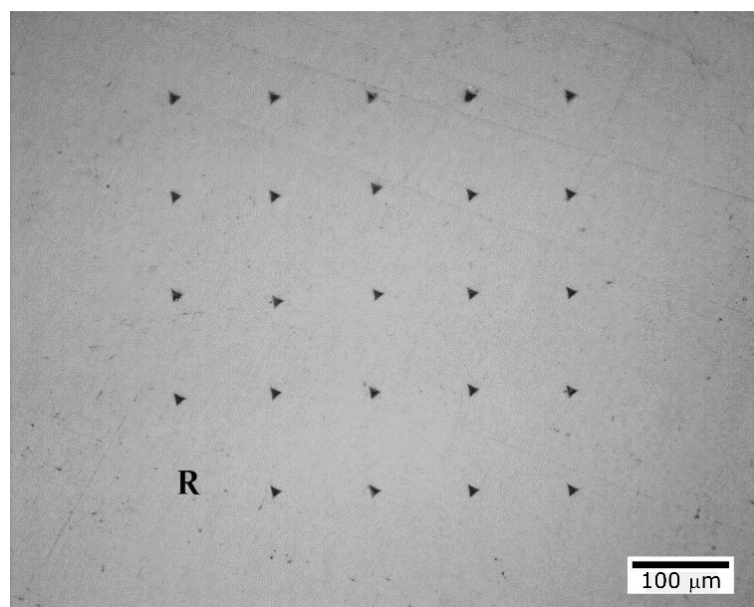
4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.3.1 Dureza e Módulo de Elasticidade

A dureza e módulo de elasticidade dos vidros e vitrocerâmicas foram determinados pela técnica de indentação instrumentada, com a utilização do método de Oliver e Pharr; descrito na seção 3.2.

Os ensaios foram realizados em um Nanoindentador Instrumentado, Modelo: UNAT-ASMEC/Zwick/Roell, no Complexo de Laboratório Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. O ensaio consistiu em uma matriz com 25 indentações dispostas numa matriz (5 x 5), como mostrado na Figura 18, espaçadas 100 μm entre elas, para que não houvesse interação dos campos de tensão gerados pelas indentações, os quais poderiam mascarar os resultados obtidos. Utilizou-se o método QCSM (Quasi Continuous Stiffness Measurement) de carregamento e descarregamento, com carga máxima de 400 mN (ASMEC, 2014; HAY; AGEE; HERBERT, 2010) . O penetrador utilizado para os ensaios foi uma ponta do tipo Berkovich, que consiste em uma ponta piramidal com base triangular. Os valores de dureza e módulo de elasticidade foram determinados em função da fração de volume de esferulito para o tamanho médio de 5, 10, 30 e 100 μm e as altamente cristalizadas, HC_A e HC_D, onde as médias para cada grupo de indentação foram tomadas na profundidade máxima de penetração.

Figura 18 - MO da matriz 5x5 de indentação em um vidro BS2 e ponta Berkovich.



Fonte: A autora.

4.3.2 Teste de Microdureza

Esta técnica consiste em forçar um penetrador de alta dureza, o qual está em contato com a superfície do material a ser testado, em condições controladas de taxa de carregamento e carga. Existem vários tipos de indentadores, com ponta de diamante ou aço e com diferentes simetrias, tais como cônicas, esféricas e piramidais (WACHTMAN; CANNON; MATTEWSON, 2009).

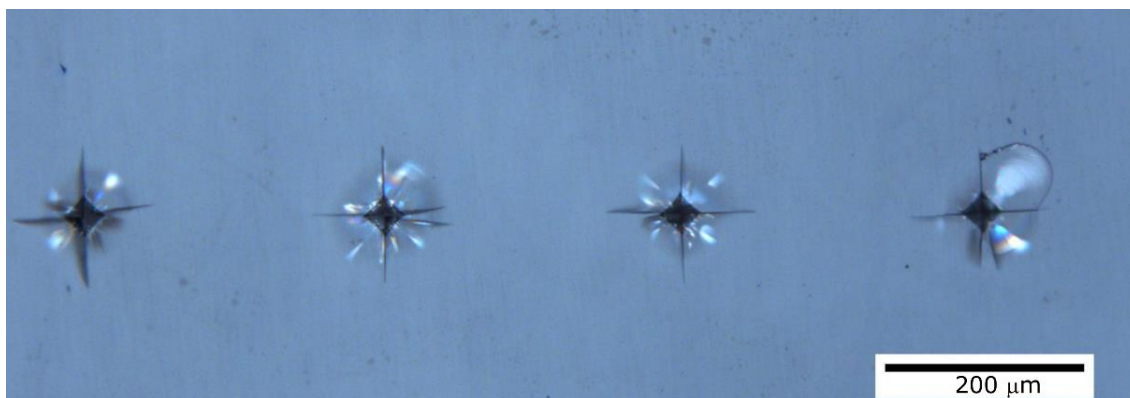
Os métodos Knopp (*HK*) e Vickers (*HV*) são conhecidos como métodos de ensaio de microdureza com base na carga e no tamanho do indentador. Ambos os métodos são bem adequados para a medição de dureza de regiões pequenas e selecionadas do corpo de prova; além disso, são utilizados para materiais frágeis, como materiais cerâmicos (ASTM C:1327-15, 2019).

A impressão resultante é observada em um microscópio e a sua medida é, então, convertida em um índice de dureza. É necessária uma preparação da superfície do corpo de prova (lixamento e polimento) a fim de assegurar uma impressão bem definida que possa ser medida com precisão.

Para o teste de microindentação, foi utilizada uma ponta Vickers de diamante. Dez indentações foram realizadas com cargas de 20N, em cada uma das amostras, com tempo de permanência de 15s, distância entre as indentações de 300 μm,

temperatura do ambiente 25°C e umidade 60%, Figura 19. O cálculo de HV foi realizado pela Equação (1), descrito na seção 3.1.

Figura 19 - MO do vidro BS2, após indentação Vickers, com distância entre as indentações de de 300 μm .



Fonte: A autora.

Os testes de microindentação foram realizados com o Microdurômetro Leica VM HT MOT, pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). As medidas de comprimento de trincas radiais foram realizadas logo após os ensaios de indentações Vickers para evitar a ocorrência do efeito quimiomecânico na ponta da trinca. Efeitos quimiomecânicos podem influenciar os valores de tenacidade à fratura pela propagação adicional das trincas, devido à umidade do ambiente (VARSHNEYA, 1994). Os comprimentos de trincas radial e as diagonais das indentação foram medidos no máximo 15 minutos após os testes de indentação usando um microscópio óptico para capturar as imagens as trincas foram medidas utilizando o programa ImageJ®.

Os testes de microdureza foram utilizados para: obtenção dos valores da dureza Vickers (HV) e tenacidade à fratura por indentação (K_C). Os valores de dureza e tenacidade à fratura por indentação foram determinados em função da fração de volume de esferulito para os tamanhos de 5, 10, 30, 100 μm e altamente cristalizada.

4.3.3 Tenacidade à fratura por indentação

Uma forma de estimar a tenacidade à fratura para materiais frágeis, como os vidros e cerâmicas, é o ensaio de tenacidade à fratura pela técnica de indentação Vickers. Nesse caso, o valor de tenacidade à fratura é estimado a partir de ensaios que fornecem K_C , pois a região da indentação está sujeita a um estado complexo de tensões devido às propriedades elásticas e plásticas da zona deformada, onde há uma interação complexa da trinca com a microestrutura do material. A tenacidade à fratura foi calculada através dos modelos de Niihara e Anstis, nos quais são utilizadas as medidas das diagonais da indentação, das trincas radiais geradas e a carga utilizada na indentação (NIIHARA; MORENA; HASSELMAN, 1982; ANSTIS *et al.*, 1981). Para o modelo de Niihara foi utilizada a equação (11) e o modelo de Anstis a equação 13, conforme apresentado na seção.3.3.3.

4.3.4 Tensão residual

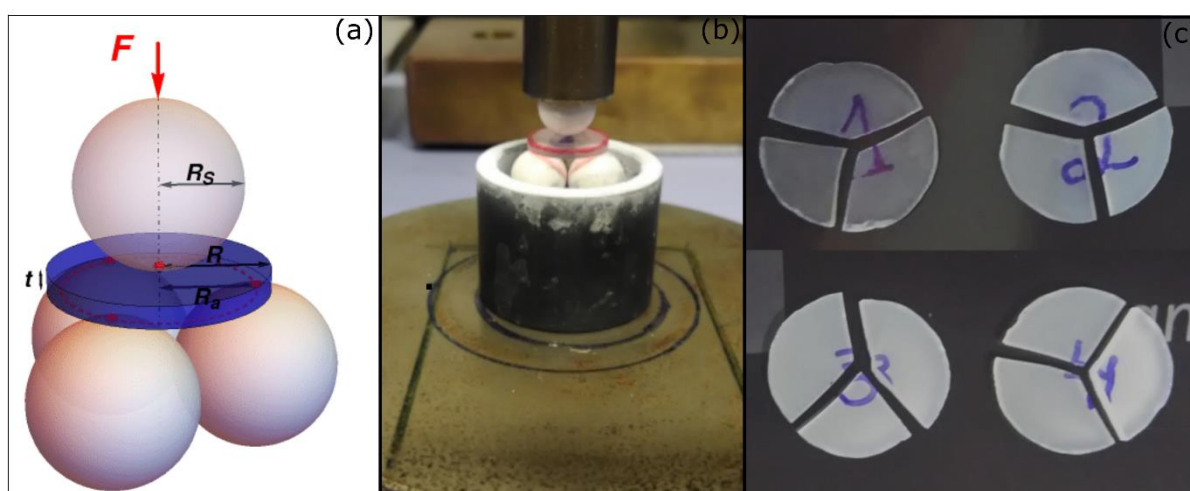
Uma das principais questões relativas ao desempenho mecânico das vitrocerâmicas é o tipo e a magnitude das tensões residuais em torno dos precipitados cristalinos. Essas tensões surgem no resfriamento do material após a cristalização, a matriz vítrea possui propriedades diferentes dos precipitados cristalinos gerados durante o tratamento térmico, dentre elas está a constante elástica e o coeficiente de expansão térmica (MASTELARO; ZANOTTO, 1999). As tensões residuais podem ou não gerar microtrincas ao redor dos precipitados, dependendo de sua magnitude e tamanho do cristal. Essas tensões afetam significativamente a resistência geral do material de forma positiva ou negativa, dependendo de seu tipo (tração versus compressão) e magnitude (MASTELARO; ZANOTTO, 1996; SERBENA *et al.*, 2011a). Se o coeficiente de expansão térmica do cristal é menor do que o da matriz vítrea, há uma compressão gerada pela matriz sobre o cristal, enquanto para o caso em que o coeficiente de expansão térmica é maior no cristal, há o comportamento inverso, ou seja, a matriz exerce uma tensão trativa sobre a superfície dos cristais.

4.3.5 Resistência à flexão biaxial - Esfera-sobre-três esferas (B3B)

O teste de ensaio de flexão biaxial sobre três esferas, (Ball on three Balls, B3B) é um teste de resistência biaxial para materiais frágeis, que pode ser aplicado em amostras com uma grande variedade de formas e geometrias (HARRER *et al.*, 2007). O método tem várias vantagens em comparação com os testes comuns de flexão; os resultados são muito estáveis contra pequenas imprecisões geométricas da amostra ou montagem de teste, onde defeitos de borda não são relevantes e existe uma influência muito baixa de atrito (DANZER *et al.*, 2007).

Os ensaios de flexão biaxial sobre três esferas consistem em apoiar um disco do material a ser estudado sobre três esferas de mesmo tamanho. Uma quarta esfera com mesmo diâmetro é centralizada sobre o centro da amostra. Essa esfera possui uma haste acoplada a uma máquina universal de ensaio mecânico, a qual aplica força sobre o sistema, fazendo com que a amostra seja forçada em flexão, Figura 20 a). Esta técnica é um dos métodos mais utilizados para determinar a resistência à fratura para materiais vítreos e vitrocerâmicos. Existem poucas medidas com a técnica esfera-sobre-três esferas para vitrocerâmicas na literatura, a maior parte dos testes utilizados são flexão-em-quatro e três pontos. (SERBENA *et al.*, 2015).

Figura 20 - a) Esquema de carregamento B3B; b) Aparato utilizado para o ensaio de B3B, com esferas de alumina e c) amostras após o ensaio.



Fonte: a) Adaptado de B3B web-App e b) a autora.

Todas as amostras foram polidas nas duas faces antes de serem testadas. Para aliviar as tensões residuais geradas durante o polimento, foram realizados

tratamentos térmicos adicionais bem abaixo da T_g a 590 ° C por 2 horas, seguido por resfriamento lento à temperatura ambiente a 2° C/min.

O sistema para o teste consiste em três esferas de alumina com 8 mm de diâmetro e uma quarta esfera com o mesmo diâmetro que é posicionada no centro a amostra, Figura 20 b). As amostras possuem formatos de disco, com espessura $1,2 \pm 0.1$ mm, e diâmetro de 12 mm. Para os ensaios de B3B, com carregamento de 500 $\mu\text{m}/\text{min}$, foi utilizada a máquina de tração da marca Shimadzu, modelo AGS-X 5 kN, e o software Trapezium Lite X, do Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies da UEPG. Os testes foram realizados em temperatura ambiente (25°C) e umidade do ar 55%. O cálculo de resistência a fratura é dado pela Equação 15:

$$\sigma_s = f(\alpha', \beta, \nu) \frac{F}{t^2} \quad (15)$$

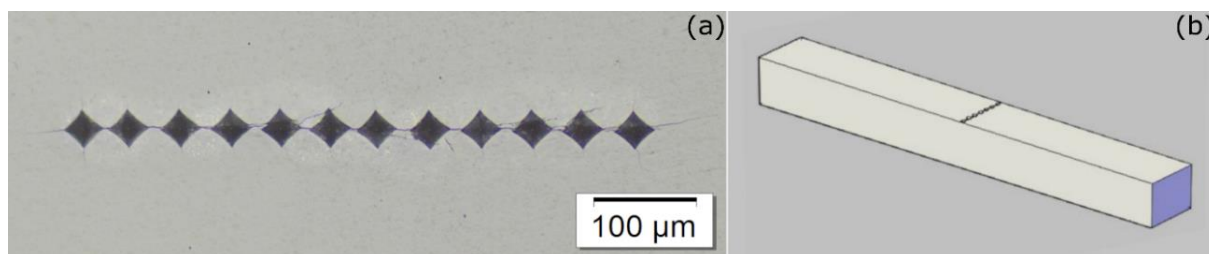
onde F é a força aplicada pela esfera central, t é a espessura da amostra e f é um fator adimensional que depende da relação entre a espessura e o raio da amostra, ($\alpha' = t/R$), razão entre o raio da esfera de suporte, R_a , raio da amostra R ($\beta = R_a/R$), e o coeficiente de Poisson do material testado, ν (BÖRGER; SUPANCIC; DANZER, 2002; DANZER *et al.*, 2007 ; B3B web-App). Na Figura 20 c) pode-se observar o padrão de fratura das amostras submetidas aos ensaios de resistência à flexão, o número de fragmentos dos discos foram três pedaços.

4.3.6 Tenacidade à fratura - Flexão-em-quatro pontos

A técnica de flexão-em-quatro pontos foi utilizada para a determinação da tenacidade a fratura, K_{IC} . Os testes de flexão-em-quatro pontos são utilizados para obter medidas de tenacidade, principalmente em materiais frágeis e quebradiços como cerâmicas e vidros (QUINN *et al.*, 2009). O teste consiste na preparação da amostra com a introdução do defeito inicial, seguido da realização do carregamento no aparato de flexão-em-quatro pontos. A inserção do defeito inicial nas amostras é a garantia de que a fratura tenha origem nesse defeito introduzido artificialmente, possibilitando o controle dos ensaios de fratura (MORRELL, 2006).

Para o ensaio de flexão-em-quatro pontos foram utilizadas para cada condição quatro amostras no formato de barra variando o tamanho dos esferulitos e fração cristalizada, com dimensões de aproximadamente $2 \times 2 \times 25 \text{ mm}^3$, todas as faces das amostras foram lixadas em lixa de carbeto de silício e polidas em suspensão de óxido de cério. Cada amostras foram pré-trincadas com indentações Vickers por toda sua largura, no centro do corpo de prova. As indentações foram igualmente espaçadas ao longo da superfície da amostra com carga igual a 5N e distância de $50 \mu\text{m}$, como mostra a Figura 21 sob esta condição, as trincas radiais derivadas da indentação se juntaram, formando uma única trinca ao longo do toda a largura da amostra (SWAB *et al.*, 2014; SWAB *et al.*, 2015). A visualização da superfície da trinca após os testes de fratura revelou o crescimento da trinca antes da fratura do corpo de prova, mesmo com a maior taxa de carregamento aplicada. As trincas medianas de indentação individuais se juntaram em uma única trinca antes da fratura rápida do corpo de prova. Portanto, a fratura sempre ocorre a partir de uma única grande trinca. As tensões residuais de indentação foram aliviadas pelo tratamento das amostras a $590 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h, seguido de resfriamento a uma taxa de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Figura 21 - a) Série de indentações Vickers, vista superior da superfície indentada e b) indentações ao longo da superfície da amostra.

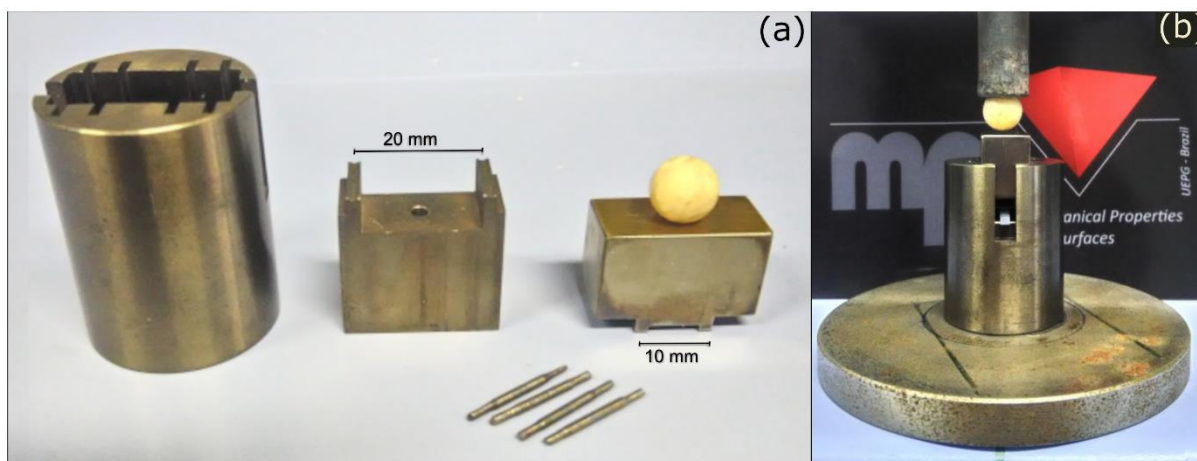


Fonte: a autora.

Foi utilizada a máquina de tração da marca Shimadzu, modelo AGS-X 5 kN, e o software Trapezium Lite X, do Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies da UEPG. As amostras foram testadas num aparato de flexão-em-quatro pontos com espaçamento dos apoios inferiores e superiores de 20 mm e 10 mm, respectivamente, na qual foi fixada a taxa de deslocamento de $500 \mu\text{m}/\text{min}$ e monitorada a carga aplicada em função do deslocamento da máquina até a ruptura da amostra. Uma esfera cerâmica é colocada sobre a parte superior do jig, através da qual é realizada a transferência da carga da haste que está conectada na máquina

para o jig, representado na Figura 22 Os testes foram realizados em temperatura ambiente (25°C) e umidade do ar 60%.

Figura 22 - a) Esquema do aparato de flexão-em-quatro pontos com as partes internas. b) Sistema de ensaios de flexão-em-quatro pontos.



Fonte: a autora.

Durante o teste, o material rompe na carga crítica associada ao maior defeito estrutural presente na região sob efeito da carga, neste caso, onde foi indentado. Após a realização do ensaio de flexão por quatro pontos, o tamanho médio da profundidade da trinca das amostras é obtido por MO. A Figura 23 exhibe a profundidade da trinca para uma amostra de BS2 obtida por MO.

Figura 23 - MO da vista da trinca gerada após a ruptura da amostra de BS2, com taxa de deslocamento de 500 $\mu\text{m}/\text{min}$, com indentação Vickers.



Fonte: a autora.

Para uma configuração de flexão-em-quatro pontos, a tenacidade à fratura K_{IC} foi calculada pela Equação 16, (MORRELL, 2006).

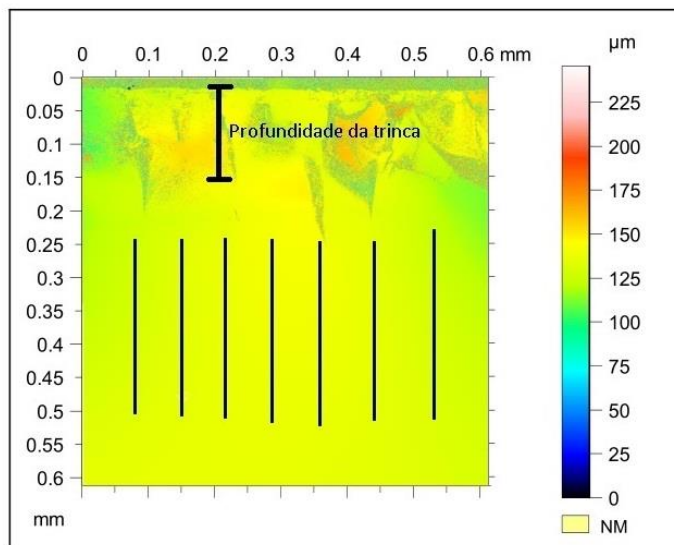
$$K_{IC} = 3YF \frac{(l_0 - l_1)\sqrt{\alpha}}{2bh^{3/2}(1 - \alpha)^{3/2}} \quad (16)$$

onde $Y = \left[1.9887 - 1.326\alpha - (3.49 - 0.68\alpha + 1.35\alpha^2)\alpha(1 - \alpha) \right] / (1 - \alpha)^2$, $\alpha = a/h$, onde a profundidade da trinca, b a largura da amostra, h é a espessura da amostra, F é a carga em que ocorre a fratura do material, L_0 e L_1 é a separação suporte de apoio inferior e superior. As profundidades das trincas foram medidas após a fratura usando um MO.

4.3.7 Perfilometria óptica

Os perfis de superfície de fratura das amostras testadas pela técnica de flexão-em-quatro pontos foram obtidos com a utilização de um perfilômetro óptico a laser da marca Taylor Hobson CCI Lite do Departamento de Mecânica do Campus da UTFPR de Ponta Grossa. Esses perfis de mapeamento foram medidos na região de frente a fratura, com objetiva de 50x, em região de 600 μ m e linhas com 250 μ m de comprimento que estavam alinhados na direção da profundidade da trinca, Figura 24. O ângulo da trinca em cada ponto foi determinado com base na derivada do perfil da superfície. As distribuições dos ângulos de deflexão da trinca foram calculadas em função fração de volume de esferulito e do tamanho médio.

Figura 24 - Perfilometria óptica da vista da trinca gerada após a ruptura da amostra de BS2, com linhas de 250 μm alinhadas na direção da profundidade da trinca.



Fonte: a autora.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão abordados resultados das análises estruturais, processos de nucleação/cristalização e as propriedades mecânicas, por diferentes métodos de obtenção, em função da fração cristalizada e tamanho do cristal no sistema de BS2.

5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A análise química por EPMA revelou a composição do vidro, apresentada na Tabela 3. A precisão foi de 0,1%. A diferença na contaminação por Al_2O_3 (Vidro D = 0,5% e vidro A = 0,1% em mol) resulta em diferenças nos demais componentes. As diferenças observadas em T_{X1} , T_{P1} , T_{X2} , CTE e cinética de cristalização são atribuídas a essas diferenças de composição. A alumina é conhecida por aumentar a estabilidade do vidro, aumentar o T_x e reduzir a expansão térmica. Isso é consistente com nossas observações e é um exemplo da extrema sensibilidade da cristalização do vidro às impurezas (RAMSDEN; JAMES, 1984b). Outro fator foi a estequiometria do vidro. O vidro BS2_A possui a concentração mais próxima da estequiometria, já o vidro BS2_D possui uma concentração mais rica em silício, o que pode ter contribuído para a formação de outra fase e mudanças nos picos DSC para temperatura mais altas em T_{X1} , T_{P1} e T_{X2} (SABINO *et al.*, (2022).

Tabela 3 - A análise química da composição do vidro A e do vidro D.

Vidro	Composição Química (% mol)				
	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SrO
BS2_A	33,4	65,9	0,1	0,5	
BS2_D	31,6	67,3	0,5	0,4	0,1

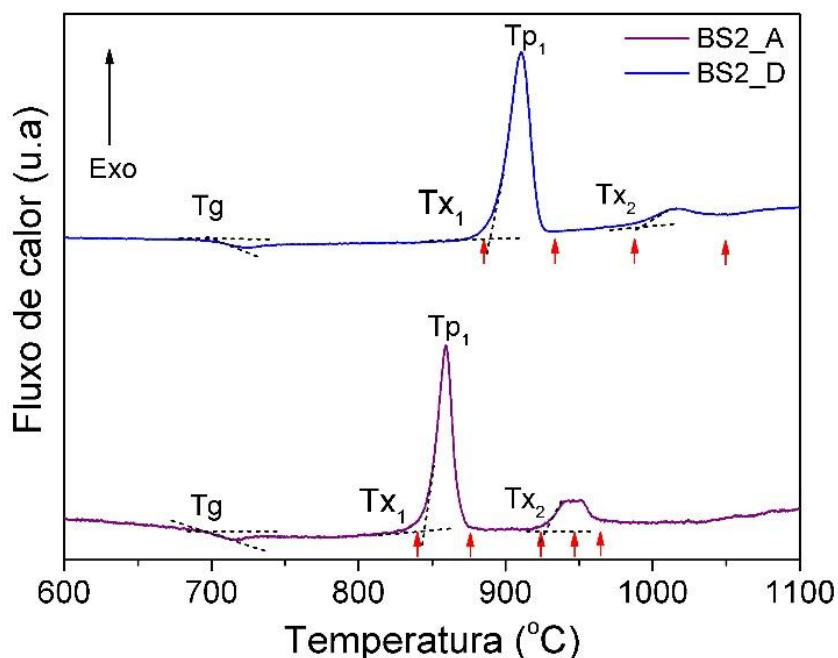
Fonte: A autora.

5.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Primeiramente, foi realizada a análise do vidro fundido por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinar as temperaturas de transição vítrea e de cristalização do BS2. A Figura 25 apresenta as curvas de DSC obtidas para o vidro

Anidrol (BS2_A) e Dinâmica (BS2_D). O valor da T_g foi obtido através da interseção do prolongamento das retas correspondentes à transição vítrea, como indicado na primeira curva.

Figura 25 - Curvas de DSC obtidas para os vidros BS2 quando aquecidas a 10 °C/min a partir da temperatura ambiente.



Fonte: A autora.

Para o vidro BS2_A foi possível identificar três eventos térmicos: o primeiro aparece como uma mudança não muito pronunciada na linha de base e na direção endotérmica, a uma temperatura de 695 °C, que é atribuída à temperatura de transição vítrea. Essa temperatura é muito próxima daquela relatada para o vidro BS2 (33.3A) em Zanotto (1982), Silva (2011), Rodrigues (2014), Moulton *et al.*, (2019) e Cai *et al.*, (2020). O segundo evento inicia-se em 840 °C (T_{x1}), e aparece como um pico exotérmico muito fino e pronunciado, atingindo o seu máximo em 859 °C (T_{p1}), o qual indica o máximo do processo de cristalização. Ainda é possível identificar um terceiro evento térmico, T_{x2} , em 923 °C.

Os mesmos eventos térmicos são observados na curva DSC para o vidro BS2_D em temperaturas um pouco mais altas; T_g , T_{x1} , T_{p1} e T_{x2} , apresentados na Tabela 4. Segundo Ramsden e James (1984), o primeiro pico refere-se à cristalização da fase de alta temperatura, monoclinica (BS2-H) e o segundo pico refere-se à transformação

polimórfica da fase de baixa temperatura, onde a fase cristalina monoclinica se transformaria em uma fase ortorrômbica (BS2-L). O que também é consistente com os resultados de Oehlschlegel (1975). Moulton *et al.*, (2019) observaram que o segundo pico exotérmico é na verdade um composto com dois picos que são cineticamente distintos. As diferenças nas temperaturas de cristalização dos dois vidros provavelmente refletem pequenas diferenças no nível de impureza e estequiometria entre eles.

Com essas temperaturas características para o vidro de dissilicato de bário determinadas, o estudo subsequente se concentrou em tratamentos térmicos extensivos do vidro entre temperatura de transição vítrea e temperatura de cristalização para investigar fenômenos de nucleação em estágio inicial.

Tabela 4 - Valores de Temperatura de transição vítrea (T_g), Temperatura de início do pico de cristalização (T_{x1}), Temperatura do pico de cristalização (T_{P1}) e Temperatura de início do segundo pico de cristalização (T_{x2}), obtidos via DSC para amostras dos vidros BS2_A e BS2_D quando aquecidas a 10 °C/min.

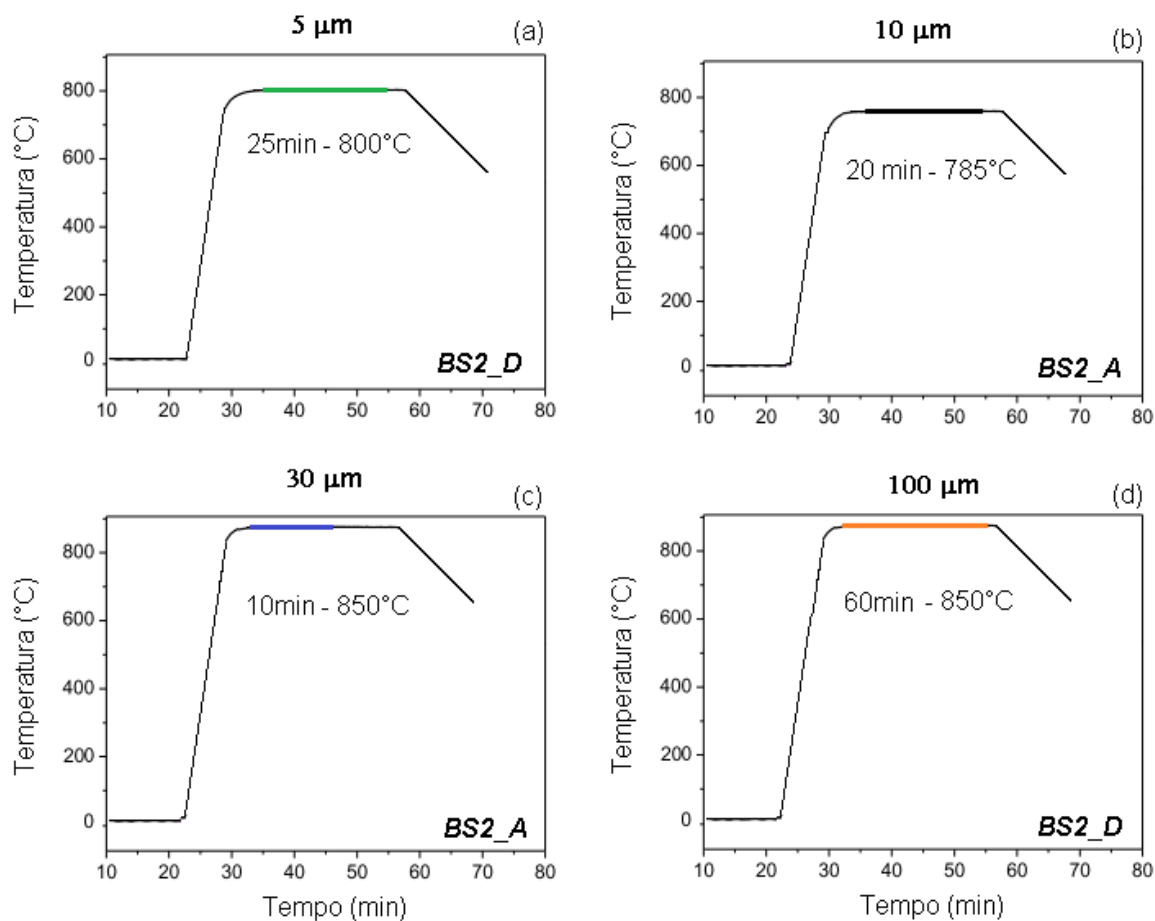
	T_g , °C	T_{x1} , °C	T_{P1} , °C	T_{x2} , °C
BS2_A	695	840	859	923
BS2_D	700	883	910	988

Fonte: A autora.

5.3 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE ESFERULITOS

Para fins de planejamento dos experimentos de cristalização, após a identificação dos picos por DSC, foi possível planejar o tratamento térmico das amostras até a obtenção de esferulitos com tamanho detectáveis por MO. Inicialmente, amostras regulares do vidro BS2 foram submetidas a tratamentos térmicos simples na faixa de temperatura compreendida entre 785 °C e 850 °C, baseado na curva de DSC, temperatura acima de T_g e próxima ao início do primeiro pico de cristalização, T_{x1} . Foram realizados estes tratamentos térmicos com a finalidade de identificar o tamanho e a morfologia da fase cristalina identificada nas diferentes temperaturas por meio de tratamentos isotérmicos sem rampa de aquecimento, as amostras foram inseridas no forno à temperatura já ajustada conforme a Figura 26.

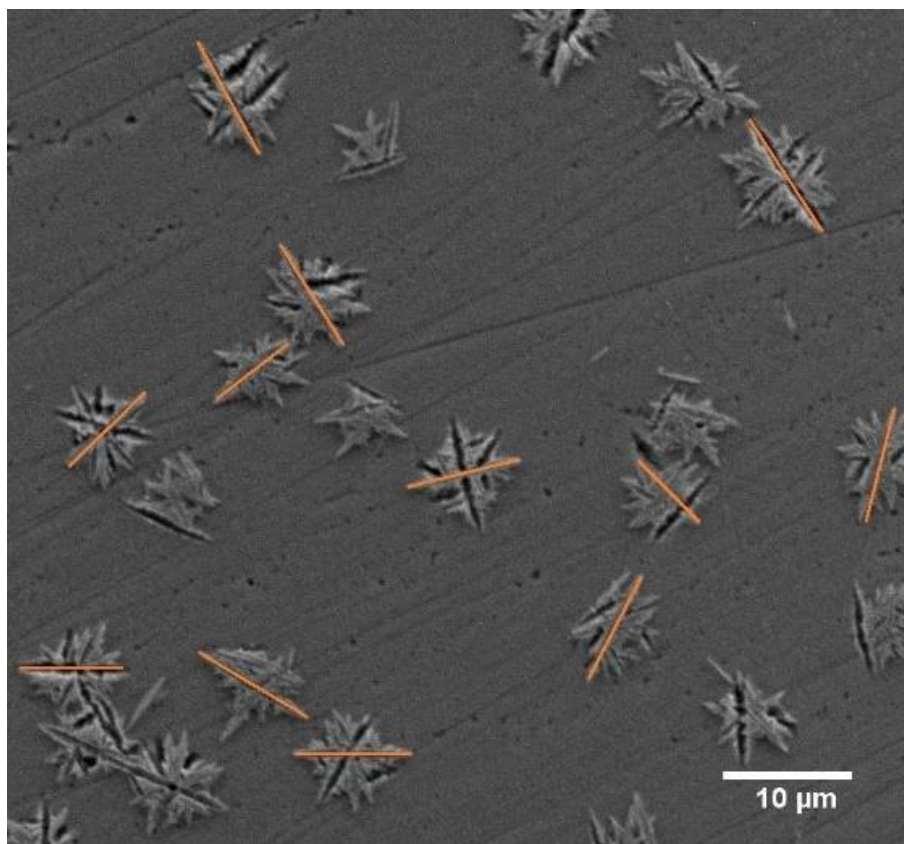
Figura 26 - Rampa de aquecimento para tratamentos térmicos nas temperaturas de a) 800 °C, b) 785°C, c) e d) 850 °C para obtenção de esferulitos com diâmetro de 5,10,30 e 100 μ m respectivamente.



Fonte: A autora.

As micrografias foram obtidas a partir da face polida e atacada quimicamente. O tamanho médio dos esferulitos foi obtido utilizando a maior distância da seção transversal de sua área, conforme apresentado na Figura 27 e calculados a média e o desvio padrão.

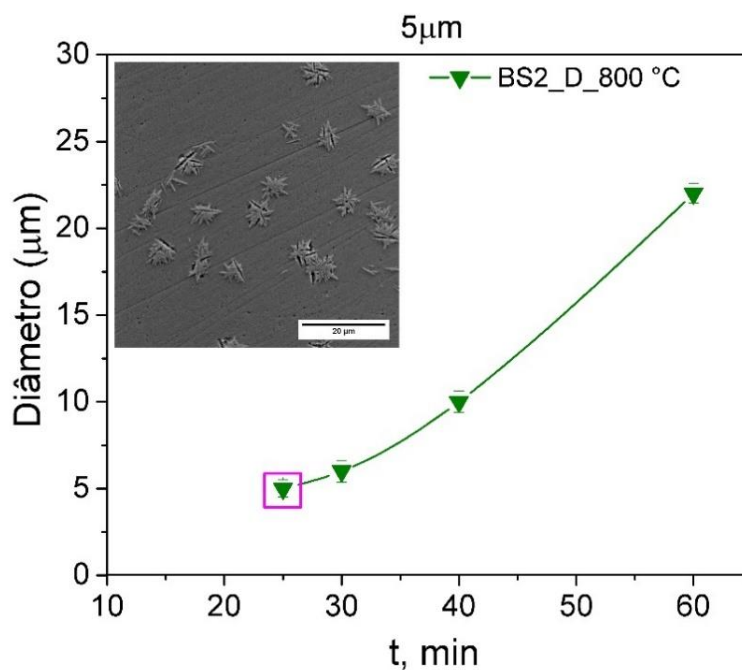
Figura 27 - Medidas da maior distância da seção transversal para os calculado o tamanho médio de esferulitos e desvio padrao.



Fonte: A autora.

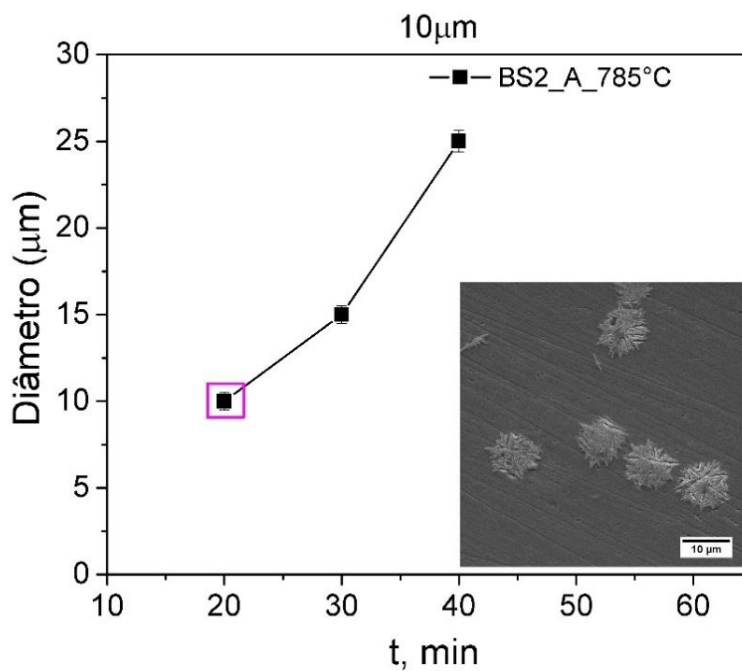
Nas Figura 28 a Figura 31 mostram a dependência do tamanho dos esferulitos, com geometria irregular e morfologia complexa, em função do tempo obtida para o vidro BS2_A nas temperaturas e 785°C e 850°C e para o vidro BS2_D nas temperaturas de 800°C e 850°C. As amostras receberam tratamento de crescimento variado, devido o lote de vidro ser diferente, os dois lotes das amostras de vidro apresentaram as mesmas características de DSC. O vidro BS2_A foi utilizado na obtenção de esferulitos com diâmetros de 10 µm e 30 µm e o BS2_D para os tamanhos de 5 µm e 100 µm.

Figura 28 - Dependência do diâmetro dos esferulitos em função do tempo obtida para o vidro BS2_D nas temperaturas de 800°C, para esferulitos com diâmetro médio de 5 μm .



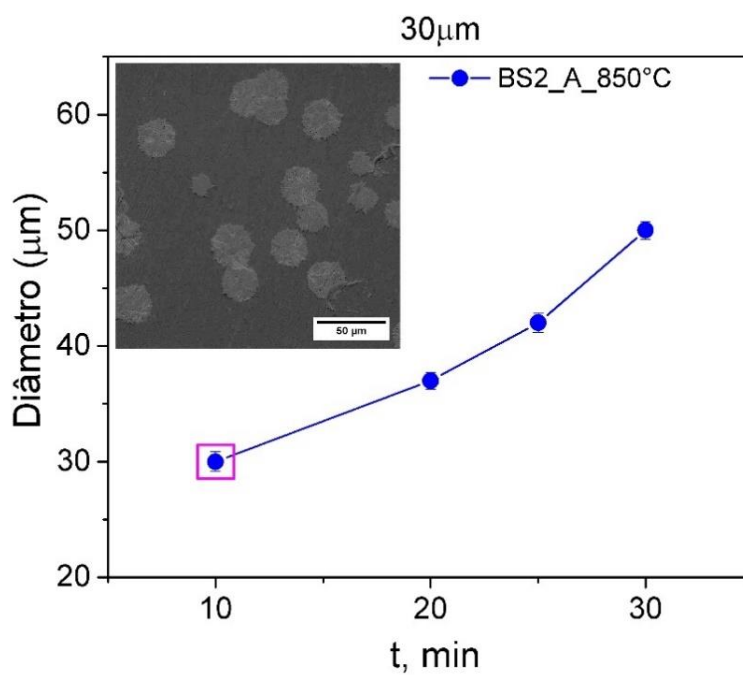
Fonte: A autora.

Figura 29 - Dependência do diâmetro dos esferulitos em função do tempo obtida para o vidro BS2_A nas temperaturas de 785°C, para esferulitos com diâmetro médio de 10 μm .



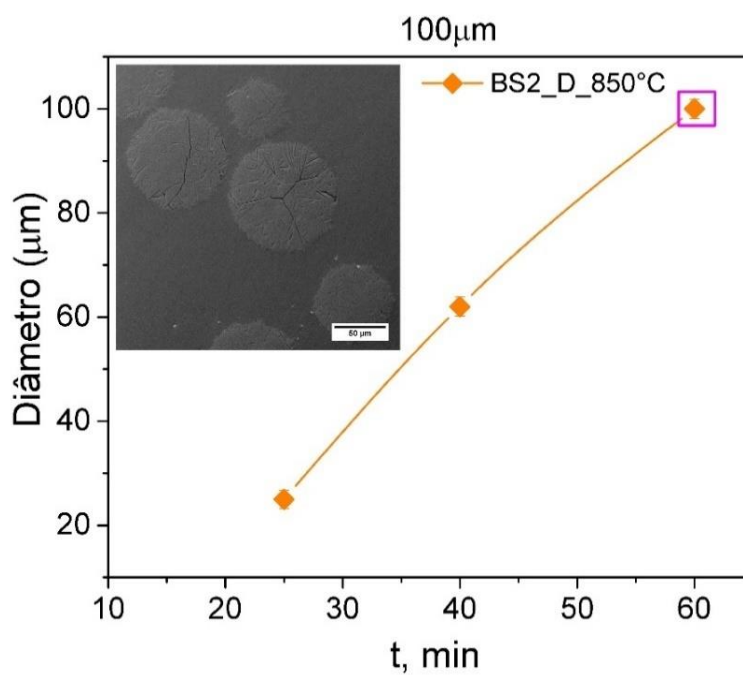
Fonte: A autora.

Figura 30 - Dependência do diâmetro dos esferulitos em função do tempo obtida para o vidro BS2_A nas temperaturas de 850°C, para esferulitos com diâmetro médio de 30 μm .



Fonte: A autora.

Figura 31 - Dependência do diâmetro dos esferulitos em função do tempo obtida para o vidro BS2_D nas temperaturas de 850°C, para esferulitos com diâmetro médio de 100 μm .



Fonte: A autora.

Observa-se que em 785 °C, 800 °C e 850 °C o crescimento dos esferulitos ocorre a partir de número fixo de núcleos (taxa de nucleação desprezível). E o tamanho dos esferulitos para uma mesma temperatura aumentam com o tempo de tratamento térmico. Com base nesse crescimento foi estabelecido tempos e temperaturas para se obter esferulitos com um diâmetro de 5, 10, 30 e 100 μm . Para a etapa de crescimento dos esferulitos manteve-se o tempo e temperatura, de modo que a fração cristalina obtida fosse em função da quantidade de esferulitos e não do tamanho deles, permitindo a obtenção de amostras com mesmo diâmetro e diferentes frações cristalizadas.

A etapa de nucleação consistiu em submeter amostras a tratamento térmico para desenvolver núcleos, temperatura igual a 700 °C, $T_{\text{max}} \geq T_g$. Segundo Zanotto e Weinberg (1989) e James (1985) a curva de nucleação para o vidro BS2 abrange um intervalo de temperatura e apresenta uma temperatura de máxima nucleação entre 700 °C e 720 °C, apresentado na Figura 5. A partir do tempo de nucleação, foi possível obter diferentes f' . A Tabela 5 apresenta as temperaturas e tempos usados para desenvolver as microestruturas desejadas.

Tabela 5 - Tamanho médio dos esferulitos e intervalos de tempos dos tratamentos térmicos de nucleação e crescimento nas respectivas temperaturas.

(continua)

Diâmetro (μm)	Nucleação (l)	Crescimento (u)	Fração de volume de esferulito
BS2_D	T = 700 °C	T = 800 °C	f' (%)
5	30 min	25 min	15
5	90 min	25 min	35
5	120 min	25 min	45
5	180 min	25 min	65
Diâmetro (μm)	Nucleação (l)	Crescimento (u)	Fração de volume de esferulito
BS2_A	T = 700 °C	T = 785 °C	f' (%)
10	5 min	20 min	3
10	10 min	20 min	15
10	20 min	20 min	35
10	30 min	20 min	45
10	35 min	20 min	60
10	90 min	20 min	70

Tabela 5 - Tamanho médio dos esferulitos e intervalos de tempos dos tratamentos térmicos de nucleação e crescimento nas respectivas temperaturas.

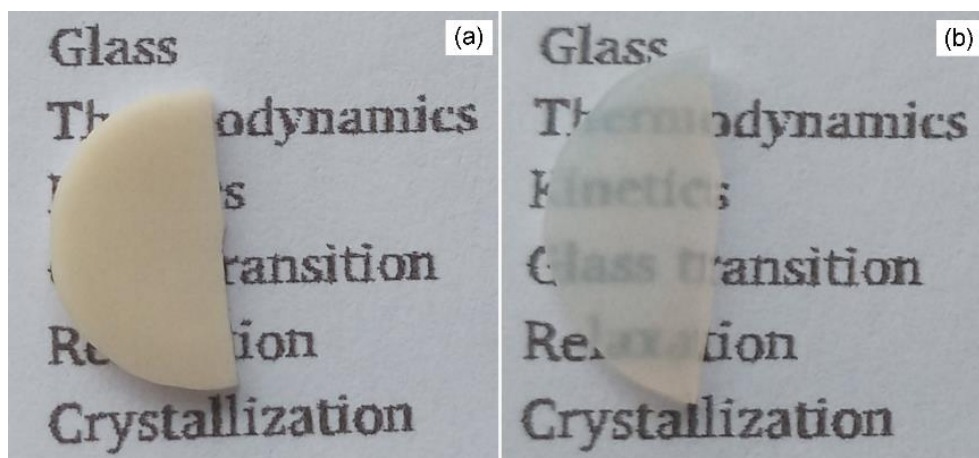
(conclusão)

Diâmetro (μm)	Nucleação (l)	Crescimento (u)	Fração de volume de esferulito
BS2_A	T = 700 °C	T = 850 °C	f' (%)
30	-	10 min	20
30	5 min	10 min	35
30	10 min	10 min	50
30	30 min	10 min	70
30	90 min	10 min	80
Diâmetro (μm)	Nucleação (l)	Crescimento (u)	Fração de volume de esferulito
BS2_D		T = 850 °C	f' (%)
100		60 min	35
Diâmetro (μm)	Nucleação (l)	Crescimento (u)	Fração de volume de esferulito
	T = 700 °C	T = 940 °C	f' (%)
HC_A	90 min	720 min	100
HC_D	90 min	720 min	100

Fonte: A autora.

A Figura 32 apresenta a imagem da amostra BS2_A e BS2_D em *bulk* altamente cristalizada. Observa-se que ao trocar a marca do reagente carbonato de bário, as amostras apresentaram uma variação na cor e transparência. A amostra BS2_D apresenta maior translucidez. Esse vidro era mais rico em silício (67,3 % mol) e apresentou maior teor de contaminantes, Al₂O₃ (0,5%mol) o que pode ter favorecido essas mudanças. Devido a essas observações, os ensaios mecânicos e as caracterizações foram realizados para os ambos os lotes.

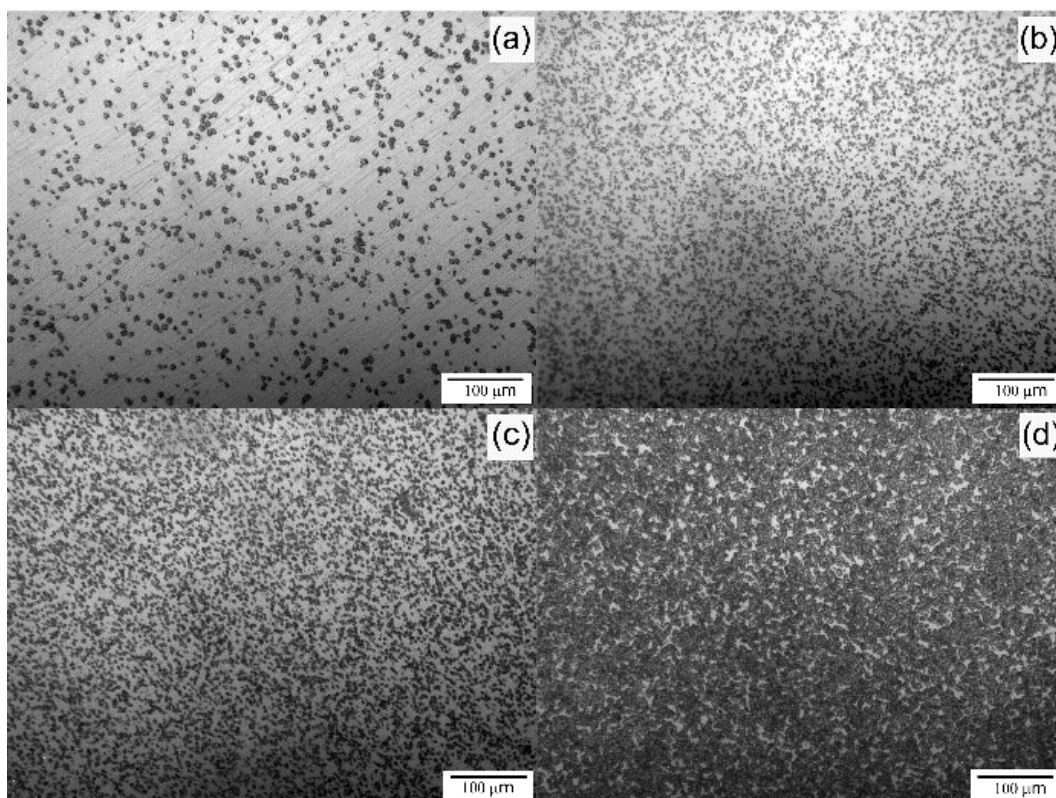
Figura 32 - Imagem da amostra altamente cristalizada a) HC_A e b) HC_D, ambas as amostras com o mesmo tratamento térmico, (700°C/90 min - 940°C/720min).



Fonte: A autora.

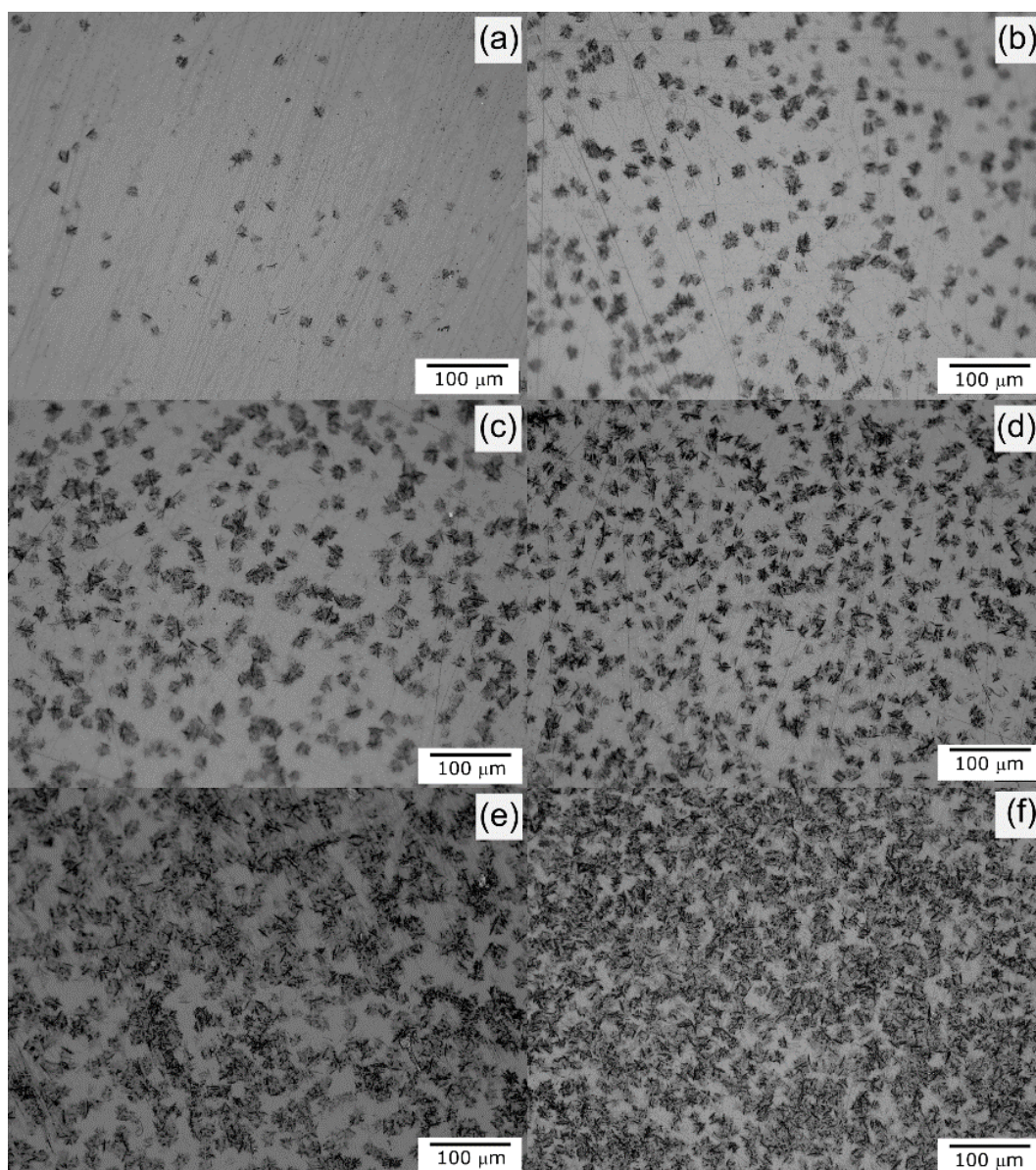
Para ilustrar a evolução do número de esferulitos e dos seus respectivos tamanhos de acordo com as temperaturas e tempos de tratamentos térmicos, as micrografias são apresentadas nas Figura 33 a Figura 37. Todas as imagens foram capturadas algumas horas depois do polimento e todas foram atacadas quimicamente em solução ácida.

Figura 33 - MO das amostras de BS2. Diâmetro de 5 μ m a) $f' = 15\%$, b) $f' = 35\%$, c) $f' = 45\%$, d) $f' = 65\%$.



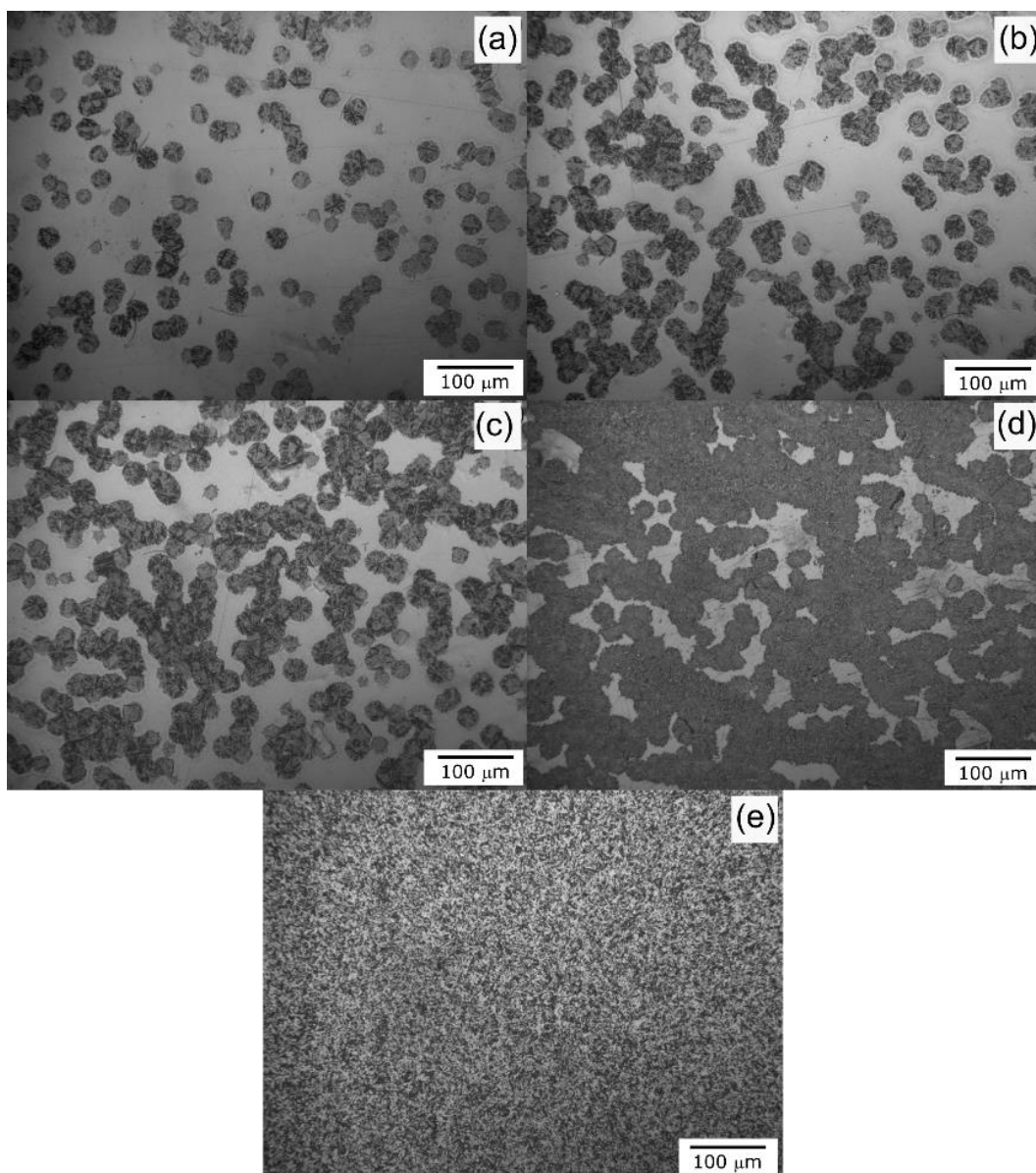
Fonte: A autora.

Figura 34 - MO das amostras de BS2. Diâmetro de 10 μm a) $f = 3\%$, b) $f = 15\%$, c) $f = 35\%$, d) $f = 45\%$, e) $f = 60\%$ e f) $f = 70\%$.



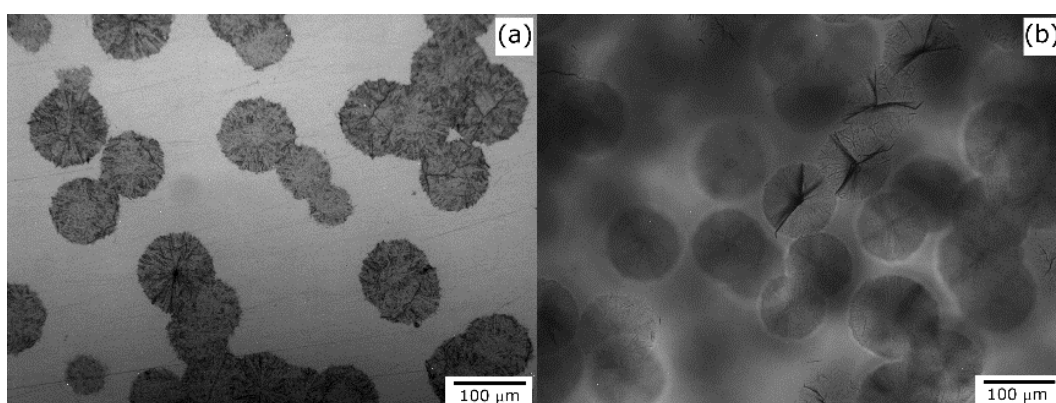
Fonte: A autora.

Figura 35 - MO das amostras de BS2. Diâmetro de 30 μm a) $f' = 20\%$, b) $f' = 35\%$, c) $f' = 50\%$, d) $f' = 70\%$ e e) $f' = 80\%$.



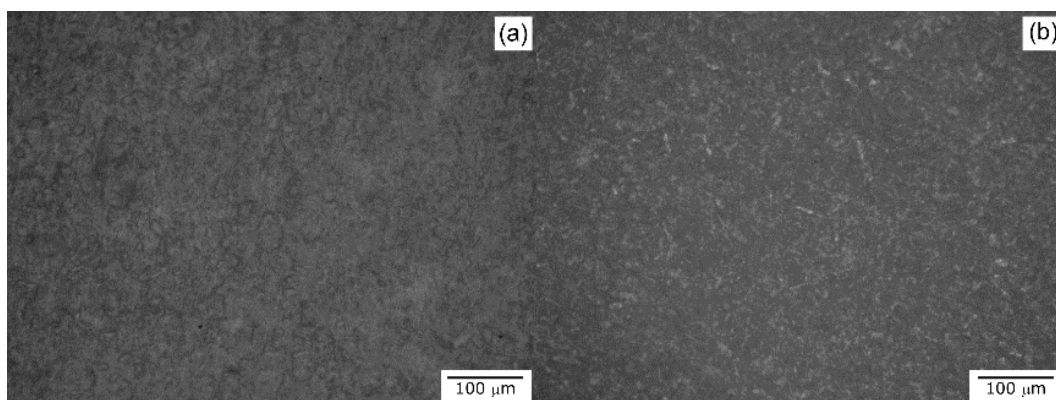
Fonte: A autora.

Figura 36 - MO das amostras de BS2. a) Diâmetro de 100 μm , $f' = 35\%$ em b) imagem por transmissão.



Fonte: A autora.

Figura 37 - MO das amostras de BS2. a) BS2_A e b) BS2_D para as amostras altamente cristalizada.



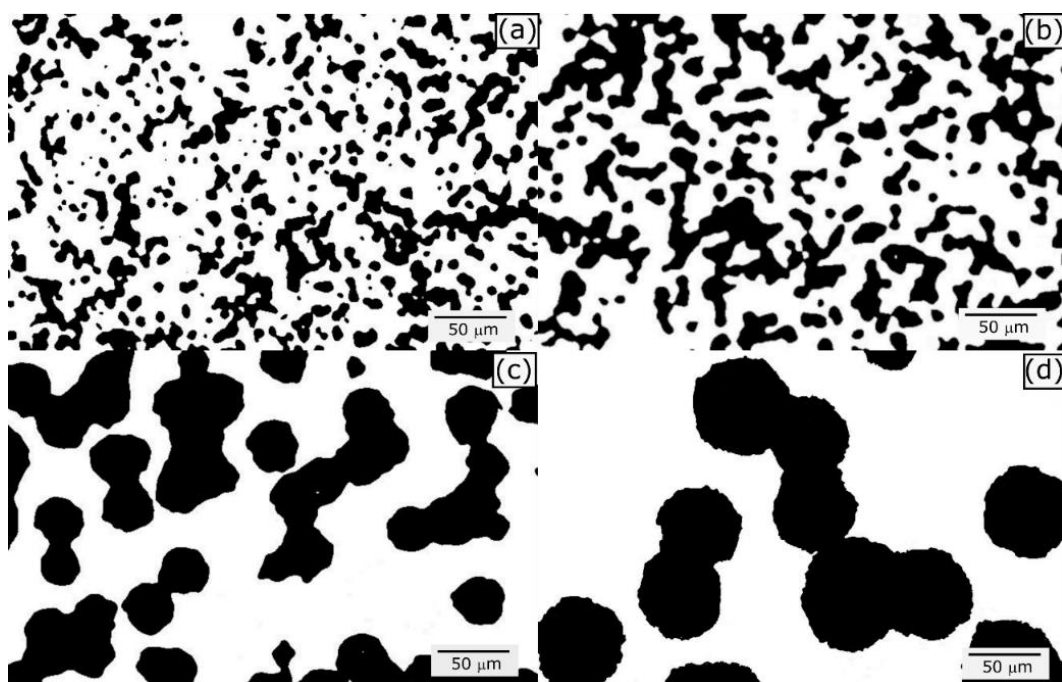
Fonte: A autora.

Mantendo a temperatura fixa, o número de esferulitos aumenta com o tempo de tratamento térmico. Observa-se que os esferulitos possuem geometria irregular e morfologia complexa, constituída de esferulitos e dendritas; semelhante a “estrelas”.

5.4 MEDIDAS DA FRAÇÃO DE VOLUME DE ESFERULITOS (f)

As frações de volume de esferulitos variam de 3% a 80%, conforme apresentado na Tabela 5 e 100% para as amostras HC_A e HC_D. Como resultado da análise de MO pelo software ImageJ®, na Figura 38 são apresentadas as imagens das amostras vitrocerâmicas parcialmente cristalizadas, com fração de volume de esferulitos de 35%, para os diâmetro de 5, 10, 30 100 μm , isto mostra que é possível ter controle sobre a microestrutura desejada com os parâmetros utilizados.

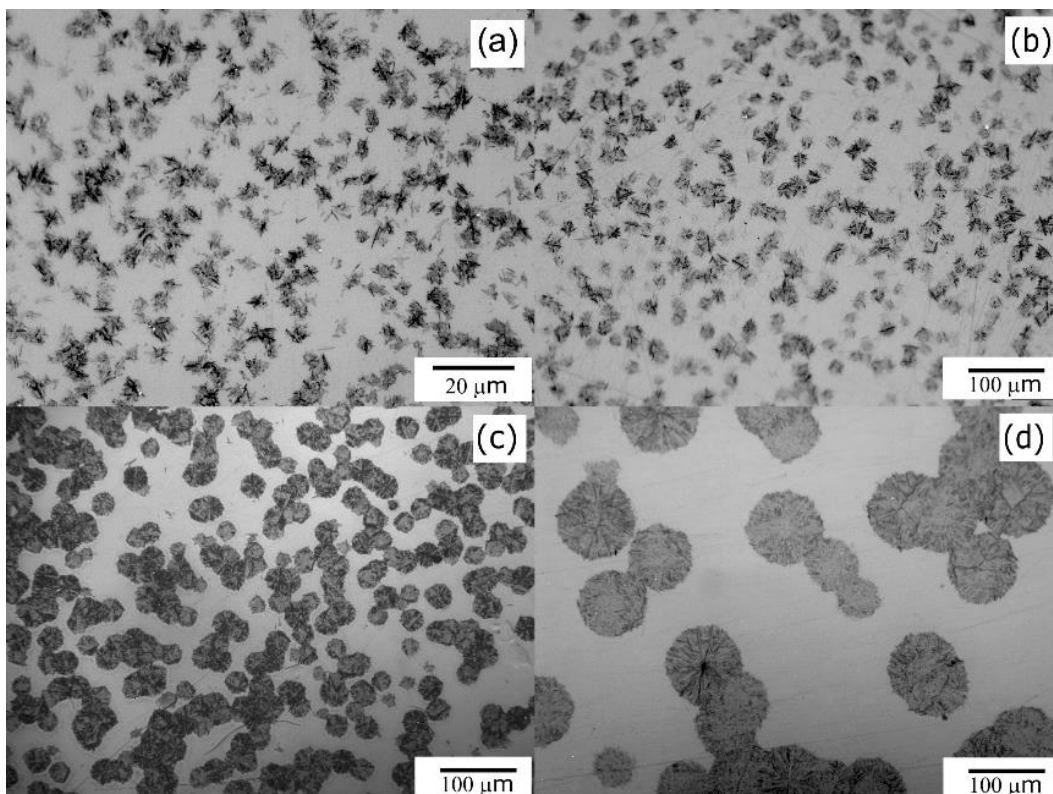
Figura 38 - Micrografias tratadas pelo software ImageJ® da amostra de BS2 parcialmente cristalizada com f' de 35% para esferulitos com diâmetro de a) 5, b) 10, c) 30 e d) 100 μm .



Fonte: A autora.

A Figura 39 representam MO típicas das microestruturas obtidas para uma fração de volume de esferulito constante de 35% com diferentes tamanhos de cristal, 5, 10, 30 e 100 μm . Os esferulitos com tamanhos de 30 e 100 μm apresentam microtrincas em suas microestruturas, as trincas são observadas principalmente quando dois ou mais esferulitos estão unidos.

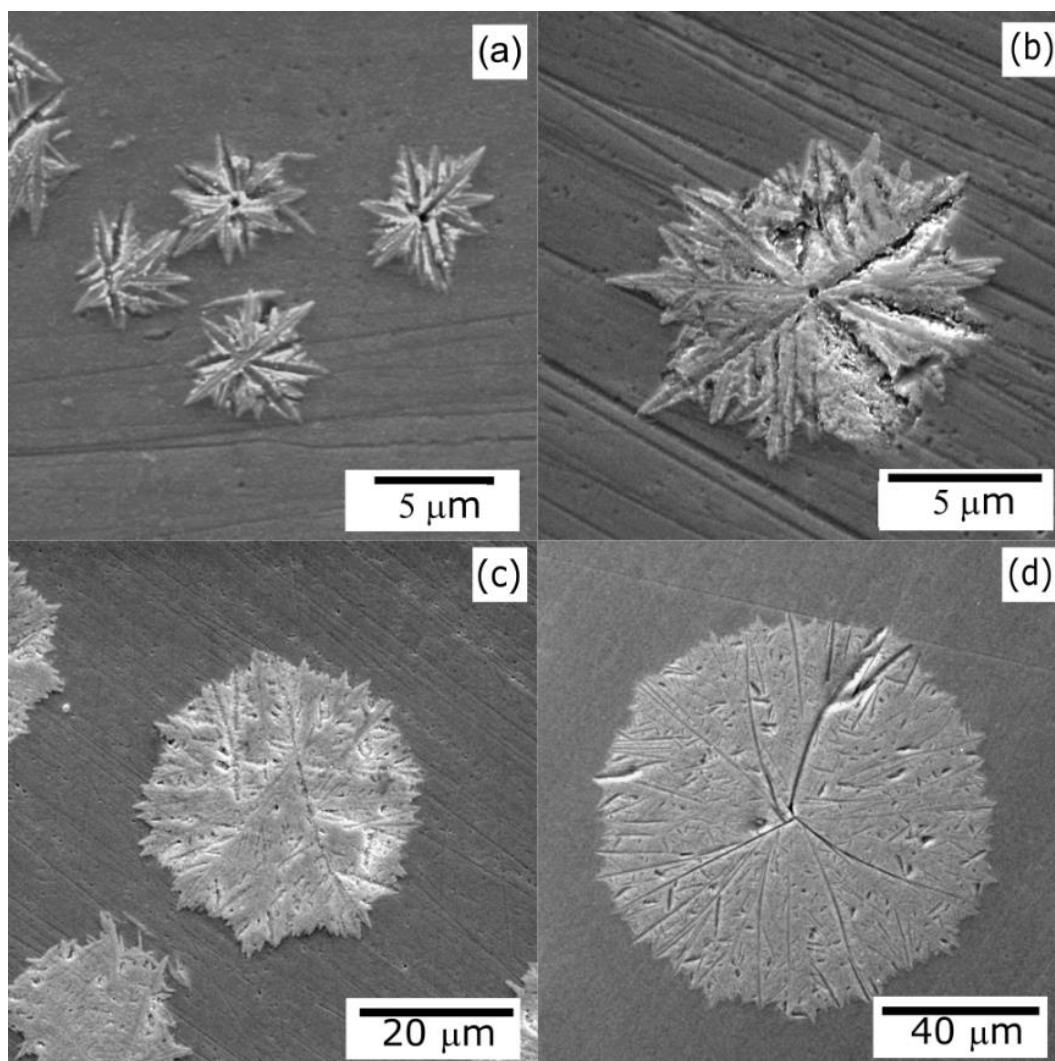
Figura 39 - MO da evolução do tamanho de esferulitos com fração de volume de 35% para os diâmetro de a) 5, b) 10, c) 30 e d) 100 μm .



Fonte: A autora.

Figura 40 mostram estruturas e formas dos esferulitos em amostras parcialmente cristalizadas para tamanhos com 5, 10, 30 e 100 μm , respectivamente. Eles têm uma estrutura esferulítica composta de dendritos que crescem radialmente e fibrilas que crescem lateralmente a partir dos dendritos. A estrutura dendrítica é mais evidente para os esferulitos menores (5 μm), Figura 40 a). Os esferulitos maiores têm uma forma mais esférica, conforme observado na Figura 40 d).

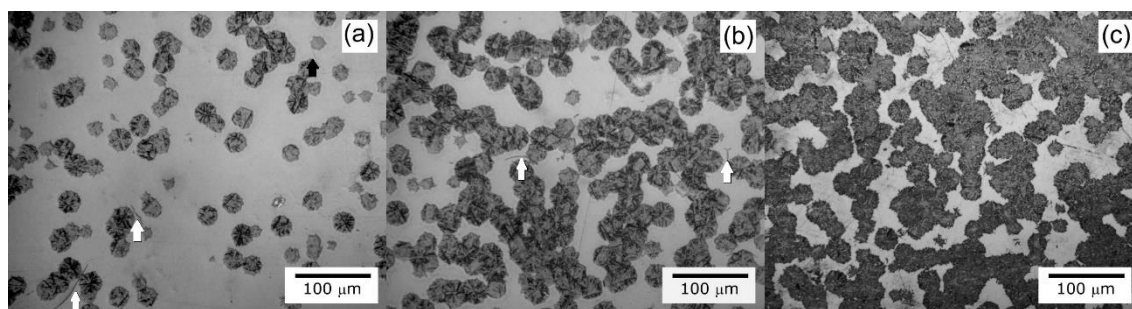
Figura 40 - MEV de amostras parcialmente cristalizadas com esferulitos com diâmetro de a) 5, b) 10, c) 30 e d) 100 μm ; esferulitos revelados por meio de um ataque químico.



Fonte: A autora.

A Figura 41 apresenta a microestruturas das amostras de BS2 cristalizadas tratadas a) 0 min, b) 10 min e c) 30 min a 700°C para nucleação de cristal e 10 min a 850°C para crescimento de cristal, correspondendo a f' de 20, 50 e 70%, respectivamente, com esferulitos com tamanho de 30 μm . Vários esferulitos trincaram para todas as frações de volume cristalizadas. Além disso, algumas microtrincas aparecem na matriz do vidro próximo às interfaces vidro/esferulito (SABINO *et al.*, (2022)).

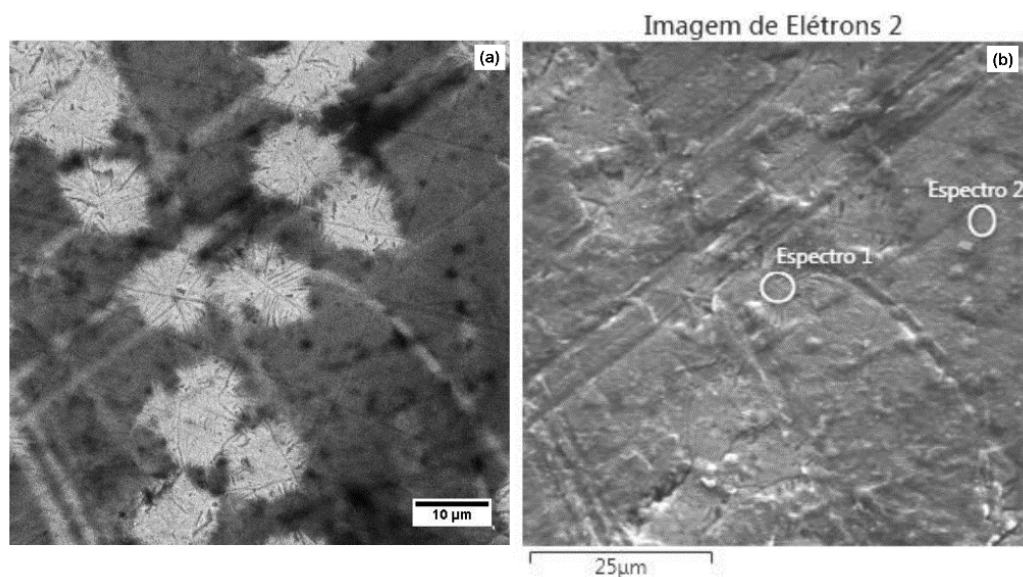
Figura 41 - Amostras BS2 com f' de 20, 50 e 70%, respectivamente, para esferulitos com tamanho médio de 30 μm .



Fonte: A autora.

A Figura 42 a) foi obtida por MEV usando elétrons retroespalhados (BSE), para uma amostra com esferulitos de diâmetro 10 μm e fração cristalina de 35 %. Pode-se observar nas imagens a ocorrência de esferulitos dispersos na matriz vítrea e na Figura 42 b) imagens de MEV da mesma amostra o qual foi realizado um EDS pontual no esferulito (espectro 1) e na matriz vítrea (espectro 2).

Figura 42 – a) MEV usando detector de elétrons retroespalhados (BSE) superfície da amostra com esferulitos de 10 μm de diâmetro b) EDS pontual no esferulito (espectro 1) e na matriz vítrea (espectro 2).



Fonte: A autora.

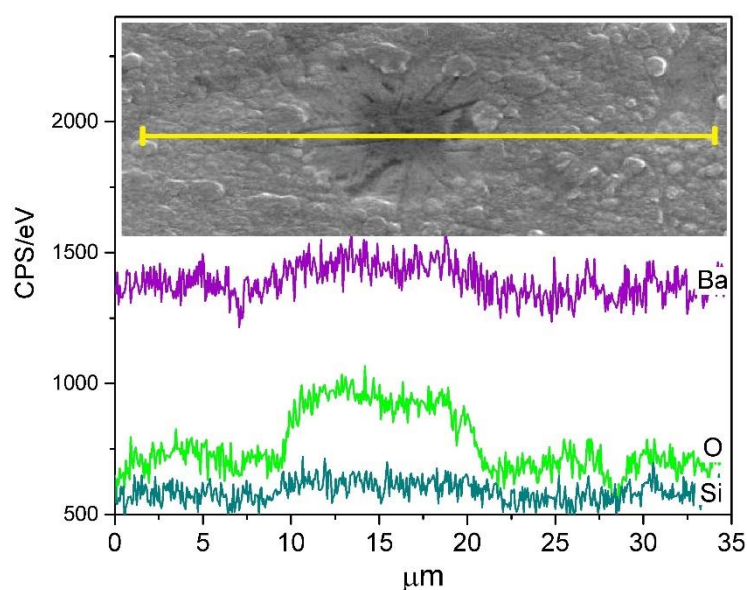
Pode-se observar uma pequena variação no oxigênio, Tabela 6, tanto para análise pontual quanto para a análise em linha, Figura 43. Onde observa-se que a linha passa pelo esferulito mostra uma pequena variação na porcentagem de oxigênio, um indicativo que o esferulito é rico em oxigênio.

Tabela 6 - Porcentagem em peso para os espectros 1 (esferulito), 2 (matriz vítrea) e mapas composicionais.

Elemento	Espectro 1 (esferulito)		Espectro 2 (matriz)		Espectro (mapa)	
	% peso	<i>Sigma</i>	% peso	<i>Sigma</i>	% peso	<i>Sigma</i>
O	34.96	0.26	30.76	0.27	32.26	0.04
Si	19.32	0.15	20.96	0.17	20.63	0.03
Ba	45.73	0.28	48.29	0.29	47.1	0.04

Fonte: A autora.

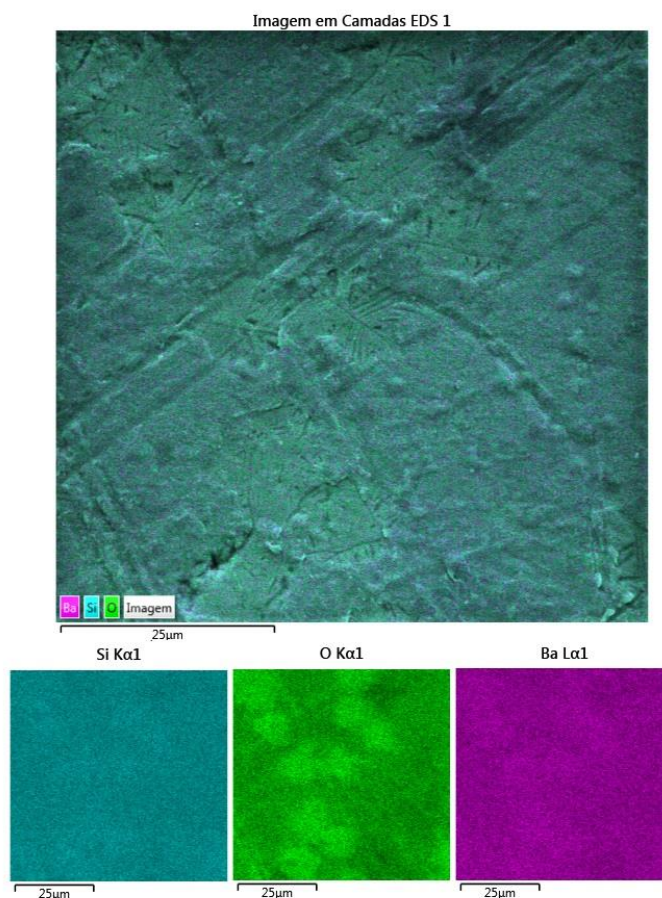
Figura 43 - Espectro em linhas do esferulito de BS2 com diâmetro de 10 μ m, obtidos por EDS.



Fonte: A autora.

Além do processo de formação de imagens, o MEV possibilita o registro de mapas composicionais para o bário, silício e oxigênio. Os elementos silício e bário estão distribuídos uniformemente pela amostra, exceto por algumas regiões onde a concentração de oxigênio é maior, conforme apresentado na Figura 44.

Figura 44 – Mapeamento de cor obtidos por EDS para amostras de vitrocerâmica de BS2, com esferulitos de 10 μ m.



Fonte: A autora.

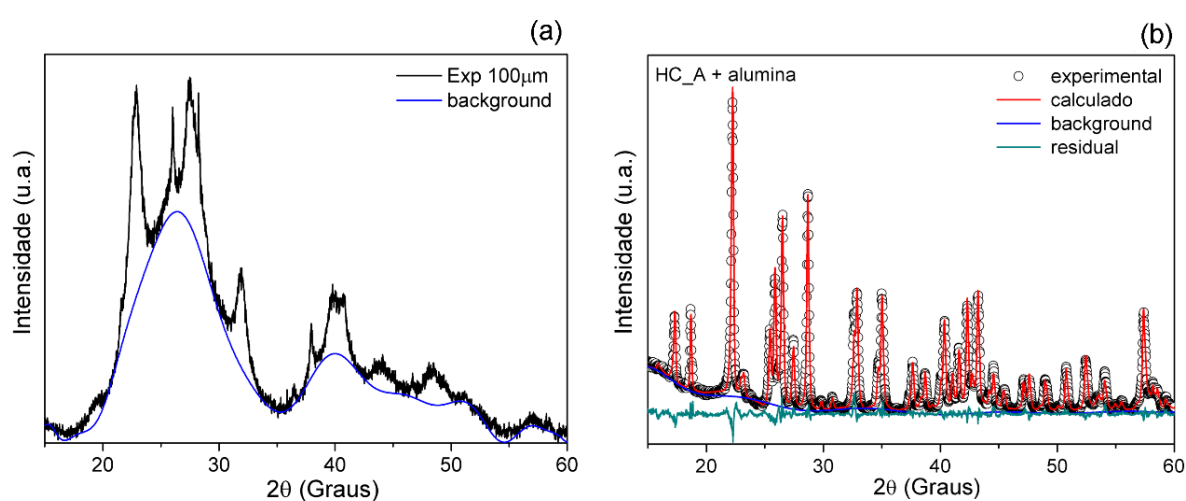
Nos resultados associados aos espectros pontuais, espectro em linha e mapas composicionais, observou-se uma pequena variação do oxigênio em sua composição química, os esferulitos mostraram possuir uma concentração maior em oxigênio, as quais podem estar relacionadas com outras possíveis fases formadas ricas nesse elemento.

5.5 MEDIDAS DA FRAÇÃO DE VOLUME CRISTALIZADO (f)

Na vitrocerâmica BS2, os cristais são esferulitos compostos de dendritos com vidro residual entre eles; assim, a fração de volume cristalino difere significativamente quando medida por DRX e MO (ZANOTTO; JAMES, 1988). A fração de volume cristalizado (f) foi avaliada pela razão entre a área total dos picos DRX e a área total do DRX, incluindo o background no intervalo 2θ de 16 a 60°. A amostra com a maior fração de volume de esferulito foi selecionada para a medição. Os cálculos foram

feitos para todas as amostras com diâmetro de 5, 10, 30 e 100 μm . Na Figura 45 a) está representado o difratograma da amostra em pó para a vitrocerâmica com diâmetro de 100 μm (850°C/60min) e Figura 45 b) está representado o difratograma para as amostras em pó altamente cristalizado, HC_A, onde as misturas 50:50 em peso da vitrocerâmica e α -alumina foram quantificadas pelo método de refinamento Rietveld.

Figura 45 - a) Difratogramas da amostra mais cristalizada com diâmetro médio de 100 μm e b) HC_A com α -alumina em uma mistura 50:50 (700°C/90min - 940°C/720min).



Fonte: A autora

As frações de volume cristalizado (f) calculadas a partir de traços de DRX foram comparadas com as frações de volume de esferulito (f') medidas por MO. Para cada grupo de amostras com o mesmo tamanho de esferulito, aquele com a maior fração de volume de esferulito foi selecionado para a medição. Como a microestrutura interna dos esferulitos é a mesma para amostras com o mesmo tamanho de esferulito, uma simples regra de três permitiu a estimativa da fração volumétrica global cristalizada de amostras com o mesmo tamanho de esferulito. Esta é uma suposição válida, uma vez que o tempo de tratamento térmico e a temperatura usados para o crescimento do esferulitos foram os mesmos para cristais com o mesmo tamanho de esferulito, os resultados e a discussões serão apresentados na seção 5.7.

5.6 DILATOMETRIA

Os coeficientes de expansão térmica foram calculados pela regressão linear da curva de expansão térmica. Os resultados obtidos para o vidro de BS2_A e BS2_D e para as amostras altamente cristalizadas D (700°C/90 min - 940°C/720min) são apresentados na Tabela 7.

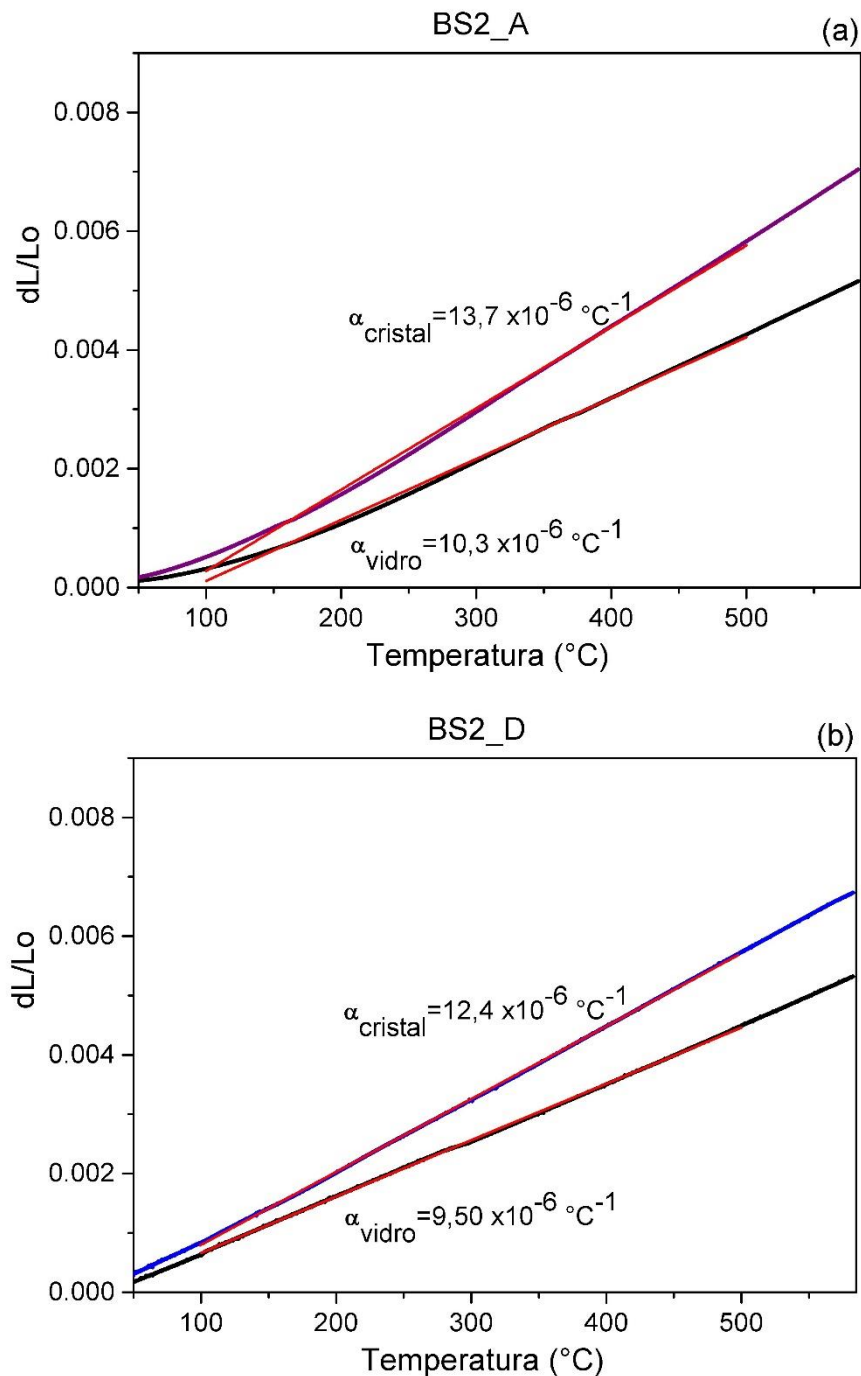
Tabela 7 - Coeficientes de dilatação térmica obtidos por dilatométrica para os vidros BS2_A e BS2_D.

	α_{Vidro}	α_{Cristal}
BS2_A	$10,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$13,7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
BS2_D	$9,50 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$12,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Fonte: A autora.

Coeficientes de dilatação térmica dos vidros, bem como suas respectivas amostras de HC, são apresentados na Figura 46. Os coeficientes de dilatação foram de $10,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para o vidro (α_{vidro}) e $13,7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para a amostra altamente cristalizada (α_{cristal}) para o vidro de BS2_A. Para a amostra D, os coeficientes dilatação são ligeiramente inferiores, $9,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para o vidro (α_{vidro}) e $12,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para a vitrocerâmica HC_D (α_{cristal}). Esses valores estão de acordo com os valores da literatura. Zanotto (1982) relatou um coeficiente de expansão térmica de $9,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para o vidro e um de $12,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para a fase BS2-L (orto). Essas diferenças estão relacionadas às diferentes fases cristalizadas e às diferentes frações de volume cristalizado entre as vitrocerâmicas, como discutido posteriormente. Para o vidro, essas diferenças são atribuídas a pequenas diferenças na composição química, estequiometria e impurezas (MOULTON *et al.*, 2022).

Figura 46 - Taxa de dilatação térmica obtida para as amostras a) BS2_A vítrea e altamente cristalizada, HC_A e b) amostras de BS2_D vítrea e altamente cristalizada, HC_D.



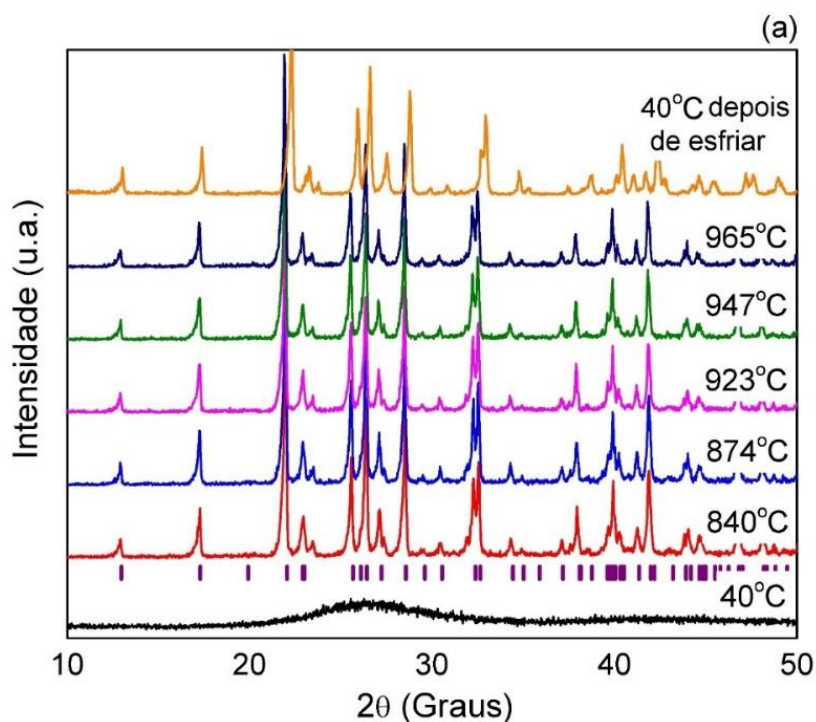
Fonte: A autora.

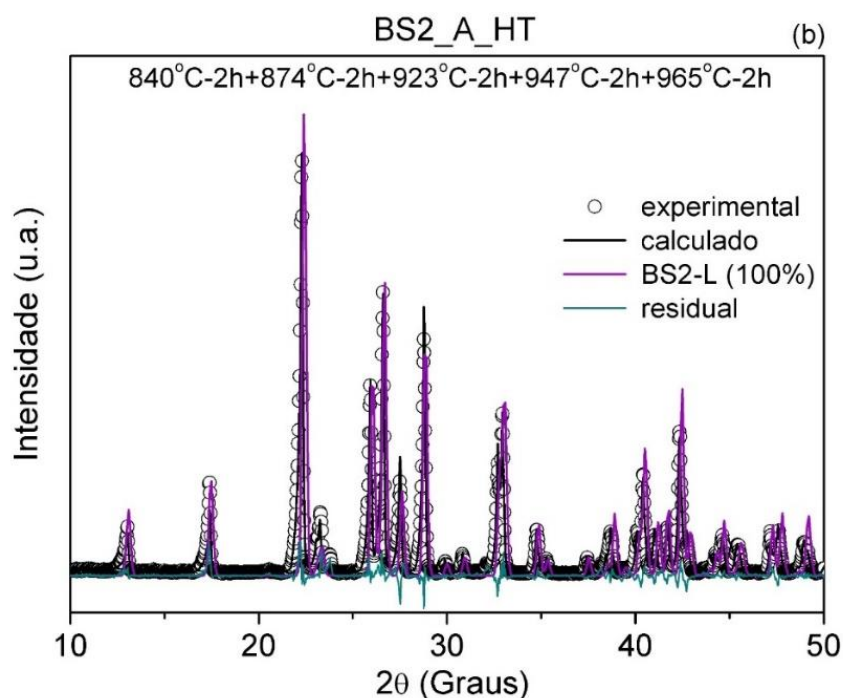
A diferença no coeficiente de expansão térmica das fases vítrea e cristalina gera tensões residuais uma vez que o coeficiente de expansão térmica da fase cristalina é maior do que o da fase vítrea, portanto, os esferulitos que estiverem mergulhados em uma matriz vítrea, estes estariam sobre efeito de tensões trativas, (ZANOTTO, 1982).

5.7 FASES CRISTALINAS

Figura 47 a) mostra a DRX de alta temperatura do pó de vidro BS2_A_HT realizada no início do primeiro pico de cristalização (840°C), logo acima (874°C), no início do segundo pico de cristalização (923°C), no meio do pico (947°C) e logo acima do segundo pico (965°C). A Figura 47 b) apresenta o refinamento Rietveld da amostra em pó a qual foi submetida a alta temperatura. Observa-se que, a 40°C apresenta uma estrutura amorfa e com o aumento de temperatura apenas a fase ortorrômbica é observada, 100 % em volume de BS2-L (ICSD 100313) mesmo a 840°C, o início do primeiro pico de cristalização. A cor indica os picos de difração das fases BS2-L (lilás) (ICSD 100313).

Figura 47 - DRX de alta temperatura do pó de vidro BS2_A aquecido a uma taxa de 5 °C/min em diferentes temperaturas (picos do DSC) e b) refinamento de Rietveld da amostra em pó BS2_A.





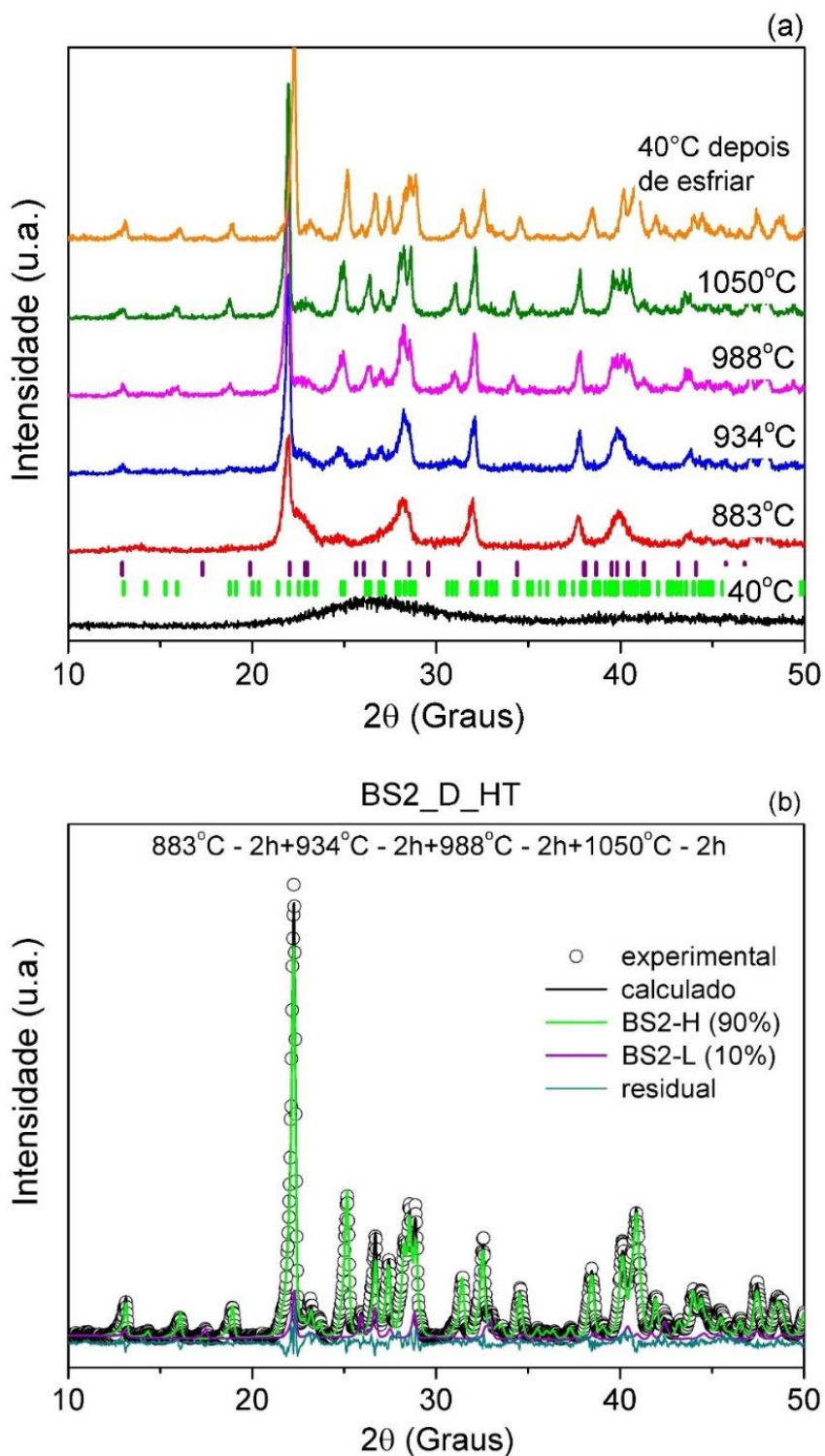
Fonte: A autora.

A Figura 48 a) mostra o DRX de alta temperatura do pó de vidro BS2_D_HT realizado no início do primeiro pico de cristalização (883°C), logo acima dele (934°C), no início do segundo pico de cristalização (988°C), logo acima o segundo pico (1050°C). Ambas as fases BS2-L e BS2-H são observadas, Figura 48 b). As concentrações determinadas pelo refinamento de Rietveld são 95 % em volume da fase BS2-H, 5% em volume da fase BS2-L a 934°C e mudam ligeiramente para 90 % em volume de BS2-H (ICSD 100314) e 10 % em volume de BS2-L (ICSD 100313) a 1050°C.

No trabalho de Rodrigues *et al.*, (2016) foram encontrados os mesmos picos referentes à fase BS2-L, usando uma amostra BS2 totalmente cristalizada na temperatura de 850°C por 8 dias, (tempo de calcinação do vidro foi de 36 horas). Já o difratograma pertencente a outro lote de amostra do vidro onde o tempo de calcinação foi de 6 horas, quando cristalizada nas mesmas condições (e ao mesmo tempo), revelou possuir além da fase ortorrômbica também a fase monoclinica. Essa diferença no tempo de calcinação pode ter sido a fonte inicial de heterogeneidades que apareceram no vidro, uma vez que, uma mistura de fases durante o processo de fusão, pode favorecer regiões mais ricas em determinado elemento, privilegiando a

nucleação heterogênea. As cores indicam os picos de difração das fases BS2-L (lilás) (ICSD 100313) e BS2-H (verde) (ICSD 100314).

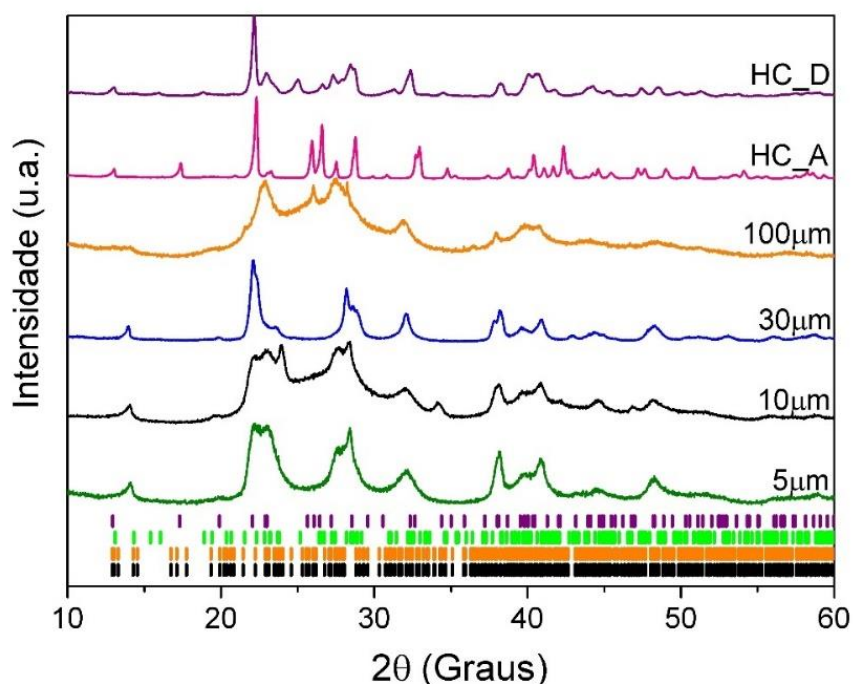
Figura 48 - DRX de alta temperatura do pó de vidro BS2_D aquecido a uma taxa de 5°C/min em diferentes temperaturas (picos do DSC) e b) refinamento de Rietveld da amostra em pó BS2_D.



Fonte: A autora.

Os difratogramas das amostras em *bulk* da fração mais cristalizadas para os diferentes tamanhos de esferulitos e amostras de HC são mostrados na Figura 49. Experimentos de DRX das amostras com 5, 10, 30 e 100 μm revelaram picos largos (formação de nanocristais), que não permitiram a identificação precisa das fases. Eles podem ser compostos pelas fases cristalinas BS2-L, $5\text{BaO}\cdot 8\text{SiO}_2$ (B5S8) e $3\text{BaO}\cdot 5\text{SiO}_2$ (B3S5) (RODRÍGUEZ-LÓPEZ *et al.*, 2017; MOULTON *et al.*, 2019). Para a amostra *bulk* altamente cristalizada, HC_A, a única fase cristalizada foi Sanbornite, $\text{Ba}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})$, ortorrômbica ou de baixa temperatura, BS2_L (100313), que possui uma célula Pmcn (HESS; LIEBAU, 1980). As cores indicam os picos de difração do BS2-L (lilas) (ICSD 100313), BS2-H (verde) (ICSD 100314), B3S5 (laranja) (ICSD 100312), B5S8 (preto) (ICSD 100311).

Figura 49 - Difratogramas de BS2, amostras tratados termicamente a $700^\circ\text{C}/90$ a 120min para nucleação e a $800^\circ\text{C}/25\text{min}$, $785^\circ\text{C}/20\text{min}$, $850^\circ\text{C}/10\text{min}$, $850^\circ\text{C}/60\text{min}$ e $940^\circ\text{C}/720\text{min}$ para crescimento de esferulitos, para amostras em *bulk* com esferulitos com diâmetro de 5, 10, 30, 100 μm e HC, respectivamente.

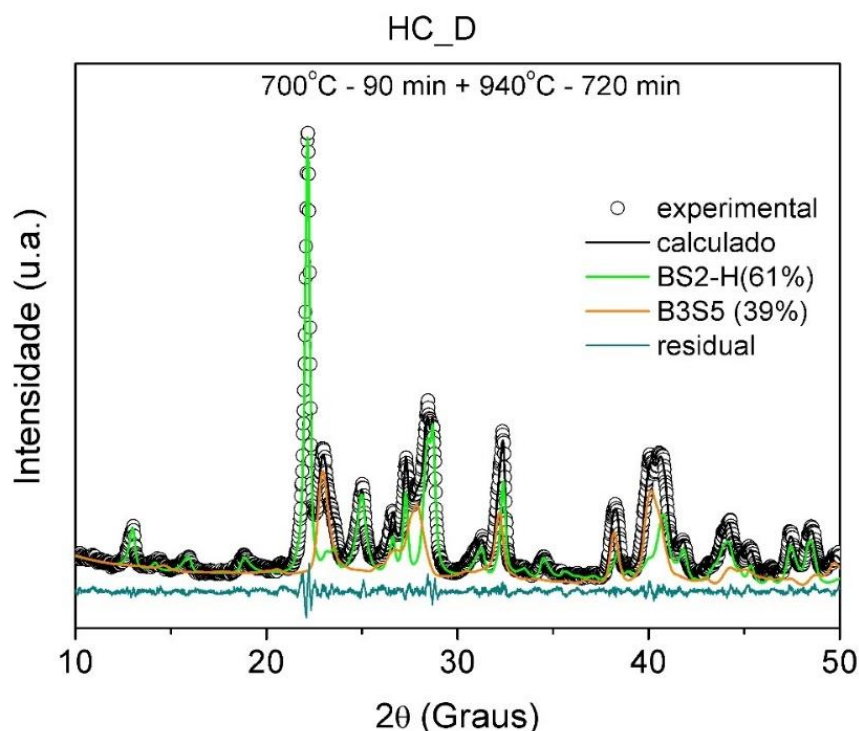


Fonte: A autora.

Para o difratograma da amostra em *bulk* altamente cristalizada, HC_D apresentado na Figura 50 apresentou duas fases cristalizadas BS2-H (100314), que possui uma célula C12/C1 monoclinica com concentrações determinado pelo refinamento de Rietveld de 61 % em volume e outra fase com 39 % em volume de

B3S5 (100312), que possui célula P21/C monoclinica (HESS; LIEBAU, 1980). As cores indicam os picos de difração do BS2-H (verde) (ICSD 100314) e B3S5 (laranja) (ICSD 100312).

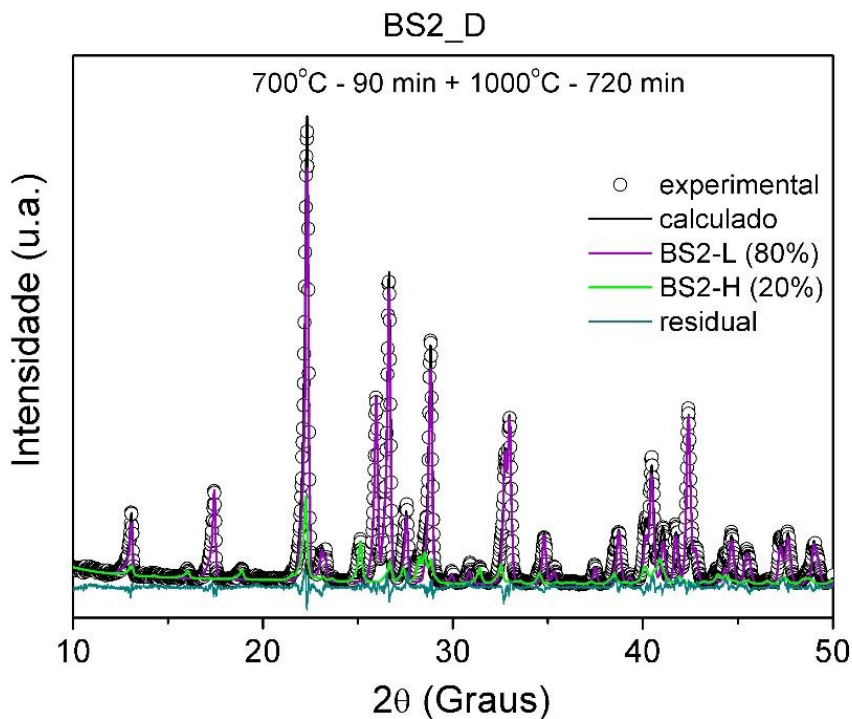
Figura 50 - Refinamento de Rietveld da amostra altamente cristalizada, HC_D em *bulk*, tratada termicamente 700 °C/90 min -940 °C/720min.



Fonte: A autora.

Na Figura 51 está apresentado o difratograma da amostra em *bulk* tratado termicamente sob as mesmas condições de nucleação de cristal como na amostra HC_D (700 °C/90 min), mas a uma temperatura mais alta para crescimento de cristal (1000 °C/720 min), a qual foi retirado a camada de cristalização superficial por meio de polimento antes de fazer a medida de DRX. Observa-se neste difratograma que o material apresenta a formação de duas fases. As concentrações determinadas pelo refinamento de Rietveld são 20 % em volume de BS2-H e 80 % em volume de BS2-L. Portanto, quanto maior a temperatura e maior o tempo, maior a concentração da fase BS2-L. Então, uma possível evolução das fases cristalinas com tratamento térmico para o vidro D seria: fase(s) não identificada(s) → BS2-H + B3S5 → BS2-H + BS2-L → BS2-L. As cores indicam os picos de difração das fases BS2-L (lilas) (ICSD 100313) e BS2-H (verde) (ICSD 100314).

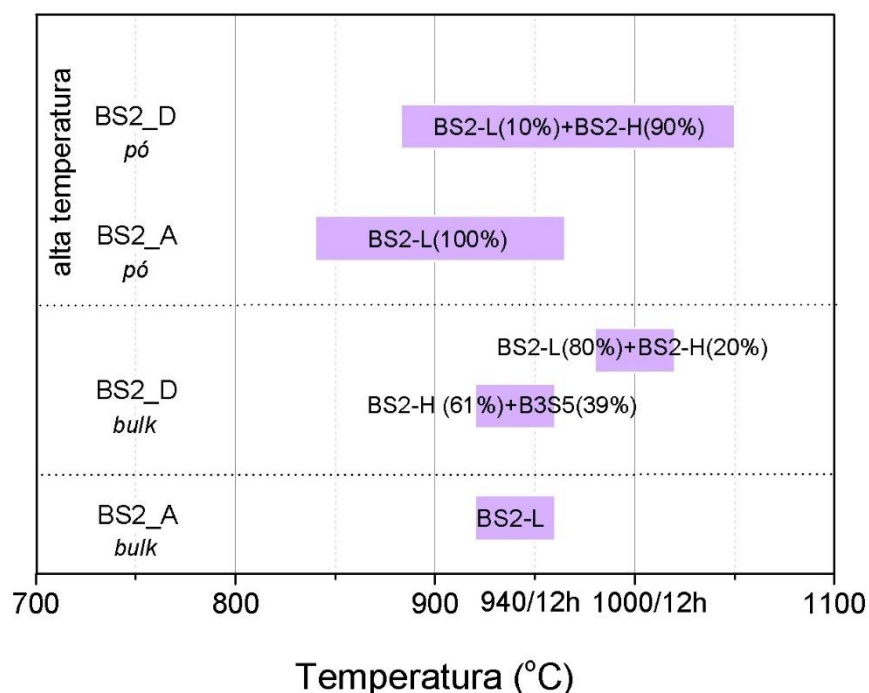
Figura 51 - Refinamento de Rietveld da amostra em *bulk*, BS2_D, tratada termicamente 700 °C/90 min -1000 °C/720min.



Fonte: A autora.

A Figura 52 apresenta a evolução da cristalização das fases durante o processo de aquecimento das amostras. Os picos atribuídos para a amostra com tratamento térmico de 1000°C/720min são mencionados no trabalho de Silva *et al.*, (2013), que exibiram os picos da fase ortorrômbica quando sinterizadas nas mesmas condições. Esse resultado está em concordância com a curva DSC, pois a formação da estrutura BS2-L (ortorrômbica) ocorre aproximadamente nesta temperatura.

Figura 52 - Evolução da cristalização das fases durante o processo de aquecimento das amostras.



Fonte: A autora.

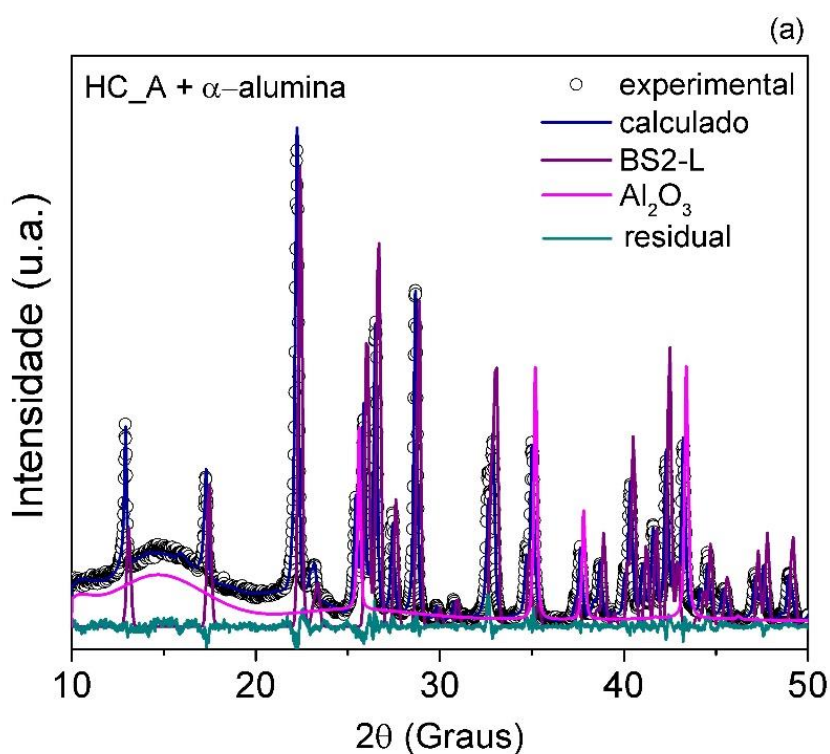
Lewis e Smith (1976) estudaram o crescimento esferulítico em vidros BS2 em detalhes por microscopia eletrônica e difração de elétrons submetendo amostras a tratamentos isotérmicos em temperaturas que variaram entre 700°C e 900°C, por diversos tempos (5min a 1000 h). Eles demonstraram, que os esferulitos formados em 700 °C, consistiam em cristais monoclinico fibrilares (~100 Å de diâmetro), e, em seguida, cristais em agulhas cresciam a partir dos esferulitos, com eixos de crescimento cristalográficos preferidos. As estruturas cristalinas presentes foram indexadas pelos autores e observaram que os esferulitos iniciais apresentavam estrutura monoclinica (BS2-H); enquanto as agulhas apresentavam estrutura ortorrômbica (BS2-L) em altas temperaturas (~900 °C).

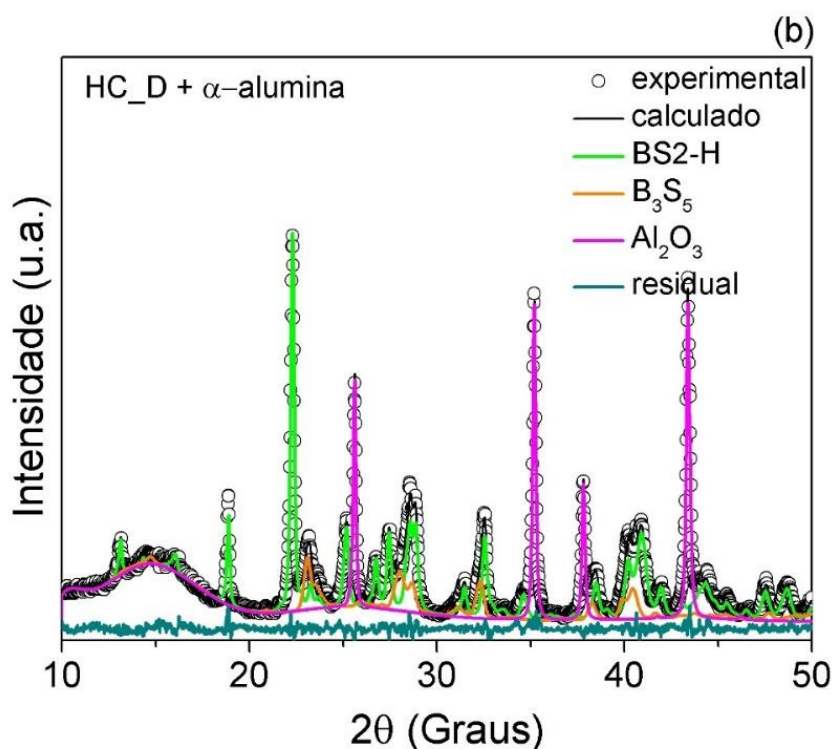
Oehlschlegel estudou a cristalização do vidro para o sistema BS2 e B2S3 por DRX relatou um processo de cristalização de quatro estágios que consiste em: I) nucleação, II) crescimento esferulítico, III) cristalização de BS2-H e IV) $3\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ se decompõe em BS2-L e $\text{B}_5\text{S}_8\text{-L}$. Para o sistema $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, o estágio III representou a transformação da fases, BS2-H para BS2-L (OEHLSCHEGEL, 1975).

A Figura 53 apresenta o resultado do difratograma de DRX e o refinamento de Rietveld para vitrocerâmica HC_A e HC_D, em uma mistura de amostra HC_D e

α -alumina em proporções iguais em peso, (50-50% em peso de mistura de pó), para a determinação do teor de vidro residual. A vitrocerâmica HC_A apresentou 10% em volume de vidro residual e 90% em volume da fase BS2-L (ICSD 100313) e a vitrocerâmica HC_D apresentou 37% em volume de BS2-H (BS2-H (100314), 10% em volume de B3S5 (100312) e 53% em volume de vidro residual. As cores indicam os picos de difração da fase BS2-L (lilás) (ICSD 100313), B3S5 (laranja) (ICSD 100312), BS2-H (verde) (ICSD 100314) e fase Al_2O_3 (rosa) (ICSD 075479).

Figura 53 - a) Refinamento de Rietveld da amostra altamente cristalizada, HC_D + α -alumina (50-50% em peso de mistura de pó).



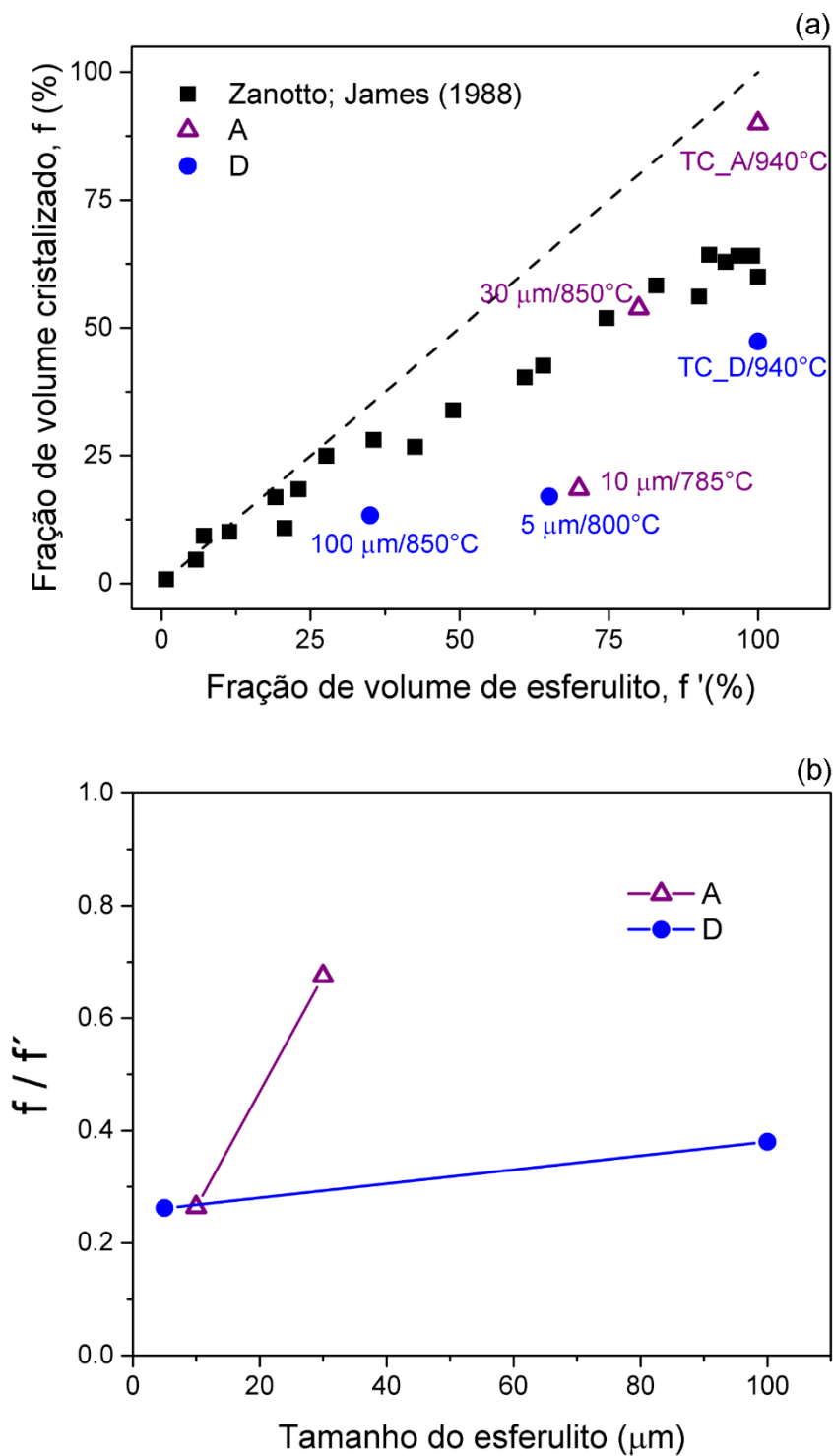


Fonte: A autora.

A partir do DRX foram calculados as frações de volume cristalizado (f) e comparadas com as frações de volume de esferulito (f') medidas por MO. Os valores de f e f' de Zanotto; James (1988) também são plotados. f e f' são diferentes, com $f < f'$. Quanto maior o tamanho do cristal, menor a diferença entre eles, o que sugere que quanto maiores os cristais, menor a concentração de vidro residual entre os dendritos. A quantidade de vidro residual dentro dos esferulitos também depende do lote de vidro e da temperatura de crescimento do cristal.

Para esferulitos com tamanho de $5\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$, houve uma diferença maior entre MO e DRX, 48 e 51,5% respectivamente. Para o tamanho de esferulitos de $30\mu\text{m}$ e $100\mu\text{m}$, houve uma variação de 26 e 22% respectivamente. A vitrocerâmica HC_A apresentou 10% em volume de vidro residual e a HC_D apresentou 53% em volume de vidro residual, apresentado na Figura 54 a).

Figura 54 - a) Fração de volume cristalizado medida por DRX (f) comparada com a fração de volume de esferulito medida por MO (f') Zanotto; James, (1988). A linha tracejada é onde $f = f'$. b) Quantidade relativa de cristalização de cada esferulito (f / f') em função do tamanho de cristal.



Fonte: A autora

Zanotto e James, (1988) observaram uma grande discrepância entre a cristalinidade experimental determinada por MO e DRX, eles determinaram a fração

cristalizada para o vidro BS2 por essas duas técnicas. Tendo tratado termicamente dois vidros da mesma composição nominal a 745 ° C e 760 ° C por tempos variando de 0 a 20 horas, eles obtiveram esferulitos de 8 a 17µm de diâmetro e observaram que as frações cristalizadas determinadas por MO de amostras tratadas nas mesmas condições eram muito maiores do que as obtidas por DRX. Ou seja, mesmo em tempos mais longos, a fração cristalizada medida por MO foi 36% maior que a determinada por DRX. As frações cristalizadas obtidas por MO era 100% em tempos maiores que 20h, mas os valores das frações por DRX não ultrapassavam 64%, mesmo em tempos de tratamento térmicos mais longos.

Essa discrepância, segundo os autores, foi atribuída ao fato de que após longos períodos de tratamentos térmicos, agulhas de cristal ortorrômbico surgiram dos cristais esferulíticos (primeira fase a nuclear - monoclinica). Dentro dos esferulitos, havia uma porcentagem razoável de vidro que era difícil de detectar por MO. Conforme as medidas das frações cristalizadas encontradas por MO, pesquisadores constataram que o material estava altamente cristalizado, onde, é importante ressaltar que 36% de material vítreo residual é uma quantidade significativa. Embora os dados de Zanotto e James (1988) com vidro BS2 sugerem que f saturara em ~ 64% a 745-760 °C, este estudo revela que é possível obter frações de volume cristalizado ainda maiores.

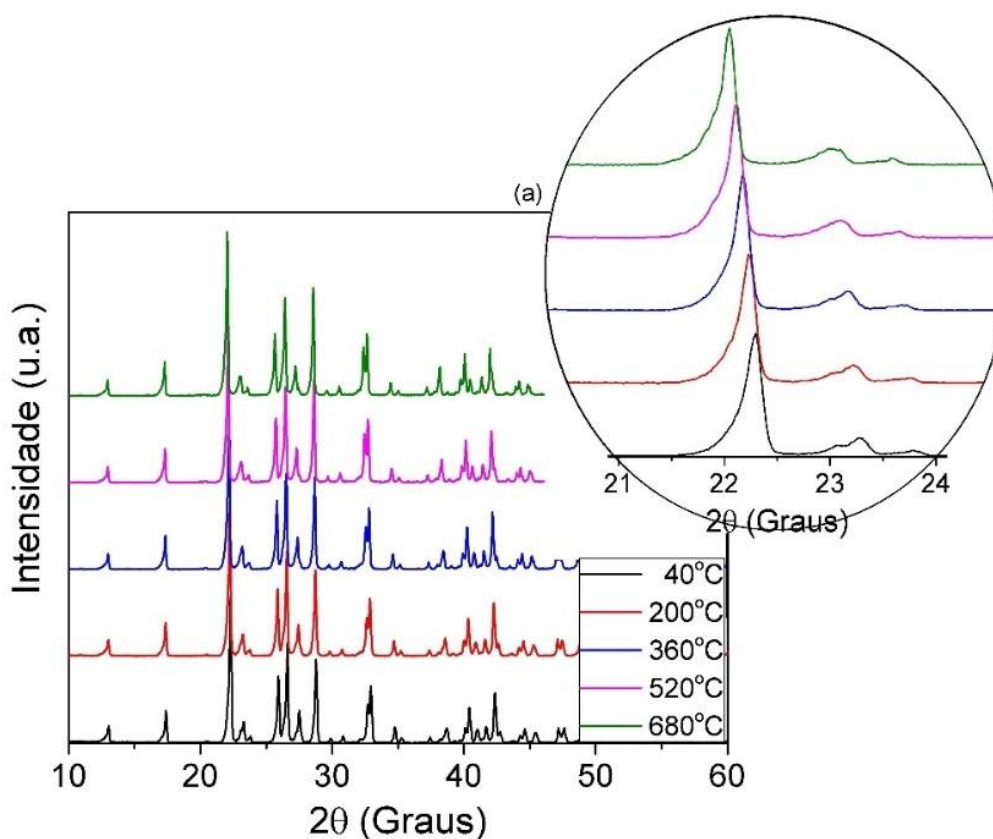
A quantidade de cristalização dos esferulitos pode ser calculada a partir dos dados da Figura 54 a) como a razão f'/f . Os dados são exibidos na Figura 54 b) em função do tamanho de cristal. Os esferulitos com tamanhos de 5 e 10 µm tiveram a mesma quantidade de cristalização, 26%. Os esferulitos de 30 µm, que são do vidro A, apresentaram uma cristalização de 68% muito maior do que os esferulitos de 100 µm. As vitrocerâmica com esses esferulitos são do vidro D e apresentaram 38% de cristalização. Portanto, a quantidade de cristalização aumenta com o tamanho do esferulito, mas depende da composição do vidro (SABINO *et al.*, (2022)).

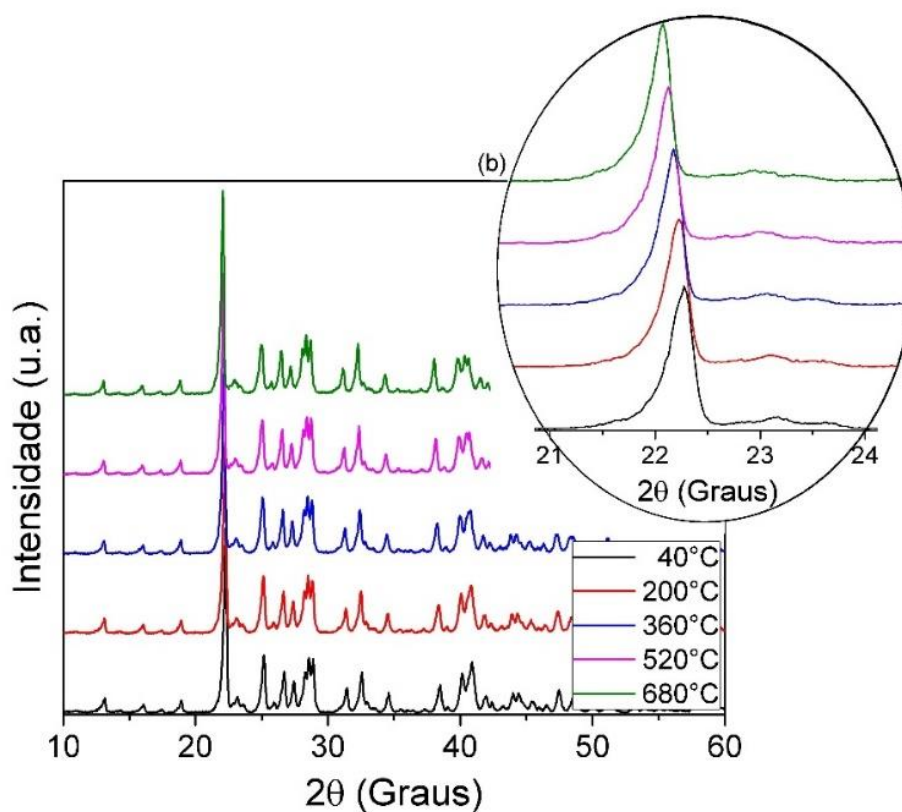
O coeficiente de expansão térmica foi medido por DRX de alta temperatura (HT-DRX). Experimentos de DRX de alta temperatura permitiram a medição da anisotropia de expansão térmica das fases cristalizadas. As tensões residuais dependem da estrutura cristalina, da expansão térmica e das anisotropias elásticas constantes da fase cristalina, T_g e outras propriedades do vidro residual. O crescimento de esferulitos nesta vitrocerâmica é muito complexo, com esferulitos compostos por dendritos radiais e fibrilas laterais com formato acicular, e um vidro

residual entre eles. Tal microestrutura certamente apresenta tensões residuais anisotrópicas dependendo da direção cristalográfica de crescimento dos dendritos e fibrilas aciculares.

O coeficiente de expansão térmica foi calculado pelo DRX de alta temperatura. A amostra utilizada foi a mesma submetida a temperatura de 965 °C e 1050°C do vidro BS2_A e BS2_D respectivamente, (Figura 47 a) e Figura 48 a)). Essa amostra foi submetida a um segundo DRX em alta temperatura, 40 °C, 200 °C, 360 °C, 520 °C, 680 °C. A Figura 55 a) apresenta os resultados de DRX de alta temperatura do pó BS2_A em diferentes temperaturas, com o deslocamento dos picos devido a expansão térmica e na Figura 55 b) mostra os resultados de DRX de alta temperatura do pó BS2_D em diferentes temperaturas. É possível observar-se que um pico estreito e bem pronunciado, na região entre 21,5° e 22,8°, sofre pequeno deslocamento para todas as temperaturas, esse deslocamento podem ocorrer devido a expansão térmica e o sistema também dilata durante o teste.

Figura 55 - a) DRX de alta temperatura do pó de BS2_A, aquecido a 5°C/min em diferentes temperaturas, 40°C, 200°C, 360°C, 520°C e 680°C, com deslocamento dos picos. Em b) DRX de alta temperatura do pó de BS2_D, aquecido a 5°C/min em diferentes temperaturas, 40°C, 200°C, 360°C, 520°C e 680°C, com deslocamento dos picos.

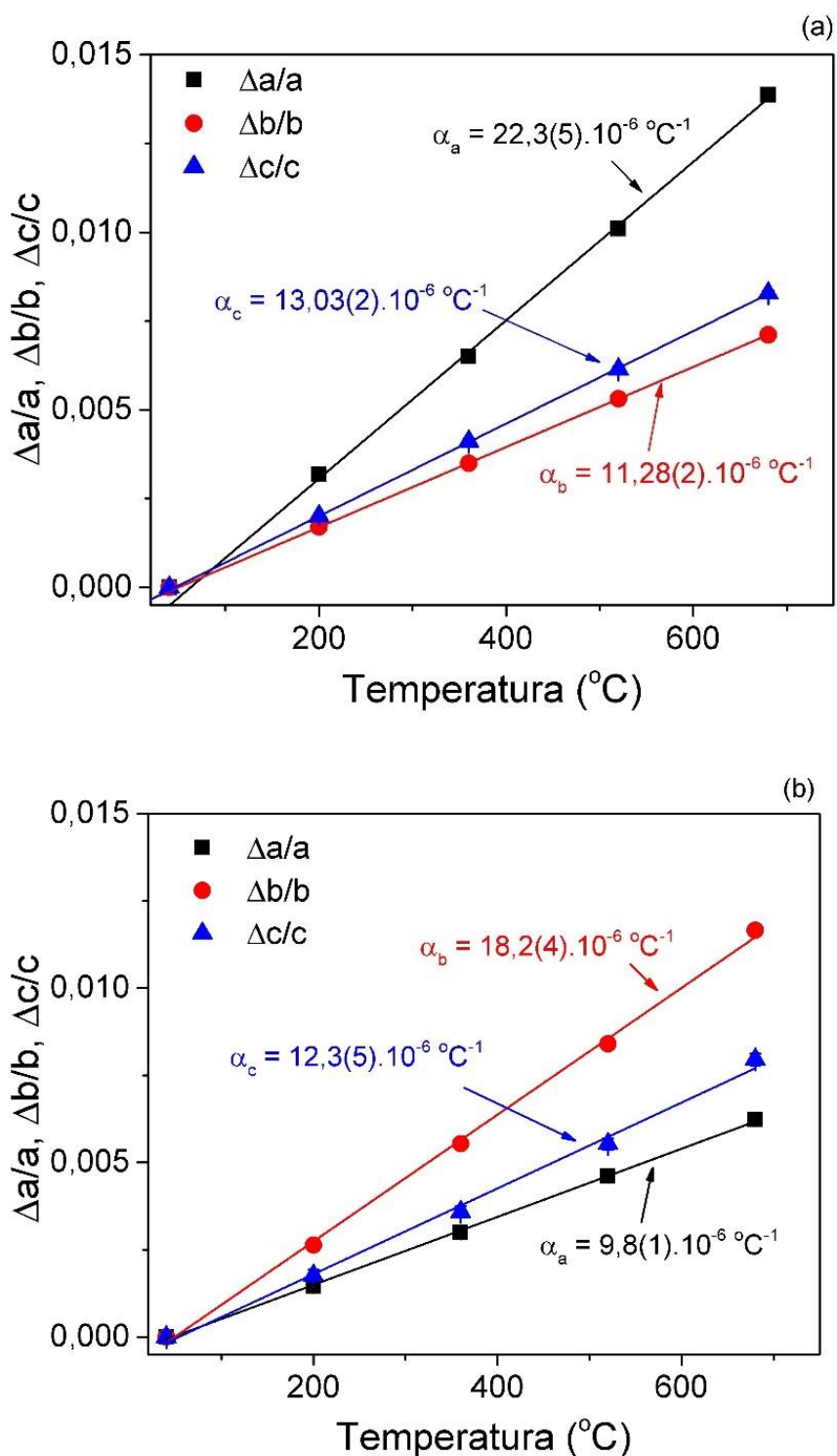




Fonte: A autora.

A Figura 56 a) mostra o coeficiente de expansão térmica, onde a amostra exibiu apenas a fase BS2-L, ortorrômbica. O maior CTE do eixo **a** é $22,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, enquanto o menor é para o eixo **b** de $11,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. O CTE médio é de $15,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, que é maior que o CTE medido por dilatometria ($13,7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Esses valores estão em concordância com a literatura; por exemplo, (Rodríguez-López *et al.*, (2017) relataram uma CTE de $12,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Figura 56 b) exibe o CTE da célula unitária monoclinica, BS2-H, onde a amostra apresentou 90% em volume da fase BS2-H e 10% em volume da fase BS2-L. O menor CTE do eixo **a** é $9,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, enquanto o maior é para o eixo **b** de $18,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. O CTE médio é $13,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Figura 56 - a) Coeficiente de expansão térmica da célula unitária BS2-L medida por DRX de alta temperatura, BS2_A, b) Coeficiente de expansão térmica da célula unitária BS2-H medida por DRX de alta temperatura, BS2_D.



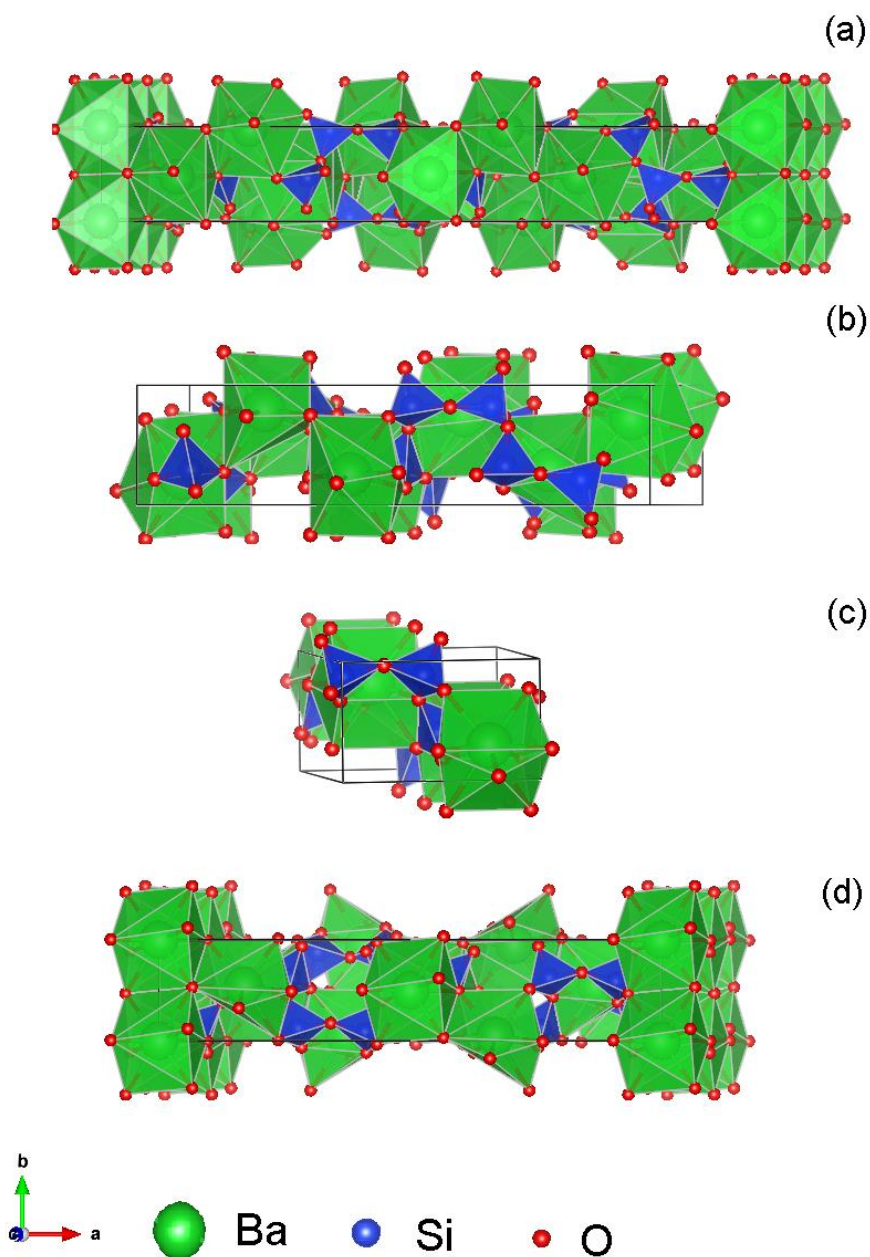
Fonte: A autora.

Kerstan e Rüssel (2011) mediram as CTEs das fases BS2-H e BS2-L por DRX de alta temperatura, e obtiveram valores de BS2-L de $10,6$, $21,7$ e $10,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para

a-, b- e eixo c, respectivamente, com uma CTE médio de $14,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Valores semelhantes foram medidos por Gorelova *et al.*, (2016) 24, 10 e $11 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, com uma CTE médio de $15 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Os mesmos autores obtiveram valores de CTE semelhantes para a fase BS2-H: 12, 21, $8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para os eixos a-, b- e c, respectivamente, com CTE médio de $13,7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Os arquivos contendo informações sobre as fases cristalinas contidas na amostra foram baixados do banco de dados ICSD, em formato CIF (Crystallographic Information File), onde, por meio de representações geradas pelo programa computacional, Vesta 2.1.5, gerou as estruturas cristalinas que estão representadas na Figura 57, as quais foram usadas no refinamento das fases para o sistema BS2.

Figura 57 - As representações geradas pelo programa computacional Vesta 2.1.5 com dados da estrutura cristalina, a) B5S8 (ICSD 100311), b) B3S5 (ICSD 100312), c) BS2-L (ICSD 100313) e d) BS2-H (ICSD 100314).



Fonte: A autora.

Os dados cristalográficos obtidos por Douglas (1958) e Hesse e Liebau (1980) foram utilizados como modelo de partida no cálculo dos parâmetros estruturais da fase sintetizada, $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$, $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$, BS2-L, BS2-H, com a finalidade de confirmar as fases cristalinas e calcular o coeficiente de expansão térmica deste sistema. As coordenadas e as ocupações atômicas segundo a referência são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - As coordenadas e as ocupações atômicas segundo Douglas (1958) e Hesse; Liebau (1980).

Fases	Estrutura	a(Å)	b(Å)	c(Å)	ICSD
Ba ₅ Si ₈ O ₂₁ B5S8	C2/c	32,675	4,695	13,894	100311
Ba ₆ Si ₁₀ O ₂₆ B3S5	P21/c	20,196	4,707	13,842	100312
Ba ₂ Si ₄ O ₁₀ BS2-L	Pm \bar{c} n	7,688	4,629	13,523	100313
Ba ₂ Si ₄ O ₁₀ BS2-H	C12/C1	23,195	4,658	13,613	100314

Fonte: A autora.

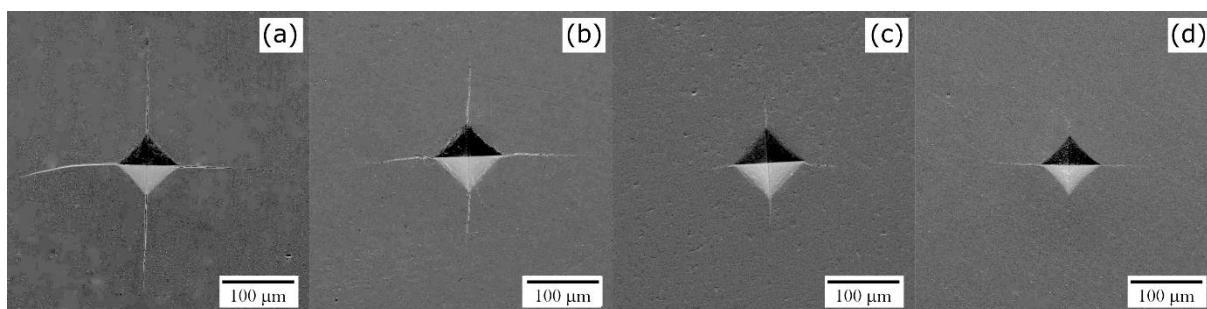
5.8 PROPIEDADES MECÂNICAS

A técnica de indentação é amplamente utilizada para determinar as propriedades mecânicas de materiais frágeis, como vidros e vitrocerâmicas. No entanto, existem poucos estudos publicados para dissilicato de bário e, até onde sabe-se, não há estudos relatados sobre as propriedades mecânicas de vitrocerâmicas estequiométricas BS2, especialmente com variações controladas na fração volumétrica cristalizada com tamanho de esferulitos constante. De especial interesse é que os esferulitos estão sob tensão residual de tração neste sistema em particular. Várias análises não puderam ser comparadas a dados da literatura, pois este é possivelmente o primeiro estudo a realizar muitas das caracterizações aqui apresentadas.

5.8.1 Dureza Vickers

A Figura 58 mostra as imagens das indentações obtidas por MEV para as cargas de 20N, conforme observa-se após testes realizados à temperatura ambiente em amostras com um tamanho de esferulitos de 10 μ m. As trincas radiais tornam-se mais curtas à medida que f' aumenta. Algumas trincas laterais também são observadas no vidro e vitrocerâmicas com f' baixo.

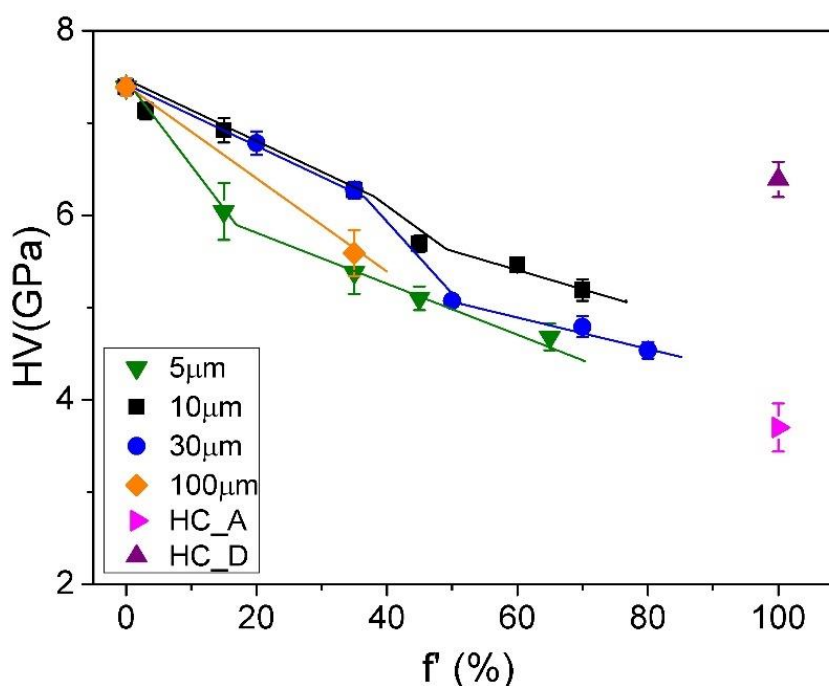
Figura 58 - MEV das trincas geradas por indentação Vickers com carga de 20N em: a) vidro, b) 35%, c) 70% de fração cristalina para tamanho médio de esferulitos de 10 μm e d) altamente cristalizado.



Fonte: A autora.

A Figura 59 mostra a variação de HV em função de f' . HV diminui com o aumento da cristalinidade, de 7,40 GPa para o vidro para 4,54 GPa para uma amostra mais cristalizada, com esferulitos de 30 μm , o maior valor de dureza Vickers foi observado para baixos valores de f' . A dureza diminui até 39% com a cristalização. A vitrocerâmica HC_D é mais dura que a amostra HC_A, 6,40 GPa e 3,70 GPa respectivamente, esta é uma indicação de que a fase BS2-H é mais dura que a fase BS2-L.

Figura 59 - Teste de dureza Vickers (HV) em função da fração de volume de esferulitos e tamanho médio dos esferulitos.



Fonte: A autora.

Nota-se que os valores encontrados de HV diminuí com o aumento da fração de esferulitos. O comprimento das trincas diminuí ligeiramente para frações mais cristalinas e isto faz com que essa região danificada contribua para uma menor resistência à carga do indentador e uma conseqüente diminuição da dureza.

Segundo Shelby (2005), o valor de HV para vidros óxidos varia de 2 a 8 GPa e, para vidros inorgânicos, os valores de E variam entre 10 e 200 GPa. Justo (2014) estudou a dureza Vickers para o vidro de BS2 com carga de 10N e obteve um valor de 4,9 GPa.

Peitl e colaboradores (2012) estudaram dureza Vickers entre dois sistemas sódio-cálcio-sílica, com estequiometria $1\text{Na}_2\text{O} - 2\text{CaO} - 3\text{SiO}_2$ (1N2C3S) e $1,5\text{Na}_2\text{O} - 1,5\text{CaO} - 3\text{SiO}_2$ (1,5N1.5C3S) variando a fração de volume cristalizado para um de cristal de $13\mu\text{m}$ e obtiveram um comportamento semelhante ao observado no presente trabalho para frações mais cristalizadas. A dureza da matriz vítrea aumentou com a fração cristalina até 40%, não mudou significativamente entre 40 e 60% e, finalmente, diminuí para maiores porcentagens de volume de cristalizado, sendo de aproximadamente 4,6 GPa para a amostra com 90% de fração cristalizada.

5.8.2 Dureza e Módulo de Elasticidade

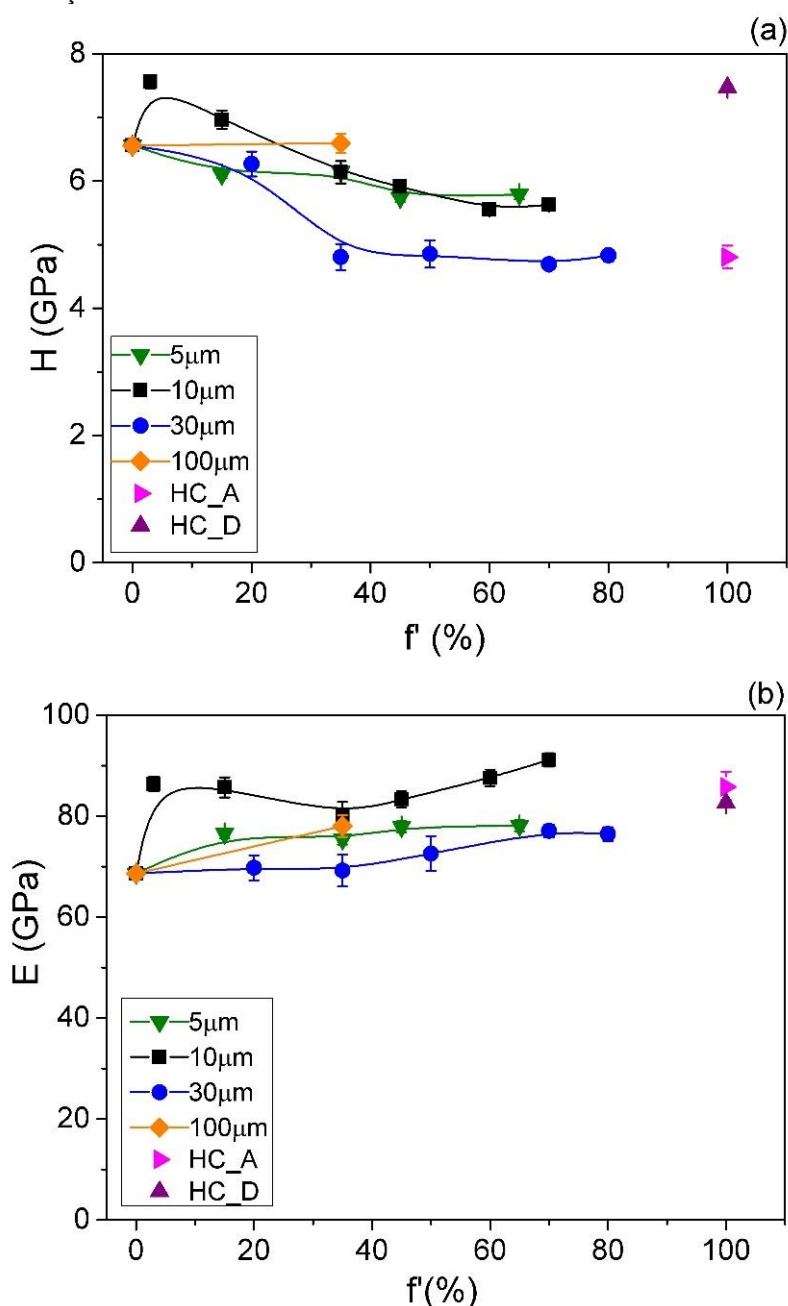
Os valores de E e H para o vidro BS2 e para as vitrocerâmicas em função fração de volume de esferulitos (f') para esferulitos com diâmetro de 5, 10, 30, $100\mu\text{m}$ e altamente cristalizado são mostrados na Figura 60 a) e b). H diminuí ligeiramente com f' , de 6,6 GPa para o vidro para cerca de 5,6 GPa em $f'=70\%$. A amostra HC_A (com apenas a fase BS2-L) tem uma dureza menor (4,8 GPa) que o vidro original, e a dureza da amostra HC_D (com 61% BS2-H e 39% B3S5) é maior, 7,5 GPa. A dureza diminuí com o aumento da fração cristalizada, mostrando concordância com o comportamento observado para a dureza Vickers (Figura 59). Nenhuma tendência clara é observada para a dependência do tamanho do esferulito com f' constante.

E aumenta ligeiramente com f' , de 68 GPa para o vidro original para aproximadamente 77 GPa para $f'=80\%$. Os módulos elásticos das amostras HC_A e HC_D foram iguais a 84 GPa. A mesma dependência do tamanho de esferulito observada para H é observada para E , com os maiores H e E obtidos para amostras

com tamanho de esferulito de 10 μm e os menores valores para amostras com tamanho de esferulito de 30 μm .

O vidro BS2 apresentou um valor de E , ligeiramente maior do que o reportado por Soga *et al.*, (1976), 64 GPa, no trabalho de Justo (2014) pela técnica de indentação instrumentada, o vidro de BS2 apresentou um valor de 75,3 GPa para o módulo de elasticidade e 6,50 GPa para a dureza, o que não está longe das medidas para este vidro BS2, 68 GPa.

Figura 60 - a) Dureza (H) e b) módulo de elasticidade (E) em função da fração volumétrica do esferulito, f' , medida por indentação instrumentada.



Fonte: A autora.

A dureza dos esferulitos de BS2-L é ~ 5 na escala de Mohs, sendo próxima à da apatita (dureza = 5) e inferior à da ortoclásio (KAlSi_3O_8 , dureza = 6). A microdureza medida usando nanoindentação de apatita é de 5,4 GPa e a de ortoclásio é de 6,9 GPa (BROZ; COOK; WHITNEY, 2006). A dureza do vidro BS2 medida neste estudo é de 6,6 GPa, próxima da ortoclásio. O H médio das vitrocerâmicas está em torno de 5,3 GPa, conforme mostrado na Figura 60 a). Portanto, a diminuição da dureza após a cristalização é atribuída ao menor H da fase BS2-L.

Mecholsky mediu o módulo elástico para o sistema B3S5 que resultou em 64 GPa para o vidro B3S5 e 82 GPa para o material parcialmente cristalizado para esferuliros com tamanho médio de 2 e 12 μm foi de 84 GPa (MECHOLSKY, 1983). Braun (2008) estudou o efeito da cristalização nas propriedades mecânicas em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio utilizando penetradores Vickers e Knoop, os valores de H e E para o vidro amorfo LS2 foram de 5,18 GPa e 80 GPa respectivamente e verificaram um aumento de dureza e no módulo de elasticidade com o aumento da fração cristalina.

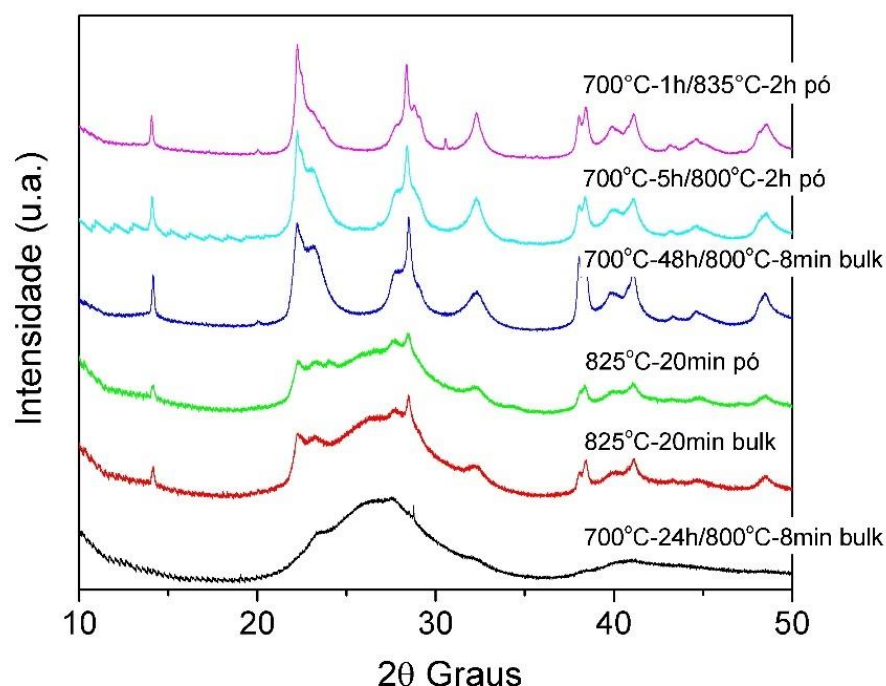
Massardo (2011) e Serbena *et al.*, (2015) estudaram H e E , utilizando um penetrador Berkovich, em vitrocerâmica LS2 com diferentes frações cristalizadas, Massardo obteve valores de E e H maiores para as amostras totalmente cristalinas (100%), passando do vidro com $78 \pm 2,00$ GPa para $119 \pm 8,00$ GPa e a H de $5,8 \pm 0,5$ GPa para $8,1 \pm 0,8$ GPa. Serbena *et al.*, (2015) obteve valores de E para a amostra vítrea e totalmente cristalizada, 80 ± 2 GPa e 133 ± 5 GPa, respectivamente e a H de $6,5 \pm 0,2$ GPa para a amostra vítrea e $8,3 \pm 0,6$ GPa para a amostra totalmente cristalizada.

Mathias (2015) estudou a dureza e módulo de elasticidade no sistema sódio-cálcio-sílica com estequiometria $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ (2N1C3S), através da indentação instrumentada pela técnica de ultrassom (pulso-eco), onde as tensões residuais nos cristais são do tipo trativas. Para a amostra vítrea, a dureza obtida foi de $5,9 \pm 0,1$ GPa, enquanto a maior dureza obtida foi para a amostra com fração cristalina de 9%, com valor de $6,4 \pm 0,1$ GPa, para frações cristalizada acima de 52% apresentou um decréscimo no valor da dureza para a amostra totalmente cristalizada. E módulo de elasticidade do vidro 2N1C3S apresentou um valor de 82 ± 1 GPa e para a amostra totalmente cristalizada, o valor encontrado foi de 104 ± 1 GPa, uma tendência crescente em função da fração cristalizada.

5.8.3 Tensão Residual

A Figura 61 mostra alguns dos padrões de DRX obtidos usando radiação síncrotron à temperatura ambiente para medições de tensão residual. Como observado anteriormente, devido aos picos largos, não foi possível atribuir nenhuma fase conhecida aos difratogramas. Portanto, uma estratégia foi adotada para comparar os diferentes difratogramas: determinou-se uma célula unitária que pudesse se encaixar nos diferentes DRX e estimamos a tensão residual média a partir das mudanças no volume da célula. Deve-se ressaltar que esta célula unitária "fictícia" não representa a célula unitária verdadeira, pois a) mais de uma fase pode estar presente e b) os picos são muito largos para uma identificação precisa. Foi escolhido o difratograma de uma amostra tratada a 700°C por 1 h e 835°C por 2 h.

Figura 61 - Difratogramas de diferentes vitrocerâmicas de BS2 usados para determinação de tensões residuais.



Fonte: A autora.

Usando o software Topas, determinamos as posições dos picos e tentamos encontrar as dimensões da célula unitária e o grupo espacial. Gorelova *et al.*, (2016) afirmaram que os átomos em silicatos de Ba cristalinos consistem em cadeias com dois tetraedros de SiO₄ em suas unidades repetidas que determinam um dos

parâmetros da célula unitária (4,560-4,707 Å). Portanto, procurou-se uma célula unitária com uma dimensão nesta faixa e com o menor volume possível, semelhante ao da fase H-BS2 $\approx 1200 \text{ \AA}^3$. A melhor solução foi uma célula unitária monoclinica com simetria C2 e parâmetros de célula $a = 22,9521 \text{ \AA}$, $b = 4,7037 \text{ \AA}$, $c = 12,7062 \text{ \AA}$ e $\beta = 62.714^\circ$ e com volume de 1219 \AA^3 .

Os difratogramas foram ajustados usando esta célula unitária. As intensidades de pico foram ajustadas usando o método de Pawley. Como foi observada uma forte correlação com o background, o background de cada difratograma foi ajustado manualmente usando o software GSAs (LARSON; DREELE, 2004) e importado no TOPAS para o refinamento da célula unitária. Observa-se que o volume da célula aumentou com o tempo e a temperatura de cristalização, o que pode ser um indicativo de mudança na composição das fases.

Portanto, não foi possível utilizar uma amostra em pó como padrão livre de tensão e compará-la com uma amostra com diferentes tratamentos térmicos. O único par de amostras (*bulk* e em pó) com o mesmo tratamento térmico foi aquele tratado termicamente a 825°C por 20 min. Esta amostra possuía $f' = 11 \%$, $f = 8 \%$ e um diâmetro de esferulito de $67 \mu\text{m}$. Os volumes de célula unitária ajustados foram $1216,814 \text{ \AA}^3$ para o *bulk* e $1216,846 \text{ \AA}^3$ para o pó. Assumindo $E = 83 \text{ GPa}$ e $\nu = 0,27$, uma tensão residual de -2 MPa (muito próxima de zero) é calculada usando a Equação 14. Isso significa que a presença de microtrincas alivia todas as tensões residuais. Esta observação é provavelmente válida para todas as amostras microtrincadas neste estudo. As vitrocerâmicas com cristais de 30 e $100 \mu\text{m}$ também apresentaram microtrincas.

Como mencionado anteriormente, os esferulitos BS2 contêm algum vidro residual, e a fração cristalizada dentro de cada esferulito aumenta com o aumento do raio do esferulito. Para os esferulitos de $30 \mu\text{m}$, sabe-se que há aproximadamente 32% de vidro residual dentro deles (68% da fração cristalizada), Figura 54 b). Não foi possível identificar as fases cristalinas, mas provavelmente são BS2-L, BS2-H e algumas fases ricas em Ba, como B5S8 e B3S5. Na presença de fases ricas em Ba, o vidro residual dentro dos esferulitos seria empobrecido em Ba e mais rico em Si, o que diminuiria o coeficiente de expansão térmica do vidro residual e aumentaria as tensões residuais, σ_P , nos esferulitos.

Por simplicidade, calculou-se σ_P assumindo que as fases cristalinas nos esferulitos são BS2-L e BS2-H. Estimou-se os o σ_P para um f' baixo, que dará o limite mais alto para as tensões residuais. Devido ao equilíbrio de forças nos esferulito e no vidro, à medida que f' aumenta, as tensões diminuem nos esferulitos e aumentam no vidro residual.

Selsing (1961) propôs que a tensão residual nos precipitados causada pela variação no coeficiente de expansão térmica entre cristal e matriz, considera que os precipitados (esferulitos) são esféricos, que suas propriedades e da matriz vítrea são isotrópicas e que os campos de tensão ao seu redor não se sobrepõem, como é o caso das frações de volume cristalizado baixo, <10%, (SERBENA; ZANOTTO, 2012). A tensão residual, σ_P , dentro do cristal e na interface matriz/cristal pode ser calculada pela Equação 17:

$$\bar{\sigma}_p = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T}{K_e} \quad (17)$$

onde $K_e = (1 + \nu_m)/2E_m + (1 - 2\nu_p)/E_p$, $\Delta\alpha$ é a diferença do coeficiente de expansão térmica entre o cristal e a matriz de vidro, ΔT é a diferença entre a temperatura em que o vidro para de fluir, próximo de T_g , e a temperatura ambiente, E e ν são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson, respectivamente, os subscritos p e m se refere ao precipitado (cristal) e matriz, respectivamente.

Supondo para o vidro $\alpha_g = 10,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $E_g = 68 \text{ GPa}$, $\nu_g = 0,274$; para BS2-L, $\alpha_P = 15,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $E_P = 88 \text{ GPa}$, $\nu_g = 0,25$; e para BS2-H, $\alpha_P = 13,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $E_P = 98 \text{ GPa}$ e $\nu_g = 0,25$, como medido neste estudo. O CTE (α_s), módulo de elasticidade (E_s) e razão de Poisson (ν_s) dos esferulitos foram calculados pela Equação 18, assumindo uma regra de misturas entre as fases cristalinas (BS2-L ou BS2-H) de acordo com os dados da Figura 54 b).

$$\alpha_s = \frac{f}{f'} \alpha_c + \left(1 - \frac{f}{f'}\right) \alpha_g, \quad (18)$$

$$E_s = \frac{f}{f'} E_p + \left(1 - \frac{f}{f'}\right) E_g,$$

$$v_s = \frac{f}{f'} v_p + \left(1 - \frac{f}{f'}\right) v_g,$$

Se BS2-L for a fase cristalina, as tensões residuais nos esferulitos estão na faixa de 60-170 MPa; enquanto para a fase BS2-H, eles estão na faixa de 40-100 MPa, para os diferentes tamanhos de esferulito. Os valores de σ_p mais altos e mais baixos são encontrados para os esferulitos de 30 μm e 10 μm , respectivamente. Portanto, as tensões residuais médias previstas são de tração e na faixa de 40-170 MPa, dependendo da fase cristalina.

Também pode-se estimar a tensão residual a partir do raio crítico para microtrincas espontâneas. A microtrinca espontânea da matriz de esferulito/vidro ocorre se o raio do esferulito for maior que um raio crítico, R_C , conforme a Equação (19), (SELSING, 1961; DAVIDGE; GREEN, 1968; SERBENA *et al.*, 2011b; SERBENA; ZANOTTO, 2012).

$$R_c = \frac{2\gamma_s}{K_e \sigma_p^2} \quad (19)$$

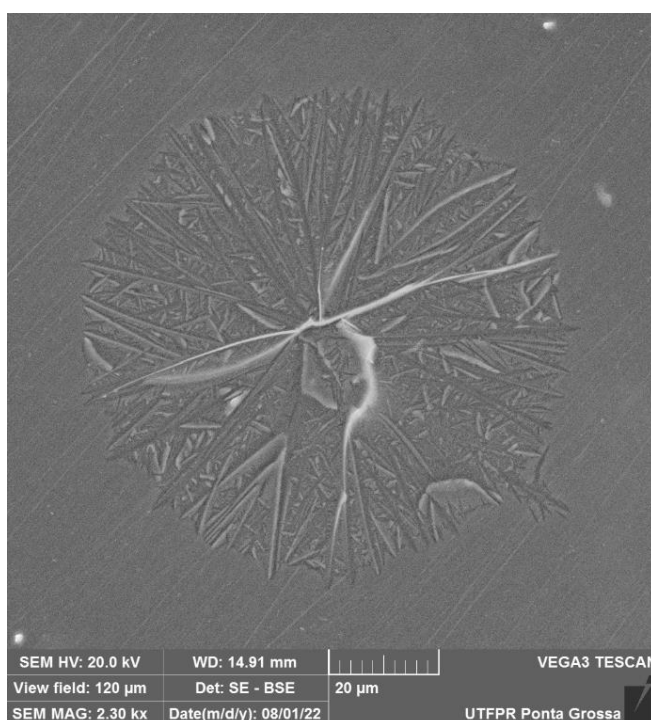
onde γ_s é a energia de fratura do precipitado/vidro e é igual a $K_{IC}^2/2E'$, onde $E' = E/(1-\nu^2)$ é tensão plana. As taxas de liberação de energia de deformação foram calculadas, 7 J.m⁻² para vidro, 90 J.m⁻² para BS2-L e 120 \pm 40 J.m⁻² para BS2-H. Como $2\gamma_s = G_C$. então $\gamma_s^{\text{vidro}} = 3.5 \text{ J.m}^{-2}$, $\gamma_s^{\text{BS2-L}} = 45 \text{ J.m}^{-2}$ e $\gamma_s^{\text{BS2-H}} = 60 \text{ J.m}^{-2}$. Assumindo uma regra de misturas para a energia de fratura do esferulito: $\gamma_s^{\text{esferulito}} = 34 \text{ J.m}^{-2}$ e $\gamma_s^{\text{esferulito}} = 45 \text{ J.m}^{-2}$ para BS2-L e BS2-H, respectivamente, são as principais fases cristalinas para as vitrocerâmicas com baixo f' , seção 5.8.6.

Se ocorrer microtrincas no precipitado, os raios críticos de 151 e 567 μm são calculados usando a Equação(19) para o BS2-L e BS2-H, respectivamente. Se ocorrer microtrincas no vidro ao redor do esferilto, raios críticos de 16 e 44 μm são obtidos para BS2-L e BS2-H, respectivamente. O raio crítico previsto para microtrincas no vidro está de acordo com as observações experimentais, uma vez que dois ou mais

esferulitos que crescem conectados podem atuar como uma fonte de microtrincas. Para o caso de microtrincas nos precipitados, o R_C calculado é muito maior que o raio experimental do esferulito. Como mencionado anteriormente, uma possível fonte da discrepância é o enriquecimento em Ba das fases cristalizadas, que resulta em um vidro residual rico em sílica, diminuindo o coeficiente de expansão térmica e aumentando o σ_P . Outra fonte possível é a anisotropia de expansão térmica. Como os esferulitos são compostos de cristais que crescem axialmente na forma de agulhas, a direção de crescimento preferencial pode ter altos coeficientes de expansão térmica. Se assumirmos que o CTE do esferulito é igual ao CTE mais alto da célula unitária de acordo com a Figura 56, então raios críticos de 30 e 87 μm foram obtidos para BS2-L e BS2-H, respectivamente, como as fases cristalizadas. Esses valores de R_C calculados estão de acordo com as observações experimentais.

O estado de tensão residual em vitrocerâmicas de BS2 é bastante complexo. Existem tensões na matriz vítrea, nos esferulitos (tensões residuais médias calculadas neste artigo), nos dendríticos internos e no vidro residual dentro dos esferulitos. As medições de DRX forneceriam uma visão macro das tensões residuais nos dendritos internos, no entanto, esses dendritos são muito pequenos (picos de DRX muito amplos) para uma medição confiável, conforme a Figura 62.

Figura 62 - MEV do formato do esferulito tratado termicamente em 850 °C durante 60 minutos.



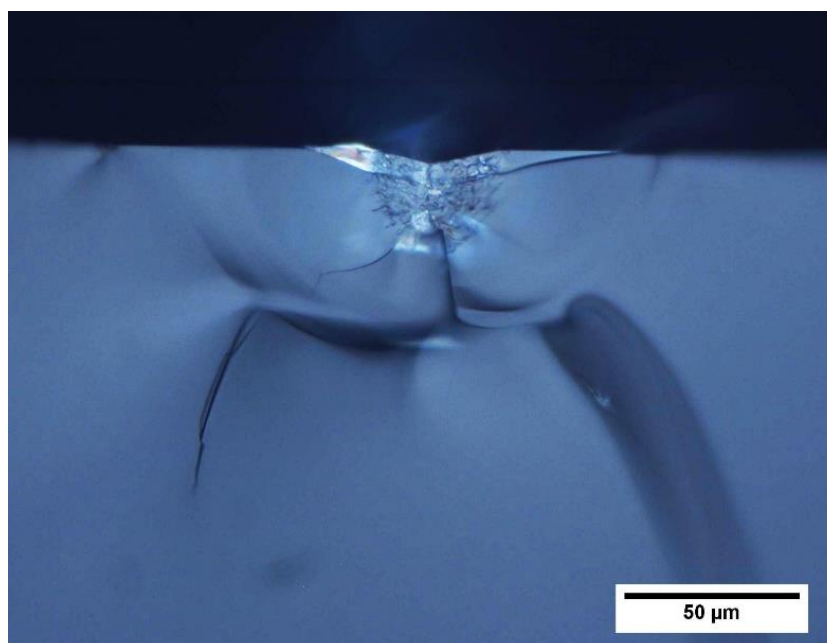
Fonte: A autora.

Apesar deste problema, conseguiu-se determinar a tensão residual (nulo) em uma amostra com grandes esferulitos microtrincados. Assim, calculou-se apenas as tensões residuais médias nos esferulitos, que são de tração na faixa de 40 - 170 MPa. Eles diminuem com maiores f e f' para um tamanho de esferulito constante. Embora as tensões residuais não devam depender diretamente do raio do esferulito, como previsto pelo modelo de Selsing, neste caso particular do sistema BS2, elas aumentam com o raio do esferulito porque a fração cristalizada dentro de cada esferulito é maior para esferulitos maiores.

5.8.4 Tenacidade a fratura por indentação

As trincas radiais que se originaram das indentações Vickers também foram usadas para calcular a tenacidade à fratura por indentação. As diagonais de indentação (2a) e os comprimentos das trincas radiais (2c) foram usados para calcular o K_{IC} , seguindo o modelo proposto por Niihara, Morena e Hasselman (1982). E um segundo modelo proposto por Anstis *et al.*, (1981) é um pouco mais simples, uma vez que a trinca é considerada apenas como sendo semicircular. De acordo com o método proposto, foram analisadas as trincas semicirculares, Figura 63.

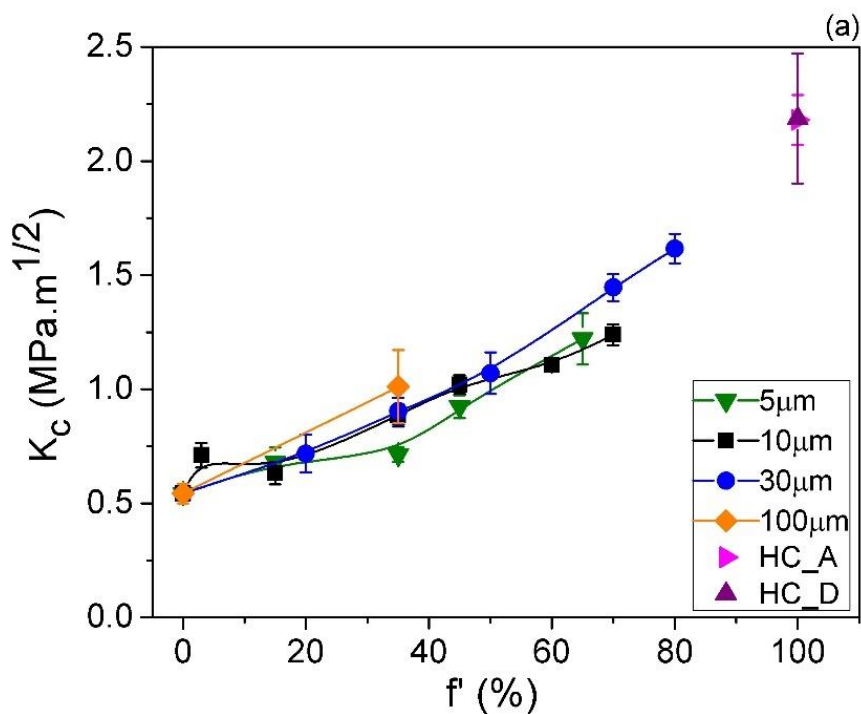
Figura 63 - MO de uma trinca semicircular gerada por indentação Vickers em vidro de BS2.

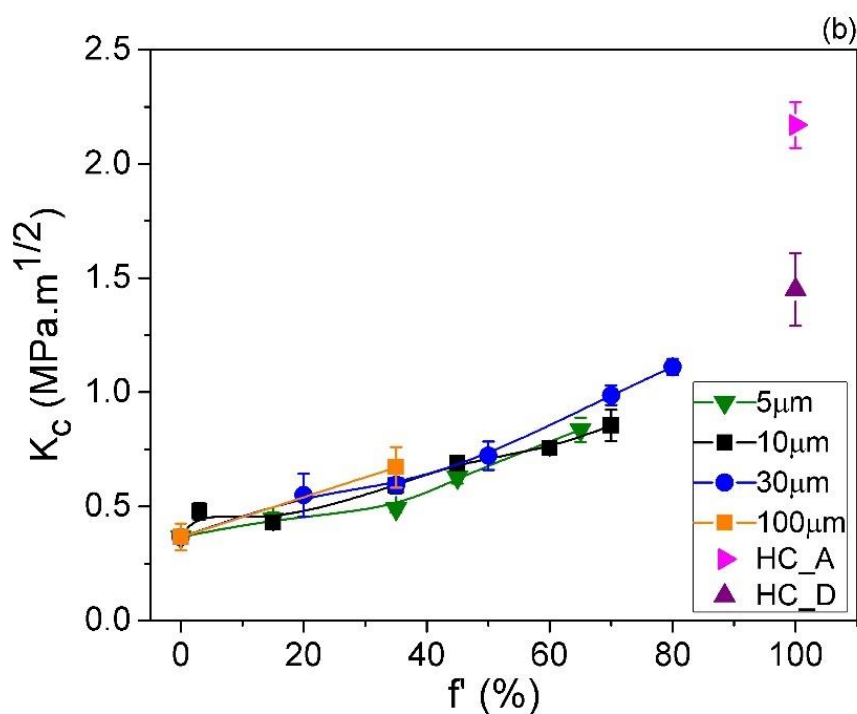


Fonte: A autora.

Na Figura 64, estão representados valores de tenacidade a fratura por indentação em função da fração de volume de esferulitos (f') e do tamanho médio de esferulitos, a) para o modelo de Niihara e b) para o modelo de Anstis. Para todas as indentações os valores onde a razão de c/a foram todas maiores que 2,5, exceto para vitrocerâmicas mais cristalizada, HC_A. As vitrocerâmicas que apresentaram um maior valor para a tenacidade à fratura são capazes de absorver maior energia antes de fraturar quando comparadas às vitrocerâmicas de tenacidade mais baixa.

Figura 64 - Tenacidade à fratura por indentação das amostras de BS2 em função da fração volumétrica cristalizada e tamanho médio dos esferulitos a) modelo proposto por Niihara e b) para o modelo de Anstis.





Fonte: A autora.

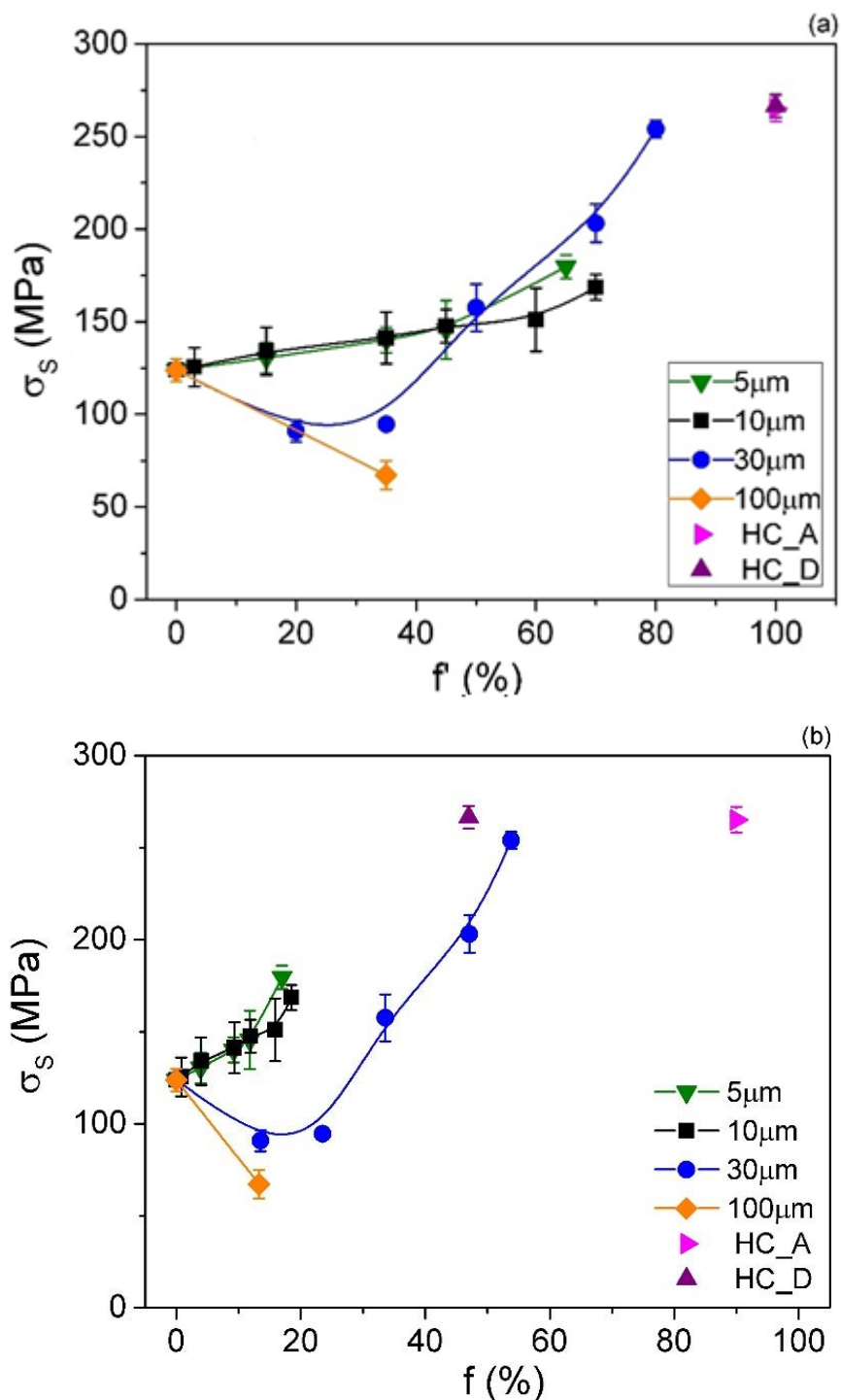
Figura 64 mostra que o K_C aumentou com a fração de volume de esferulitos e não dependeu do tamanho do esferulito. Em comparação, esta dependência é observada na Figura 70, onde K_{IC} é maior para amostras com tamanho de esferulito de 30 μm . Outra observação é que K_C é menor que K_{IC} para a mesma fração de volume de esferulito. K_C é de $0,54 \pm 0,04 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para o vidro e chega a $1,62 \pm 0,06 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para a amostra mais cristalizada com esferulitos de 30 μm . Para as amostras de vitrocerâmicas altamente cristalizadas (HC_A e HC_D), K_C é $2,2 \pm 0,3 \text{ MPa.m}^{1/2}$, um aumento de 325% em relação ao vidro. Não existem valores de K_C na literatura para os vidros BS2. Os valores de K_C aumentaram com a fração cristalina para ambos os modelos, os valores de K_C obtidos com o modelo de Niihara foram maiores do que os calculados pelo modelo de Anstis.

Serbena *et al.*, (2015) observaram um aumento na tenacidade à fratura por indentação em função da fração de volume cristalizado, f , para o sistema LS2 com um tamanho de cristal constante e dependência de K_C com a carga usando a mesma metodologia aqui. Eles também observaram que o K_C foi menor que o K_{IC} . Esta diferença entre K_{IC} e K_C em cerâmica foi apontada por Quinn e Bradt (2007) e pode ser devido a mudanças na geometria da trinca com cristalização e comportamento da curva - R.

5.8.5 Resistência à flexão biaxial

Para as medidas de resistência à fratura, utilizou-se a técnica de esfera-sobre-três esferas (B3B) para o cálculo da tensão máxima (σ_S), foi utilizada a Equação 15. A Figura 65 mostra a variação de σ_S com f' e tamanho do esferulito. A resistência à fratura aumenta linearmente com f' para os esferulitos com tamanho de 5 e 10 μm . Por outro lado, as vitrocerâmicas com 30 e 100 μm , para $f' = 20$ e 35%, apresentaram σ_S inferior à do vidro. Para f' maior que 45%, a σ_S aumenta com f' , e é maior do que para vitrocerâmicas com esferulitos de 5 e 10 μm . A resistência do vidro é de 124 ± 6 MPa, enquanto para a amostra de fração de volume de esferulito 80% (30 μm), é de 254 ± 4 MPa – um aumento de 105%. No entanto, para as vitrocerâmicas com um tamanho de esferulito de 100 μm , a resistência à fratura média é de apenas 67 MPa em $f' = 35\%$, uma diminuição de 46% em relação ao vidro original. A Figura 65.b) mostra a variação de σ_S com as frações de volume cristalizadas em BS2 e tamanho de esferulitos. Amostras com tamanhos de esferulito de 5 e 10 μm tiveram maior resistência do que aquelas com 30 e 100 μm .

Figura 65 - Resistência a flexão biaxial (B3B) de vitrocerâmicas BS2 em função do tamanho de esferulito para a) de fração de volume de esferulito e b) frações de volume cristalizadas em BS2.

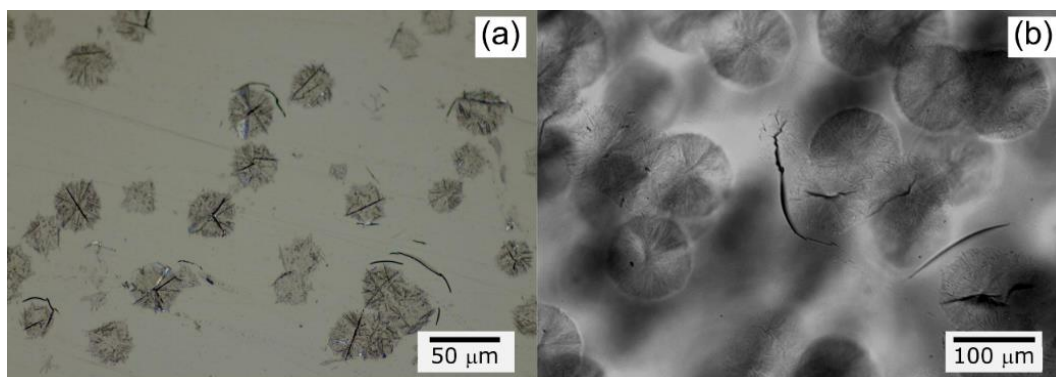


Fonte: A autora.

A partir de uma análise por MO, Figura 66, observam-se microtrincas espontâneas nos esferulitos e no vidro residual ao longo da interface cristal/vidro para os maiores esferulitos, de 30 e 100 μm de diâmetro. As trincas apareceram mais frequentemente próximas a grupos de 3 ou 4 esferulitos. Essas trincas foram

produzidas pelas tensões residuais térmicas e certamente diminuiram a resistência dessas vitrocerâmicas. Não foram observadas trincas para as vitrocerâmicas contendo esferulitos de 5 e 10 μm . A morfologia das trincas indica tensões residuais de tração nos esferulitos (SERBENA; ZANOTTO, 2012).

Figura 66 - MO de amostras de vitrocerâmica de BS2 com a) esferulitos de 30 μm e $f' = 20\%$ e b) esferulitos de 100 μm e $f' = 35\%$ mostrando as trincas.



Fonte: A autora.

Esta observação explica a diferença na variação de σ com f' para os dois grupos (5 - 10 μm e 30 - 100 μm). O aumento da σ_S com f' para as vitrocerâmicas com 30 μm e maior resistência do que para as vitrocerâmicas com 5 e 10 μm para f' acima de 50% está relacionado ao seu maior K_{IC} , conforme mostrado na Figura 70 a).

Lange (1971) mediu a resistência à fratura de compósitos de vidro-alumina de borossilicato de sódio para três tamanhos de partículas de 3,5, 11 e 44 μm e para frações de volume variando de 10 a 40% usando testes de flexão-em-quatro pontos. Eles observaram que a resistência à fratura aumentou continuamente com a fração volumétrica de alumina para os tamanhos de partícula de 3,5 e 11 μm . Para o compósito com partículas de 44 μm , a resistência diminuiu aproximadamente 30% em relação às amostras com frações volumétricas de 10 e 25% (provavelmente por microtrincas) e aumentou 40% para $f = 40\%$.

Senk (2017) estudou a resistência à fratura do sistema LS2 estequiométrico pela técnica B3B, em amostras vítreas e cristalizadas, para os cristais de diâmetros de 7 μm e 13 μm e frações cristalinas entre 4% e 98%. A resistência à flexão da amostra vítrea foi de 117 ± 11 MPa, e das amostras com fração cristalizada de 95% para cristal de diâmetro de 13 μm , de 98% cristalizado com diâmetro de cristal 7 μm , foi 294 ± 23 MPa e 297 ± 22 MPa, respectivamente. Além disso, neste trabalho, observa-se que

amostras de vitrocerâmicas com o mesmo f , mas com cristais menores, apresentam maior resistência à fratura.

Vitrocerâmicas de alta resistência tem sido obtidas pela cristalização de fases com coeficientes de expansão térmica mais elevados do que o vidro residual, induzindo altas tensões térmicas de tração nos cristais. Por exemplo, Wange *et al.*, (2002) relataram uma tenacidade a fratura por indentação de $4,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para vitrocerâmicas de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ onde a solução sólida de β -quartzo foi cristalizada e no resfriamento, a transição de solução sólida de β para α -quartzo foi observado. Essa transição causa uma redução no volume do cristal que, juntamente com a grande expansão térmica da solução sólida de quartzo α , produziu grandes tensões térmicas.

Em outro trabalho, Gawronski e Rüssel (2013) observaram resistências à fratura muito altas, até 450 MPa, em vitrocerâmicas $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$. Para a amostra sem Y_2O_3 , a principal fase cristalizada foi a solução sólida α -quartzo observada à temperatura ambiente que sofreu a transição de β para α no resfriamento. Aumentando Y_2O_3 , a cristalização da solução sólida de quartzo diminuiu e ZrO_2 foi a principal fase cristalizada com forma acicular de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de comprimento. Esta notável resistência foi atribuída à cristalização da zircônia tetragonal, com um coeficiente de expansão térmica muito maior do que o vidro base.

Outro método para alcançar alta resistência mecânica através de tensões residuais de compressão é pela cristalização da superfície de uma vitrocerâmica de baixa expansão térmica. Seidel *et al.*, (2016) relataram a cristalização de indialita em vitrocerâmicas de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Indialita tem um coeficiente de expansão térmica muito baixo, $< 2,10^{-6} \text{ K}^{-1}$, e induz altas tensões térmicas de compressão na superfície do corpo de prova. As resistências à fratura de até 1 GPa foram alcançadas. Na mesma linha, em estudo recente, Fabris *et al.*, (2022) alcançaram resistências de 680 MPa em vitrocerâmica translúcida de $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ com cristais β -espodumênio de baixos CTE na superfície do vidro.

Se assumirmos que o defeito crítico é uma trinca semicircular com raio c na superfície da amostra, então pode-se estimar o tamanho da falha crítica para os diferentes tamanhos de cristais e f' , utilizando a Equação (20 (NEWMAN; RAJU, 1981)).

$$c = (K_{IC}/1,28\sigma_s)^2 \quad (20)$$

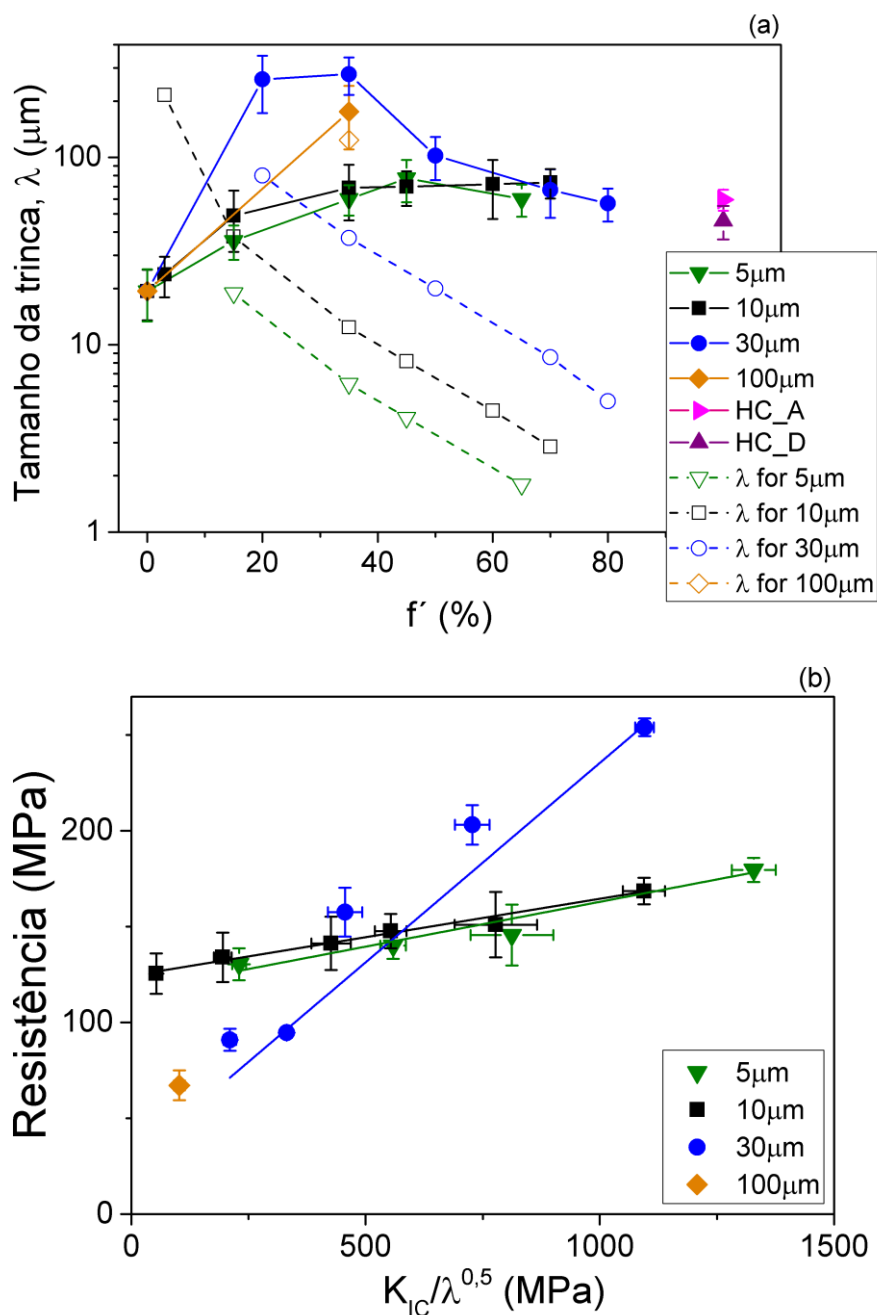
onde K_{IC} é a tenacidade à fratura para a fração de volume de esferulitos analisada, que foi calculada através da técnica de flexão-em-quatro pontos (seção 5.8.6), σ_s é a resistência à flexão obtida pela técnica esferas-sobre-três esferas, e c é o raio da trinca. Se assumirmos que o defeito crítico está no vidro, a fase mais fraca, espera-se que a resistência à fratura aumente com o aumento de f' devido à diminuição da distância entre os cristais e ao aumento da tenacidade à fratura. O caminho livre médio λ , é um bom estimador da distância entre cristais é dado pela Equação 21, onde d é o diâmetro do esferulito (SERBENA *et al.*, 2011b; LANGE, 1971).

$$\lambda = 2d(1 - f') / 3f' \quad (21)$$

Figura 67 a) mostra os cálculos de c e λ em função de f' para os diferentes tamanhos de esferulitos. Em todos os casos, o tamanho do defeito crítico é maior que o livre caminho médio, $c > \lambda$. Esta observação é oposta a Serbena *et al.*, (2015) para o sistema de LS2, onde $c < \lambda$ para todas as frações de volume cristalizado. As vitrocerâmicas com 5 e 10 μm tem o mesmo caminho livre médio devido à variação semelhante de σ_s e K_{IC} , mas as vitrocerâmicas de 30 μm têm λ com máximo de 20 e 35% devido a microtrincas espontâneas, como observa-se na Figura 66.

Hasselman e Fulrath(1966) propuseram que em frações de baixo volume, o tamanho crítico médio do defeito é constante e independente de f . Em frações de volume mais altas, o tamanho médio do defeito é governado pela distância média entre as inclusões, que é uma função tanto da fração de volume quanto do tamanho das inclusões. Figura 67 b) mostra a variação de σ_s em função de $K_{IC}/\sqrt{\lambda}$. Para as vitrocerâmicas com tamanhos de 5 e 10 μm , há um pequeno aumento, indicando que para esses tamanhos de esferulito, σ_s depende fracamente de λ , e o pequeno aumento está relacionado ao pequeno aumento de K_{IC} com f' para essas vitrocerâmicas. Para as vitrocerâmicas com 30 e 100 μm , observa-se uma dependência linear, indicando que para essas vitrocerâmicas, σ_s depende de λ .

Figura 67 - a) Tamanho crítico da trinca e livre caminho médio entre esferulitos em função de f' e b) variação de resistência em função de $K_{IC}/\lambda^{0.5}$ para diferentes tamanhos de esferulitos. As linhas são o melhor ajuste linear para cada dado.



Fonte: A autora.

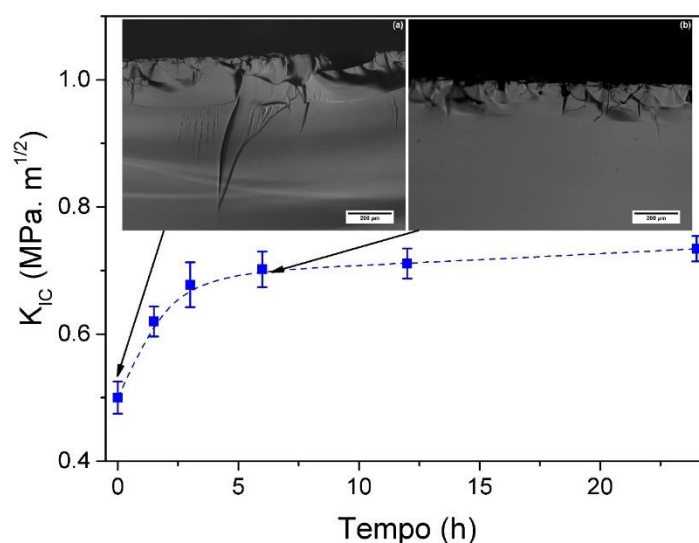
A razão para este comportamento pode ser que para uma fração de volume de esferulito constante e tamanho pequeno, o cristal é mais disperso em grande número na matriz vítrea, λ é menor e a interação da falha crítica inicial com os cristais é fraca. Para os mesmos f' e cristais maiores, haverá menos cristais na matriz, o caminho livre médio será maior e os cristais são mais eficientes em bloquear o

tamanho do defeito crítico. A maior eficiência de bloqueio está relacionada às frações de volume cristalizado mais altas dos precipitados de 30 μm , conforme demonstrado na Figura 54.

5.8.6 Tenacidade à fratura pela técnica de flexão-em-quatro pontos

A melhor condição para alívio de tensão foi testada. Foram analisadas quatro amostras de vidro em diferentes tempos a uma temperatura de 590°C, na Figura 68 está representado o valor de K_{IC} para o vidro variando o tempo. A temperatura de alívio de tensão foi determinada com base nestes ensaios, onde teve uma variação no valor de K_{IC} e a partir de 6h a 590°C o valor permanece constante. Observa-se que amostras sem alívio de tensão tendem a apresentar uma superfície mais rugosa e mais profunda.

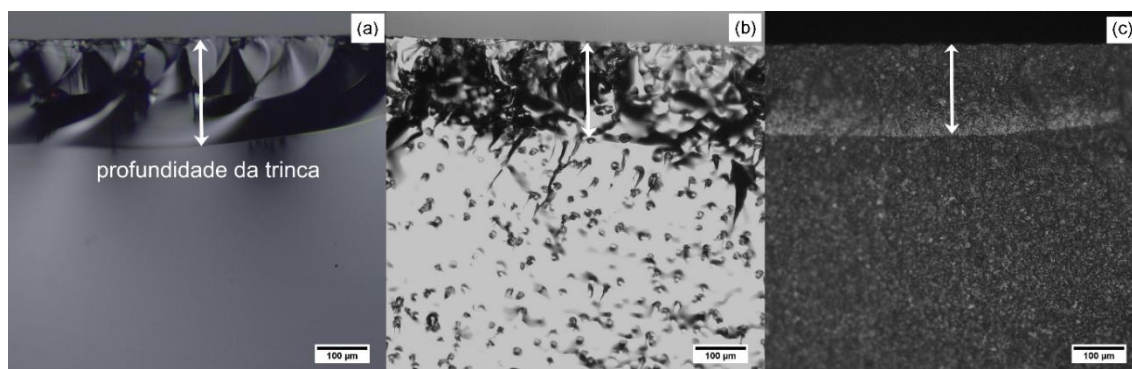
Figura 68 - Variação de K_{IC} a temperatura de 590°C em diferentes intervalos de tempo a) MO da superfície de fratura sem alívio de tensão e b) MO da superfície de fratura 6h a 590°C.



Fonte: a autora.

Durante o teste, a amostra rompe no local entalhado sob a carga crítica associada ao maior defeito estrutural presente na região. Após a realização do ensaio, o tamanho médio da largura da pré-trinca foram analisadas em um MO, a Figura 69 mostra MO das amostras do vidro BS2, f' 35% e f' 70% para cristais com 10 μm , revelando a profundidade da trinca após o teste de flexão-em-quatro pontos.

Figura 69- MO das superfícies de fratura das amostras para o a) vidro de BS2 b) 35% e c) 70% volume cristalizado para esferulitos de 10 μ m.



Fonte: A autora.

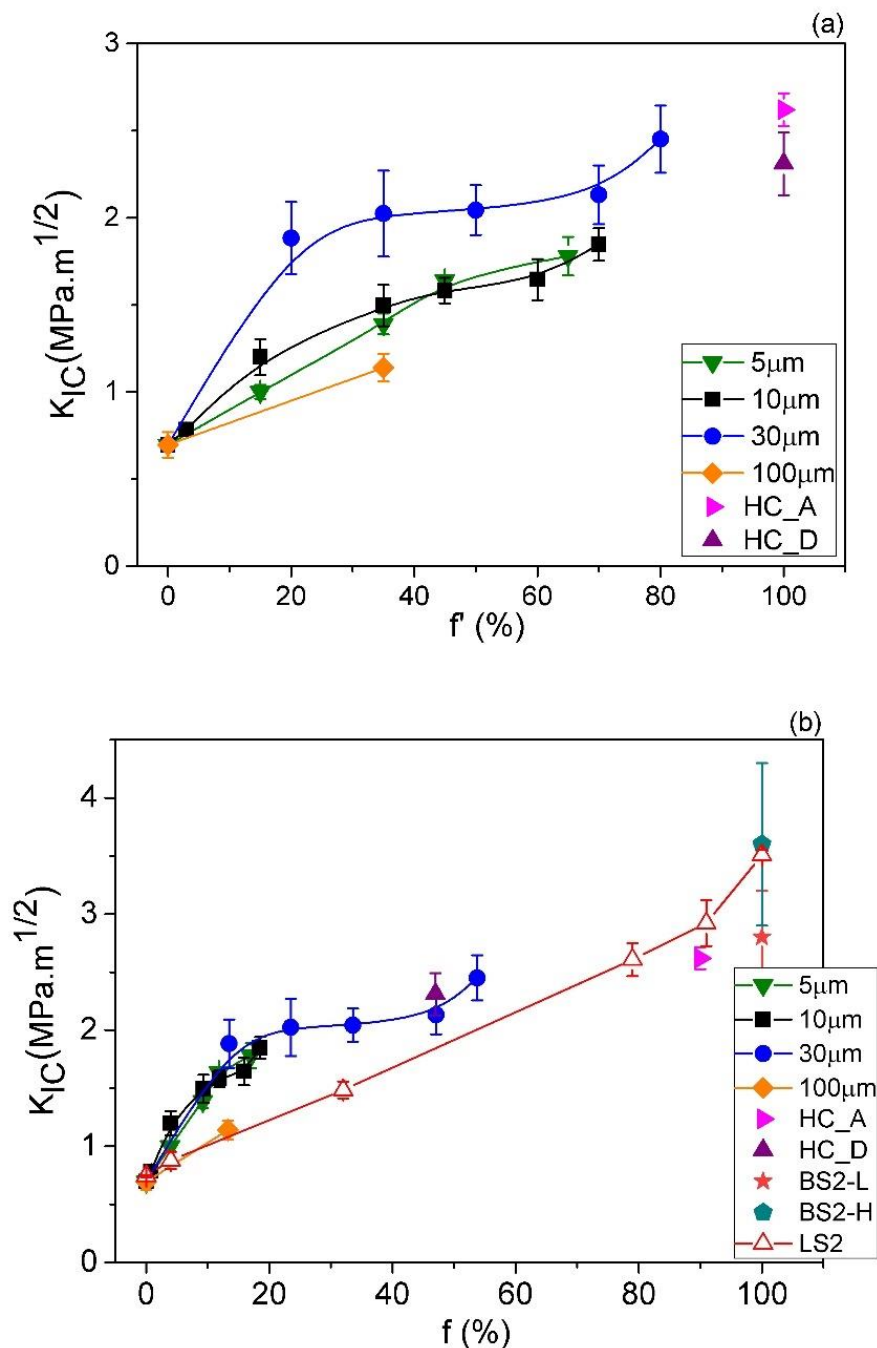
Figura 70 a) mostra a variação de K_{IC} com f' e para os diferentes tamanhos de esferulitos. Para os vidros BS2 A e D, os valores de K_{IC} foram $0,7 \pm 0,1$ e $0,74 \pm 0,06$ MPa.m^{1/2}, respectivamente, que são típicos para vidros de silicato. A cristalização aumentou o K_{IC} até $2,5 \pm 0,2$ MPa.m^{1/2} para a amostra mais cristalizada com esferulitos de 30 μ m. A tenacidade à fratura aumenta rapidamente em baixos f' e após 30%, o aumento é menos pronunciado.

Esses resultados para BS2 quanto à variação do K_{IC} com f' (Figura 70 a) e a quantidade de cristalização interna dos diferentes esferulitos (Figura 54 b) mostram que: a) o tamanho do esferulito não afeta o K_{IC} . Amostras com esferulitos com tamanhos de 5 e 10 μ m têm a mesma fração de volume cristalizado e, apesar dos diferentes tamanhos de esferulito, a mesma variação de tenacidade à fratura com f' ; b) as tensões residuais não aumentam o K_{IC} . As amostras com maior K_{IC} foram aquelas com esferulitos de 30 μ m, mas essas amostras apresentaram microtrincas que aliviou as tensões residuais; c) o maior K_{IC} das amostras com esferulitos de 30 μ m é devido ao maior grau de cristalização interna de seus esferulitos.

Figura 70 b) mostra a variação de K_{IC} com a fração volumétrica cristalizada f . Como a relação entre f e f' foi medida para diferentes tamanhos de esferulito, foi assumida uma relação proporcional entre f e f' para outras vitrocerâmicas com o mesmo diâmetro de esferulito. É interessante observar que para a fração cristalizada verdadeira medida por DRX, o K_{IC} não depende do tamanho do esferulito; depende apenas de f . Em ambos os tamanho e fração volumétrica cristalizada, a técnica de indentação gerou valores próximos de K_C quando comparados aos valores de K_{IC} encontrados pela técnica de flexão-em-quatro pontos. Os dados obtidos por

indentação (K_{IC}) e técnica de flexão-em-quatro pontos (K_{IC}) concordam na tendência de aumento na tenacidade com a fração de volume de esferulitos.

Figura 70 - Tenacidade à fratura em função do tamanho do esferulito e a) fração volumétrica de esferulito e b) fração volumétrica cristalizada em BS2. O K_{IC} das fases BS2-L e BS2-H (tensões residuais de tração de 40 – 70 MPa) e vitrocerâmicas de dissilicato de lítio Δ (SERBENA *et al.*, 2015) (tensões residuais de compressão de -65 MPa) são plotadas em b).



Fonte: A autora.

Também calculou o valor estimado de K_{IC} para as fases BS2-L e BS2-H a partir de dados de amostras HC_A e HC_D. Para esses cálculos, assumimos que as

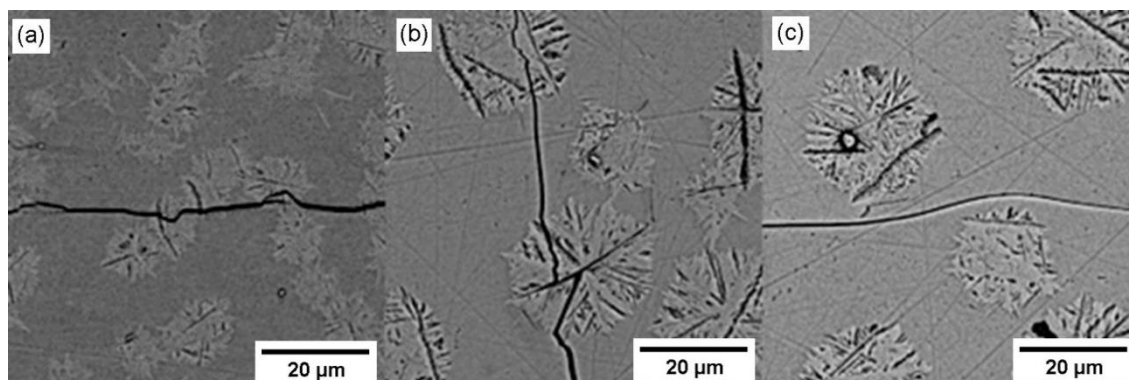
taxas de liberação de energia de deformação (G_C) da vitrocerâmica resulta de uma regra de mistura das taxas de liberação de energia de deformação do vidro e da fase cristalina. Foi assumida uma condição de deformação plana. Considera-se uma razão de Poisson de 0,274 para o vidro (SOGA *et al.*, 1976) e 0,25 para as fases cristalizadas (“<https://materialsproject.org/materials/mp-3031/>”) e que o E e G_C das fases BS2-H e B3S5 eram os mesmos. O módulo de elasticidade das fases BS2-L (vitrocerâmica HC_A) e BS2-H (vitrocerâmica HC_D) foi calculado a partir de uma regra de mistura das medidas E e f de cada vitrocerâmica e vidro. Os valores são 88 GPa para BS2-L e 98 GPa para BS2-H. Os valores calculados de G_C são $7 \pm 1 \text{ J.m}^{-2}$ para vidro, $90 \pm 20 \text{ J.m}^{-2}$ para BS2-L e $120 \pm 40 \text{ J.m}^{-2}$ para BS2-H; portanto, os K_{ICs} estimados são $2,8 \pm 0,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para BS2-L e $3,5 \pm 0,6 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para BS2-H (lembre-se de que os esferulitos na vitrocerâmica estão sob tensões residuais de tração de 40-70 MPa). O K_{IC} da fase BS2-H é 35% superior ao da fase BS2-L. O BS2-H também tem um H mais alto do que a fase BS2-L. Assim, para aplicações onde as propriedades mecânicas são importantes, a cristalização da fase BS2-H é provavelmente desejável sobre a fase BS2-L.

Além disso, a Figura 70 b) mostra a variação na tenacidade das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio em função de f para um tamanho de cristal constante de $12 \mu\text{m}$ (SERBENA *et al.*, 2015), que tem uma tensão residual de compressão média de -65 MPa nos cristais, aproximadamente o mesmo nível de tensão como observado para as vitrocerâmicas BS2 com esferulitos de 5 e $10 \mu\text{m}$. Em ambos os casos – tensões residuais de tração ou compressão – o K_{IC} aumenta com a fração volumétrica cristalizada, atingindo valores de $\sim 3,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$, indicando que o tipo de tensão não é importante e a principal característica microestrutural para melhorar o K_{IC} nestas vitrocerâmicas é a fração de volume cristalizado de uma fase mais resistente. A tenacidade à fratura das vitrocerâmicas de BS2 é maior do que a tenacidade do sistema LS2 para $f < 40\%$. Isso pode ser causado pela forma acicular dos dendritos dentro dos esferulitos, o que leva a uma maior tenacidade do que os cristais redondos elipsoidais das vitrocerâmicas de LS2 (FABER; EVANS, 1983).

Figura 71 (a-c) mostram os diferentes mecanismos de tenacidade de trincas operando nas vitrocerâmicas de BS2. A maior parte da deflexão em trincas ocorre dentro dos esferulitos, com trincas se propagando diretamente para a matriz de vidro. Dentro dos esferulitos, as trincas se propagam ao longo da interface esferulito dendrítico/vidro residual, como mostrado na Figura 71 b). A ponte com ligamentos

dentro dos esferulitos é observada na Figura 71 a), o que indica que o aprisionamento de trincas é um possível mecanismo de endurecimento nas vitrocerâmicas de BS2. As trincas tendem a se desviar dos esferulitos, como mostrado na Figura 71 c).

Figura 71 - MEV usando um detector de elétrons retroespalhados (BSE) mostrando trincas radiais. Com indentações Vickers com carga de 20 N em vitrocerâmicas com: a) $f' = 35\%$ e tamanho de esferulito de 10 μm , e (b-c) $f' = 35\%$ e tamanho de esferulito de 30 μm .



Fonte: A autora.

Serbena *et al.*, (2015) observaram vários mecanismos de tenacidade em vitrocerâmicas de LS2: deflexão da trinca, ancoragem da trinca, ponteamento e aprisionamento da trinca e uma fase cristalizada mais tenaz. A maior cristalização interna dos esferulitos significa que a ancoragem da trinca, ponteamento e aprisionamento da trinca são mais eficazes no aumento do K_{IC} . Quanto maior o grau de cristalização interna de esferulito, mais resistente e forte a esferulito, tornando mais difícil a penetração de uma trinca nos esferulitos. Neste caso, o bloqueio de trincas por este tipo de esferulito é mais eficaz do que por esferulitos com menor grau de cristalização interna. Além disso, uma vez que uma trinca contorna um esferulito, o esferulito prende as superfícies das trincas por trás. Quanto maior o seu grau de cristalização interna, mais eficaz é o ponteamento.

A deflexão da trinca pode ser estimada pelo modelo proposto por Faber e Evans (1983) e modificado por Kotoul *et al.*, (2008). Com base na distribuição angular de deflexão da trinca experimental, é possível estimar sua contribuição para a tenacidade (SERBENA *et al.*, 2015). A ancoragem, o ponteamento e o aprisionamento de trincas operam em frações de volume cristalizado baixas, e é difícil quantificar sua contribuição nas vitrocerâmicas deste estudo porque as propriedades mecânicas dos cristais variam com o tamanho e a fração de volume dos esferulitos. Os esferulitos apresentaram diferentes quantidades de vidro residual, e amostras com esferulitos de

30 e 100 μm apresentaram microtrincas, o que tornou esses mecanismos menos efetivos. A partir das medições das distribuições de deflexão de trincas da Figura 75 (próxima seção 5.8.6.1), pode-se estimar a contribuição da deflexão da trinca para o K_{IC} . O aumento na tenacidade e nas taxas de liberação de energia de deformação devido à deflexão da trinca é (KOTOUL *et al.*, 2008);

$$G_c = \frac{G_{Im}}{\langle G \rangle} G_{mc} \quad (22)$$

onde G_{mc} é a taxa de liberação de energia crítica do vidro, (G_{Im}) a taxa de liberação de energia de deformação da trinca não defletida, Equação(23):

$$\begin{aligned} \frac{G}{G_{Im}} = \cos^2 \frac{\lambda}{2} \left(2\nu \sin^2 \phi + \cos^2 \frac{\lambda}{2} \right)^2 \cos^4 \phi \cos^2 \phi \sin^2 \frac{\lambda}{2} \cos^4 \frac{\lambda}{2} \\ + \frac{\cos^2 \frac{\lambda}{2} \sin^2 \phi \cos^2 \phi}{1 - \nu} \left(2\nu + \cos^2 \frac{\lambda}{2} \right)^2 \end{aligned} \quad (23)$$

λ e ϕ são os ângulos de inclinação e torção, respectivamente. Assumimos que as funções de distribuição de ângulos P_V para λ e ϕ são as mesmas. Portanto, a partir das funções pseudo-Voigt ajustadas aos dados experimentais da Figura 75, calcula-se o aumento na tenacidade como:

$$\frac{\langle G \rangle}{G_m} = \frac{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} P_V(\lambda) P_V(\phi) \frac{G}{G_m} d\lambda. d\phi}{\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} P_V(\lambda) P_V(\phi) d\lambda. d\phi} \quad (24)$$

As integrais foram calculadas numericamente, e uma vez que $K_{IC}/K_{mIC} = \sqrt{G_c/G_{mc}}$, os resultados estão plotados na Figura 72. A contribuição da deflexão da trinca para a tenacidade à fratura não é considerável. As contribuições previstas para amostras com tamanhos de esferulitos de 5 e 30 μm são desprezíveis.

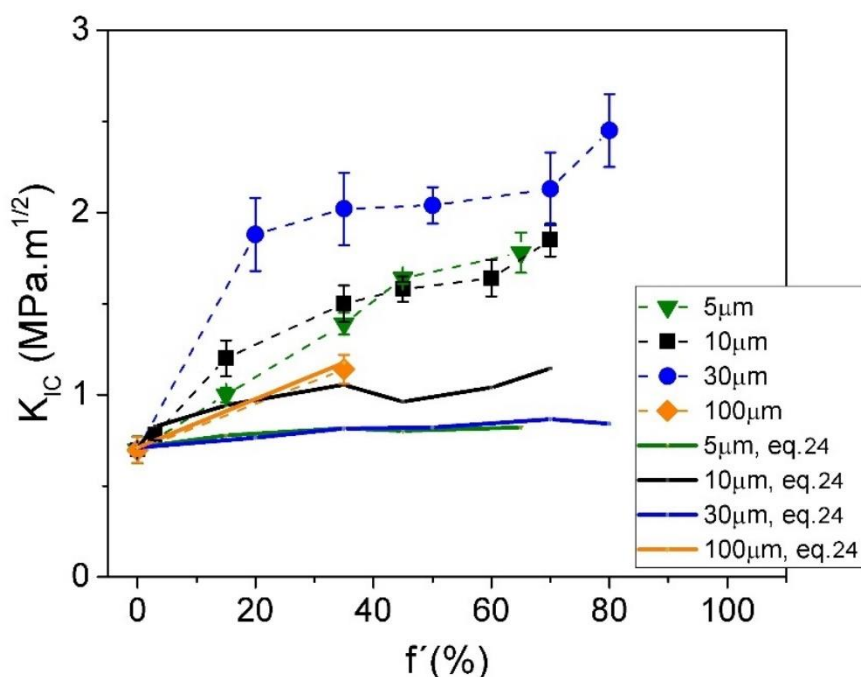
Para as vitrocerâmicas de 10 μm , a contribuição é de ~40%, e há boa concordância para as vitrocerâmicas de 100 μm . Uma observação atenta das Figura 74 b) e d) revelam que a deflexão da trinca é maior nas regiões correspondentes onde a trinca corta os esferulitos. Portanto, os próprios esferulitos são os que mais contribuem para o mecanismo de deflexão da trinca em nossas amostras. Entre outros fatores, o caminho da trinca é afetado por: a) diferença nas constantes elásticas entre o vidro e o esferulito, b) as tensões residuais nos cristais e na matriz vítrea e c) a tenacidade à fratura do vidro e dos precipitados. O primeiro fator foi modelado por Ming-Yuan e Hutchinson (1989) considerando uma trinca se aproximando de uma interface unindo dois materiais diferentes. Se a trinca se aproximar de um material mais compatível através da interface, ela se moverá em direção à interface. Se ele se aproximar de um material mais rígido, ele se curvará para longe da interface. O segundo fator foi estudado por Ming-Yuan, Evans e Hutchinson (1994) considerando uma trinca se aproximando de uma interface de dois materiais diferentes e submetida a tensões residuais. Se a trinca se aproximar de um material submetido a tensões de compressão, a penetração através da interface é favorecida, enquanto as tensões de tração favorecem a deflexão.

O terceiro fator é que uma trinca tende a se propagar no material com menor tenacidade. Em vitrocerâmicas, os cristais são geralmente mais rígidos que a matriz vítrea, favorecendo a deflexão da trinca. Segundo alguns autores, o tipo de tensão residual na matriz vítrea também pode afetar o caminho de propagação da trinca e a tenacidade do material (DAVIDGE; GREEN, 1968; CAI *et al.*, 1994). Portanto, este é um tema relevante, que merece uma investigação mais aprofundada. As tensões residuais de compressão no cristal induzem tensões radiais de compressão e tensões radiais de tração na matriz de vidro, favorecendo a propagação em direção aos cristais, enquanto tensões residuais de tração no cristal induzem tensão radial de tração e tensões radiais compressivas na matriz vítrea, favorecendo a deflexão para longe dos cristais (SERBENA; ZANOTTO, 2012).

Além disso, os esferulitos são normalmente mais resistentes do que os vidros. Nas vitrocerâmicas de BS2, o módulo de elasticidade dos esferulitos não são mais do que 20% mais rígidos do que o vidro residual Figura 60 b), indicando que uma trinca não tem uma forte tendência a se desviar do esferulito. As tensões residuais de tração nos esferulitos com tamanhos de 5 e 10 μm também favorecem a deflexão de trincas dos esferulitos. O esferulito mais resistente (Figura 65 a)) também favorece a

propagação de trincas ao longo da interface vidro/esferulito, e não no interior dos esferulitos.

Figura 72 - Contribuição da deflexão da trinca para a tenacidade à fratura. Tenacidade à fratura experimental e calculada usando a Equação (24). A tenacidade à fratura experimental e calculada a partir da distribuição experimental do ângulo de deflexão da trinca são plotadas como símbolos e curvas sólidas, respectivamente. As linhas tracejadas são linhas retas que conectam os pontos experimentais.



Fonte: A autora.

As tensões residuais (*RS*) causaram microtrincas nas vitrocerâmicas de 30 e 100 μm . As tensões residuais medidas mostradas na Figura 61 são nulas quando a microtrincas estão presentes. Portanto, a tensão residual não influencia o K_{IC} destas amostras. Villas-Boas *et al.*, (2020) variaram a magnitude das tensões residuais em vitrocerâmicas LS2, variando os coeficientes de expansão térmica do vidro residual, e não encontraram evidências de um efeito significativo das tensões residuais no K_{IC} .

Um estudo relacionado foi realizado com vitrocerâmicas LS2 que apresentam tensões de compressão nos cristais, enquanto as amostras atuais de BS2 apresentam tensões de tração nos cristais. É interessante notar que para os vitrocerâmicas quase totalmente cristalizados, ambos os sistemas apresentaram valores de tenacidade à fratura próximos a $3,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (Figura 70 b), corroborando a discussão anterior de que tensões residuais deste nível (40 -170 MPa) nos esferulitos não afetam significativamente o K_{IC} . Portanto, também não espera-se nenhum efeito de tensão

residual nas vitrocerâmicas de 5 e 10 μm . Finalmente, a microtrinca das vitrocerâmicas de 30 e 100 μm não afetou a tenacidade à fratura. O maior K_{IC} foi observado para as vitrocerâmicas de 30 μm , que possuem as maiores frações de volume cristalizado dentro dos esferulitos, como mostrado na Figura 54b). O menor K_{IC} das amostras com esferulitos de 100 μm pode ser devido à menor cristalização de seus esferulitos, como também indicado na Figura 54 a).

Sobre este mesmo tópico, Lange (1971) mediu a resistência à fratura de compósitos de vidro-alumina de borossilicato de sódio com três tamanhos de partículas diferentes: 3,5, 11 e 44 μm , e três frações de volume diferentes: 10, 25 e 40%. A resistência à flexão aumentou para amostras com tamanhos de partícula de 3,5 e 11 μm . As amostras com o maior tamanho de partícula (44 μm) apresentaram uma resistência à flexão inferior, inclusive inferior à do compósito com 10% e 25%, provavelmente devido à microtrincas. Para a resistência à fratura, quanto maior a fração de volume e tamanho de partícula, maior foi o valor de K_{IC} . Uma observação minuciosa das superfícies de fratura indicou que para os compósitos de partículas de 3,5 e 11 μm , a trinca interagiu com as partículas, mas propagou-se em torno da maioria delas, enquanto para as amostras de compósitos de 44 μm , a trinca atravessou a maioria das partículas policristalinas de alumina. A alumina é conhecida por apresentar comportamento de curva - R (VEKINIS; ASHBY; BEAUMONT, 1990), à medida que uma trinca corta as partículas maiores de 44 μm , esses compósitos apresentam melhor tenacidade à fratura, mas menor resistência à fratura. Os resultados de Lange são semelhantes aos nossos. As vitrocerâmicas de 30 μm apresentaram a menor resistência para baixo f' e o maior K_{IC} . O mecanismo de comportamento da curva - R também pode ser operante, até certo ponto, em nossas amostras, uma vez que as vitrocerâmicas de 30 μm apresentaram a maior fração de volume cristalizado dentro do esferulito e os segundos maiores esferulitos.

A evidência de maior tenacidade à fratura para vitrocerâmicas com cristais maiores foi demonstrada em (SOARES *et al.*, 2020), onde as vitrocerâmicas com um volume de 50% de cristais metassilicato tipo placa com tamanhos na faixa de 5-25 μm apresentaram um K_{IC} de $3,5 \pm 0,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Outro estudo Soares *et al.*, (2021) em vitrocerâmicas com cristais LS2 < 50 nm e uma fração de volume cristalizado de 52% de LS2 e 26% de cristais LS apresentou uma menor tenacidade à fratura por indentação de $1,0 \pm 0,1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. As cerâmicas dentárias comerciais de vidro LS2 que têm uma microestrutura com cristais de 2-5 μm de LS2 e uma fração de volume

cristalizado de 50-70% apresentam uma tenacidade à fratura na faixa de 1,5 - 3,3 MPa.m^{1/2} (HÖLAND *et al.*, 2000; HOMAEI *et al.*, 2016; BELLI *et al.*, 2018a; BELLI *et al.*, 2018b; VILLAS-BOAS *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019; SOARES *et al.*, 2020 ;SOARES *et al.*, 2021).

Senk (2017) estudou a tenacidade à fratura no dissilicato de lítio em função da fração volumétrica cristalizada e tamanho de cristais, 8µm,13µm e 34µm de diâmetro, pela técnica de flexão-em-quatro pontos. Observou um aumento na fração de volume cristalizado, sendo que quanto maior for o tamanho de cristais, maior o valor de K_{IC} . A tenacidade a fratura para a amostra vítrea apresentou valor de $0,80 \pm 0,09$ MPa.m^{1/2} e para o cristal de valor 34 µm e fração de 80%, $K_{IC}= 3,05 \pm 0,20$ MPa.m^{1/2}, um aumento de 280% em relação ao vidro.

Mathias (2015) mediu K_{IC} para o dissilicato de lítio, com cristal de tamanho 12 µm em diferentes frações cristalizadas, pela técnica de torção dupla. A tenacidade à fratura das amostras de LS2 revelou um aumento na tenacidade em função da fração volumétrica cristalizada, passando de $0,75 \pm 0,01$ MPa.m^{1/2} para a amostra vítrea para $3,50 \pm 0,05$ MPa.m^{1/2} para a amostra totalmente cristalizada, um aumento de aproximadamente 5 vezes quando comparado com a amostra vítrea de LS2. Justo (2014) estudou a influência da tenacidade a fratura pela técnica de flexão-em-quatro pontos para alguns tipos de vidros, dentre eles o vidro de dissilicato de bário, o qual apresentou valor de K_{IC} de $0,58$ MPa.m^{1/2}.

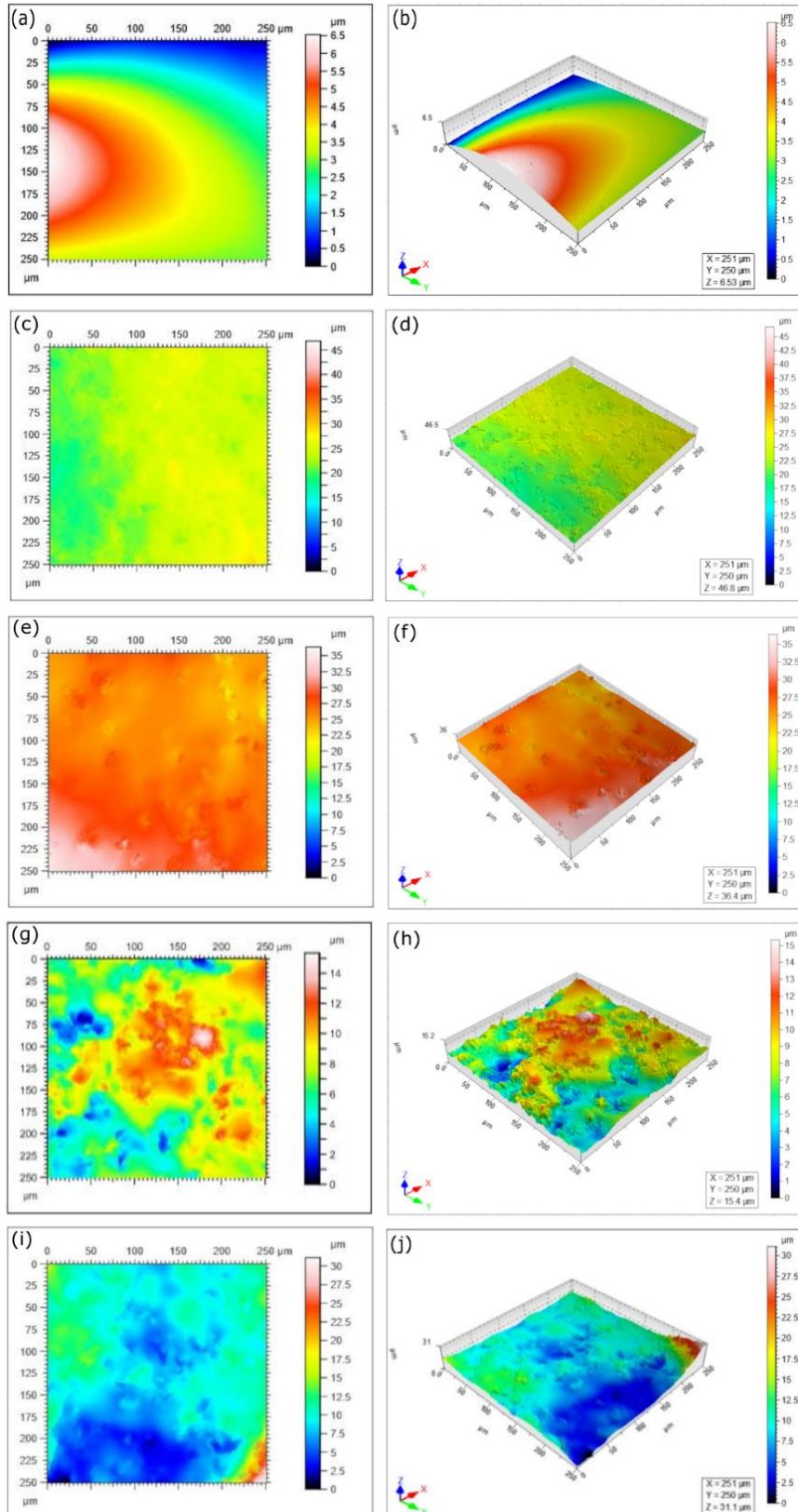
Freiman *et al.*, (1974) observaram que a resistência à flexão diminuiu com o tamanho do cristal, e tanto a resistência à flexão como a resistência à fratura aumentaram com a fração de volume de cristais para as vitrocerâmicas B3S5. Microtrincas foram observadas em amostras tratadas termicamente em temperaturas >1000°C. Hill *et al.*, (2000) mediram a resistência à fratura e a tenacidade à fratura das vitrocerâmicas B3S5 com três tamanhos de cristal (1,5 a 15 µm) e frações de volume cristalizado de 70-80%. A resistência à fratura e a tenacidade aumentaram tanto com o tamanho do cristal quanto com cristais de diferentes proporções. Moriceau *et al.*, (2021) observaram que a tenacidade à fratura aumentou com a fração de volume de cristais, e trincas espontâneas também foram observadas em vitrocerâmicas de B2S3. Lubauer *et al.*, (2022) mediram o K_{IC} de vários vitrocerâmicas comerciais à base de lítio e observaram que os valores de tenacidade à fratura de vitrocerâmicas com cristais nanométricos eram menores do que as vitrocerâmicas com cristais > 1 µm.

Portanto, evidências experimentais suficientes indicam que quanto maior o tamanho do cristal e a fração de volume cristalizado, maior a tenacidade à fratura nestas vitrocerâmicas. Este parece ser o fator mais importante para qualquer vitrocerâmica resistente. Também é relevante notar que se o K_{IC} for plotado contra a fração de volume cristalizado, todos os dados caem na mesma curva, exceto para a vitrocerâmica de 100 μm (que microtrincou), o que indica que a fração volumétrica cristalizada de uma fase mais tenaz é uma característica fundamental no controle da tenacidade à fratura em vitrocerâmica BS2, que apresentam tensões residuais de tração. O mesmo comportamento foi observado em outro estudo anterior do GPMS para o sistema LS2 (SERBENA *et al.*, 2015) mostrando tensões residuais compressivas nos cristais.

5.8.6.1 Topografia das superfícies de fratura

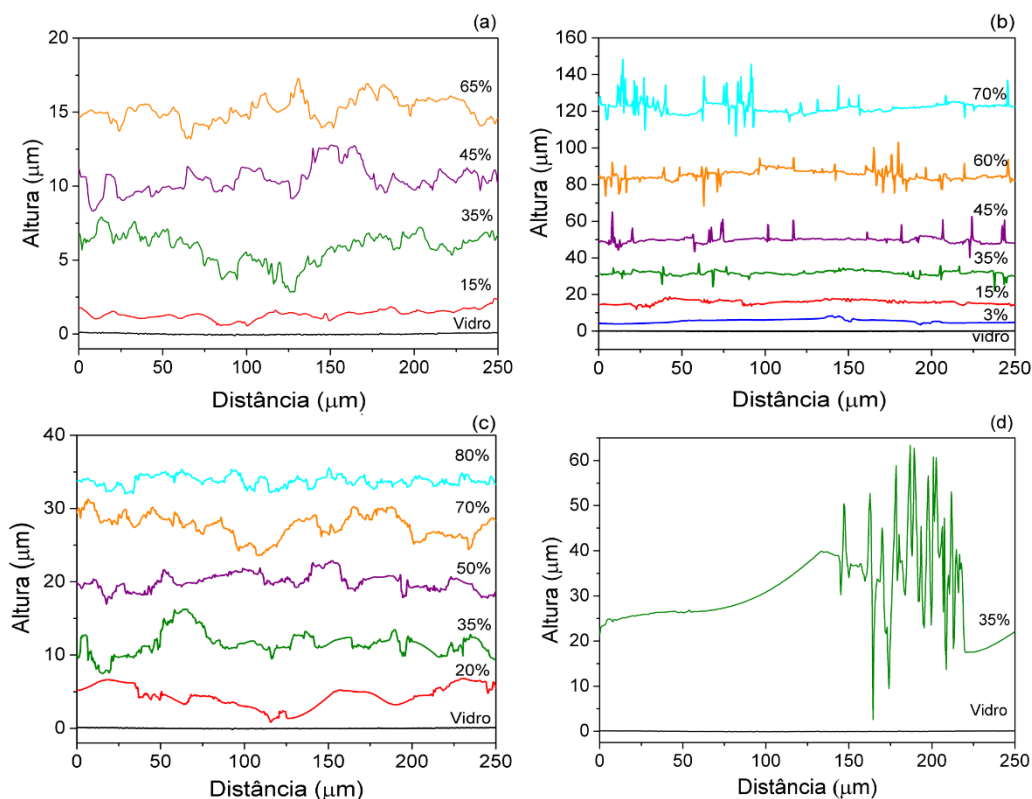
Os perfis de superfície das superfícies de fratura foram medidos usando um perfilômetro óptico. Imagens representativas das superfícies de fratura são mostradas nas Figura 73 a) - j). À medida que f' aumenta, a deflexão da trinca se torna mais significativa, devido ao aumento da rugosidade. Isto também é observado nas Figura 74 a) - d) para perfis de trincas representativos para diferentes f' e tamanhos de esferulitos.

Figura 73 - Perfil da superfície de fratura de amostras de BS2. a) vista superior b) vista em perspectiva do vidro BS2: c) vista superior e amostras d) vista em perspectiva com $f' = 3\%$ e tamanho de esferulitos $10\mu\text{m}$: e) vista superior e amostras f) vista em perspectiva com $f' = 35\%$ e tamanho de esferulitos $10\mu\text{m}$: g) vista superior e amostras h) vista em perspectiva com $f' = 20\%$ e tamanho de esferulitos $30\mu\text{m}$ e i) vista superior e amostras j) vista em perspectiva com $f' = 35\%$ e tamanho de esferulitos $30\mu\text{m}$.



Fonte: A autora.

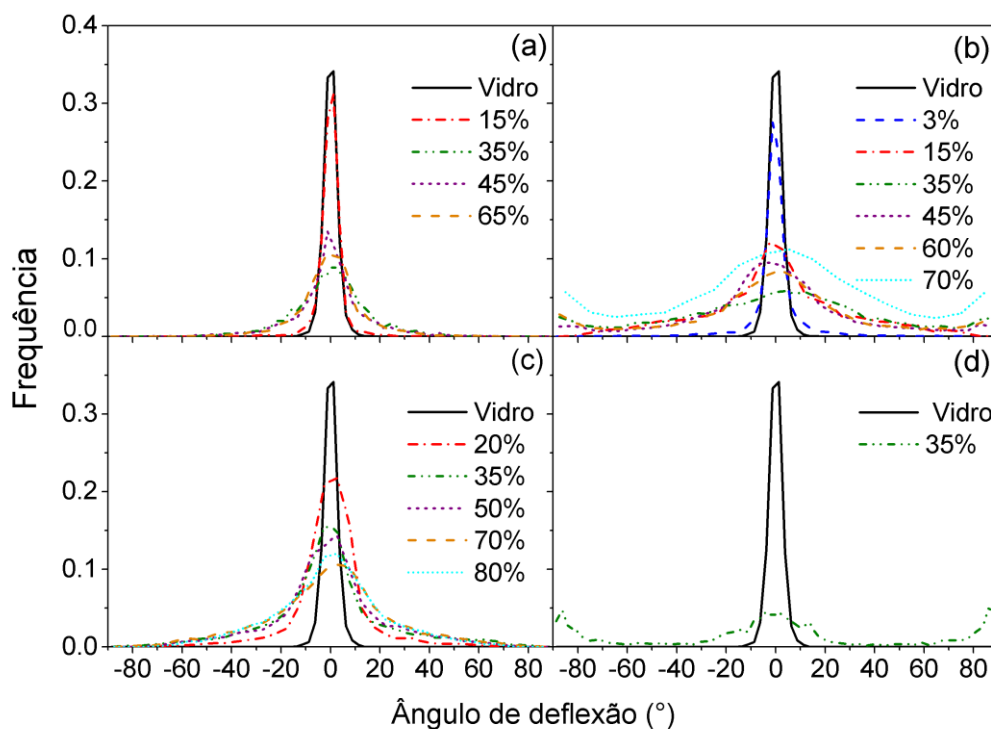
Figura 74 - Perfis de fratura representativos para as diferentes f' e tamanhos de esferulito de a) 5 μm , b) 10 μm , c) 30 μm e d) 100 μm .



Fonte: A autora.

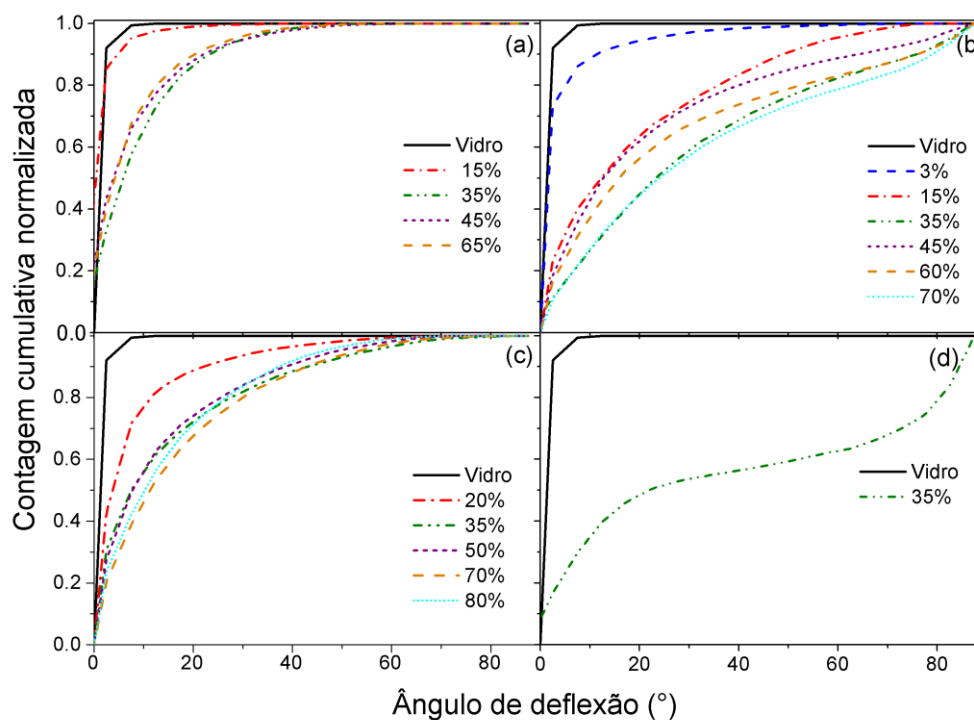
A partir da Figura 74 pode-se medir experimentalmente os ângulos de deflexão da trinca para todo o intervalo de fração cristalina obtido neste trabalho, ou seja, de zero até 80%. A distribuição dos ângulos de deflexão da trinca e as distribuições cumulativas angulares foram calculadas para todas as amostras (Figura 75 a) - d) e Figura 76 a) -d), respectivamente). No vidro, o ângulo máximo de deflexão foi de aproximadamente 9° , já para as vitrocerâmicas, com o aumento da fração cristalizada, foram observados ângulos cada vez maiores. As distribuições são unimodais, e a mediana aumenta com a fração volumétrica cristalizada, de 12° para a amostra vítrea a $24,4^\circ$ para a amostra mais cristalizada.

Figura 75 - Distribuição dos ângulos de deflexão da trinca obtidos para as superfícies de fratura para diferentes f' e tamanhos de esferulito de a) 5 μm , b) 10 μm , c) 30 μm e d) 100 μm .



Fonte: A autora.

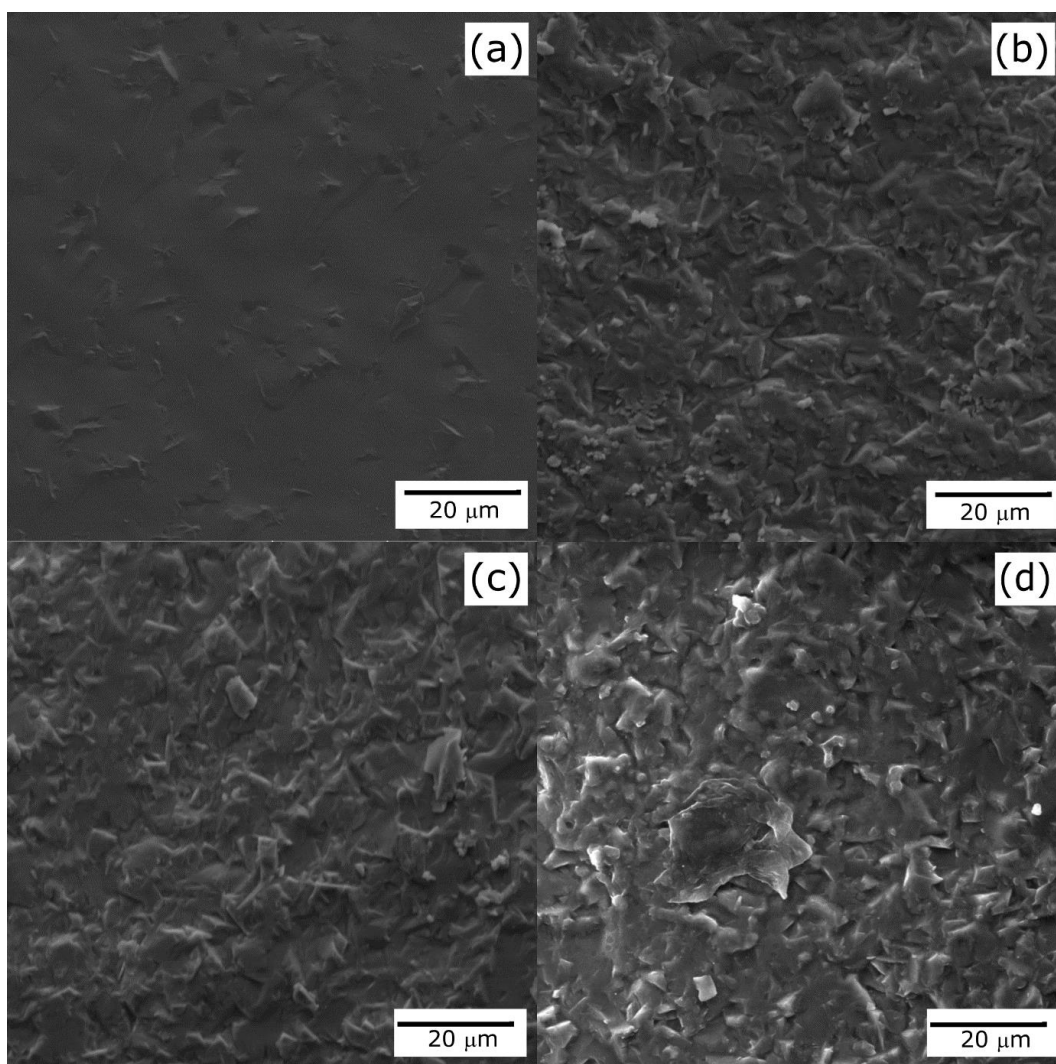
Figura 76 - Contagem cumulativa dos ângulos de deflexão para as vitrocerâmicas com diferentes f' e tamanho de esferulito de a) 5 μm , b) 10 μm , c) 30 μm e d) 100 μm .



Fonte: A autora

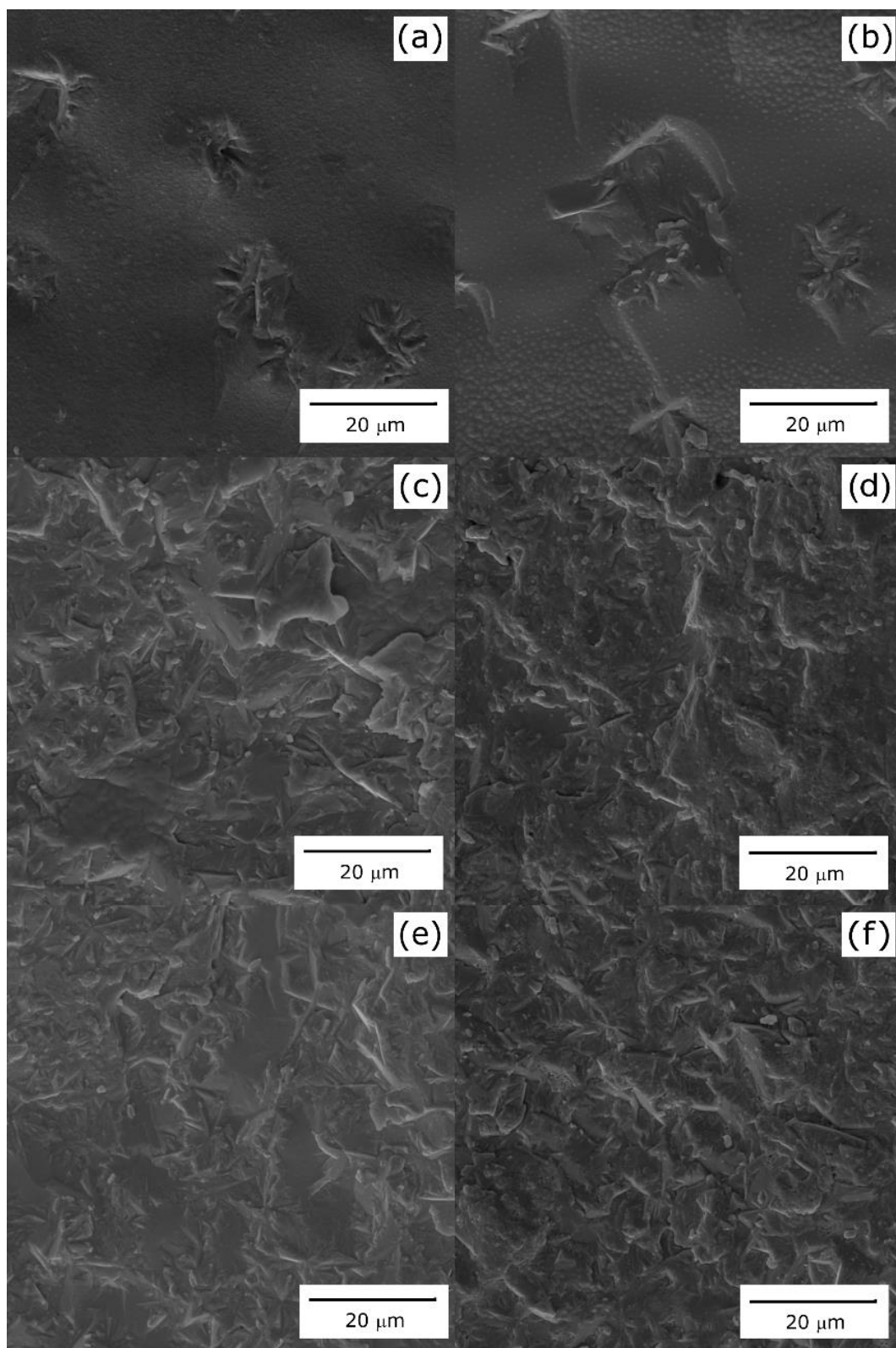
As superfícies de fratura de todas as amostras testadas pela técnica de flexão-em-quatro pontos foram observadas por MO, e algumas delas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 77 a Figura 81 mostram MEV das amostras com diferentes frações volumétricas, para o tamanho 5, 10, 30, 100 μm , HC_A e HC_D.

Figura 77 - MEV das superfícies de fratura das amostras com fração de esferulito de a) 15%, b) 35% c) 45%, e d) 65% para esferulitos com 5 μm de diâmetro.



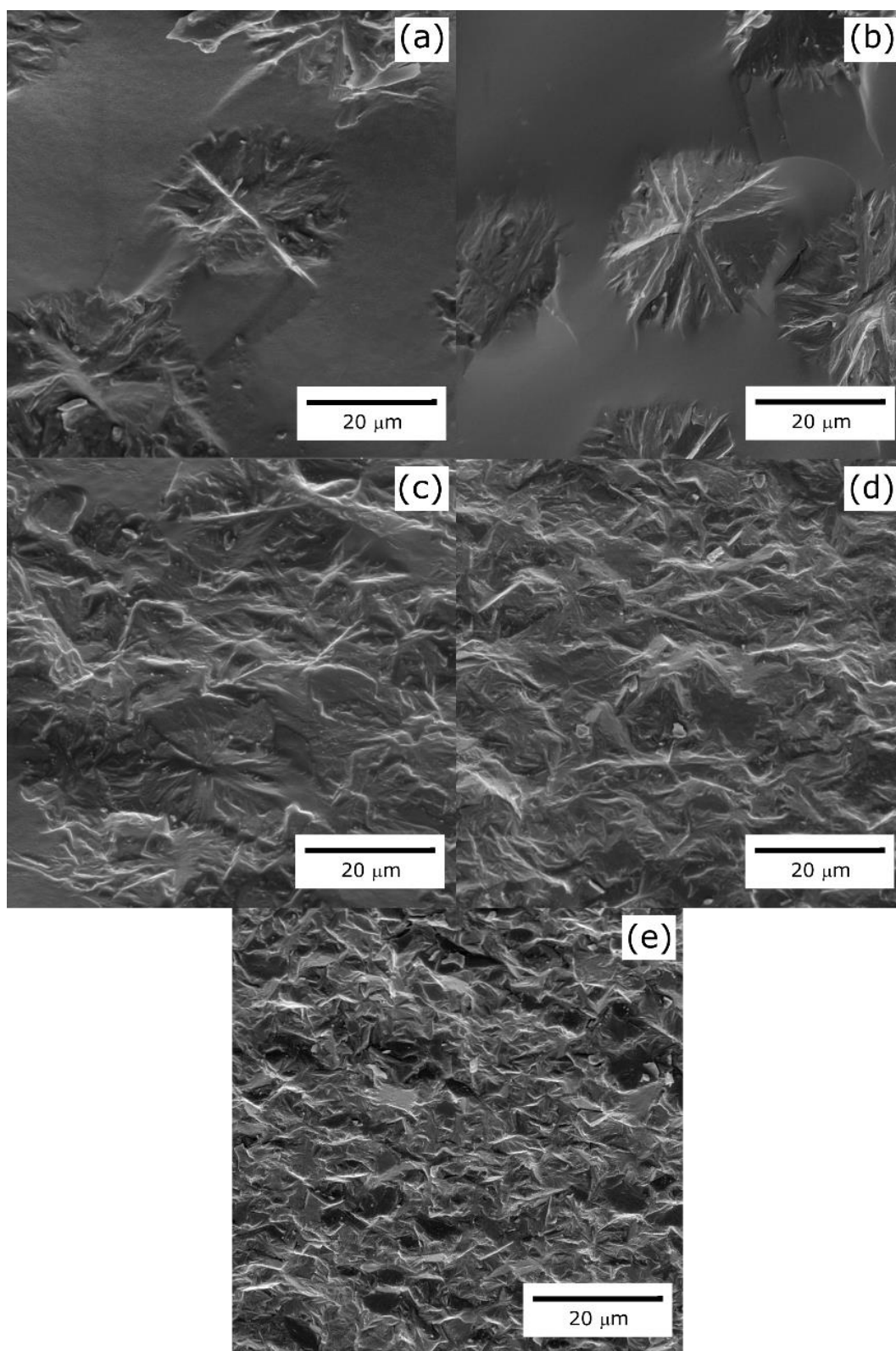
Fonte: A autora

Figura 78 - MEV das superfícies de fratura das amostras com fração de esferulito a) 3%, b) 15% c) 35%, d) 45%, e) 60% e f) 70% para esferulitos com 10 μ m de diâmetro.



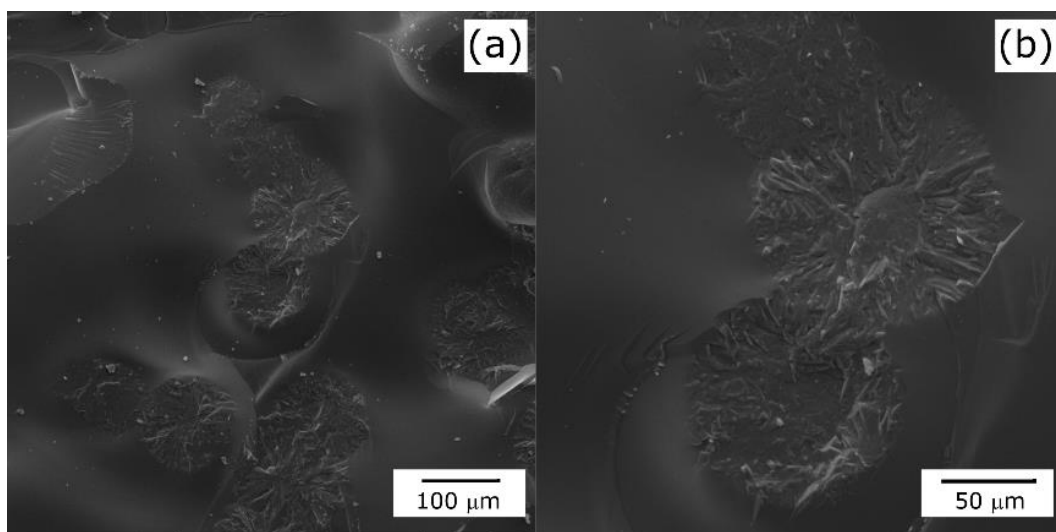
Fonte: A autora.

Figura 79 - MEV das superfícies de fratura das amostras com fração de esferulito a) 20%, b) 35% c) 50%, d) 70% e e) 80% para esferulitos com 30 μ m de diâmetro.



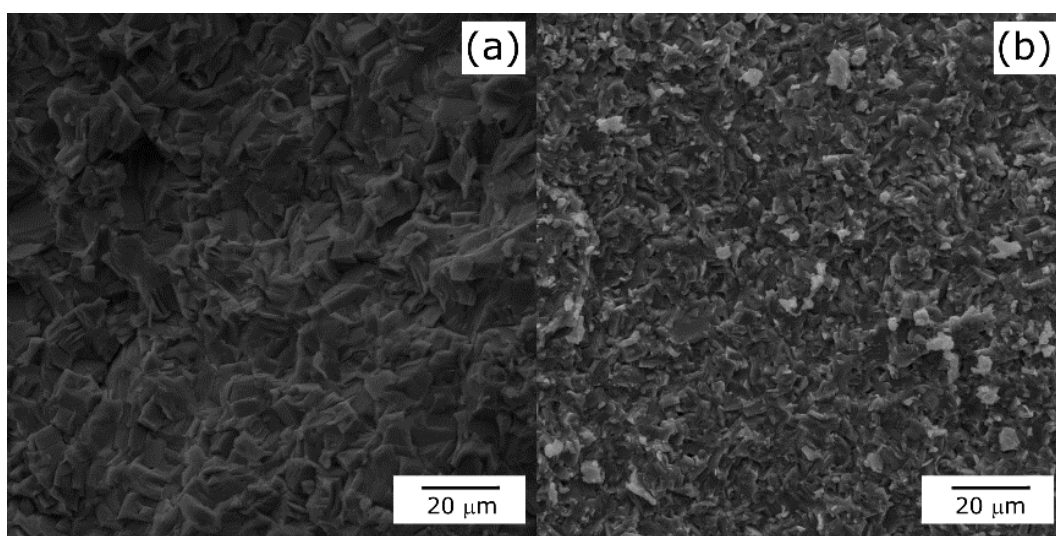
Fonte: A autora.

Figura 80 - MEV das superfícies de fratura das amostras com fração de esferulito a) e b) 35% para esferulitos com 100 μm em diferentes aumentos.



Fonte: A autora.

Figura 81 - MEV das superfícies de fratura das amostras a) HC_A e b) HC_D



Fonte: A autora

As micrografias obtidas por MEV são das superfícies das fraturas. Conforme aumenta a fração de volume de esferulitos, a rugosidade da superfície também aumenta. Tal superfície é diferente para tamanhos de precipitados de diâmetros variados. Outra observação das imagens de MEV é que a maioria dos esferulitos são cortados pelo crescimento da trinca. Mathias (2015) realizou microscopia confocal das amostras testadas pela técnica de torção dupla com diferentes frações cristalinas para o sistema LS2 e observou que quanto maior a fração cristalina da amostra, maior é a

deflexão da trinca, sendo que a distribuição dos ângulos de deflexão variou de 5° para a amostra vítrea e $18,7^\circ$ para a amostra totalmente cristalizada.

6 CONCLUSÃO

Este é o primeiro trabalho sistemático sobre propriedades mecânicas de vitrocerâmicas contendo cristais submetidos a tensões residuais internas de tração. Avaliou-se os efeitos da microestrutura e tensões residuais internas na resistência à fratura e tenacidade. Nosso trabalho difere de alguns estudos anteriores de vitrocerâmicas que variaram independentemente a fração cristalizada e o tamanho de esferulito, pois todos focaram em tensões residuais compressivas. Estudos na área das vitrocerâmicas com as propriedades mecânicas do BS2, variando a fração cristalizada e o tamanho do esferulito simultaneamente, será de grande importância pois na literatura a poucos estudos publicados.

Os cristais esferulíticos de BS2 são compostos de dendritas com vidro residual dentro do esferulito. Devido as tensões residuais trativas, amostras com qualquer fração de volume cristalizado fraturaram espontaneamente para diâmetros de esferulitos $\geq 30 \mu\text{m}$. A porcentagem de vidro residual dentro dos esferulitos diminui com tratamentos térmicos mais longos, temperaturas mais altas e tamanhos de esferulitos maiores. Para as vitrocerâmicas com tamanho de esferulitos de 5-10 μm , a resistência à fratura aumenta com a fração de volume dos esferulitos e depende fracamente do caminho livre médio, λ , entre os esferulitos. No entanto, para vitrocerâmicas com grandes esferulitos trincados (30 e 100 μm), a resistência à fratura depende fortemente de λ . Essa dependência está relacionada à maior fração de volume cristalizado dentro desses esferulitos maiores em relação aos esferulitos menores. Para as vitrocerâmicas com esferulitos maiores que 30 μm e f' menor que 30%, a resistência à fratura foi menor que a do vidro original devido à microtrincas.

Em geral, a tenacidade à fratura aumentou com o tamanho do esferulito e a fração de volume. Os esferulitos apresentando maiores graus de cristalização interna levaram a deflexão, ponteamto e aprisionamento de trincas, que foram eficazes no aumento da tenacidade à fratura. A maior tenacidade das vitrocerâmicas de 30 μm está relacionada à maior fração cristalizada dentro dos esferulitos, o que causa uma interação de trincas mais robusta com eles e possivelmente leva ao comportamento da curva - R.

Uma observação importante é que a dependência do K_{IC} com a fração volumétrica cristalizada da vitrocerâmicas é a mesma para todos as vitrocerâmicas de

silicato de bário com diferentes tamanhos de esferulitos, nos quais os esferulitos estão sob tensões residuais internas de tração de 40 a 170 MPa.

Ainda nesta questão, é bastante significativo que as vitrocerâmicas de silicato de lítio apresentando cristais sob tensão residual de compressão de -65 MPa apresentem uma tendência muito semelhante com a fração volumétrica cristalizada. Esses resultados combinados para esses dois sistemas de vitrocerâmica indicam que o tipo de tensão residual não é relevante e que a fração de volume cristalizado de uma fase mais tenaz é a característica microestrutural crucial que controla a tenacidade à fratura das vitrocerâmicas. Portanto, nesta pesquisa com BS2, com tensões residuais internas trativas, combinadas com nosso trabalho anterior do grupo GPMS em vitrocerâmica com cristais sob tensão residual compressiva, lançam luzes sobre aspectos desconhecidos do comportamento microestrutura-tensão residual-propriedade e podem ser bastante úteis para projetar novos e vitrocerâmicas resistentes.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando o objetivo de dar continuidade aos estudos apresentados nesta tese, a partir dos resultados obtidos sugerimos:

- Realizar experimentos usando ensaios de risco para investigar a resistência em amostras vítreas e cristalizadas;
- Realizar tratamentos térmicos mais longos em temperaturas onde as taxas de nucleação são desprezíveis a fim de verificar se os cristais continuam esferulíticos;
- Produzir amostras de vitrocerâmica de BS2, com cristais $< 5 \mu\text{m}$ e tamanho constante variando a fração cristalina, e caracterizar suas propriedades mecânicas em função de sua microestrutura.

REFERÊNCIAS

ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos - Química Nova na Escola**, v. 1, p. 9–20, 2001.

ANSTIS, G. R. *et al.* A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, n. 9, p. 533–538, 1981.

ARAÚJO, E. B. Estudando Vidros por Meio de Análise a Térmica Diferencial. **Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, p. 359–362, 1997.

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

ASMEC Advanced Surface Mechanics GmbH. Version 3 - User Manual. n. August, p. 1–140, 2014.

ASTM C:1327-15. Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics. p. 1–10, 2019.

B3B **web-App.** Disponível em: <http://webmath.unileoben.ac.at:8080/webMathematica/ISFK/B3B_strength_webApp.jsp>.

BEALL, G. H. Dr. S. Donald (Don) Stookey (1945-2014): Pioneering Researcher and Adventurer. **Frontiers in Materials**, v. 3, p. 1–8, 2016.

BELLI, R. *et al.* Practical and theoretical considerations on the fracture toughness testing of dental restorative materials. **Dental Materials**, v. 34, n. 1, p. 97–119, 2018a.

BELLI, R. *et al.* Fracture toughness testing of biomedical ceramic-based materials using beams, plates and discs. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 16, p. 5533–5544, 2018b.

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

BRAUN, S. E. **Efeito do Grau de Cristalização nas Propriedades Mecânicas de Vitocerâmicas de Dissilicato de Lítio.** Universidade Federal do Paraná, 2008.

BROZ, M. E.; COOK, R. F.; WHITNEY, D. L. Microhardness, toughness, and modulus of Mohs scale minerals. **American Mineralogist**, v. 91, n. 1, p. 135–142, 2006.

CAI, H. *et al.* Flaw tolerance and toughness curves in two-phase particulate composites: SiC/glass system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 13, n. 2, p. 149–157, 1994.

CAI, L. *et al.* Nucleation and early stage crystallization in barium disilicate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 548, n. April, p. 120330, 2020.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering**. 7th. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.

COELHO, A. A. TOPAS and TOPAS-Academic : an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C ++. **Journal of Applied Crystallography**, v. 51, p. 210–218, 2018.

COOK, R. F.; PHARR, G. M. Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 4, p. 787–817, 1990.

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.

DAVIDGE, R. W.; GREEN, T. J. The strength of two-phase ceramic/glass materials. **Journal of Materials Science**, v. 3, p. 629–634, 1968.

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

DOUGLAS, R. M. The crystal structure of sanbornite, BaSi_2O_5 . **The American Mineralogist**, v. 43, p. 517–536, 1958.

EVARISTO, L. L. *et al.* Effect of high pressure on the structure of barium disilicate glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 550, p. 1-7, 2020.

FABER, K. T.; EVANS, A. G. Crack deflection processes - I. Theory. **Acta Metallurgica**, v. 31, n. 4, p. 565–576, 1983.

FABRIS, D. C. N. *et al.* Microstructure, residual stresses, and mechanical performance of surface crystallized translucent glass-ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 42, n. 11, p. 4631–4642, 2022.

FISCHER-CRISPPS, A. C. **Introduction to Contact Mechanics**. 2nd. ed. Australia: Springer Science, 2007.

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

FREIMAN, S. W.; HENCH, L. . Effect of Crystallization on Mechanical Properties of $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ Glass-Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, p. 86–90, 1972.

FREIMAN, S. W.; ONODA, G. Y.; A.G. PINCUS. Mechanical Properties of $3\text{BaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ Glass-Ceramics. **Journal of The American Ceramics Society**, v. 57, p. 8–12, 1974.

GAWRONSKI, A.; RÜSSEL, C. High strength glass-ceramics in the system MgO/Y₂O₃/Al₂O₃/SiO₂/ZrO₂ without quartz as crystalline phase. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 9, p. 3461–3468, 2013.

GLINICKI, M. A.; ZIELINSKI, M. Depth-sensing indentation method for evaluation of efficiency of secondary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 721–724, 2004.

GORELOVA, L. A. *et al.* Thermal expansion and structural complexity of Ba silicates with tetrahedrally coordinated Si atoms. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 235, p. 76–84, 2016.

GREEN, D. J. **An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics**. Cambridge University Press, 1998.

HARRER, W. *et al.* The Ball on Three Balls Test: Strength Testing of Specimens of Different Sizes and Geometries. **Proc 10th Int Conf Eur Ceram Soc**, p. 1271–1275, 2007.

HASSELMAN, D. P. H.; FULRATH, R. M. Proposed Fracture Theory of a Dispersion-Strengthened Glass Matrix. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 49, n. 2, p. 68–72, 1966.

HAY, J.; AGEE, P.; HERBERT, E. Continuous stiffness measurement during instrumented indentation testing. **Society for Experimental Mechanics**, n. June, p. 86–94, 2010.

HERRMANN, A.; SIMON, A.; CHRISTIAN, R. Preparation and luminescence properties of Eu⁺² -doped BaSi₂O₅ glass-ceramics. **Journal of Luminescence**, v. 132, p. 215–219, 2012.

HESS, K. F.; LIEBAU, F. Crystal chemistry of silica-rich barium silicates III: Refinement of the Crystal Structures of the Layer Silicates Ba₂[Si₄O₁₀] (l), (Sanbornite), and Ba₂[Si₄O₁₀] (h). **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 41, p. 33–41, 1980.

HESSE, K.-F.; LIEBAU, F. Crystal chemistry of silica-rich barium silicates I: Refinement of the crystal structures of Ba₄[Si₆O₁₆], Ba₅[Si₈O₂₁] and Ba₆[Si₁₀O₂₆], silicates with triple, quadruple and quintuple chains. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 153, p. 3–17, 1980.

HILL, T. J.; MECHOLSKY, J. J.; ANUSAVICE, K. J. Fractal analysis of toughening behavior in 3BaO₅SiO₂ glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 3, p. 545–552, 2000.

HÖLAND, W. *et al.* A comparison of the microstructure and properties of the IPS Empress®2 and the IPS Empress® glass-ceramics. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 53, n. 4, p. 297–303, 2000.

HÖLAND, W. *et al.* Principles and phenomena of bioengineering with glass-ceramics for dental restoration. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2–3, p.

1521–1526, 2007.

HÖLAND, W.; BEALL, G. H. **Glass-Ceramic Technology**: . 2 ed. United States: The American Ceramic Society, 2002.

HOMAEI, E. *et al.* Static and fatigue mechanical behavior of three dental CAD/CAM ceramics. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 59, p. 304–313, 2016.

<https://materialsproject.org/materials/mp-3031/>. Disponível em: <<https://materialsproject.org/materials/mp-3031/>>. Acesso em: 27 abr. 2021.

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

JIA, Y. *et al.* Sunlight Activated New Long Persistent Luminescence Phosphor BaSiO₃: Eu²⁺, Nd³⁺, Tm³⁺: Optical Properties and Mechanism. **Materials Design**, p. 218–224, 2016.

JUSTO, V. M. **A influência dos mecanismos de deformação plástica na medida de tenacidade pela técnica de microindentação em vidros**. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2014.

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

KOTOUL, M. *et al.* Toughening effects quantification in glass matrix composite reinforced by alumina platelets. **Acta Materialia**, v. 56, n. 12, p. 2908–2918, 2008.

LANGE, F. F. Fracture Energy and Strength Behavior of a Sodium Borosilicate Glass-Al₂O₃ Composite System. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 54, p. 614–620, 1971.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. **(GSAS) - General Structure Analysis System**, 2004.

LEWIS, M. H.; SMITH, G. Spherulitic growth and recrystallization in barium silicate glasses. **Journal of Materials Science**, v. 11, p. 2015–2026, 1976.

LUBAUER, J. *et al.* Grasping the Lithium hype : Insights into modern dental Lithium Silicate glass-ceramics. **Dental Materials**, v. 38, n. 2, p. 318–332, 2022.

MASSARDO, S. B. **Nanoindentação em Vitocerâmicas de Dissilicato de Lítio- Fractografia e Propriedades Mecânicas**. Universidade Federal do Paraná, 2011.

MASTELARO, V. R.; ZANOTTO, E. D. Residual stresses in a soda-lime-silica. **Non-Crystalline Solids**, v. 194, p. 297–304, 1996.

MASTELARO, V. R.; ZANOTTO, E. D. Anisotropic residual stresses in partially

crystallized. **mon-cristalline solids**, v. 247, p. 79–86, 1999.

MATHIAS, I. **Caracterização Mecânica e Transição frágil-ductil em materiais vitrocerâmicos**. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2015.

MAURO, J. C.; ZANOTTO, E. D. Two Centuries of Glass Research: Historical Trends, Current Status, and Grand Challenges for the Future. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 5, n. 3, p. 313–327, 2014.

MECHOLSKY, J. J. Toughening in glass ceramics through microstructural design. **Fracture Mechanics of Ceramics**, v. 6, p. 165–180, 1983.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. 2 ed. United States of America: Cambridge University Press, 2009.

MING-YUAN, H.; EVANS, A. G.; HUTCHINSON, J. W. Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials: role of residual stresses. **International Journal of Solids and Structures**, v. 31, n. 24, p. 3443–3455, 1994.

MING-YUAN, H.; HUTCHINSON, J. W. Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials. **International Journal of Solids and Structures**, v. 25, n. 9, p. 1053–1067, 1989.

MONTAZERIAN, M.; SINGH, S. P.; ZANOTTO, E. D. An analysis of glass – ceramic research. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 94 (4), n. MAY, p. 30–35, 2015.

MORICEAU, J. *et al.* Nucleation and crystallization of Ba₂Si₃O₈ spherulites in a barium aluminum silicate glass, and mechanical properties of the obtained glass-ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 1, p. 838–848, 2021.

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

MORSE, D. L.; EVENSON, J. W. Welcome to the Glass Age. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 7, n. 4, p. 409–412, 2016.

MOULTON, B. J. A. *et al.* The origin of the unusual DSC peaks of supercooled barium disilicate liquid. **CrystEngComm**, n. 21, p. 2768–2778, 2019.

MOULTON, B. J. A. *et al.* Unusual crystallization pathways revealed in six barium disilicate (BaSi₂O₅) glasses. **Ceramics International**, n 49, p 10852-10863, 2023.

NEWMAN, J. C.; RAJU, I. S. An empirical stress-intensity factor equation for the surface crack. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 15, n. 1–2, p. 185–192, 1981.

NIIHARA, K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. **Journal of Materials Science Letters**, v. 2, n. 5, p. 221–223, 1983.

NIIHARA, K.; MORENA, R.; HASSELMAN, D. P. . Evaluation of KIC of Brittle Solids

by the Indentation Method with low Crack-to-indent Ratio. **Journal of Materials Science Letters**, v. 1, p. 13–16, 1982.

OEHLSCHEGEL, G. Crystallization of Glasses in the System $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2\text{-}2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 58, n. 3–4, p. 148–148, 1975.

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

PEITL, O. *et al.* Compositional and microstructural design of highly bioactive $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ glass-ceramics. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 1, p. 321–332, 2012.

PINTO, H. *et al.* Surface and bulk residual stresses in $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 24–25, p. 2307–2317, 2007.

QUINN, G. D. *et al.* Flexural Strength of Ceramic and Glass Rods Flexural Strength of Ceramic and Glass Rods. n. May, 2009.

QUINN, G. D.; BRADT, R. C. On the vickers indentation fracture toughness Test. **The American Ceramic Society**, v. 90, n. 3, p. 673–680, 2007.

RAMSDEN, A. H.; JAMES, P. F. The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation kinetics in BaO-SiO_2 glasses - part 1 General survey. **Journal of materials science**, v. 19, p. 1406–1419, 1984a.

RAMSDEN, A. H.; JAMES, P. F. The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation kinetics in BaO-SiO_2 glasses - Part 2 Isothermal heat treatments at 700°C . **Journal of Materials Science**, v. 19, p. 2894–2908, 1984b.

RODRIGUES, A. M. **Processos difusionais, cristalização e escoamento viscoso em dissilicato de bário vítreo**. Universidade Federal de São Carlos, 2014.

RODRIGUES, A. M. *et al.* Structural and dynamic properties of vitreous and crystalline barium disilicate: Molecular dynamics simulation and Raman scattering experiments. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 49, p. 435301, 2016.

RODRIGUES, A. M. *et al.* Crystal growth and viscous flow in barium disilicate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 479, p. 55–61, 2018.

RODRÍGUEZ-LÓPEZ, S. *et al.* Mechanical properties of solid oxide fuel cell glass-ceramic sealants in the system $\text{BaO/SrO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. **Jornal of the European Ceramics Society**, v. 37, n. 11, p. 3579–3594, 2017.

ROTH, R. S.; LEVIN, E. M. Phase Equilibria in Subsystem Barium Disilicate-Dibarium Trisilicate. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 62, n. 5, p. 193–200, 1959.

SABINO *et al.* Microstructural and residual stress effects on toughening of

stoichiometric BaO.2SiO₂ glass-ceramics. **Journal of the European Ceramics Society**, n. 49, p. 6119–6134, 2022.

SEIDEL, S. *et al.* Effect of the ZrO₂ concentration on the crystallization behavior and the mechanical properties of high-strength MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass–ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 4, p. 1955–1968, 2016.

SELSING, J. Internal Stresses in Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 8, p. 419–419, 1961.

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

SERBENA, F. C. *et al.* Internal residual stresses in partially crystallized Photo-Thermo-Refractive glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94[3], n. 3, p. 671–674, 2011a.

SERBENA, F. C. *et al.* Internal residual stresses in sintered and commercial low expansion Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ Glass-Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 4, p. 1206–1214, 2011b.

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

SERBENA, F. C.; ZANOTTO, E. D. Internal residual stresses in glass-ceramics: A review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 6–7, p. 975–984, 2012.

SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2nd. ed. Cambridge, UK: Advancing the Chemical Sciences, 2005.

SILVA, L. A. **Cinética de cristalização de um vidro de dissilicato de bário (BaO-2SiO₂)**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, 2011.

SILVA, L. A.; MERCURY, J. M. R.; CABRAL, A. A. Determining the crystal volume fraction of BS2 glass by differential scanning calorimetry and optical microscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, p. 130–136, 2013.

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

SOARES, V. O. *et al.* Highly translucent nanostructured glass-ceramic. **Ceramics International**, v. 47, n. 4, p. 4707–4714, 2021.

SOGA, N. *et al.* Elastic properties and structure of alkaline-earth silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 22, p. 67–76, 1976.

SWAB, J. J. *et al.* Fracture Toughness of Advanced Structural Ceramics: Applying ASTM C1421. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 15, p. 1–9, 2014.

SWAB, J. J. *et al.* Fracture Toughness of Advanced Structural Ceramics: Applying ASTM C1421. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 2, p. 607–615, 2015.

TAKAHASHI, Y. *et al.* Structural heterogeneity and homogeneous nucleation of 1BaO-2 SiO₂ glass. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 21, 2009.

TAKAHASHI, Y.; MASAI, H.; FUJIWARA, T. Nucleation tendency and crystallizing phase in silicate glasses: A structural aspect. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 7, 2009.

TREJO, R. *et al.* Physical and Mechanical Properties of Barium Alkali Silicate Glasses for SOFC Sealing Applications. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 379, p. 369–379, 2012.

VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. London: Academic Press, 1994.

VEKINIS, G.; ASHBY, M. F.; BEAUMONT, P. W. R. R-curve behaviour of Al₂O₃ ceramics. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v. 38, n. 6, p. 1151–1162, 1990.

VILLAS-BOAS, M. O. C. *et al.* Residual stress effect on the fracture toughness of lithium disilicate glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 1, p. 465–479, 2019.

WACHTMAN, J. B.; CANNON, W. R.; MATTEWSON, M. J. **Mechanical Properties of Ceramics**. 2 ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2009.

WANG, P. *et al.* Sunlight Activated Long-Lasting Luminescence from Ba₅Si₈O₂₁: Eu²⁺, Dy³⁺ Phosphor. **Inorganic Chemistry**, v. 4, p. 1690–1697, 2014.

WANG, P. *et al.* Microstructure-property relationship in high-strength MgO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂ glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 298, p. 137–145, 2002.

ZANOTTO, E. D. **The Effects of Amorphous Phase Separation on Crystal Nucleation in Baria-Silica and Lithia-Silica Glasses**. University of Sheffield, Inglaterra, 1982.

ZANOTTO, E. D. A bright future for glass-ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 89, n. 8, p. 19–27, 2010.

ZANOTTO, E. D.; JAMES, P. F. Experimental test of the general theory of transformation kinetics: Homogeneous nucleation in a BaO.2SiO₂ glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 104, p. 70–72, 1988.

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

ZANOTTO, E. D.; WEINBERG, M. C. Trends in homogeneous crystal nucleation in

oxide glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 30, n. 5, p. 186–192, 1989.

ZHANG, F. *et al.* Trade-off between fracture resistance and translucency of zirconia and lithium-disilicate glass ceramics for monolithic restorations. **Acta Biomaterialia**, v. 91, p. 24–34, 2019.