

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

MARIZA VEIGA SENK

EFEITO DA FRAÇÃO CRISTALINA E TAMANHO DE CRISTAL NA
RESISTÊNCIA MECÂNICA E TENACIDADE À FRATURA DA VITROCERÂMICA
DISSILICATO DE LÍTIO

PONTA GROSSA
2017

MARIZA VEIGA SENK

EFEITO DA FRAÇÃO CRISTALINA E TAMANHO DE CRISTAL NA
RESISTÊNCIA MECÂNICA E TENACIDADE À FRATURA DA VITROCERÂMICA
DISSILICATO DE LÍTIO

Dissertação submetida ao Programa de Pós - Graduação em Ciências - Área de concentração:Física - da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena

PONTA GROSSA
2017

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Senk, Mariza Veiga
S474 Efeito da fração cristalina e tamanho
de cristal na resistência mecânica e
tenacidade à fratura da vitrocerâmica
dissilicato de lítio/ Mariza Veiga Senk.
Ponta Grossa, 2017.
77f.

Dissertação (Mestrado em Ciências -
Área de Concentração: Física),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos
Serbena.

1.Vidro. 2.Vitrocerâmica. 3.Dissilicato
de Lítio. 4.Resistência a flexão.
5.Tenacidade à fratura. I.Serbena,
Francisco Carlos. II. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em
Ciências. III. T.

CDD: 530.413


TERMO DE APROVAÇÃO

MARIZA VEIGA SENK

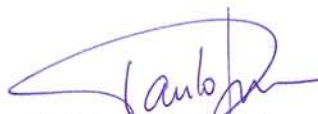
"EFEITO DA FRAÇÃO CRISTALINA E TAMANHO DE CRISTAL NA RESISTÊNCIA E TENACIDADE A FRATURA DA VITROCERÂMICA DISSILICATO DE LÍTIO".

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


Orientador:



Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena
Departamento de Física, UEPG/PR



Prof. Dr. Paulo Cesar Soares Júnior
Departamento de Engenharia Mecânica, PUC/PR



Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza
Departamento de Física, UEPG/PR

Ponta Grossa, 23 de fevereiro de 2017.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

Theodore Roosevelt

Agradecimentos

À Deus por estar sempre presente em todos os momentos de minha vida, não permitindo que eu fraquejasse frente aos desafios da vida, e que é o maior responsável por eu ter chegado até aqui. Obrigada por tudo!

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

Ao Prof. Dr. Ivan Mathias, pela paciência e auxílio no trabalho experimental ;

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

Ao meu futuro esposo Marcelo Müller pelo amor, carinho, companheirismo, paciência e ajuda no trabalho experimental. Saiba que seu apoio foi e, é fundamental para meu sucesso;

À minha amiga Janaina Schardosin, pelo companheirismo e sua alegria de viver, que é contagiante e me animava nos dias difíceis;

À minha amiga Iolanda, pelo auxílio na produção do vidro e pelas risadas compartilhadas;

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

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

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

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

Resumo

Vitrocerâmicas são obtidas a partir da cristalização controlada de vidros e podem apresentar características diferentes do vidro precursor. Neste trabalho são investigadas a variação da resistência à flexão e tenacidade à fratura em materiais vitrocerâmicos de dissilicato de lítio (LS_2) em função do tamanho do precipitado e das frações volumétricas cristalinas, obtidos por ensaios mecânicos esferas sobre três esferas e flexão de quatro pontos, respectivamente. As temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos foram de 460 °C para nucleação e 538 °C para crescimento cristalino. As propriedades mecânicas das vitrocerâmicas apresentaram variação em relação à fração cristalina. A resistência à flexão do LS_2 aumenta com o acréscimo da fração cristalina, sendo que quanto menor o tamanho do grão, maior é o valor da resistência à flexão, com valores para a amostra vítrea de 117 ± 11 MPa, e para as amostras com fração cristalina de 98 % e cristal com diâmetro de $7 \mu m$, foi de 297 ± 22 MPa. A tenacidade à fratura no dissilicato de lítio aumenta com a fração volumétrica cristalizada, sendo que quanto maior for o tamanho de grão, maior vai ser o valor de K_{IC} . A tenacidade à fratura para a amostra vítrea apresentou valor de $0,80 \pm 0,09 MPa.m^{0,5}$ e para o cristal de diâmetro $34 \mu m$ e fração de 80 %, $K_{IC} = 3,05 \pm 0,2 MPa.m^{0,5}$, um aumento de 280 % em relação ao vidro.

Palavras Chaves: Vidro, Vitrocerâmica, Dissilicato de Lítio, Resistência a Flexão, Tenacidade à Fratura.

Abstract

Glass-ceramic are obtained from the controlled crystallization of glasses and may exhibit different characteristics of the precursor glass. In this work we investigate the variation of the flexural strength and fracture toughness those were obtained by lithium disilicate glass-ceramic materials as a function of the size of the precipitate and the crystalline volumetric fractions, obtained by mechanical tests balls on three balls and flexion of four points, respectively. The temperatures used in the heat treatments were 460 ° C for nucleation and 538 ° C for crystalline growth. The mechanical properties of the glass ceramics varied in relation to the crystalline fraction. The flexural strength of the glassy sample was 117 ± 11 MPa and for the samples with crystalline fraction of 98 % and precipitate with a diameter of 7 μm was 297 ± 22 MPa. The fracture toughness in lithium disilicate increases with the crystallized volumetric fraction, and the larger the grain size, the greater the value of K_{IC} . The fracture toughness for the glass sample showed a value of $0,80 \pm 0,09$ $MPa.m^{0,5}$ and for the crystal of 34 μm and fraction of 80 %, $K_{IC} = 3,05 \pm 0,2$ $MPa.m^{0,5}$, an increase of 280 % on the glass.

Keywords: Glass, Glass-ceramic, Lithium Dissilicate, Flexural Strength, Fracture Toughness.

Lista de Figuras

1	Representação das estruturas cristalinas bidimensionais de sílica a) cristalina e b) amorfo.	17
2	Variação do volume específico com a temperatura para um sólido cristalino e um líquido super-resfriado.	18
3	Variação da taxa de nucleação, I , e crescimento cristalino, u , em função da temperatura. T_1 é a temperatura em que começa a ocorrer a formação de núcleos até T_3 , T_2 é a temperatura em que se inicia o crescimento cristalino até a temperatura de fusão T_f	21
4	Taxa de crescimento cristalino (U) em função da temperatura de tratamento (T) para o Dissilicato de Lítio	23
5	Módulo de elasticidade em função do volume de fração cristalizada, da vitrocerâmica dissilicato de lítio.	26
6	Representação esquemática dos três modos de propagação de trincas: (a) Rachadura/bico fechado (b) Modo I (modo de abertura); (c) Modo II (modo deslizante) e (d) Modo III (modo de rasgamento).	29
7	Perfil tensão de um precipitado de acordo com o modelo Selsing. A tensão radial é constante no interior do precipitado e decai com $\frac{1}{r^3}$ fora dele.	33
8	No gráfico, T_g representa a temperatura de transição vítrea, T_c a temperatura de cristalização e T_f a temperatura de fusão, para o vidro fosfato do tipo $Li_2O - P_2O_5 - Nb_2O_5$).	38
9	Comparação dos espectro de difração de raios X de um material (a) cristalino e (b) sólido amorfo ou líquido.	40
10	Impressões residuais para diferentes geometrias de pontas piramidais.	41
11	a) Esboço esquemático da técnica B3B. b) Aparato utilizado para o ensaio de B3B, com esferas de alumina e raio 4 mm.	42
12	a) Esquema do aparato de flexão de quatro pontas. Com braços de torção $L/4$, em que b é a largura e d é a espessura da amostra. b) Aparato utilizado para ensaios de flexão de quatro pontos.	44
13	Geometria dos entalhes utilizados em ensaios de mecânica da fratura, sendo o SENB e SEPB, utilizados no ensaios de flexão de quatro pontos.	45
14	Microscopia óptica da amostra 24 % cristalizada, após ensaio de flexão de quatro pontos, com taxa de deslocamento de 500 $\mu m/min$, com entalhe tipo SEPB.	46
15	DSC da amostra dissilicato de lítio vítrea	49
16	Microscopia óptica das amostras de LS_2 . a)raio 4 μm e $f = 34 \%$,b) raio 6,5 μm e $f = 32 \%$, c)raio 17 μm e $f = 24 \%$	50

17	Microscopias tratadas com o software ImageJ das amostras LS_2 . a) $f = 5\%$, b) $f = 24\%$, c) $f = 62\%$, d) $f = 80\%$, obtidas com tratamentos térmicos de 1,5 h; 3,5 h; 6,5 h e 10 h à 460 °C para nucleação, respectivamente, mais 4,5 h à 538 °C para crescimento cristalino.	50
18	Difratogramas das amostras de vidro (a) pico amorfo do vidro, (b) vitrocerâmica de raio 17 μm e 80 % de fração cristalizada (c) vitrocerâmica de raio 6,5 μm e 95 % de fração cristalizada.	51
19	Resistência a flexão biaxial em função da fração volumétrica cristalizada para o LS_2 . As linhas indicam ajuste linear dos pontos obtidos.	52
20	Comparação dos valores de resistência à flexão, pela técnica de esferas sobre três esferas e flexão de quatro pontos, em função da fração volumétrica cristalizada do LS_2 . A linha indica o ajuste linear dos pontos obtidos.	53
21	Microscopia óptica da amostra de LS_2 cristalizada 62 % e precipitados de raio 17 μm , após indentação Vickers, com deslocamento entre as trincas de 100 μm . As flechas indicam as trincas radiais.	54
22	Tenacidade a fratura medida pela técnica de flexão de quatro pontos em função da fração volumétrica cristalizada do LS_2 . As linhas indicam ajuste linear dos pontos obtidos.	55
23	Comparação do valores de tenacidade a fratura, pela técnica de torção dupla e flexão de quatro pontos, em função da fração volumétrica cristalizada do LS_2 . A linha no gráfico é o ajuste linear dos pontos obtidos.	55
24	Micrografias ópticas das superfícies de fratura das amostras com cristais de raio 6,5 μm , tratadas durante 2 h à 535 °C para crescimento cristalino e a 460 °C para nucleação durante a) 17 horas com $f = 16\%$, b) 35 horas e $f = 34\%$ e c) 102 horas com $f = 65\%$	57
25	Micrografias obtidas por MEV das superfícies das fraturas, das amostras com cristais de raio 6,5 μm e fração volumétrica cristalizada de 65 % em a) e b). Raio 17 μm e fração volumétrica cristalizada de 24 % em c) e d). As barras indicam a profundidade da trinca.	58
26	Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície da fratura, da amostra de cristal com diâmetro 34 μm e fração cristalina de 16 %. O cristal ampliado tem aproximadamente 18 μm de diâmetro.	59
27	a) Tensão residual média ao redor do precipitado, na matriz vítrea; b) tensão residual no precipitado, em função da fração volumétrica cristalizada. Ambas foram calculadas pelo modelo de Hsueh e Becher <i>apud</i> (20).	61
28	Diagrama esquemático do ponteamto de ligamentos elásticos da trinca.	67
29	Diagrama esquemático de um grão encravado trabalhando contra o atrito devido ao movimento relativo das faces de trinca.	68
30	Diagrama esquemático do ângulo de rotação de um grão ligante causado pelo atrito entre as faces da trinca.	69

Lista de Tabelas

1	Tamanho médio de cristais e intervalos de tempo para nucleação e crescimento cristalino	36
2	Tamanho médio de cristais e intervalos de tempo dos tratamentos térmicos de nucleação e crescimento.	49
3	Tamanho da falha crítica (c), tensão residual média (σ_m) da fase vítrea, tamanho da falha crítica considerando a influência da tensão residual no vidro (c_m), tamanho crítico dos cristais para fratura espontânea sob ação de tensões (R_c) e livre caminho médio da trinca (λ_m), antes de encontrar um precipitado cristalino, em função da fração cristalizada das amostras vitrocerâmicas.	62

Sumário

1.Introdução	13
1.1 Objetivos	15
2.Materiais Vítreos e Vitrocerâmicas	16
2.1 Materiais Amorfos e Cristalinos	16
2.2 Vidros	17
2.3 Materiais Vitrocerâmicos	19
2.4 Mecanismos de Cristalização	20
2.4.1 Nucleação	20
2.4.2 Crescimento Cristalino	21
2.5 O vidro Dissilicato de Lítio	22
3.Propriedades dos Materiais Vitrocerâmicos	24
3.1 Módulo de Elasticidade	24
3.2 Dureza	26
3.3 Mecânica da Fratura	27
3.3.1 Fratura Dúctil e Fratura Frágil	27
3.3.2 Modos de Propagação de Trincas e Fator de Concentração de Tensão	28
3.3.3 Intensificador de Tensão e Tenacidade à Fratura	30
3.4 Tensão Residual	31
4. Materiais e Métodos	35
4.1 Preparação das amostras	35
4.2 Tratamentos Térmicos	36
4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	36
4.4 Difração de Raios X	38
4.5 Técnicas de Microscopias	39
4.5.1 Microscopia Óptica	39
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
4.6 Indentação	41
4.7 Técnica Esferas sobre três esferas B3B	42
4.8 Técnica Flexão de Quatro Pontos	44
4.8.1 Tenacidade à fratura pela técnica de flexão em quatro pontos	45
5.Resultados	48
5.1 Nucleação e Crescimento dos Cristais	48
5.2 Difração de Raios X	50
5.3 Propriedades Mecânicas	52

5.3.1 Resistência à flexão biaxial pela técnica de esfera sobre três esferas - B3B	52
5.3.2 Tenacidade à fratura pela técnica flexão de quatro pontos	54
5.3.3 Morfologia das Fraturas e Micrografias	56
6. Discussão	60
6.1 Resistência à Flexão	60
6.2 Tenacidade à Fratura	66
7. Conclusões	70
8. Sugestões para Trabalhos Futuros	72

1.Introdução

Vidros são materiais estudados há centenas de anos, devido à sua grande aplicabilidade em diversas áreas da ciência e do cotidiano. Hoje temos peças de vidros em nossos utensílios domésticos, telefones celulares e em fibras óticas, por exemplo, que transmitem dados em alta velocidade.

No Egito Antigo os vidros eram considerados materiais preciosos incrustados em tumbas e acessórios dos Faraós. Acredita-se que os primeiros vidros foram encontrados por um nômade próximo ao Mar Mediterrâneo, a 7000 a.C., sendo este um produto da mistura de sal marinho ($NaCl$), cinzas de ossos (CaO) e areia (SiO_2), resultado da fusão destes materiais a alta temperatura. Os primeiros vidros fabricados pelo homem eram para utilização de materiais afiados como pontas de flechas e facas, sendo mais tarde aperfeiçoado o processo para a fabricação de garrafas.(1, 2) Ao longo dos anos os vidros ganharam várias definições, sendo a mais aceita nos dias de hoje a descrita por Shelby (1, 3).

Quando submetido a um tratamento térmico de cristalização controlada, o vidro dá origem a um novo tipo de material, que chamamos de vitrocerâmico ou vitrocerâmica. O mecanismo de cristalização controlada apresenta duas etapas: nucleação e crescimento cristalino. Dependendo deste processo e suas composições químicas e físicas, o produto final pode ser opaco ou transparente, e ter suas microestruturas potencializadas em relação as propriedades do vidro precursor ou podem até resultar em propriedades totalmente novas. (3, 4)

Embora o processo de devitrificação seja conhecido há muito tempo, o desenvolvimento de vitrocerâmicas é relativamente recente. Os primeiros trabalhos na produção de vitrocerâmicas comerciais foram realizados por Donald Stookey, da empresa Corning Glass, em 1957, dois séculos após M. Reamur tentar produzir porcelanas a partir de garrafas de

vidro.(3)

A maior vantagem dos materiais vitrocerâmicos é a possibilidade de se produzir materiais com geometrias complexas, homogêneas, juntamente com a ausência de porosidade e controle de microestrutura, tornando estes materiais com alta resistência mecânica, resistência a altas temperaturas e baixo coeficiente de expansão térmica, estabilidade dimensional, condutividade térmica intermediária entre a das cerâmicas e dos vidros e propriedades elétricas e ópticas distintas.(3, 4)

As propriedades mecânicas estão relacionadas ao comportamento do material quando está sob a ação de esforços e são expressas em função de tensões e/ou deformações. As tensões se referem à resposta interna do material aos esforços externos sobre uma determinada área. Algumas das principais propriedades mecânicas são resistência mecânica, dureza, tenacidade à fratura e módulo de elasticidade. (4)

A existência de falhas num material é sempre algo indesejável, sendo que estas podem causar danos nos produtos finais e eventuais prejuízos. Embora, prever estas falhas seja uma tarefa difícil, é muito importante prevenir ou controlar este problema. Por isso, conhecer as propriedades mecânicas do material é de suma importância.

Dentre os materiais vitrocerâmicos destaca-se o dissilicato de lítio, pois nucleia e cristaliza homogeneamente em todo o seu volume e não precisa de agentes nucleantes no processo de cristalização, e é um dos vitrocerâmicos mais estudados. Assim sendo, as vitrocerâmicas de dissilicato de lítio servem como modelo para o estudo de sistemas de vitrocerâmicas mais complexos. As taxas de nucleação e crescimento cristalino no processo de cristalização nos vidros dependem das temperaturas em que os tratamentos térmicos são realizados. (5, 6)

Para o sistema vítreo dissilicato de lítio, essas temperaturas são bem conhecidas, sendo que a maior taxa de nucleação ocorre na temperatura de 454°C e o crescimento cristalino no intervalo de 550°C a 610° C.(5, 7)

A proposta para este trabalho foi medir algumas das principais propriedades mecânicas do vidro e vitrocerâmico dissilicato de lítio verificando a influência causada pela variação da fração cristalina e do tamanho de cristal. Estas propriedades são resistência

à flexão, medida pela técnica de esferas sobre três esferas e tenacidade à fratura, medida pela técnica de flexão de quatro pontos. Este trabalho é uma continuação do trabalho anterior desenvolvido por Mathias (8, 9) onde foi estudado o efeito da fração cristalina nas propriedades mecânicas com tamanho de cristal constante.

A resistência mecânica de um material é comumente encontrada por meio de técnicas de flexão. Para cada técnica específica, é necessário que as amostras tenham medidas e acabamentos específicos que podem levar mais tempo para serem preparadas. Por isso, para medidas de resistência a flexão foi utilizado a técnica esferas sobre três esferas, que possui flexão biaxial e utiliza amostras no formato de discos, diminuindo ou extinguindo efeitos de bordas, comum nas amostras retangulares.

O estudo das tensões residuais e tenacidade à fratura também foram investigados para o vitrocerâmico dissilicato de lítio. Para isso, foi utilizado a técnica de flexão de quatro pontos, e para análise das fraturas, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

1.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi averiguar o efeito do tamanho do cristal e fração cristalina na resistência mecânica e tenacidade à fratura da vitrocerâmica dissilicato de lítio. As análises realizadas para caracterizar estas propriedades foram:

- Diferentes tratamentos térmicos para a preparação das amostras com diferentes frações volumétricas e três raios de cristal: $4 \mu m$, $6,5 \mu m$ e $17 \mu m$.
- Difração de Raios X para verificar a fase cristalina;
- Tenacidade a fratura pela técnica flexão de quatro pontos, com trincas geradas por indentações Vickers;
- Resistência a flexão pela técnica esfera sobre três esferas;

2. Materiais Vítreos e Vitrocerâmicas

Neste capítulo é apresentado uma breve introdução aos materiais vítreos e vitrocerâmicos, abordando algumas das características que estes materiais apresentam como transição vítrea, nucleação e crescimento de cristais, com ênfase no dissilicato de lítio.

2.1 Materiais Amorfo e Cristalinos

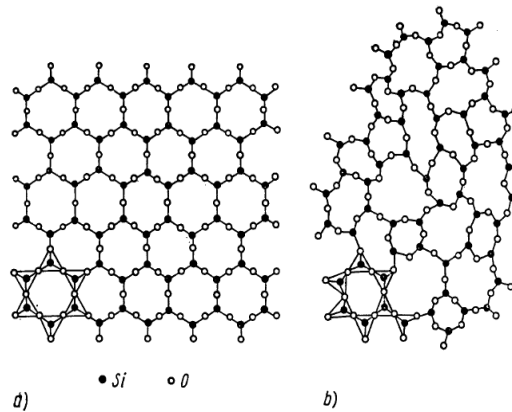
Os materiais podem ser classificados por suas diversas propriedades, físicas ou químicas. Com respeito a regularidade com que os átomos ou íons se arranjam entre si, eles podem ser classificados como materiais cristalinos ou não cristalinos (amorfo).(4)

Um cristal é geralmente definido como um sólido com seus átomos arranjados em uma rede periódica tridimensional, em que estes estão situados em posições repetitivas ao longo de grandes distâncias atômicas. Os materiais cristalinos apresentam valores diferentes de elasticidade, índice de refração e condutividade elétrica, em diferentes direções, e essa direcionalidade das propriedades é denominada anisotropia. A maioria dos sólidos e dos metais são classificados como materiais cristalinos, assim como alguns polímeros e materiais cerâmicos.(4, 10)

Os sólidos amorfo ou não cristalinos, como os vidros, não apresentam ordenação atômica de grande alcance e são isotrópicos, ou seja, suas propriedades são independentes da direção cristalográfica medida. A Figura 1 representa em (a) a estrutura cristalina e em (b) a estrutura amorfa.

Alguns materiais, como os vitrocerâmicos, podem apresentar ambos os aspectos de estrutura amorfa e cristalina, dependendo da quantidade de cristais existentes no volume do material.

Figura 1: Representação das estruturas cristalinas bidimensionais de sílica a) cristalina e b) amorfo.



Fonte:(10)

2.2 Vidros

Plínio, no ano 23 de nossa era, em sua enciclopédia *Naturalis historia* atribui aos fenícios a obtenção dos vidros, nesta mesma época, quando ao desembarcarem nas costas da Síria improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Observaram que passado algum tempo de fogo vivo escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente e a partir daí, dedicaram-se muito tempo a este fenômeno até obter alguns materiais utilizáveis. Porém, os primeiros vidros incolores só foram obtidos por volta de 100 d.C., em Alexandria, graças à introdução de óxido de manganês nas composições e de melhoramentos importantes nos fornos, como a produção de altas temperaturas e o controle da atmosfera de combustão. Os primeiros vitrais e espelhos foram produzidos por volta do ano 1000 e 1200, na Europa. (2)

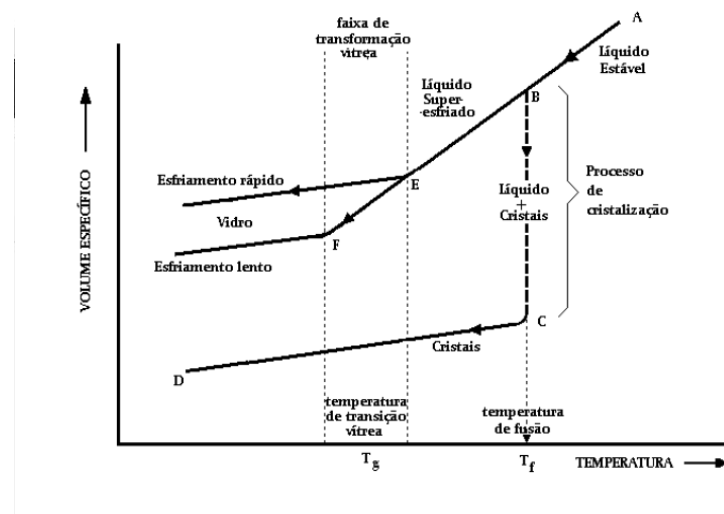
Nos séculos XVIII, XIX e XX com o avanço da ciência e da tecnologia, principalmente da química e da física, as pesquisas foram concentradas nos vidros à base de óxidos utilizando processos tradicionais de fusão, e desenvolvidos novos processos de fabricação de vidros, como o processo sol-gel e os processos baseados na deposição química de vapor. Com isso, foi possível produzir materiais de vidros utilizados para fins domésticos a grandes aplicações na indústria, como as fibras óticas. (2, 3)

Ao longo dos anos, os vidros ganharam várias definições. Michael Faraday, em 1830, definiu vidros como sendo materiais “mais aparentados a uma solução de diferentes subs-

tâncias do que um composto em si”. Para Doremus (1994), “Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos.”(2) Porém a definição mais aceita é descrita por Shelby. (1997) que diz: “Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”(1, 3)

A maioria dos vidros são compostos de sílica e obtidos pelo arrefecimento de uma massa fundida, como mostra a Figura 2.

Figura 2: Variação do volume específico com a temperatura para um sólido cristalino e um líquido super-resfriado.



Fonte: (12)

Para temperaturas elevadas (ponto $\geq A$), o material se encontra na forma líquida. Quando este líquido é resfriado e chega no ponto B, que corresponde à temperatura de fusão T_f , podem acontecer dois fenômenos distintos: o primeiro é a cristalização, onde o líquido se cristaliza com uma brusca redução no seu volume específico, até chegar no ponto C. O sólido cristalino continua a se contrair até o ponto D, mas com um coeficiente de expansão térmica menor do que no caso líquido. O segundo fenômeno que pode ocorrer no ponto B é o que o líquido não cristaliza, passando direto pelo ponto B e torna-se um líquido super-resfriado até chegar no ponto E, e abaixo deste ponto o comportamento é

semelhante a um sólido cristalino. No ponto E não houve uma transformação como ocorre na temperatura de fusão, mas sim, uma grande alteração da viscosidade com a mudança da temperatura. Abaixo do ponto E temos a faixa de temperatura de transição vítrea, T_g , que pode assumir diversos valores de acordo com a taxa de resfriamento.(1, 12)

2.3 Materiais Vitrocerâmicos

Dentre os materiais cerâmicos, os vitrocerâmicos tem ganhado destaque na pesquisa devido sua fácil fabricação e grandes áreas de aplicação. Foi na década de 30, que um francês esqueceu algumas garrafas de vidros no forno, e no dia seguinte elas estavam opacas, ou seja, ocorreu uma cristalização descontrolada, a partir de impurezas na superfície destas garrafas. Somente na década de 50, o pesquisador americano Donald Stookey descobriu e patenteou o vitrocerâmico, conseguindo controlar ou evitar a cristalização destes materiais. A diferença entre a cristalização descontrolada e a controlada, é que a descontrolada ocorre a partir de alguns centros ou impurezas na superfície, e a segunda, ocorre a partir do interior, para todo o volume do material. (3)

A maioria dos vidros inorgânicos podem ser transformados de um estado não cristalino para um outro que é cristalino, utilizando tratamento térmico adequado. Este processo é chamado desvitrificação, e o produto final é um material policristalino de grão fino que é muitas vezes chamado de vitrocerâmico. (4)

A maior vantagem dos materiais vitrocerâmicos é a habilidade de produzi-los com geometrias complexas, homogêneas, juntamente com a ausência de porosidade e controle de microestrutura, tornando estes materiais com altas resistência mecânica, resistência a altas temperaturas e a oxidação, baixo coeficiente de expansão térmica, estabilidade dimensional, condutividade térmica intermediária entre a das cerâmicas e dos vidros e propriedades elétricas e ópticas distintas.(3, 4)

O processo de obtenção do vitrocerâmico é realizado por mecanismos de cristalização controlada. Se não é possível controlar a cristalização, o material não é um vitrocerâmico.

2.4 Mecanismos de Cristalização

A formação de vidro, do ponto de vista cinético, pode ser explicado como uma medida da resistência do sistema em sofrer cristalização durante o arrefecimento da massa fundida, ou seja, é necessário se conhecer as velocidades de cristalização e arrefecimento, pois alguns vidros cristalizam a taxas rápidas de resfriamento, enquanto outros não. Para se conhecer essa taxa de arrefecimento necessária para a formação do vidro, os pesquisadores direcionaram os estudos para os processos de cristalização. (2)

Um tratamento térmico controlado pode resultar na cristalização do vidro, sendo que a cristalização controlada é a combinação de dois processos: nucleação e crescimento cristalino. Assim, controlando o tempo na temperatura de nucleação pode-se controlar o número de cristais, e controlando o tempo de tratamento na temperatura de crescimento pode-se controlar o tamanho dos grãos cristalinos e a fração da fase cristalina.

2.4.1 Nucleação

A nucleação, ou o processo de formação dos precursores das fases cristalinas, originada a partir de uma fase já existente e separadas desta por uma superfície bem definida, é essencial para se obter vitrocerâmicas, pois dependendo da taxa de nucleação (I), definida como o número de núcleos formados por unidade de volume e por unidade de tempo, e dos tamanhos dos núcleos, estes podem não ser detectados e assim, o material ainda seja vidro.

Num líquido super resfriado que foi transformado em vidro, e atingiu valores de viscosidade que permite a difusão atômica, pode ocorrer a formação de pequenos arranjos atômicos ordenados a partir de aglomerados, ou embriões. Estes embriões apresentam variações contantes no tamanho e são criados e destruídos, dependendo das mudanças estruturais provocadas pela agitação térmica. Contudo, existe um tamanho crítico em que estes embriões não são mais destruídos e formam uma nova fase cristalina, chamada núcleo.(13)

O processo em que ocorre a formação dos núcleos é dita nucleação, que pode ser homogênea ou heterogênea. A nucleação homogênea é um processo estocástico que ocorre

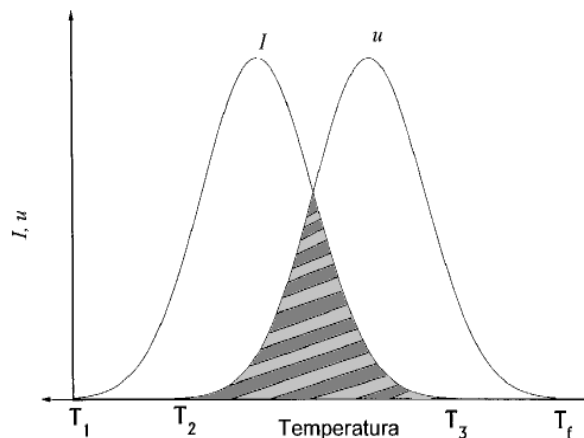
com a mesma probabilidade de qualquer elemento num dado volume (ou de superfície). A nucleação espontânea ocorre em locais de nucleação preferidos, por exemplo, interfaces pré-existentes, as fases anteriormente nucleadas e os defeitos de superfície, é denominado como a nucleação heterogênea. Este tipo de nucleação é difícil de evitar, e existem controvérsias sobre a nucleação totalmente heterogênea. (1, 13)

2.4.2 Crescimento Cristalino

O núcleo estável formado por nucleação homogênea ou heterogênea pode eventualmente crescer por adições sucessivas de átomos precedentes da fase líquida, o que conduz à formação de cristais que crescem com certa velocidade dependendo da fase. A fração cristalina obtida no vitrocerâmico tem dependência com o tempo e a temperatura de tratamento térmico.(1, 13)

Existe uma temperatura em que a taxa de nucleação e crescimento é maior do que em outras, nessa temperatura mais núcleos são formados e mais rápido a fase cristalina é formada. Controlando o tempo da temperatura de nucleação pode-se controlar o número de núcleos e a fração cristalina, e controlando a temperatura de crescimento cristalino pode-se controlar o tamanho dos cristais. A Figura 3 ilustra a dependência da taxa de nucleação e crescimento cristalino em relação à temperatura.

Figura 3: Variação da taxa de nucleação, I , e crescimento cristalino, u , em função da temperatura. T_1 é a temperatura em que começa a ocorrer a formação de núcleos até T_3 , T_2 é a temperatura em que se inicia o crescimento cristalino até a temperatura de fusão T_f .



Fonte: Adaptado de (13).

A formação inicial dos núcleos ocorre entre T_1 e T_3 , e essa condição é necessária antes de ocorrer o crescimento, entre T_2 e a temperatura de fusão T_f . A cristalização vai depender do comportamento das curvas I e u . Se a região entre T_2 e T_3 for pequena, pode ocorrer nucleação e crescimento ao mesmo tempo, dificultando o processo só de cristalização. Se as áreas sobre as curvas I e u forem grandes, haverá uma superposição entre as curvas, e poderá ocorrer uma completa cristalização. Se a curva I for pequena e u for grande, formará poucos cristais dentro da fase amorfa, e no caso contrário, curva I grande e u pequena, o material ficará parcialmente cristalizado com grãos pequenos.(13)

Para produzir o maior número de núcleos e, em seguida, crescer a fase cristalina, as temperaturas de máxima nucleação e crescimento cristalino devem ser utilizadas nos tratamentos térmicos, específicas para cada composição de vidro. As curvas de crescimento de cristal e de nucleação, também podem ser obtidas experimentalmente, usando a análise térmica diferencial.

2.5 O vidro Dissilicato de Lítio

O dissilicato de lítio foi um dos primeiros vitrocerâmicos desenvolvido e estudado, na década de 50, por Stookey, e a partir destes estudos, foi possível a produção destes em larga escala, com diferentes composições químicas (14). O vidro dissilicato de lítio (LS_2) possui composição estequiométrica $Li_2O - 2SiO_2$ (com concentração de 33,33 % mol de Li_2O e 66,66 % mol de SiO_2). (14)

A nucleação e crescimento da fase cristalina $Li_2Si_2O_5$ ocorre abaixo de 1033 °C, e possui estrutura monoclinica, com uma pseudo-simetria ortorrômbica, sendo que o tamanho e o formato dos cristais, depende do tratamento térmico estabelecido. (5, 6)

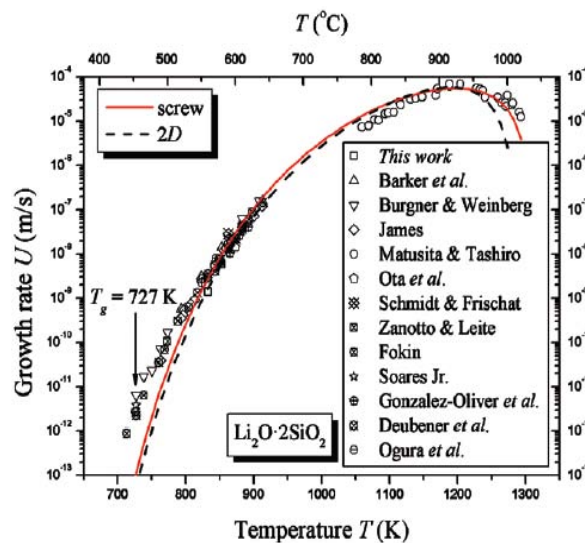
Com o aumento da quantidade de Li_2O , ocorre a cristalização da fase metassilicato de lítio Li_2OSiO_3 , uma fase metaestável (14). Soares e Zanotto (6), adicionaram carbonato de lítio (Li_2CO_3) para analisar as fases metaestáveis, observaram que pode ocorrer a nucleação homogênea simultânea das fases dissilicato de lítio (LS_2) e metassilicato de lítio (LS), e que em tratamentos térmicos longos essa fase (LS) desaparece. As hipóteses desse fenômeno seria a ocorrência de água na composição ou o aumento do número de

cristais da fase (LS_2), mas não se pode afirmar a causa deste desaparecimento.

O dissilicato de lítio cristaliza-se homogeneamente no volume, com a mesma composição que a fase amorfa e cristaliza-se mais facilmente que outros vidros dissilicatos alcalinos, servindo assim como modelo para o estudo de materiais vitrocerâmicos mais complexos. (5)

As temperaturas nas quais ocorrem as maiores taxas de nucleação e crescimento cristalino para no vidro dissilicato de lítio são conhecidas e foram estudadas por vários pesquisadores, devido a facilidade de produzir o vidro e o mesmo possuir dados termodinâmicos detalhados na literatura (6, 15). A maior taxa de nucleação ocorre na temperatura de 454 °C. Na gama de temperatura entre 420 °C e 500 °C, também é possível nuclear cristais dentro do vitrocerâmico, mas em velocidades menores. (6, 15)

Figura 4: Taxa de crescimento cristalino (U) em função da temperatura de tratamento (T) para o Dissilicato de Lítio



Fonte: (7)

A taxa máxima de crescimento dos cristais (U) do dissilicato de lítio, é mostrado na Figura 4, em que Nascimento e Zanotto compararam seus resultados com outros trabalhos. Os valores para a taxa de crescimento variam de $10^{-11} m/s$ a aproximadamente $10^{-7} m/s$, sendo a temperatura desse crescimento sempre acima de $T_g = 454$ °C. Nota-se que quanto maior a temperatura, mais rápido será o crescimento cristalino, sendo usualmente utilizada na faixa de 550 °C a 610 °C, para a cristalização do dissilicato de lítio. (5, 7)

3. Propriedades dos Materiais

Vitrocerâmicos

A aplicação de um material requer o conhecimento de suas propriedades mecânicas, ou seja, é preciso saber se este sofrerá deformação ou ruptura quando exposto a uma força ou carga. O comportamento mecânico do material reflete a correlação entre sua resposta ou deformação a uma carga ou força aplicada.

A deformação elástica é função do tipo de ligação atômica (metálica, iônica ou covalente), da estrutura cristalina (cúbica, hexagonal, romboédrica, etc.), da microestrutura presente (tamanho de grão, precipitação, densidade de discordâncias móveis, etc.), das condições de ensaio (tipo e taxa de carregamento, temperatura, meio ambiente, etc.) e do estado de tensão presente. (4)

Algumas das principais propriedades mecânicas são resistência mecânica, dureza, tenacidade a fratura e módulo de elasticidade. De forma geral, os materiais cerâmicos apresentam alto módulo de elasticidade, são frágeis e possuem alta dureza. A resistência à tração dos materiais frágeis é muito menor que a respectiva resistência à compressão. (4, 10)

3.1 Módulo de Elasticidade

O regime na qual tensão e deformação são proporcionais é chamada deformação elástica. Este regime é não-permanente, o que significa que quando a carga aplicada for aliviada, a peça retorna à sua forma original, ao contrário da deformação plástica que o material fica deformado permanentemente.

Um gráfico de tensão versus deformação resulta numa correlação linear, sendo a inclinação deste segmento linear correspondente ao módulo de elasticidade E . Este módulo pode ser pensado como a rigidez ou uma resistência do material à deformação elástica. Quanto maior o módulo, mais rígido é o material, ou menor é a deformação elástica que resulta da aplicação de uma dada tensão.(4) Em regimes elásticos, a relação entre a tensão e a deformação linear, é dada pela Lei de Hooke:

$$\sigma = E\epsilon. \quad (1)$$

A constante de proporcionalidade E é o módulo de elasticidade ou módulo de Young, σ é a tensão e ϵ é a deformação do material. Outra relação válida para materiais isotrópicos utilizada para calcular o módulo de elasticidade dos vidros e cerâmicas policristalinas, é escrita em função do coeficiente de Poisson (ν), dada por:

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

sendo G o módulo de cisalhamento, que pode ser encontrada pela equação (3):

$$\tau = G\gamma, \quad (3)$$

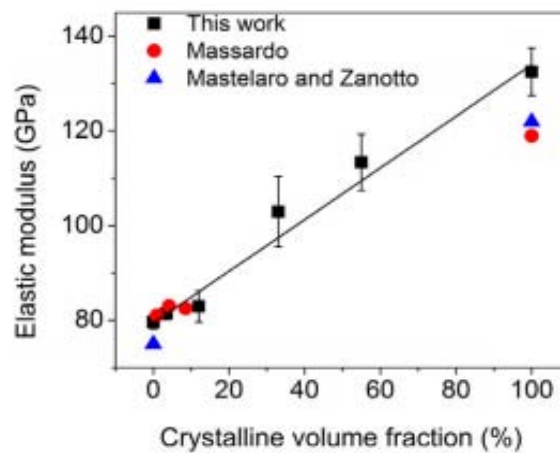
em que τ e γ são tensão e deformação de cisalhamento, respectivamente.(4, 16)

Na escala atômica, deformação elástica microscópica é manifestada como pequenas mudanças no espaçamento interatômico e o estiramento de ligações interatômicas. Como consequência, a magnitude do módulo de elasticidade é uma medida da resistência para a separação de átomos adjacentes, isto é, forças de ligação interatômica, tendo valores de módulos maiores para cerâmicas do que para metais e polímeros.(4) O aumento na temperatura faz com que as separações atômicas aumentem, diminuindo a força de separação e conseqüentemente diminuindo o módulo de elasticidade. (16)

Massardo (17) e Serbena e colaboradores (9) estudaram o comportamento elástico da vitrocerâmica dissilicato de lítio, em função da fração cristalizada, ambos utilizando a técnica de nanoindentação com um penetrador Berkovich. Massardo encontrou valores de

E para amostras totalmente cristalizadas de $119 \pm 8,00$ GPa e no vidro $78 \pm 2,00$ GPa. No trabalho de Serbena e colaboradores foi obtido o módulo de elasticidade de 80 ± 2 GPa para o vidro e 133 ± 5 GPa para a vitrocerâmica totalmente cristalizada, como mostra a Figura 5:

Figura 5: Módulo de elasticidade em função do volume de fração cristalizada, da vitrocerâmica dissilicato de lítio.



Fonte: (9)

3.2 Dureza

A primeira definição de dureza foi realizada por Mohs, a partir da capacidade de um material mineral "riscar" um outro material mais macio. Mohs atribuiu uma escala, que leva seu nome, onde o talco é o material mais mole (dureza Mohs 1) e o diamante é o mais duro (dureza Mohs 10).(4)

Dureza não é uma característica fundamental do material, mas uma propriedade mecânica que define a resistência de um corpo a deformação plástica (deformação que permanece após a tensão ser desativada), como uma pequena indentação ou risco. Medidas de dureza são testes empíricos, comparativo de resistência do material à deformação plástica, válidos apenas na faixa determinada experimentalmente. Como existe mais de uma escala para as medidas de dureza, as comparações entre estas escalas, só são significativas por verificação experimental. (18)

No geral, a maioria dos testes de dureza são feitos por indentação, divididos em três classes: nanoindentação, microindentação e macroindentação. A diferença entre micro e macro ocorre para uma carga de aproximadamente 2 N, e a nano na escala de mN.

Massardo (17), estudou a dureza (H), utilizando a técnica de nanoindentação com um penetrador Berkovich, da vitrocerâmica dissilicato de lítio com diferentes frações cristalizadas, obtendo um valor médio de $5,8 \pm 0,5$ GPa para o vidro e de $8,1 \pm 0,8$ GPa para amostras totalmente cristalizadas. Serbena e colaboradores (9) obtiveram valores muito próximos, de $6,5 \pm 0,2$ GPa e $8,3 \pm 0,6$ GPa respectivamente, mostrando que a dureza cresce linearmente, com o aumento da fração cristalizada.

3.3 Mecânica da Fratura

A presença de defeitos em um material é sempre indesejável, sendo que estes podem causar danos nos produtos finais e eventuais prejuízos. Embora, prever estas falhas seja uma tarefa difícil, é muito importante prevenir ou controlar este problema.

A mecânica da fratura é o estudo de tensões e deformações em trincas estacionárias ou dinâmicas, que também prevê a velocidade de propagação da trinca e a variação da resistência mecânica com o tempo.(4, 16)

3.3.1 Fratura Dúctil e Fratura Frágil

Fratura é a separação ou fragmentação de um corpo, em duas ou mais partes, devido a ação de uma tensão. Dependendo da quantidade de absorção de energia e deformação plástica durante o processo de fratura, podemos classificar os tipos de fratura como frágil ou dúctil.(4)

A fratura frágil ocorre com pouca ou nenhuma deformação plástica acompanhada pela rápida propagação da trinca e perpendicular à direção da tensão aplicada. Vidros e cerâmicas são considerados materiais frágeis, sendo que em materiais amorfos, como os vidros, fornecem uma superfície relativamente brilhante e lisa. A fratura dúctil se caracteriza por uma extensa deformação plástica e grande absorção de energia antes do material fraturar.

O processo ocorre de forma relativamente lenta com o movimento de discordâncias à medida que a trinca se propaga. Esta fratura é encontrada em metais, tais como ouro puro e chumbo puro à temperatura ambiente, polímeros e vidros inorgânicos em temperaturas elevadas. (4)

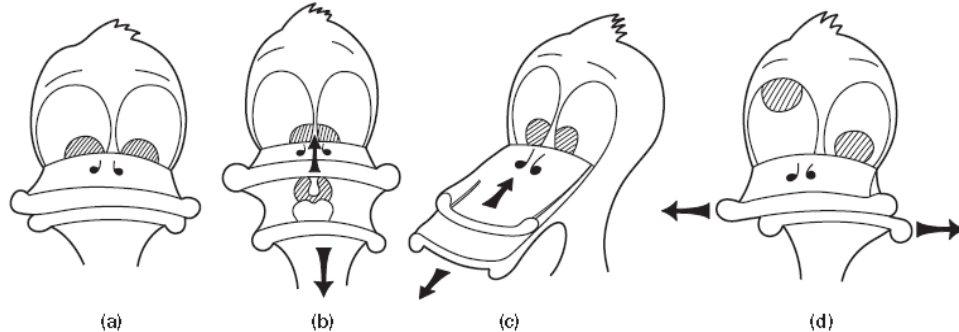
Para muitos materiais cristalinos, a propagação de trinca frágil corresponde à sucessiva e repetida quebra de ligações atômicas ao longo de planos cristalográficos específicos. Esse processo é denominado clivagem e o tipo de fratura é transgranular, porque as trincas de fratura passam através dos grãos. Quando ocorre o inverso, como em algumas ligas, em que a propagação de trinca é ao longo dos contornos dos grãos, esta fratura é denominada intergranular. (4)

3.3.2 Modos de Propagação de Trincas e Fator de Concentração de Tensão

Existem três modos de carregamento de trincas, apresentados na Figura 6, de maneira simples interpretado pelo "pato pateta", em que seu bico representa os modos de carregamento da trinca. A Figura 6 (a) mostra seu bico inicialmente fechado. O Modo I, ilustrado na figura (b), também chamado de modo de abertura, corresponde à separação das paredes da trinca sob a ação de tensões normais as faces da trinca. O Modo II ou modo deslizante, lustrado pela figura (c), é aquele no qual a tensão de cisalhamento é perpendicular à frente da trinca. O Modo III, chamado de modo de rasgamento, é apresentado na figura(d), no qual a tensão de cisalhamento é paralela a frente da trinca. Dos três modos, o Modo I é o mais frequente e é o mais pertinente à propagação de trincas em materiais frágeis. (4, 18)

A resistência à fratura de um material sólido é uma função das forças coesivas que existem entre os átomos, estimando que a resistência coesiva teórica(resistência necessária para separar um corpo em duas partes) de um sólido frágil é aproximadamente $\frac{E}{10}$, onde E é o módulo de elasticidade. A.A.Griffith *apud* (4) propôs que uma discrepância entre a força coesiva teórica e a resistência à fratura observada experimentalmente, que é da ordem de $\frac{E}{200}$, e poderia ser explicada pela presença de defeitos ou trincas muito pequenas

Figura 6: Representação esquemática dos três modos de propagação de trincas: (a) Rachadura/bico fechado (b) Modo I (modo de abertura); (c) Modo II (modo deslizante) e (d) Modo III (modo de rasgamento).



Fonte: (18)

e microscópicas que sempre existem sob condições normais na superfície e no interior de um material, sendo que a tensão aplicada pode ser amplificada ou concentrada na ponta, e a magnitude desta amplificação depende da orientação e geometria da trinca. (16)

Em uma trinca de forma elíptica (em uma placa uniforme) e orientada com o seu eixo maior perpendicular à tensão aplicada, a tensão máxima σ_m ocorre no extremidades do eixo de cavidade maior, e é dada pela fórmula de Inglis:

$$\sigma_m = \sigma \left(1 + 2\frac{a}{b} \right), \quad (4)$$

onde σ é a intensidade da tensão aplicada externamente, $2a$ e $2b$ são os eixos maior e menor da elipse, respectivamente. No caso de um elipse plana ou uma fenda muito estreita de comprimento $2a$ e tendo um raio de curvatura $p = \frac{b^2}{a}$, podemos reescrever a equação (4), como:

$$\sigma_m = 2\sigma \sqrt{\frac{a}{p}}, \quad (5)$$

sendo p o raio de curvatura da ponta da trinca, e a é o comprimento de um trinca superficial ou a metade do comprimento de uma trinca interna (18). A razão $\frac{\sigma_m}{\sigma}$ é denotada como o fator de concentração de tensão, K_t , que é uma medida do grau até onde uma tensão externa é amplificada na ponta de uma pequena trinca, dada por:

$$K_t = 2\sqrt{\frac{a}{p}}. \quad (6)$$

Durante a propagação de uma trinca, existe uma liberação de energia de deformação elástica no volume do material. Durante o processo de extensão da trinca, novas superfícies são criadas, o que representa a adição de um termo de energia de superfície. Griffith (18) sugeriu que uma trinca existente irá propagar quando o decréscimo na energia elástica excede o aumento da energia superficial associada à formação de novas superfícies. No caso de falhas elípticas de eixo maior $2a$ numa placa fina, pode ser escrito como:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma_p}{\pi a}}, \quad (7)$$

onde γ_p é a energia superficial específica. A equação (7) é o critério de Griffith para determinar a tensão necessária para a propagação de trincas muito estreitas. Mas esta tensão também pode ser obtida pelo critério de Irwin, dada pela equação (8):

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{Ep\gamma}{4a_0a}}, \quad (8)$$

sendo σ_c a tensão necessária para a propagação de trincas muito estreitas, E módulo elástico, p o raio de curvatura da trinca, γ uma constante que descreve a energia efetiva para iniciar a trinca, a é o raio da trinca e a_0 a distância interatômica. (16, 18)

3.3.3 Intensificador de Tensão e Tenacidade à Fratura

Para deslocamentos e deformações em regiões próximas da trinca, podemos definir um parâmetro chamado intensificador de tensão K , que é diretamente proporcional à tensão aplicada no material, onde a trinca se propaga de maneira estável. Este parâmetro que pode ser usado para medida da resistência de um material à fratura frágil, é denominado tenacidade à fratura K_C , descrito pela equação (9):

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

em que Y é uma constante adimensional que depende da geometria da amostra e do tipo de carregamento. (4)

Quando a magnitude do fator de intensificação de tensão do modo I de propagação de trincas atinge um valor crítico, a propagação da trinca começa, e o fator de intensificação de tensão crítico, K_{IC} , é chamado de tenacidade à fratura e descreve o início de extensão da trinca, e pode ser usado para caracterizar sua tenacidade, tendo seu valor sempre menor que K_C . (4)

A tenacidade à fratura de deformação plana, K_{IC} , é uma propriedade fundamental do material, que geralmente decresce com o aumento da taxa de deformação, com o decréscimo da temperatura e também diminui com a redução do tamanho de grão, quando a composição é mantida constante.

Há vários métodos utilizados para medir tenacidade à fratura, podemos citar a barra de entalhe chevron (chevron notch beam, CNB), trinca superficial em flexão (surface crack in flexure, SCF), barra com entalhe em V (single edge v-notched beam, SEVNB), haste curta com entalhe chevron (short chevron notched rod, SR), torção dupla (double torsion, DT) e fratura de indentação (Indentation fracture, IF). A escolha do método depende das características e limitações da amostra. (8)

3.4 Tensão Residual

As tensões residuais são tensões internas que se desenvolvem em componentes que apresentam um estado de equilíbrio macroscópico no material, sendo que estas tensões residuais podem ocorrer mesmo sem a existência de carregamentos externos, gradientes de temperatura, ou outros fatores externos. As tensões residuais podem ser classificadas como macroscópicas, microscópicas ou sub-microscópicas, de acordo com as dimensões em escala em que estas tensões atuam, sendo mais comum a do tipo macroscópica (19).

Nos materiais vitrocerâmicos, os cristais gerados durante o tratamento térmico possuem propriedades diferentes de sua matriz vítrea, dentre elas o coeficiente de expansão térmica e constantes elásticas. Dessa forma, durante o resfriamento desde a temperatura de tratamento térmico até a temperatura ambiente, surgem tensões residuais. As propriedades mecânicas destes materiais dependem dos parâmetros microestruturais, e da intensidade e tipo de tensões residuais (tensão trativa ou compressão) em torno dos

cristais e na superfície cristalina. (20, 21)

Se o coeficiente de expansão térmica do cristal é menor do que o da matriz vítrea, há uma tensão compressiva gerada pela matriz sobre o cristal e uma tensão trativa média sobre a matriz pelo cristal, enquanto que para o caso onde o coeficiente de expansão térmica é maior no cristal, há o comportamento inverso, ou seja, a matriz exerce uma tensão trativa sobre a superfície dos cristais enquanto que os cristais exercem tração sobre a matriz, em sentido oposto. Outros fatores como história térmica, tamanho e fração cristalina, influem diretamente na intensidade da tensão residual. (21, 23)

Eshelby foi um dos primeiros pesquisadores a propor uma técnica para calcular tensões em torno de grãos, dentro de uma matriz anisotrópica. Mas seus cálculos dependiam de fatores difíceis de se obter, como propriedades elásticas e térmicas do cristal. (22). O modelo mais simples para se calcular tensões residuais em vitrocerâmicas, foi proposto por Selsing, o qual considera que o cristal é esférico e suas propriedades e da matriz vítrea são isotrópicas. (20)

O modelo de Selsing descreve a tensão residual dentro do cristal e na interface matriz/cristal pela equação (1):

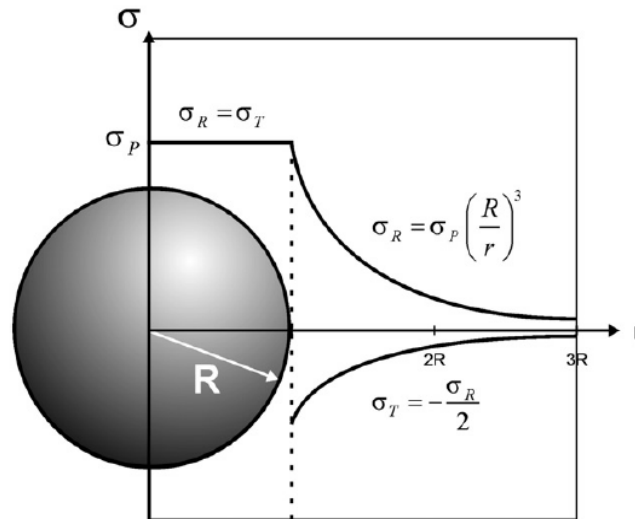
$$\sigma_p = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T}{K_E}, \quad (10)$$

$K_E = \frac{1+\nu}{2E_m} + \frac{1-2\nu_p}{E_p}$, E e ν são módulo de elasticidade e a razão de Poisson, sendo os subscritos p e m, relativos à partícula e a matriz, respectivamente, $\Delta\alpha$ é a variação do coeficiente de expansão térmica entre a matriz e a partícula, ΔT é a diferença entre a temperatura em que o vidro para de fluir, próximo de T_g , e a temperatura ambiente. (20, 22)

A tensão dentro da partícula (σ_p) é contante. Na interface matriz/partícula, a tensão radial (σ_R) é igual a pressão hidrostática que atua na partícula, e a tensão tangencial (σ_T) é igual a metade de (σ_p) e com sinal contrário. As tensões decaem com a terceira potência da distância, conforme é afastada da interface matriz/partícula, tal como mostra a Figura 7.

Para vitrocerâmicas com volume de fração cristalizada maior que 10 % a equação de Selsing não é válida. Mori e Tanaka *apud* (20) e Hsueh e Becher *apud* (20) calcularam a

Figura 7: Perfil tensão de um precipitado de acordo com o modelo Selsing. A tensão radial é constante no interior do precipitado e decai com $\frac{1}{r^3}$ fora dele.



Fonte: (20)

tensão residual levando em consideração a fração cristalizada da amostra. Mori e Tanaka calcularam a tensão média numa matriz com precipitados, enquanto que no segundo, os autores utilizaram o modelo de Eshelby para calcular as tensões residuais em precipitados nos formatos de esferas, discos e fibras. Os resultados dos cálculos que utilizam estas equações foram comparados com simulações realizadas pela análise de elementos finitos.

As tensões residuais ocorrem devido a grandes diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre os cristais e a matriz vítrea, e um elevado módulo de elasticidade. Sendo que estas tensões residuais em inclusões diminuem com o aumento do volume de fração cristalizada, aproximadamente numa relação linear. Das três geometrias testadas, o maior valor de tensão foi encontrado nos precipitados em formato de discos, e de menores tensões nos precipitados em formatos de fibras na sua direção radial.(20)

Pinto e colaboradores *apud* (20) averiguaram as tensões residuais superficiais e volumétricas da vitrocerâmica dissilicato de lítio, com baixa fração cristalizada, pela técnica difração de raios X com radiação síncrotron. O autor confirmou que no volume as tensões são altamente anisotrópicas com valores médios de -50 ± 15 MPa e na superfície isotrópicas e compressivas, com tensão média de -120 MPa.

Soares e Lepienski (21) averiguaram a tensão residual em vitrocerâmica dissilicato

de lítio por nanoindentação, e observaram que na região em torno dos cristais estão concentradas tensões residuais em distâncias menores que $100 \mu m$ das superfícies de um cristal, sendo que para distâncias maiores as tensões são menores.

Mastelaro e Zanotto (22) mediram a tensão residual em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio parcialmente cristalizados, e foi observado que o coeficiente de expansão térmica do vidro é maior que o do cristal, indicando que os cristais embutidos na matriz vítrea estão sob compressão, além das tensões residuais e os coeficientes de dilatação térmica serem altamente anisotrópicos.

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo descreve-se o processo de obtenção das amostras, tratamentos térmicos e de cristalização. Também são abordadas as principais técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, com o intuito de caracterizar e analisar as espécimes obtidas.

4.1 Preparação das amostras

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

Após a pesagem exata dos pós eles permaneceram na estufa a 100 °C por 8 h, na sequência foram colocados em um recipiente polimérico cilíndrico e misturados no moinhos por 2 h, para homogenizar a composição. As misturas foram fundidas em forno elétrico a 1450 °C e vertido três vezes no período de 2 horas, utilizando um cadinho de platina em atmosfera ambiente (ar) e vertida entre placas maciças de aço inox. Após verter o vidro pela terceira vez, a amostra obtida foi recozida lentamente a 435 °C (20 °C abaixo de T_g), para alívio das tensões geradas na fabricação.

As amostras cilíndricas e retangulares foram cortadas com tamanhos diferentes para cada teste mecânico a ser realizado.

4.2 Tratamentos Térmicos

Para efetuar os tratamentos térmicos de nucleação e crescimento cristalino, foi utilizado um forno elétrico tubular horizontal. As amostras foram tratadas termicamente a 460 °C para a formação dos núcleos durante intervalos de tempo de 1,5 h a 457 horas e 538 °C para o crescimento dos cristais durante 1 à 4,5 horas, como mostra a tabela 1:

Tabela 1: Tamanho médio de cristais e intervalos de tempo para nucleação e crescimento cristalino

Raio	Tempo de Nucleação (<i>h</i>) a 460 °C	Tempo de crescimento (<i>h</i>) a 538 °C
4 μm	145	2
	207,5	0,9
	286,5	0,9
	457	0,9
6,5 μm	17	2
	35	2
	102	2
	127	2
17 μm	1,5	4,5
	3,5	4,5
	6,5	4,5
	10	4,5

Fonte: A autora

A amostra de 145 h e diâmetro de 8 μm recebeu tratamento de crescimento maior que as outras de mesmo tamanho, devido o lote de vidro ser diferente dos demais, porém apresentam as mesmas características de DSC e DRX.

Após os tratamentos térmicos as amostras foram polidas para extrair a cristalização superficial e também para o nivelamento da superfície.

O polimento foi feito em placas de aço inox com solução de pó de carbetto de silício em água, e posteriormente lixas d'água, com granulometria entre 180 e 1200, finalizando em um pano com solução de óxido de cério dissolvido em água.

4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é uma análise térmica quantitativa muito utilizada para caracterização de materiais, devido a sua simplicidade, velocidade e

também pelo fato de consumir pouca amostra, sem preparos prévios. (24)

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

O equipamento mede a taxa de fluxo de calor entre a amostra e a referência, diferente da análise térmica diferencial (DTA), que mede diferença de temperatura. Transições que envolvam trocas de calor podem então ser detectadas como uma mudança na linha de base (background) na curva ou nos picos exotérmicos (aumento do fluxo de calor) ou endotérmicos (decréscimo do fluxo de calor).(13, 24)

Equipamentos modernos de DSC possuem programas que determinam o ponto de fusão dos materiais, temperaturas de transição vítrea dos vidros e até valores de calor específico. As temperaturas de transição e eventos cinéticos geralmente são determinadas como temperaturas de início, isto é, uma transição de segunda ordem, associadas a mudanças da linha de base da curva, que está relacionada com a alteração da capacidade térmica do material quando passa pela transição de um estado para outro.

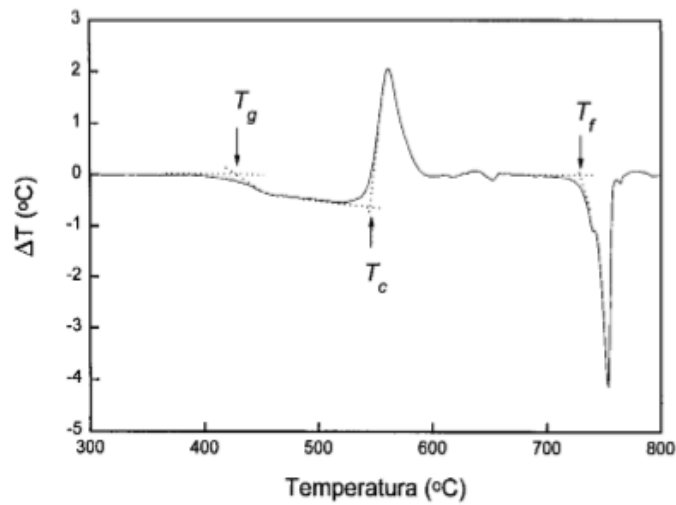
Picos endotérmicos podem ser associados a reações de fusão como também reações de decomposição ou dissociação, os picos exotérmicos são associados a mudanças de fase cristalina ou cristalização do vidro. (13, 24)

Um exemplo de curva típica DSC para um vidro fosfato é mostrado na Figura 8.

Os autores Araújo (13) e Fokin e colaboradores (25) averiguaram e compararam a utilização da técnica DSC com os dados teóricos e microscópicos para obter a cinética de nucleação e cristalização do vidro dissilicato de lítio e outros vidros fosfatos. Mesmo utilizando métodos diferentes, eles concluíram que é possível obter estes dados. Porém, é necessário dados preliminares das taxas de nucleação e crescimento dos vidros, e que esse método é tão trabalhoso quanto o convencional.

As medidas de DSC foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG, com intuito de verificar a temperatura de cristalização e transição vítrea, foi realizada no equipamento de sistemas de análise térmica da marca Setaram Instrumentation,

Figura 8: No gráfico, T_g representa a temperatura de transição vítrea, T_c a temperatura de cristalização e T_f a temperatura de fusão, para o vidro fosfato do tipo $Li_2O - P_2O_5 - Nb_2O_5$.



Fonte: (13)

modelo LABSYS EVO DTA/DSC, com taxas de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 1100 °C.

4.4 Difração de Raios X

A difração de raios X, é uma técnica não destrutiva, que fornece dados qualitativos para a identificação das estruturas cristalinas, características de cada material. Raios X são uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e pequenos comprimentos de onda. Quando um feixe de raios X incide em um material sólido, uma porção deste feixe será espalhado em todas as direções pelos elétrons associados com cada átomo ou íon que fica no caminho do feixe. (4, 26)

Quando este feixe de raios X atinge um conjunto de planos cristalinos, cuja distância inter planar é d e o ângulo de incidência é θ , pode ocorrer interferência construtiva ou destrutiva. Se a diferença entre os feixes difratados, nos diferentes planos atômicos, for um número inteiro de comprimento de onda ($n\lambda$), teremos a interferência construtiva, originando a difração de raios X. A condição para interferência construtiva é dada pela

lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

em que n é a chamada ordem de reflexão que é um valor inteiro igual ao número de comprimentos de onda na diferença de caminho entre os raios espalhados por planos adjacentes, λ é o comprimento de onda do feixe incidente, d é o espaçamento dos planos cristalinos e θ é o ângulo de incidência do feixe. Se a lei de Bragg não for satisfeita, então a interferência será não construtiva, fornecendo um feixe difratado de baixa intensidade. (4, 26)

Um dos principais usos da difratometria de raios X é para a determinação da estrutura cristalina, que se dá pela determinação da posição dos picos (ângulo em que ocorre a difração) e a intensidade, característico de cada material. Esta técnica também pode ser utilizada para a determinação de tensões residuais e tamanho cristalino (4). Espectros de materiais amorfos e cristalinos estão representados na Figura 9. No caso dos materiais cristalinos, linhas bem definidas e intensas são observadas (Figura 9 (a)), para materiais amorfos ou líquidos, o padrão observado é um único pico largo, Figura 9 (b). (26)

Todas as análises foram feitas com radiação $\text{CuK}\alpha$, no intervalo $\theta - 2\theta$ entre 5 e 80°, velocidade de varredura de 2°/min, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As medidas de difratometria de raios X foram realizadas no difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV, instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG.

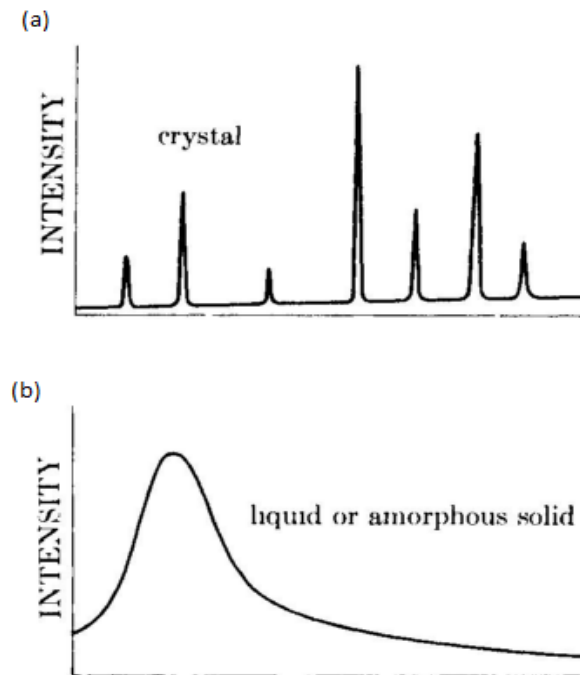
4.5 Técnicas de Microscopias

As imagens obtidas por microscopias foram utilizadas para se obter um tamanho médio dos cristais e frações cristalizadas, além da análise e medida das trincas.

4.5.1 Microscopia Óptica

Micrografias ópticas foram obtidas com o uso de um microscópio óptico, com aumentos de 400 x até 1000 x, da marca Olympus, modelo BX51 pertencente ao Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies do Departamento de Física da UEPG.

Figura 9: Comparação dos espectro de difração de raios X de um material (a) cristalino e (b) sólido amorfo ou líquido.



Fonte: (26)

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

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

MEV é um microscópio eletrônico de varredura que pode aumentar a imagem em até 300.000 vezes, com alta resolução, para amostras na ordem de 2 a 5 nm, dependendo do modelo do equipamento e do tipo de material a ser analisado. Ele é utilizado para caracterizar amostras em estado sólido, mostrando sua morfologia, profundidade de campo tridimensional e tipos de superfície. (27)

O microscópio MEV funciona com um canhão de elétrons usado para a produção de um feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores,

geralmente o feixe é produzido pelo efeito termiônico, aquecendo-se um filamento de tungstênio.

Para se obter imagens mais precisas e com maior resolução, este feixe de elétrons passa por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado, com um pequeno diâmetro, numa determinada região da amostra.

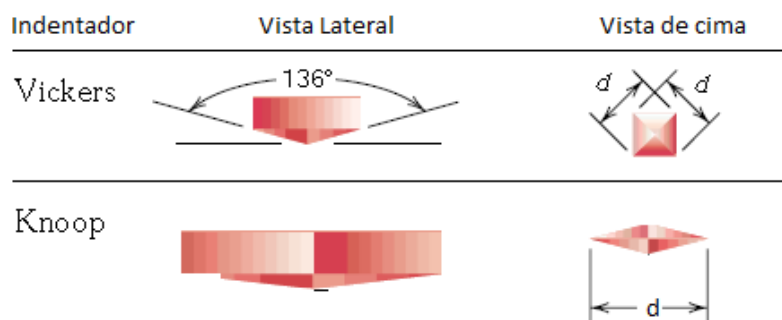
A maioria dos microscópios eletrônicos de varredura possui acoplado neles um pequeno detector de raios X para microanálise. Esta microanálise eletrônica chamada de espectroscopia por dispersão em energia (EDS), consiste na medida de raios X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra, bombardeada pelo feixe de elétrons. (27)

Para verificar os tamanhos médios dos cristais sua composição e morfologia, e análise das trincas, foi utilizado um Microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Tescan, modelo Vega 3, do Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG.

4.6 Indentação

O método de indentação consiste em forçar um pequeno indentador contra uma superfície que se deseja testar, em condições controladas de carga e taxa de carregamento. Existem vários tipos de indentadores, sendo dos muitos usados, os indentadores Vickers e Knoop são os que se destacam (4). A Figura 10 mostra a geometria destes indentadores.

Figura 10: Impressões residuais para diferentes geometrias de pontas piramidais.



Fonte: Adaptado (4)

A impressão da ponta Vickers possui a forma geométrica piramidal de base quadrada

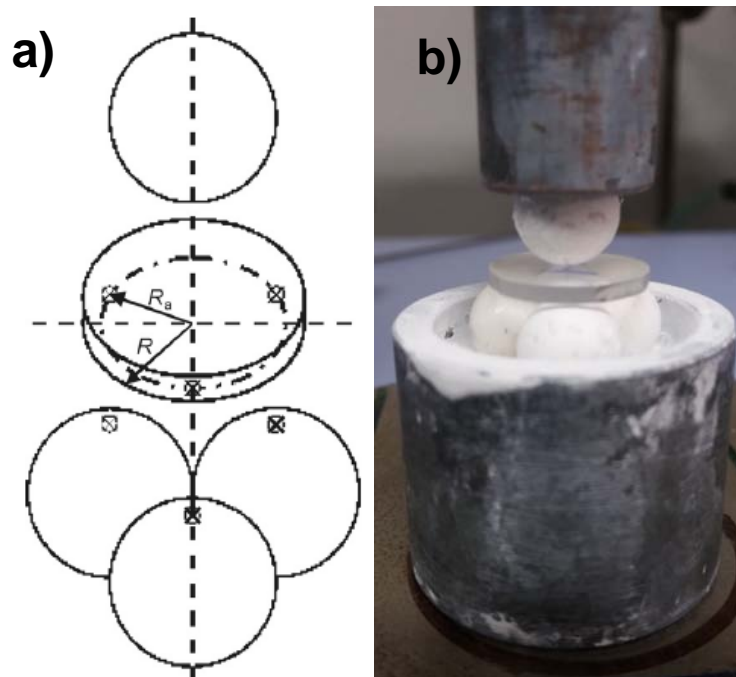
com quatro faces, e um ângulo de 136° formado entre as faces opostas da ponta. A impressão da ponta Knoop que possui a forma geométrica piramidal de base romboédrica e quatro faces, têm ângulos de canto a canto da diagonal maior são de $172^\circ 30'$ e da diagonal menor 130° .

A indentação Vickers foi empregada nesse trabalho para o estudo de tenacidade da fratura, como pela técnica de introdução de microtrincas para os testes de flexão de quatro pontos. Foi utilizado um microindentador digital da marca Huatec com ponta Vickers de diamante, com carregamento de 10 N, do Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies da UEPG.

4.7 Técnica Esferas sobre três esferas B3B

Esferas sobre três esferas (B3B) é uma técnica de flexão biaxial utilizada principalmente em materiais frágeis, como vidros e vitrocerâmicas. Ela consiste em um aparato com três bolas, que podem ser fixas ou soltas, e uma quarta bola centralizada sob a amostra, como mostra a Figura 11 a).

Figura 11: a) Esboço esquemático da técnica B3B. b) Aparato utilizado para o ensaio de B3B, com esferas de alumina e raio 4 mm.



Fonte: a) (30), b) a autora.

A vantagem de usar esta técnica, ao invés das mais convencionais de flexão é devido a simplicidade, baixo custo e facilidade de usinagem das amostras. Outro detalhe é que as amostras devem ser preferencialmente em formatos de discos, o que diminui ou mesmo exclui os efeitos de bordas encontrados nas espécimes retangulares, e também amostras sinterizadas podem ser testadas uma vez que pequenas irregularidades podem ser toleradas na planicidade da amostra. (29, 30)

Danzer e colaboradores (28, 29) modelaram uma equação utilizando elementos finitos (FE) para investigar a concentração de tensão a partir do teste B3B e também estudaram os fatores que influenciam no valor da resistência. Eles concluíram que a tensão máxima ocorre no centro da face da amostra oposta onde fica a quarta bola, sendo que em amostras porosas ou com defeitos de superfície a ruptura pode ocorrer em outros pontos, e nesse caso o teste deve ser desconsiderado.

O principal fator que pode influenciar no teste é a espessura da amostra. O experimentador precisa ter certeza da sua medida e seu erro. O alinhamento desta precisa estar bem centralizado e se as três bolas inferiores forem fixas, o atrito deve ser considerado. O módulo de elasticidade não tem influência nesse teste, em compensação o coeficiente de Poisson deve ser conhecido com precisão.(30)

A resistência máxima (σ_{max}) pode ser calculada pela seguinte equação:

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

onde F é a força aplicada, t é a espessura da amostra e f é um fator adimensional de tração máxima de tensão que depende da razão da espessura para o raio R do disco ($\alpha = \frac{t}{R}$), a relação do raio do suporte R_{um} para o raio do disco ($\beta = \frac{R_{um}}{R}$) e o coeficiente de Poisson ν do material analisado. Esta equação é válida somente para parâmetros em que a função f está entre -1 e 3, além disso, outros cálculos de FE precisam ser feitos para encontrar a tensão máxima.(30)

As amostras testadas possuem formatos de disco com espessura entre 0,7 e 1,5 mm e diâmetro de aproximadamente 12 mm. Todas foram polidas nas duas faces e antes de serem testadas, tratadas termicamente durante 2 h à 435 °C para alívio de tensões

residuais ocasionadas durante o polimento. As quatro esferas utilizadas no teste são de alumina com 4 mm de raio cada uma.

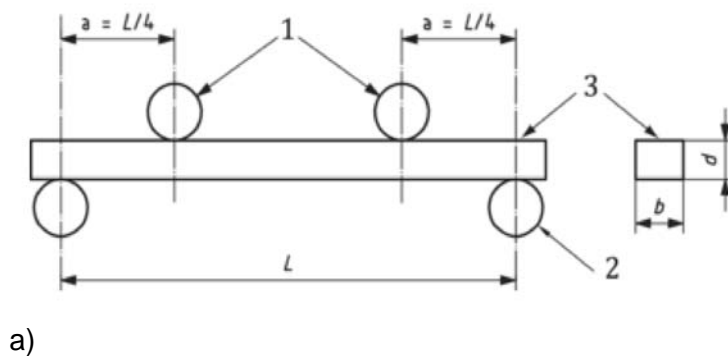
Para os ensaios de B3B, com carregamento de $500 \mu\text{m}/\text{min}$, foi utilizado a máquina de ensaio universal da marca Shimadzu, modelo AGS-X 5 kN, e o software Trapezium Lite X, do Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies da UEPG. Para o cálculo de tensão máxima o aplicativo com a fórmula da equação (11), encontra-se na referência (31).

4.8 Técnica Flexão de Quatro Pontos

A técnica de flexão de quatro pontos é muito utilizada para obter medidas de tenacidade à fratura e resistência a flexão, principalmente em materiais frágeis como vidros e cerâmicas. Sua preferência se dá, devido a seu baixo custo, pequenas quantidades de amostras e fácil alinhamento das espécimes. (32)

Contudo, muitos cuidados são necessários no preparo das amostras, como obter um tamanho padrão da espécime que seja fácil de fazer e reproduzir, ter incertezas mínimas nas equações de calibração, espaçamentos padrão entre os pontos de apoio, como mostrado na Figura 12, dentre outros detalhes descritos por Morrel (33), Quinn e colaboradores (32) e (34).

Figura 12: a) Esquema do aparato de flexão de quatro pontos. Com braços de torção $L/4$, em que b é a largura e d é a espessura da amostra. b) Aparato utilizado para ensaios de flexão de quatro pontos.

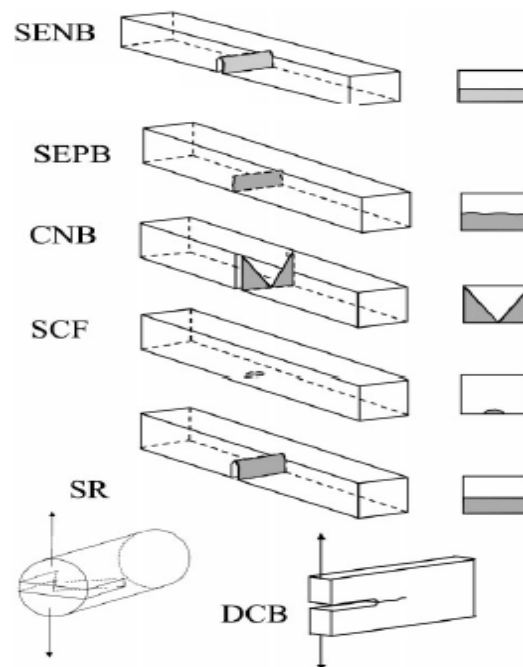


Fonte: a) (34), b) a autora.

Antes de realizar o ensaio de flexão de quatro pontos amostras retangulares de dimen-

sões 2 X 2 X 25 mm foram indentadas com ponta Vickers, por toda sua largura, no centro da amostra. As indentações com distâncias entre si de 100 μm e carga de 9,8 N, formam um entalhe do tipo SEPB. Segundo Morrel (33) este tipo de entalhe é mais vantajoso, pois o raio da ponta da trinca gerada é muito menor que no caso do SENB, por exemplo, onde o defeito inicial é introduzido pelo corte com serra convencional, ou nos casos CNB e SR que são difíceis de produzir. A Figura 13 mostra esquematicamente alguns tipos típicos de entalhe.

Figura 13: Geometria dos entalhes utilizados em ensaios de mecânica da fratura, sendo o SENB e SEPB, utilizados no ensaios de flexão de quatro pontas.



Fonte: Adaptado de (33)

Após o entalhe, as amostras sofreram tratamento térmico a 435 °C por 2 h para alívio das tensões residuais causadas pelas indentações.

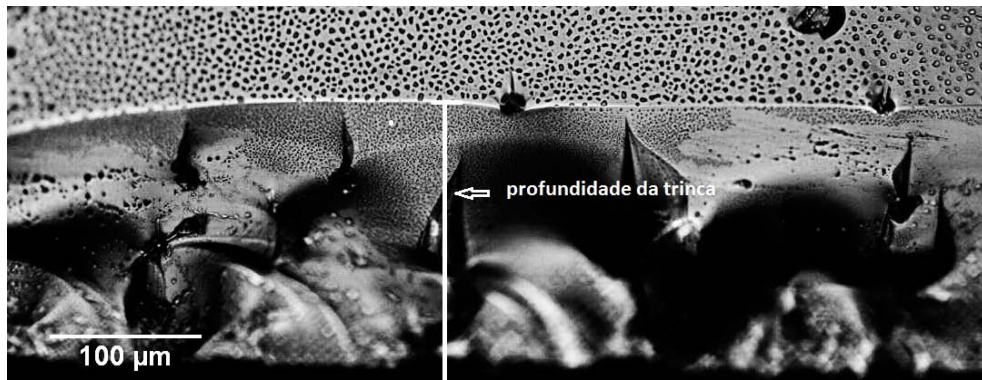
4.8.1 Tenacidade à fratura pela técnica de flexão em quatro pontos

O ensaio consiste em carregar o material em um aparato de flexão por quatro pontos, sendo a amostra utilizada na forma de barras com seção transversal retangular, polidas nas quatro faces, para evitar introdução de defeito inicial. Durante o ensaio, o material

rompe na carga crítica associada ao maior defeito estrutural presente na região sob efeito da carga, neste caso, onde foi entalhado.

Após a realização do ensaio, o tamanho médio da largura da pré-trinca das amostras precisam ser analisadas em um microscópio óptico, averiguando em pelo menos quatro pontos diferentes. Se o valor máximo e mínimo exceder 10 % o teste deve ser desconsiderado (33). A Figura 14 exhibe a profundidade da trinca de aproximadamente $175 \mu m$, obtida por microscopia óptica, após o ensaio de flexão por quatro pontos, com taxa de deslocamento de $500 \mu m/min$. A amostra possui fração cristalina de 24 % e tamanho de cristal de $34 \mu m$ de diâmetro, nucleada durante 3,5 h a $460 \text{ }^\circ C$ mais 4,5 h a $538 \text{ }^\circ C$ para crescimento cristalino.

Figura 14: Microscopia óptica da amostra 24 % cristalizada, após ensaio de flexão de quatro pontos, com taxa de deslocamento de $500 \mu m/min$, com entalhe tipo SEPB.



Fonte: A autora.

Para o cálculo de tenacidade à fratura, para entalhes do tipo SEPB, utiliza-se a equação (12):

$$K_{IC} = \frac{3YF(L-l)\alpha^{\frac{1}{2}}}{2bd^{\frac{3}{2}}(1-\alpha)^{\frac{3}{2}}}, \quad (12)$$

Y depende de α , e é dado por:

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

O valor de $\alpha = \frac{a}{d}$, a é o comprimento médio ou profundidade da pré-trinca, d é a espessura e b a largura da amostra, F é a carga em que ocorre a fratura, L é a separação de apoio inferior com valor de 20 mm e $l = 10 \text{ mm}$ a separação de apoio superior.(33)

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

5. Resultados

Neste capítulo serão abordados os resultados das análises estruturais, processos de nucleação e cristalização e variação da resistência mecânica e a tenacidade à fratura em função da fração cristalizada e tamanho do cristal

5.1 Nucleação e Crescimento dos Cristais

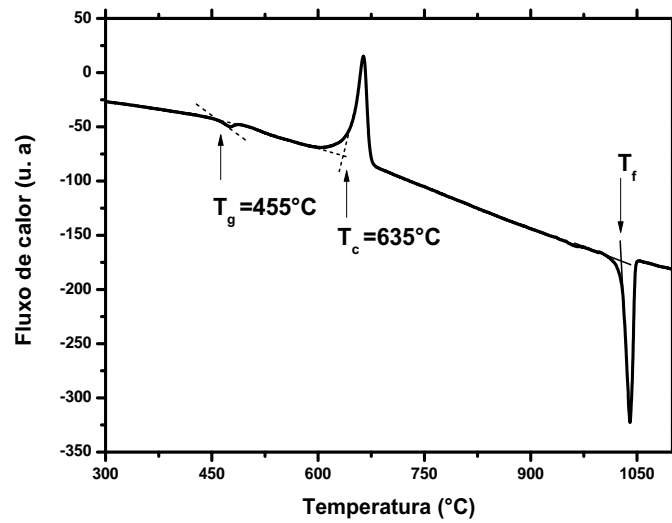
Inicialmente foi realizada a análise dos vidros fundidos por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinar as temperaturas de transição vítrea e de cristalização do dissilicato de lítio. De acordo com a literatura, a temperatura de transição vítrea do vidro estequiométrico é 454 °C. (7, 15) Os resultados de DSC mostrados na Figura 15 são muito próximos com os da literatura. A temperatura de transição vítrea T_g foi de 455 °C, a temperatura de cristalização T_c foi de 635 °C e a temperatura de fusão T_f foi igual a 1027 °C.

Conhecendo-se as temperaturas descritas acima, foi possível planejar os tratamentos térmicos, para obtenção de três tamanhos de cristal e quatro frações diferentes para cada tamanho. A obtenção destas microestruturas através da nucleação interna e de crescimento controlado foi o maior desafio. Para isso foi utilizado um forno elétrico tubular horizontal.

Após períodos de testes com pequenas amostras, as temperaturas e tempos de tratamentos térmicos foram estabelecidos, como mostra a tabela 2, em que r é o raio dos cristais, T_n é a temperatura de nucleação, T_c de crescimento com os tempos t_n e t_c , respectivamente.

A Figura 16 mostra fotos obtidas por microscopia óptica de três amostras com tama-

Figura 15: DSC da amostra dissilicato de lítio vítrea



Fonte: A autora

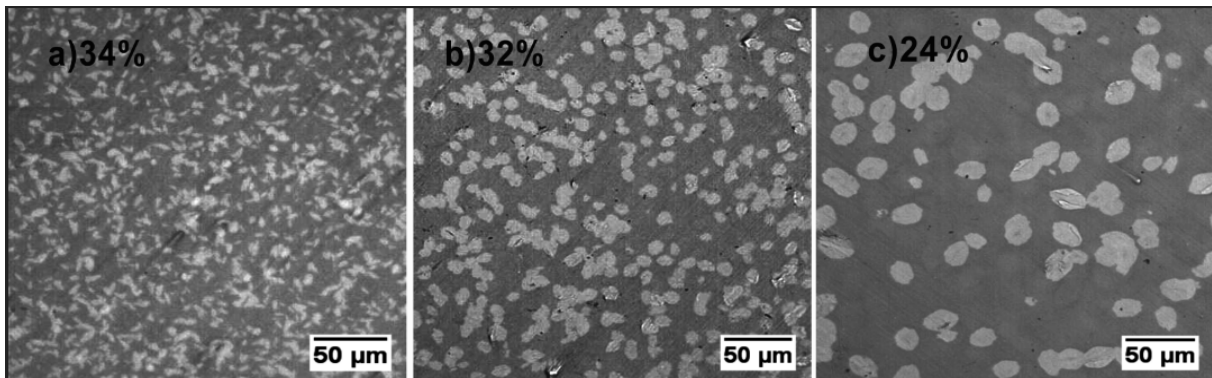
nhos de cristais diferentes e frações cristalinas (f) próximas. Em a) temos cristal raio $4 \mu m$ e fração cristalina $f = 34 \%$ obtida por tratamentos térmicos de 207,5 h de nucleação à $460 \text{ }^\circ\text{C}$ e 55 min à $538 \text{ }^\circ\text{C}$ para crescimento dos cristais. Em b) temos precipitados de raio $6,5 \mu m$ e $f = 32 \%$, tratados termicamente durante 34 h à $460 \text{ }^\circ\text{C}$ mais 2 h à $538 \text{ }^\circ\text{C}$, e em c) temos cristais com raios de $17 \mu m$ e $f = 24 \%$, obtidos por tratamentos térmicos de 3,5 h à $460 \text{ }^\circ\text{C}$ para nucleação mais 4,5 h à $538 \text{ }^\circ\text{C}$ para crescimento.

Tabela 2: Tamanho médio de cristais e intervalos de tempo dos tratamentos térmicos de nucleação e crescimento.

Raio r	t_n (h) com $T_n = 460 \text{ }^\circ\text{C}$	t_c (h) com $T_c = 538 \text{ }^\circ\text{C}$	Fração Cristalina f (%)
$4 \mu m$	145	2	4
	207,5	0,9	32
	286,5	0,9	64
	457	0,9	98
$6,5 \mu m$	17	2	16
	35	2	34
	102	2	65
	127	2	95
$17 \mu m$	1,5	4,5	5
	3,5	4,5	24
	6,5	4,5	62
	10	4,5	80

Fonte: A autora

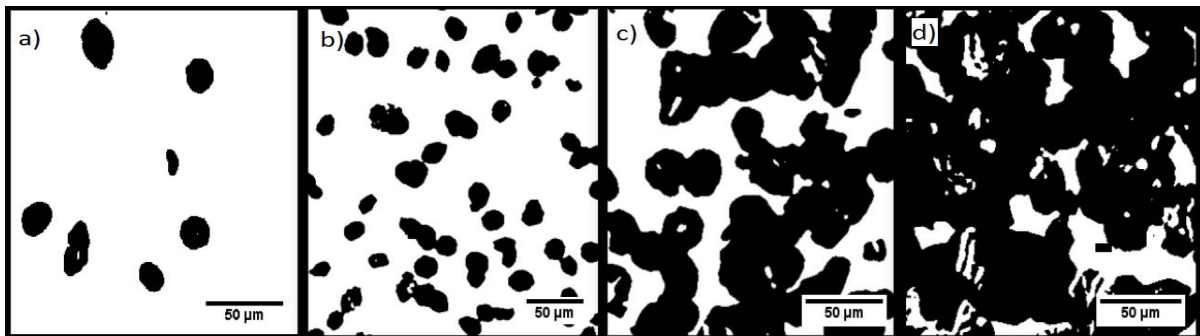
Figura 16: Microscopia óptica das amostras de LS_2 . a) raio $4 \mu m$ e $f = 34 \%$, b) raio $6,5 \mu m$ e $f = 32 \%$, c) raio $17 \mu m$ e $f = 24 \%$



Fonte: A autora

Para calcular a fração cristalina de cada amostra e o tamanho dos cristais, foi utilizado o software livre ImageJ. Cada amostra foi fotografada no microscópio óptico, em pelo menos oito diferentes pontos. A Figura 17 apresenta microscopias tratadas no software, com diâmetro de $34 \mu m$ e frações volumétricas cristalizadas entre 5 e 80 %, mostrando que é possível ter o controle das microestruturas.

Figura 17: Microscopias tratadas com o software ImageJ das amostras LS_2 . a) $f = 5 \%$, b) $f = 24 \%$, c) $f = 62 \%$, d) $f = 80 \%$, obtidas com tratamentos térmicos de 1,5 h; 3,5 h; 6,5 h e 10 h à $460 \text{ }^\circ\text{C}$ para nucleação, respectivamente, mais 4,5 h à $538 \text{ }^\circ\text{C}$ para crescimento cristalino.



Fonte: A autora

Todas as imagens obtidas por microscopias foram capturadas algumas horas depois do polimento, sem necessidade de ataque ácido.

5.2 Difração de Raios X

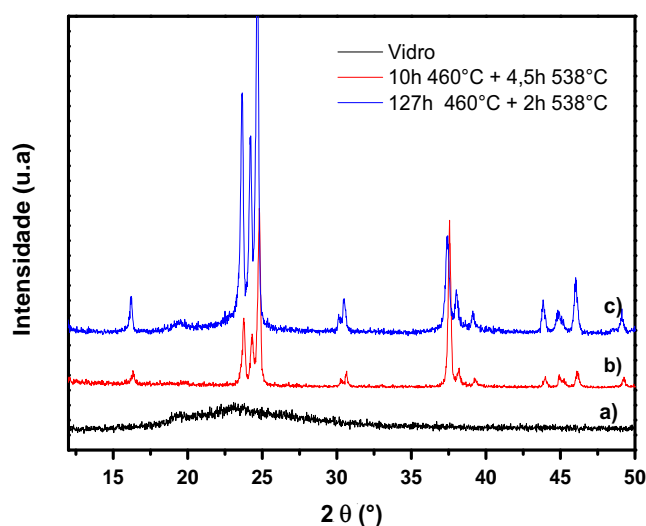
A técnica de difração de raios X foi aplicada em uma amostra vítrea e outra cristalizada, com a finalidade de identificar a estrutura cristalina do dissilicato de lítio.

A Figura 18 mostra os difratogramas comparando pequenos pedaços de três amostras. Em a) tem-se um pico típico amorfo, referente a amostra vítrea, sem tratamentos térmicos de nucleação e crescimento. Em b) a amostra foi tratada termicamente durante 10 h a 460 °C + 4,5 h a 538 °C com diâmetro médio do cristal de 34 μm e fração cristalina de 80 % em c) tratada termicamente 127 h a 460 °C + 2 h a 538 °C com cristal de diâmetro 13 μm e fração cristalina de 95 %.

Em b) e c) são observados os picos de cristalização, em que a fase observada foi indexada pela ficha JCPDS 72-102 (Lithium Silicate), de estrutura monoclinica e fórmula $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Estes dados estão de acordo com a literatura (6, 22) em que, as principais fases encontradas na cristalização do vidro dissilicato de lítio são: dissilicato de lítio $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (LS_2) e metassilicato de lítio Li_2SiO_3 (LS). Sendo a fase LS_2 sempre notada, e a fase LS muito difícil de ser observada.

Comparando os difratogramas na Figura 18, observa-se que os picos se tornam mais definidos conforme aumenta a fração cristalizada.

Figura 18: Difratogramas das amostras de vidro (a) pico amorfo do vidro, (b) vitrocerâmica de raio 17 μm e 80 % de fração cristalizada (c) vitrocerâmica de raio 6,5 μm e 95 % de fração cristalizada.



Fonte: A autora

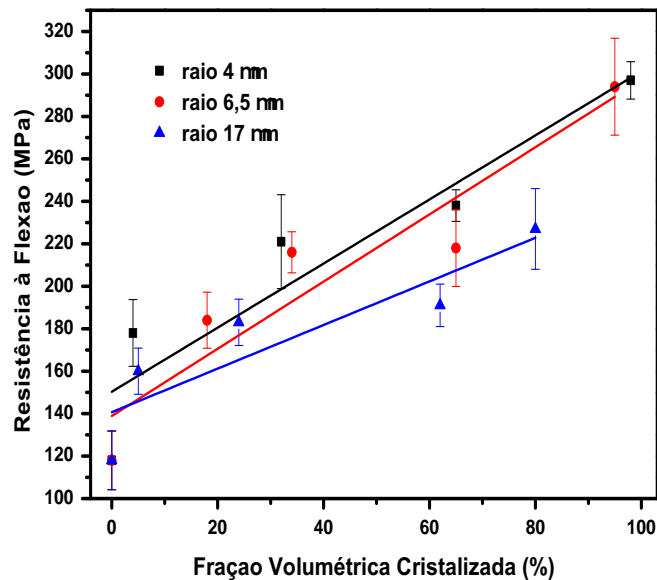
5.3 Propriedades Mecânicas

5.3.1 Resistência à flexão biaxial pela técnica de esfera sobre três esferas - B3B

A técnica de resistência a flexão biaxial é um dos métodos mais utilizados para determinar a resistência à fratura de materiais vítreos e vitrocerâmicos. Entretanto, não há na literatura medidas realizadas com o teste esfera sobre três esferas para estes materiais, a maioria dos testes utilizados são flexão de de 3 e 4 pontos. (9)

Para as medidas de resistência à fratura, utilizou-se a técnica de esfera sobre três esferas, em amostras vítreas e cristalizadas, com cristais de diâmetros de $7 \mu m$, $13 \mu m$ e $34 \mu m$ e frações volumétricas cristalinas entre 4 % e 98 %. Para o cálculo da tensão máxima (σ_m), foi utilizada a equação (11). Os valores desta tensão em função da fração volumétrica cristalizada, para cada tamanho de cristal, está apresentado na Figura 19.

Figura 19: Resistência a flexão biaxial em função da fração volumétrica cristalizada para o LS_2 . As linhas indicam ajuste linear dos pontos obtidos.



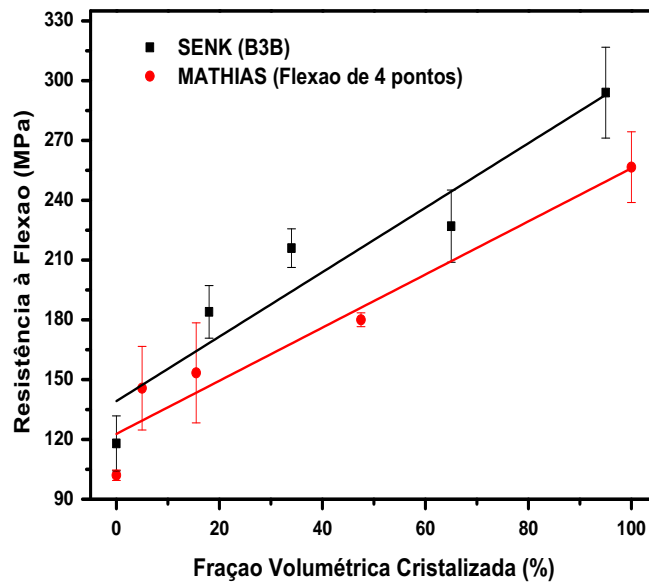
Fonte: A autora

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 $13 \mu m$, de 98 % cristalizado com

diâmetro de cristal $7 \mu\text{m}$, foi $294 \pm 23 \text{ MPa}$ e $297 \pm 22 \text{ MPa}$, respectivamente. Nota-se que a medida que a fração volumétrica cristalina aumenta σ_m também aumenta, apresentado maiores valores para o menor tamanho de cristal.

Serbena e colaboradores (9) calcularam a resistência à flexão pela técnica de flexão de quatro pontos, para cristais de $12 \mu\text{m}$ de diâmetro e frações variadas, obtendo o valor de $103 \pm 3 \text{ MPa}$ para amostra vítrea e $260 \pm 20 \text{ MPa}$ para amostra totalmente cristalizada. A Figura 20, mostra a comparação dos valores de resistência à flexão para os cristais de tamanho $12 \mu\text{m}$ pela técnica de flexão de quatro pontos e $13 \mu\text{m}$ testados com a técnica de esferas sobre três esferas.

Figura 20: Comparação dos valores de resistência à flexão, pela técnica de esferas sobre três esferas e flexão de quatro pontos, em função da fração volumétrica cristalizada do LS_2 . A linha indica o ajuste linear dos pontos obtidos.



Fonte: A autora

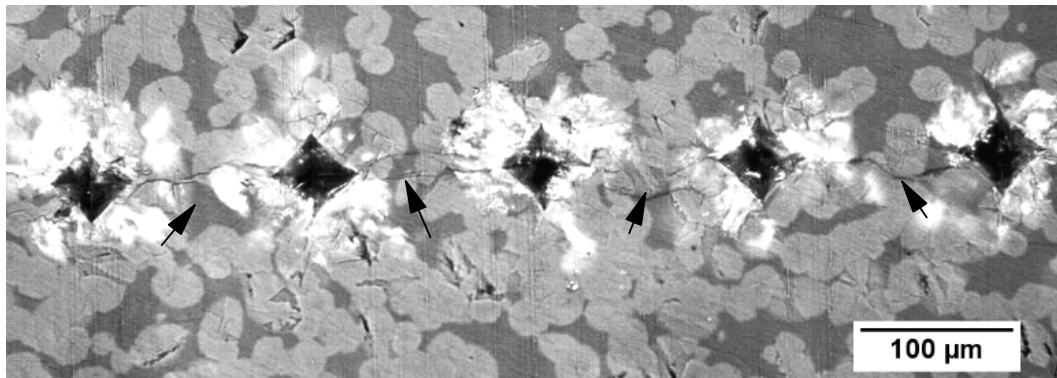
Os valores obtidos de resistência à flexão apresentados neste trabalho mostram valores próximos aos obtidos por Mathias (9). A diferença entre estes valores ocorre devido ao uso de técnicas e geometrias diferentes das amostras.

5.3.2 Tenacidade à fratura pela técnica flexão de quatro pontos

Antes da aplicação do teste de flexão de quatro pontos, as amostras retangulares de tamanhos aproximados de 2 X 2 X 25 mm foram polidas nas quatro faces. Na sequência, foram indentadas com ponta Vickers e carga de 10 N, ao longo da largura na parte central das amostras.

Trincas radiais que saem das arestas de cada indentação, separadas de 100 μm entre si, se conectam e formam um entalhe do tipo SEPB, conforme apresenta a Figura 21.

Figura 21: Microscopia óptica da amostra de LS_2 cristalizada 62 % e precipitados de raio 17 μm , após indentação Vickers, com deslocamento entre as trincas de 100 μm . As flechas indicam as trincas radiais.



Fonte: A autora

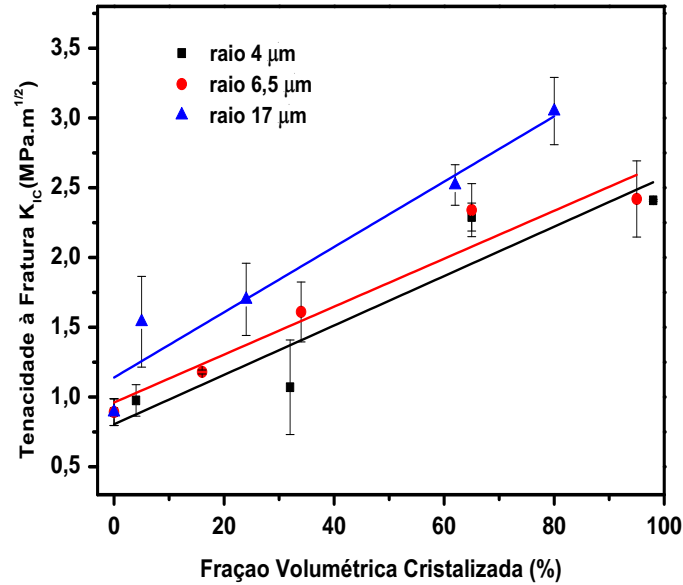
Com o aumento da cristalização, essas trincas sofrem deflexões devido à presença dos cristais na matriz vítrea, uma vez que o caminho da trinca sempre será o de menor gasto energético possível para ela se propagar.

Utilizando a equação (12), os valores de K_{IC} em função da fração cristalina, com diferentes tamanhos de grãos foram calculadas e estão na Figura 22.

A tenacidade a fratura no dissilicato de lítio aumenta com a fração volumétrica cristalizada, sendo que quanto maior for o tamanho de grão, maior vai ser o valor de K_{IC} . A tenacidade à fratura para a amostra vítrea apresentou valor de $0,80 \pm 0,09 \text{ MPa.m}^{0,5}$ e para o cristal de valor 34 μm e fração de 80 %, $K_{IC} = 3,05 \pm 0,20 \text{ MPa.m}^{0,5}$, um aumento de 280 % em relação ao vidro.

Mathias (8) mediu K_{IC} para o dissilicato de lítio, com cristal de tamanho 12 μm e várias frações cristalizadas, pela técnica de torção dupla. A Figura 23 mostra a comparação dos

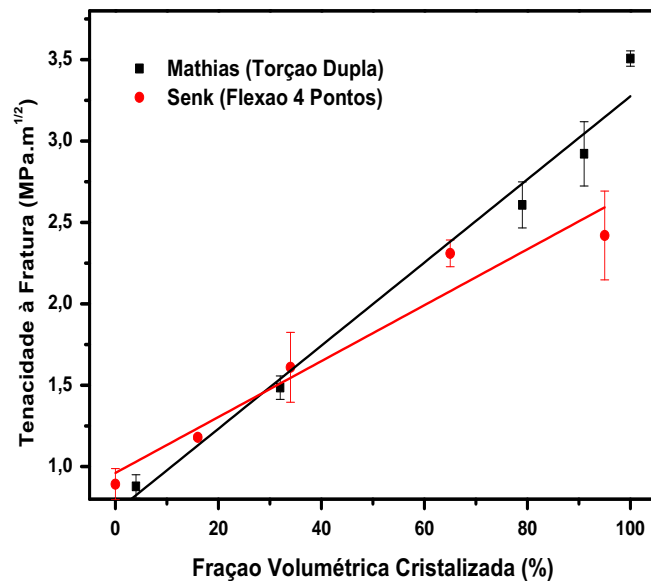
Figura 22: Tenacidade a fratura medida pela técnica de flexão de quatro pontos em função da fração volumétrica cristalizada do LS_2 . As linhas indicam ajuste linear dos pontos obtidos.



Fonte: A autora

valores encontrados de K_{IC} por Mathias e os resultados calculados neste trabalho, pela técnica de flexão de quatro pontos, para o cristal de tamanho $13 \mu m$.

Figura 23: Comparação do valores de tenacidade a fratura, pela técnica de torção dupla e flexão de quatro pontos, em função da fração volumétrica cristalizada do LS_2 . A linha no gráfico é o ajuste linear dos pontos obtidos.



Fonte: A autora

Mesmo comparando técnicas distintas, que geram valores diferentes, as duas experiências mostram valores aproximados de K_{IC} , para tamanhos de grãos próximos. Nas duas técnicas a tenacidade aumenta com a elevação da fração cristalizada.

5.3.3 Morfologia das Fraturas e Micrografias

Após a realização dos ensaios de resistência e tenacidade à fratura, o perfil das superfícies de fratura foram analisados. As amostras testadas no aparato esferas sobre três esferas apresentam a origem da fratura sempre localizadas no centro da espécime, diretamente abaixo da bola de carregamento, como previsto por Danzer (29, 30). As amostras com espessura entre 0,7 e 1,2 mm quebraram sempre em dois ou três pedaços, enquanto que amostras com espessuras superiores a 1,2 mm fraturavam em quatro ou cinco partes.

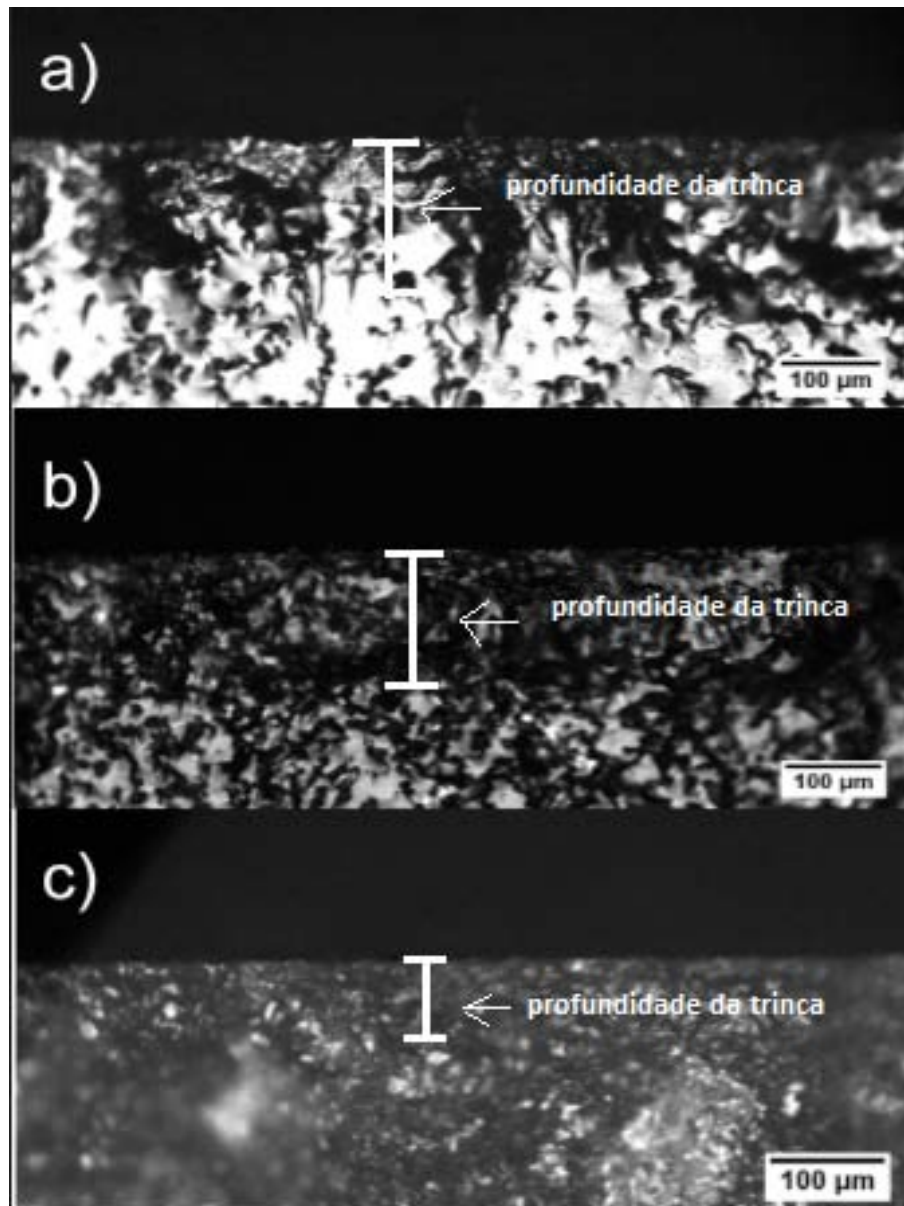
As superfícies de fratura de todas as espécimes testadas pela técnica de flexão de quatro pontos foram examinados por microscopia óptica, e algumas delas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 24 mostra micrografias ópticas das amostras de tamanho 13 μm , tratadas durante 2 h à 535 °C para crescimento cristalino e a 460 °C para nucleação durante a) 17 horas com $f = 16 \%$, b) 35 horas e $f = 34 \%$ e c) 102 horas com $f = 65 \%$, revelando a profundidade da trinca após o teste de flexão de quatro pontos.

A profundidade da trinca também pode ser contemplada por micrografias eletrônicas de varredura, como apresenta a Figura 25, para diferentes tamanhos de grãos e frações volumétricas cristalinas. As micrografias obtidas por MEV são das superfícies das fraturas, das amostras com cristais de raio 6,5 μm e fração volumétrica cristalizada de 65 % em a) e b), e raio de 17 μm e fração volumétrica cristalizada de 24 % em c) e d).

Conforme aumenta a fração cristalina, a rugosidade da superfície também aumenta, e a superfície é diferente para tamanhos de precipitados de diâmetros variados. Mathias (8) realizou microscopia confocal das amostras com diferentes frações cristalinas e observou que quanto maior a fração cristalina da amostra, maior é a deflexão da trinca, sendo que a distribuição dos ângulos de deflexão médios variaram de 0,9° para a amostra vítrea e 18,7° para a amostra totalmente cristalizada.

Outro detalhe observado é que a maioria dos cristais são cortados pelo crescimento da

Figura 24: Micrografias ópticas das superfícies de fratura das amostras com cristais de raio $6,5 \mu m$, tratadas durante 2 h à $535 \text{ }^\circ\text{C}$ para crescimento cristalino e a $460 \text{ }^\circ\text{C}$ para nucleação durante a) 17 horas com $f = 16 \%$, b) 35 horas e $f = 34 \%$ e c) 102 horas com $f = 65 \%$.

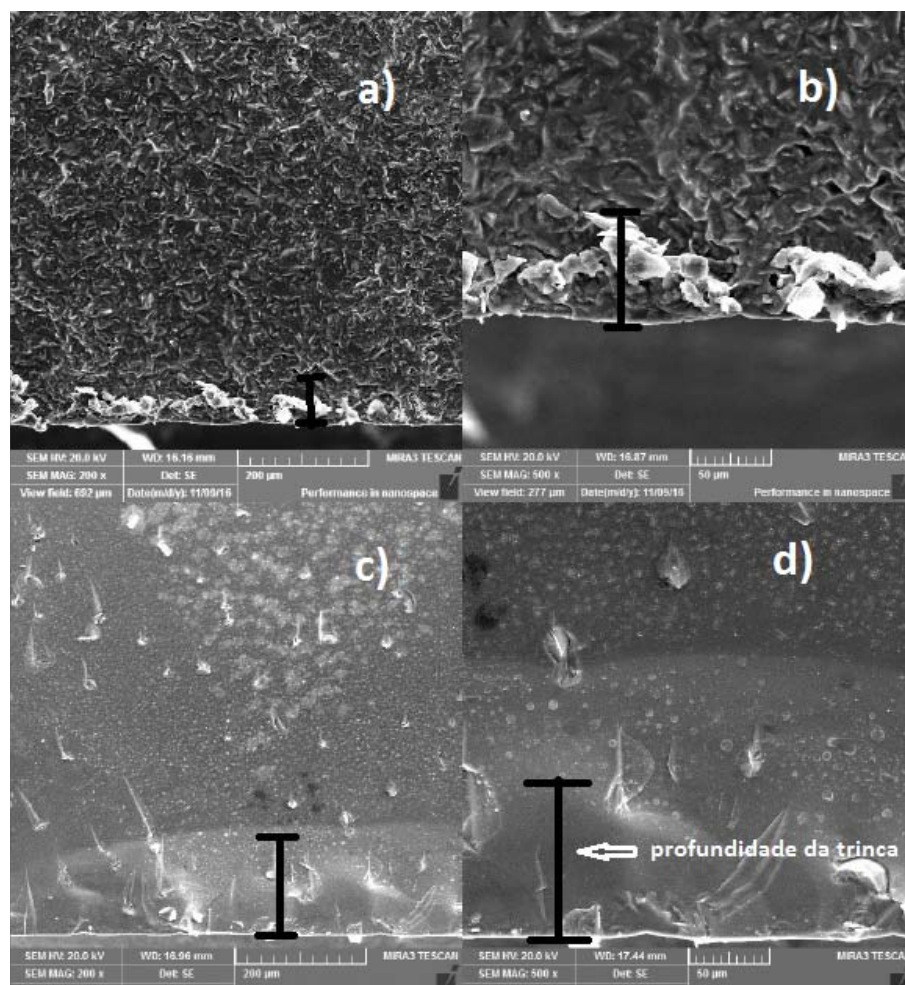


Fonte: A autora

trinca, como mostra a Figura 30, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para uma amostra com cristais de diâmetro $34 \mu m$ e fração cristalina de 16% .

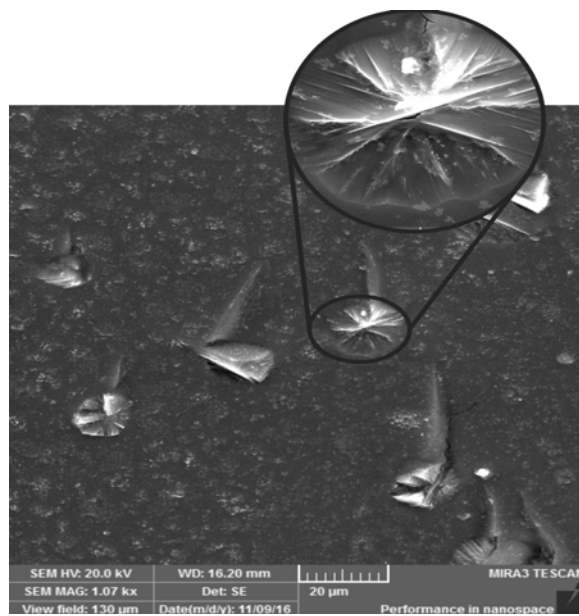
O cristal ampliado tem aproximadamente $18 \mu m$ de diâmetro. Este tamanho de valor menor que o diâmetro médio e pode significar que o cristal não foi cortado no seu eixo central.

Figura 25: Micrografias obtidas por MEV das superfícies das fraturas, das amostras com cristais de raio $6,5 \mu\text{m}$ e fração volumétrica cristalizada de 65 % em a) e b). Raio $17 \mu\text{m}$ e fração volumétrica cristalizada de 24 % em c) e d). As barras indicam a profundidade da trinca.



Fonte: A autora

Figura 26: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície da fratura, da amostra de cristal com diâmetro $34\ \mu\text{m}$ e fração cristalina de 16 %. O cristal ampliado tem aproximadamente $18\ \mu\text{m}$ de diâmetro.



Fonte: A autora

6. Discussão

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos, descrevendo os valores de falhas e raios críticos sem e com as tensões residuais, assim como mecanismos responsáveis que possam explicar os resultados obtidos.

6.1 Resistência à Flexão

Nos materiais vitrocerâmicos os cristais gerados durante o tratamento térmico de cristalização possuem propriedades diferentes de sua matriz vítrea assim, durante o resfriamento até a temperatura ambiente, surgem tensões residuais que podem ser trativas ou compressivas.

Mathias (8), utilizando técnicas de dilatométrica, encontrou os coeficientes de expansão térmica do vidro do dissilicato de lítio, com valor médio de $(12, 20 \pm 0, 02) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, e do cristal $(10, 10 \pm 0, 02) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, de acordo com (22). Como o coeficiente de expansão térmica do cristal é menor que o da matriz vítrea, ocorre uma compressão gerada pela matriz sobre o cristal. Outros fatores que podem contribuir na intensidade da tensão residual é a forma do cristal e a fração cristalina, descritos a seguir.

O modelo mais simples para calcular as tensões residuais dentro do cristal e na interface matriz/cristal, em vitrocerâmicas com cristais esféricos e isotrópicos e com baixa fração cristalina, foi proposto por Selsing, descrito pela equação (10). Mori e Tanaka *apud* (20) e Hsueh e Becher *apud* (20) calcularam a tensão residual levando em consideração a fração cristalizada da amostra se $f = 0$, a equação (13) se torna a equação de Selsing. A tensão

no precipitado de formato esférico é dado por:

$$\sigma_p = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\frac{1}{3K_p} + \frac{1}{4(1-f)G_m} + \frac{f}{3(1-f)K_m}}, \quad (13)$$

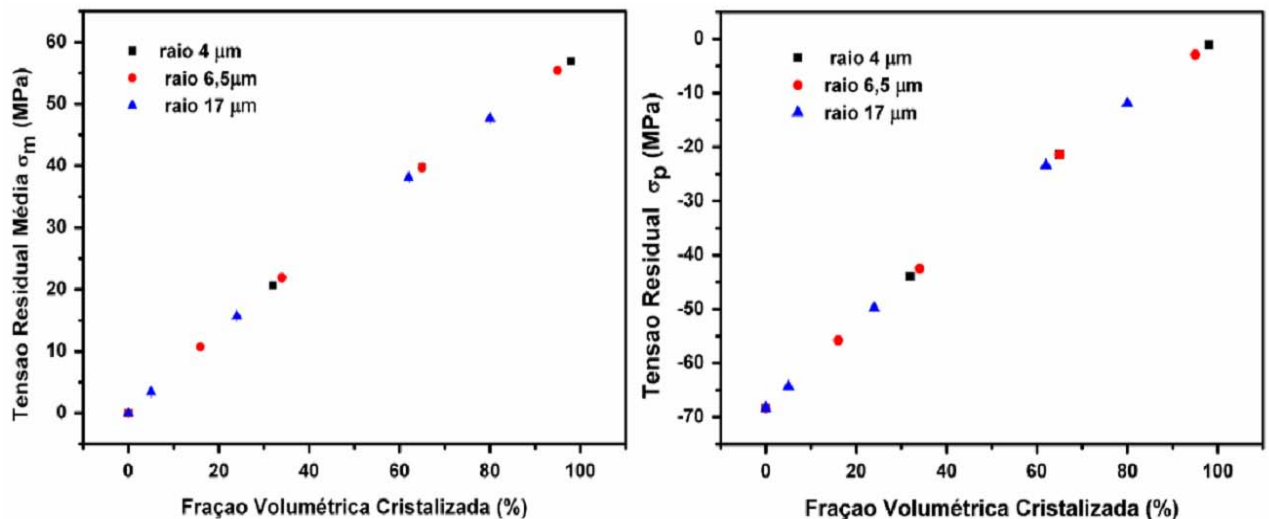
em que $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ é o módulo de cisalhamento, $K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$ é o módulo de compressibilidade, f é a fração volumétrica cristalizada e E é o módulo de elasticidade, e os índices m e p é para matriz vítrea e precipitado, respectivamente. Os valores utilizados do módulo de elasticidade da matriz $E_m = 122$ GPa, do precipitado $E_p = 75$ GPa, os coeficientes de Poisson $\nu_m = 0,22$ e $\nu_p = 0,19$ foram retirados de (8, 22).

A partir da equação (13) podemos calcular, e com a condição de equilíbrio, a tensão média (σ_m) na matriz vítrea, que possui sinal oposto de σ_p .

$$f.\sigma_p + (1 - f)\sigma_m = 0. \quad (14)$$

Os valores obtidos das tensões residuais são apresentados na Figura 27.

Figura 27: a) Tensão residual média ao redor do precipitado, na matriz vítrea; b) tensão residual no precipitado, em função da fração volumétrica cristalizada. Ambas foram calculadas pelo modelo de Hsueh e Becher *apud* (20).



Fonte: A autora

Conforme a fração volumétrica cristalina aumenta, a tensão residual média na matriz vítrea aumenta linearmente, independente do tamanho do cristal, conforme mostra a Figura 27 (a). O contrário ocorre para a tensão no precipitado, que diminui com o

aumento da tensão na matriz vítrea de maneira linear, Figura 27 (b).

Conhecendo os valores experimentais da tenacidade à fratura e resistência à flexão, podemos estimar o tamanho da falha crítica para os diferentes tamanhos de cristal e frações volumétricas cristalizadas, utilizando a equação (15), assumindo uma trinca semi-elíptica na superfície da amostra.

$$c = \left(\frac{K_{IC}}{1,28\sigma_s} \right)^2, \quad (15)$$

sendo K_{IC} a tenacidade à fratura do vidro, que é a parte mais frágil da vitrocerâmica, obtida pela técnica de flexão de quatro pontos, σ_s é a resistência à flexão obtida pela técnica esferas sobre três esferas, e c é o raio da trinca.(9) Os valores estimados para o raio crítico, com e sem as tensões residuais, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Tamanho da falha crítica (c), tensão residual média (σ_m) da fase vítrea, tamanho da falha crítica considerando a influência da tensão residual no vidro (c_m), tamanho crítico dos cristais para fratura espontânea sob ação de tensões (R_c) e livre caminho médio da trinca (λ_m), antes de encontrar um precipitado cristalino, em função da fração cristalizada das amostras vitrocerâmicas.

Fração Cristalina	Tamanho da Falha Crítica		Tamanho da Falha Crítica com Tensão Residual		
	c (μm)	σ_m (MPa)	c_m (μm)	R_c (μm)	λ_m (μm)
Vidro	$34,7 \pm 0,8$	0	$34,7 \pm 0,8$	-	-
raio 4 μm					
4	$15,2 \pm 0,9$	2,7	$14,8 \pm 0,8$	$8,5 \pm 0,4$	128
32	$11,2 \pm 0,8$	20,7	$8,5 \pm 1,0$	$6,1 \pm 0,5$	11,3
65	$8,5 \pm 0,6$	39,2	$6,3 \pm 0,8$	$4,9 \pm 0,3$	2,9
98	$7,7 \pm 0,2$	56,9	$5,4 \pm 1,1$	$4,6 \pm 0,2$	0,1
raio 6,5 μm					
16	$13,2 \pm 0,9$	10,7	$12,7 \pm 0,4$	$7,4 \pm 0,7$	45,5
34	$10,5 \pm 0,9$	21,9	$8,6 \pm 1,3$	$6,1 \pm 0,5$	16,8
65	$8,5 \pm 0,9$	39,7	$6,8 \pm 0,8$	$4,9 \pm 0,3$	4,7
95	$5,4 \pm 0,9$	55,4	$3,9 \pm 1,8$	$3,1 \pm 0,7$	0,5
raio 17 μm					
5	$17,3 \pm 2,1$	3,4	$15,5 \pm 0,2$	$9,6 \pm 0,4$	430,7
24	$15,2 \pm 2,1$	15,7	$12,9 \pm 2,9$	$8,6 \pm 1,2$	71,7
62	$13,4 \pm 1,5$	37,6	$9,3 \pm 2,3$	$7,7 \pm 0,8$	13,9
80	$8,5 \pm 0,4$	47,8	$6,7 \pm 0,6$	$4,9 \pm 0,2$	5,7

Fonte: A autora

O tamanho para a falha crítica no vidro foi de $34,7 \pm 0,8 \mu m$ e para as amostras com

frações elevadas de 98 % para o cristal de raio 4 μm e 95 % para o de 6,5 μm foi $7,7 \pm 0,2 \mu m$ e $5,4 \pm 0,9 \mu m$, respectivamente.

Considerando as tensões residuais na matriz vítrea que também influenciam na propagação das trincas, é possível determinar o tamanho das falhas críticas levando em consideração essas tensões (9). Para estipular os valores das tensões residuais médias (σ_m) na matriz vítrea, foram utilizados as equações (13) e (14). Os tamanhos das falhas críticas sofrem o efeito dessas tensões residuais, diminuindo o tamanho necessário para que a fratura espontânea ocorra. Para estimar os tamanhos dos defeitos críticos considerando as tensões residuais (c_m), utilizamos a equação (16). Os resultados estão contidos na tabela 3.

$$c_m = \left(\frac{K_{IC}}{1,28(\sigma_s - \sigma_m)} \right)^2. \quad (16)$$

A influência da tensão residual na matriz vítrea faz com que o tamanho da falha crítica para a fratura espontânea diminua na medida em que a tensão da matriz aumenta. Para precipitados de diâmetro 13 μm , tem-se que falha crítica com tensão residual é de 15 μm com $f= 16 \%$ e para fração de 95 % o valor de 8 μm , que são os mesmos valores encontrados por Serbena e colaboradores. (9)

Outro fator que pode ocorrer é de uma trinca começar a nuclear na fase vítrea ao redor do cristal, devido à ação de tensões externas. Green (38) estimou o tamanho crítico do precipitado para a nucleação de uma trinca, que pode ser a causa da fratura do material. O raio crítico (R_c) estimado por Green é dado por:

$$R_c = \frac{\pi K_{IC}^2 (\alpha + 1)^5}{\alpha [2\sigma_s (\alpha + 1)^2 - \sigma_p]^2 (\alpha + 2)}, \quad (17)$$

sendo α um fator geométrico igual a $\frac{\pi}{2}$ para precipitados esféricos, σ_s a resistência à flexão experimental (Figura 22), σ_p a tensão residual no precipitado (Figura 27 b) e K_{IC} a tenacidade à fratura do vidro (Figura 22).

Comparando os valores de c_m e R_c na tabela 3, nota-se que o raio crítico para a nucleação espontânea sob carregamento é menor do que o tamanho dos defeitos críticos existentes nas amostras. O raio crítico calculado pela equação (17) está na ordem dos

tamanhos dos cristais individuais para os precipitados de diâmetro $8 \mu m$, isso pode implicar que o próprio cristal pode ser a causa da falha, explicando a razão pela qual os cristais de tamanhos maiores apresentam maiores valores de resistência à flexão. Para os cristais de diâmetro $13 \mu m$ o raio crítico tem o mesmo valor do raio experimental para a fração cristalina de 16 %, e para os precipitados de $34 \mu m$, R_c para a fração de 5 % tem valor de $9,6 \mu m$, sendo que o valor experimental é de $17 \mu m$. Esta situação pode ser responsável pela limitação da resistência à flexão, em que podem ocorrer a nucleação espontânea de trincas ao redor do precipitado sob carregamento, justificável pelo tamanho dos precipitados cristalinos, que é aproximadamente iguais ao raio crítico do precipitado (R_C).

Conforme a fração cristalina aumenta, os valores de c_m e R_c diminuem, isso ocorre pois nas frações acima de 30 %, os cristais começam a se agrupar formando precipitados maiores, como pode-se observar nas Figuras 16 e 17, obtidas por microscopia óptica. Existe, portanto, uma probabilidade maior de ocorrer uma fratura devido a carregamentos externos para amostras que apresentam cristalização superior a 35 %, esta probabilidade aumenta quanto maior for os tamanhos dos cristais.

O livre caminho médio (λ_m) da trinca na matriz vítrea, entre dois cristais, pode ser calculado pela equação (18), em que d é o diâmetro do precipitado, f é a fração cristalina.(9)

$$\lambda_m = \frac{2d(1-f)}{3f}. \quad (18)$$

Os valores para o livre caminho médio são apresentados na tabela 3, evidenciando que λ_m diminui com o aumento da fração cristalizada. Comparando os valores do livre caminho médio com os tamanhos da falha crítica, considerando as tensões residuais, em baixas frações cristalizadas o tamanho dos defeitos críticos é sempre menor do que o livre caminho médio da trinca, o que podem limitar a resistência à flexão das amostras.

Li e colaboradores (35) estudaram os efeitos do tamanho do cristal sobre as propriedades mecânicas do dissilicato de lítio utilizando a técnica de flexão de três pontos. Os cristais possuíam formatos de bastonetes com comprimentos variando de $0,6 \mu m$, $0,7 \mu m$, $1,2 \mu m$, e $3,3 \mu m$. A partir de imagens fractográficas eles observaram que os cristais de

tamanhos maiores tem superfícies mais rugosas, e apresentam claramente um efeito de bloqueio, o que poderia retardar o caminho da trinca, comparado com os cristais de tamanhos menores. Contudo, as análises feitas por DRX mostram que eles possuem valores de resistência a flexão muito próximos.

Este fato pode ser explicado considerando outro fator: o fato da matriz vítrea e da fase cristalina possuírem diferentes coeficientes de expansão térmica, e que durante os testes de flexão, as tensões residuais da matriz vítrea se sobrepõe com as macro tensões externas nas bordas das amostras, facilitando a propagação das trincas na matriz vítrea . Esse efeito é chamado de efeito de micro tensão residual, que também influi para o decréscimo da resistência a flexão.(35)

Assim, o efeito de bloqueio e o efeito de micro tensão residual devem ser considerados simultaneamente, pois para amostras de tamanhos de cristais menores, esses cristais apresentam um efeito de bloqueio limitado diminuindo a resistência. Para cristais maiores o efeito de micro tensões residuais neutraliza o efeito de bloqueio dos cristais, diminuindo a resistência à flexão. Para as amostras de cristais com tamanhos intermediários os efeitos positivos e negativos podem ser moderados, causando um pequeno aumento na resistência. (35)

Huang e colaboradores (36) produziram uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio de alta resistência em um sistema complexo de vidro, composto por $SiO_2 - Li_2O - CaO - P_2O_5 - ZrO_2$. Eles estudaram a influência das temperaturas de recozimento e cristalização, a microestrutura e propriedades mecânicas como tenacidade à fratura pela técnica de indentação Vickers e resistência à flexão pela técnica de flexão de três pontos deste sistema.

Apesar dos sistemas vítreos comparados serem de lotes e porcentagem de SiO_2 em peso diferentes, a influência da temperatura pode ser observada, sendo que quanto maior for a temperatura de recozimento em várias fases, a resistência à flexão da vitrocerâmica diminui de 439 ± 93 MPa para 371 ± 49 MPa, enquanto a tenacidade à fratura aumenta de $0,93 \pm 0,01$ MPa. $m^{\frac{1}{2}}$ a $1,29 \pm 0,07$ MPa. $m^{\frac{1}{2}}$. Isso pode ser explicado pelo fato de que uma temperatura mais elevada aumenta o tamanho dos cristais de LS_2 . (36)

6.2 Tenacidade à Fratura

A tenacidade à fratura K é um parâmetro utilizado para medir a resistência de um material à fratura frágil, sendo que quando a magnitude do fator de intensificação de tensão do modo I de propagação da trinca atinge um valor crítico, K_{IC} , a trinca começa a caminhar e descreve o início da extensão da fratura. Na maioria das vezes os valores de K_{IC} decrescem com o aumento da taxa de deformação, com o decréscimo de temperatura e com a redução do tamanho do grão. (4)

A Figura 22 mostra os valores de tenacidade a fratura medida pela técnica de flexão de quatro pontos em função da fração volumétrica cristalizada do LS_2 , variando os diâmetros dos cristais que são da ordem de $8 \mu m$, $13 \mu m$ e $34 \mu m$. A medida que a fração cristalina aumenta, o valor da tenacidade também cresce, independente do tamanho do precipitado, contudo, para cristais de raios maiores como o de $17 \mu m$ o crescimento é mais rápido e apresenta valores de tenacidade mais elevados que os de raios 4 e $6,5 \mu m$.

Observa-se na Figura 22 que a tenacidade à fratura aumenta com o tamanho de grão. Na literatura onde esse tipo de dependência é observado, ele é conhecido como curva-R. Nesse caso, a trinca ao se propagar dissipa energia. A curva de tenacidade aumenta com o tamanho da trinca acima de valores de K_{IC} e atinge um valor constante para um crescimento ao longo da trinca. (39)

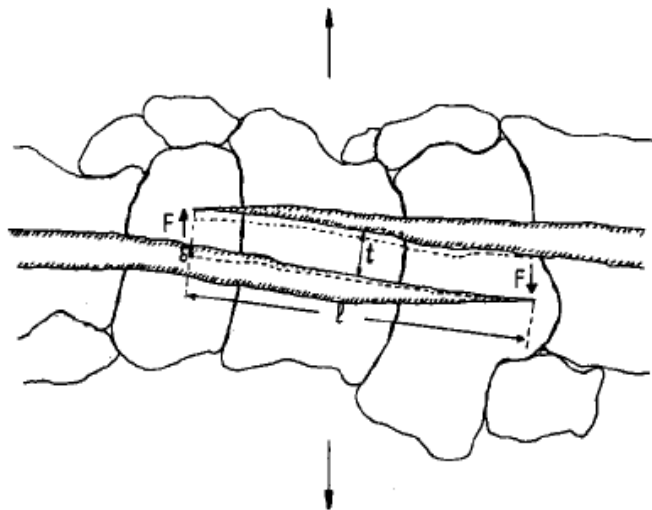
O tipo de curva-R varia em função das geometrias e preparo das amostras e também com o tipo de teste utilizado para calcular a resistência à propagação da trinca R. Na Figura 22, nota-se que conforme o diâmetro do cristal aumenta, o crescimento de K_{IC} cresce rapidamente se comportando como uma curva-R. Na literatura existem poucos estudos sobre curva-R em vitrocerâmicas, sendo mais relatados estudos com cerâmicas, como a alumina. (40, 41).

Existem pouquíssimos trabalhos na literatura sobre a curva-R em vitrocerâmicas. Ve-kinis e colaboradores (41) estudaram o comportamento da curva-R em um material com 96 % em peso de alumina em uma matriz vítrea de $MgO - CaO - Al_2O_3$ pela técnica de dupla torção, comparando valores experimentais e modelos teóricos para trincas transgranulares. Os grãos desse material variavam de $2-35 \mu m$, sendo que para grãos maiores o

valor da tenacidade aumenta a um valor limite, enquanto diminui o comprimento da zona de ponteamto, o que ainda é um mistério. Eles calcularam e concluíram que a alumina apresenta um comportamento de curva-R, onde a resistência à extensão da fissura aumenta a medida que a trinca cresce. Isto acontece por causa das trincas que atravessam os grãos que não se fraturaram. A geometria irregular dos grãos também influenciam, pois o efeito de compressão das tensões térmicas residuais significa que o trabalho tem de ser feito contra o atrito e no esmagamento em pontos de contato à medida que os grãos livres são arrancados.

Os autores consideraram três fatores que influenciam na curva-R. O primeiro fator refere-se à ponteamto de ligamentos elásticos da trinca. O ligamento elástico é considerado em forma de feixe, sendo este feixe incorporado na face superior da fissura em uma das extremidade e na face inferior da trinca na outra, como mostra a Figura 28. A conclusão dos autores é a de que estes ligamentos elásticos não contribuem significativamente para o aumento nos valores de tenacidade.

Figura 28: Diagrama esquemático do ponteamto de ligamentos elásticos da trinca.

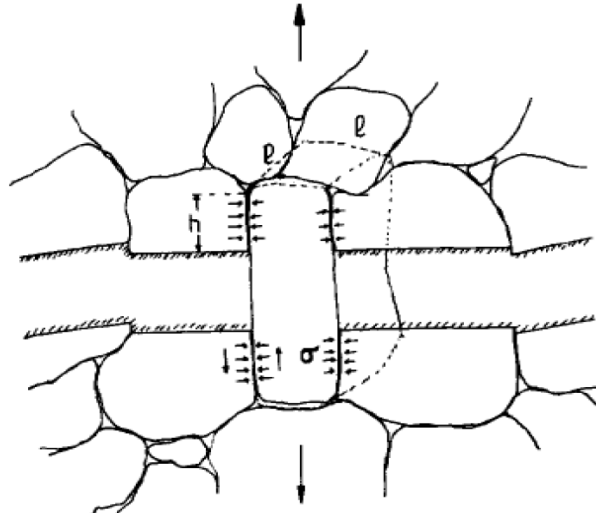


Fonte: (41)

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

faces trabalhar contra o atrito, quando um grão livre é arrancado, como mostra a Figura 29.

Figura 29: Diagrama esquemático de um grão encravado trabalhando contra o atrito devido ao movimento relativo das faces de trinca.



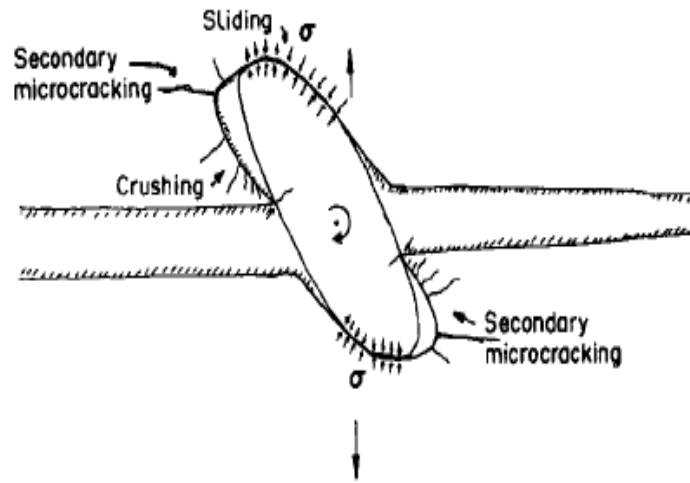
Fonte: (41)

Geralmente são os grãos maiores que unem as faces da trinca, sendo que estes grãos são os que mais contribuem para o aumento da tenacidade. É observado que apenas uma pequena fração dos grãos interligados estão sujeitos a forças de atrito.

O terceiro fator considerado é o da rotação de um grão ligante quando as faces da trinca se afastam. Observa-se que pequenas rotações, causadas por atrito, estão associadas a micro trincamentos secundários, como mostra a Figura 30. Assim, grãos maiores são responsáveis pelo aumento da tenacidade, que está associado a alta falha de dissipação de energia de atrito.

Albuquerque e Rodrigues (39) também estudaram o comportamento da curva-R pela técnica de torção dupla, para um material com composição de 65 % de SiO_2 , 31 % de Al_2O_3 e 1 % de Fe_2O_3 , comparando os valores por dois métodos: o método energético e o da mecânica da fratura elástica linear. Eles encontraram valores de resistência a propagação da trinca inicial, R_0 , com valores de $43 J/m^2$ pelo método energético e de $57 J/m^2$ pelo outro método. Tanto R_0 e o R_{max} não variaram com o tamanho do entalhe da amostra. As curvas-R obtidas pelos dois métodos apresentaram o mesmo comportamento, mas a sua forma ainda precisa de mais estudos para compreensão do seu significado físico.

Figura 30: Diagrama esquemático do ângulo de rotação de um grão ligante causado pelo atrito entre as faces da trinca.



Fonte: Adaptado de (41)

Deste modo, a Figura 22 apresenta fortes evidências do comportamento de curva-R para os vitrocerâmicos de dissilicato de lítio. Esse assunto merece ser investigado mais profundamente em estudos futuros.

7. Conclusões

O objetivo deste trabalho foi averiguar o efeito do tamanho do cristal e fração cristalina para algumas propriedades mecânicas da vitrocerâmica dissilicato de lítio. De maneira geral o aumento da fração cristalina tornou o vitrocerâmico mais resistente, aumentando o valor de tenacidade à fratura e resistência à flexão. O tamanho do cristal também é relevante, sendo que quanto maior o precipitado, maior é a tenacidade à fratura, e o inverso acontece com a resistência à flexão.

As conclusões obtidas após análise deste trabalho são:

I. O processo de nucleação e crescimento dos cristais dependem de muitos fatores além das temperaturas exatas de nucleação e crescimento, o vidro precisa estar homogêneo em todo seu volume, o forno necessita de uma calibração precisa e os erros experimentais devem ser considerados, para que a reprodução das amostras possam ser feitas;

II. A difração de raios X realizada nas amostras para confirmar as fases existentes, revelaram a fase dissilicato de lítio (LS_2), indexada pela ficha JCPDS 72-102, de estrutura monoclinica e fórmula $Li_2Si_2O_5$, que está de acordo com a literatura;

III. A tenacidade à fratura no dissilicato de lítio, calculada pela técnica de flexão de quatro pontos, aumenta com a fração volumétrica cristalizada e também com o tamanho do precipitado, sendo que quanto maior for o tamanho de grão, maior vai ser o valor de K_{IC} . A tenacidade à fratura para a amostra vítrea apresentou valor de $0,80 \pm 0,09 MPa.m^{0,5}$ e para o cristal de raio $17 \mu m$ e fração de 80 %, $K_{IC} = 3,05 \pm 0,20 MPa.m^{0,5}$, um aumento de 280 % em relação ao vidro;

IV. Para as medidas de resistência à fratura, foi utilizado a técnica de esferas sobre três esferas, em amostras vítreas e cristalizadas, com cristais de diâmetros de $7 \mu m$, 13

μm e $34 \mu m$ e frações volumétricas cristalinas entre 4 % e 98 %. Foi observado que a resistência à fratura aumenta com a diminuição do tamanho do grão. A resistência à flexão da amostra vítrea, para este tipo de teste, foi de 117 ± 11 MPa, e das amostras com fração cristalizada entre 95 % para cristal de raio $6,5 \mu m$, 98 % com raio do cristal de $4 \mu m$, foi 294 ± 23 MPa e 297 ± 22 MPa, respectivamente; Foi observado que os resultados experimentais podem ser explicados pelo modelo proposto por Green.

V. Conforme a fração volumétrica cristalina aumenta, a tensão residual média aumenta linearmente, independente do tamanho do cristal. O contrário ocorre para a tensão no precipitado, que diminui com o aumento da tensão na matriz vítrea de maneira linear.

VI. Conforme aumenta a fração cristalina a rugosidade da superfície de fratura também aumenta, e a superfície é diferente para tamanhos de precipitados de diâmetros variados. Outro detalhe observado é que a maioria dos cristais são cortados pelo crescimento da trinca;

VII. Este trabalho representa uma contribuição importante na área de propriedades mecânicas de vitrocerâmicas, pois não há estudos publicados na literatura que caracterizam as propriedades mecânicas do LS_2 , variando a fração cristalizada e o tamanho do grão, simultaneamente.

8. Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões para a realização de trabalhos a partir dos resultados obtidos neste trabalho, sugerimos:

- I. Estudar a influência do tipo e caminho da trinca na tenacidade à fratura, em função da fração cristalina e diferentes tamanhos de grãos;
- II. Realizar medidas experimentais e cálculos da curva-R e seu comportamento para a vitrocerâmica dissilicato de lítio, variando os tamanhos de grãos e fração volumétrica cristalizada.

Referências Bibliográficas

- 1 SHELBY J. E. Introduction to Glass Science and Technology. 2^a ed. Cambridge; UK. Advancing the chemical Sciences, 2005.
- 2 ALVES, O. L. Vidros. Cadernos Temáticos - Química Nova na Escola. São Paulo. v.1, p. 9-20, 2001.
- 3 ZANOTO E. D. Vitrocerâmica. I Encontro Nacional de Cerâmica da Associação Brasileira de cerâmica.p. 88-101, Out/1986.
- 4 CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- 5 JAMES P. F. Kinetics of crystal nucleation in lithium silicate glasses. Physics and Chemistry of Glasses. 1974; Volume 15, n.4, p. 95-105.
- 6 SOARES P.C.Jr, ZANOTTO E.D., FOKIN V.M., JAIN H. TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids v.331 p. 217–227, 2003.
- 7 NASCIMENTO, M. L. F. ZANOTTO, E. D. Does Viscosity Describe the Kinetic Barrier for Crystal Growth from the Liquidus to the Glass Transition? The Journal of Chemical Physics, v. 133, n.174701, 2010
- 8 MATHIAS,I. Caracterização mecânica e transição frágil-dúctil em materiais vitrocerâmicos. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2015.

- 9 SERBENA, F. C. MATHIAS, I. FOERSTER, C.E. ZANOTTO, E.D. Crystallization toughening of a model glass-ceramic. *Acta Materialia* v. 86, p. 216-228, 2015.
- 10 PADILHA A. F. *Materiais de Engenharia*. Hemus SA, 2000.
- 11 ARAÚJO E. B. Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. v.19, n. 3, 1997.
- 12 BRAUM, S. E. Efeito do Grau de Cristalização nas Propriedades Mecânicas de Vitrocerâmicas de Dissilicato de Lítio. *Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008*
- 13 ARAUJO, E. B. Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. *Revista Brasileira de Ensino de Física, São Paulo*, v. 20, n.4, p. 359-362, 1998.
- 14 HOLAND, W. B., G. H. *Glass-Ceramic Technology*. 1^a. New York: American ceramic Society/Wiley, 2002
- 15 FOKIN V. M., ZANOTTO E.D., YURITSYN N. S., SCHMELZER J.W.P. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. *Journal of Non-crystalline Solids*. v. 352, p. 2681-2714, 2006.
- 16 ZANOTTO E.D., MIGLIORE A.R. Jr., *Propriedades Mecânicas de materias cerâmicos: uma introdução*. *Cerâmica* v.37, p.7-16, 1991.
- 17 MASSARDO, S.B. *Nanoindentação em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio – fractografia e propriedades mecânicas*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- 18 MEYERS, M. CHAWLA, K. *Mechanical Behavior of Materials*. New York: Cambridge University Press, 2009.
- 19 SUTERIO, R. *Medições de tensões residuais por indentação associada à holografia eletrônica*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

- 20 SERBENA, F. C.; ZANOTTO, E. D. Internal residual stresses in glassceramics: A review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 358, n. 6-7, p. 975-984, 2012.
- 21 SOARES Jr. P.C.,LEPIENSKI C.M. Residual stress determination on lithium disilicate glass-ceramic by nanoindentation. *Journal of Non-Crystalline Solids* v.348 p. 139-143, 2004.
- 22 MASTELARO, V.R. ZANOTTO, E.D. Residual stresses in a soda-lime-silica glass-ceramic. *Journal of Non-Crystalline Solids* v.194 p. 297-304, 1996.
- 23 FOKIN, V.M. ABYZOV, A.S. SCHMELZER, J. W.P. ZANOTTO, E.D. Stress induced pore formation and phase selection in a crystallizing stretched glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* v.356 p. 1679-1688, 2010.
- 24 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*. 6^a. ed. [S.l.]: Thomson Brooks/ Cole, 2007.
- 25 FOKIN; V. M., CABRAL; A.A. ,REIS; R.M.C.V. , NASCIMENTO; M.L.F., ZANOTTO;E.D. Critical assessment of DTA-DSC methods for the study of nucleation kinetics in glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* v.356 p 358-367, 2010.
- 26 CULLITY, B. D. *Elements of X-RAY DIFFRACTION*. United States of America: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- 27 DEDAVID; B. A., GOMES, C. I. ,MACHADO, G. M *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras*. Ed. PUCRS, Porto Alegre, 2007.
- 28 BORGER, 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, n 9, p 1425-1436, Sep 2002.
- 29 BORGER, A.; SUPANCIC, P.; DANZER, R. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: Part II: analysis of possible errors in the strength determination *Journal of the European Ceramic Society*. V. 24, n 10, p 2917-2928, 2004.

- 30 BORGER, A.; SUPANCIC, P.; DANZER, R. LUBE, T.; HANRRER, W. The ball on three balls test—Strength and failure analysis of different materials. *Journal of the European Ceramic Society*. V. 27, n 2, p 1481-1485, 2007.
- 31 <http://wm.unileoben.ac.at:8080/webMathematica/ISFK/B3B-strength-webApp.jsp>
- 32 QUINN, G. D. et al. Flexural Strength of Ceramic and Glass Rods. *Journal of Testing and Evaluation*, v. 37, n. 3, p. 222-244, May 2009
- 33 MORRELL, R. Fracture toughness testing for advanced technical ceramics: internationally agreed good practice. *Advances in Applied Ceramics*, v. 105, n. 2, p. 88-98, Apr 2006
- 34 T. C. I. T. ISO 14704:2016 - Test method for flexural strength of monolithic ceramics at room temperature. 2016. Acesso em 12/10/2016.
- 35 LI, D., GUO, J.W., SWANG, X., ZANGUE, S.F., HE, L. Effects of crystal size on the mechanical properties of a lithium disilicate glass-ceramic. *Materials Science e Engineering A* v. 669, p. 332–339, 2016.
- 36 HUANGA,S.; CAO A,P.; WANGA, C.; HUANG, Z.; GAOA, W. Fabrication of a high-strength lithium disilicate glass-ceramic in a complex glass system. *Journal of Asian Ceramic Societies* v.1 p. 46–52, 2013
- 37 DAVIDGE R. W.; GREEN, T. J. The strength of two-phase ceramic/glass materials. *Journal of materials science* V. 3, p. 629-634, 1968.
- 38 GREEN; D. J. Stress-Induced Microcracking at Second- Phase Inclusions. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 64, n° 3, p. 138-141, 1981.
- 39 ALBUQUERQUE M.da C. F.; RODRIGUES J. A.; Characteristics of the double-torsion test to determine the R-curve of ceramic materials. *Mat. Res.* v.9 no.4 São Carlos Oct./Dec. 2006

- 40 STEINBRECH R. W.; REUCHL,A.; SCHAAWACHTER W. R-Curve Behavior of long Cracks in Alumina. Journal of the American Ceramic Society. Vol. 73, No. 7, 2010.
- 41 VEKINIS, G. ASHBY, M. F.. BEAUMONT, P.W.R. R-curve behaviour of Al_2O_3 ceramics. Acta Metallurgica et Materialia. Vol. 38, no 6, p. 1151-1162, 1990.