

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

IVAN MATHIAS

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E TRANSIÇÃO FRÁGIL-DÚCTIL EM MATERIAIS
VITROCERÂMICOS

PONTA GROSSA
2015

IVAN MATHIAS

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E TRANSIÇÃO FRÁGIL-DÚCTIL EM MATERIAIS
VITROCERÂMICOS

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Ciências - Área de concentração: Física - da Universidade Estadual de Ponta Grossa como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Francisco C. Serbena

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos E. Foerster

PONTA GROSSA

2015

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

Mathias, Ivan
M431 Caracterização mecânica e transição
 frágil-dúctil em materiais vitrocerâmicos/
 Ivan Mathias. Ponta Grossa, 2015.
 176f.

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

 Orientador: Prof. Dr. Francisco C.
Serbena.

 Coorientador: Prof. Dr. Carlos E.
Foerster.

 1.Vidros. 2.Vitrocerâmicas. 3.Vidro
dissilicato de lítio. 4.Vidro
soda-calsílica. 5.Transição frágil-dúctil.
I.Serbena, Francisco C.. II. Foerster,
Carlos E.. III. Universidade Estadual de
Ponta Grossa. Doutorado em Ciências. IV.
T.

CDD: 530.413

TERMO DE APROVAÇÃO

IVAN MATHIAS

"Caracterização Mecânica e Transição Frágil-Dúctil em Materiais Vitrocerâmicos"

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

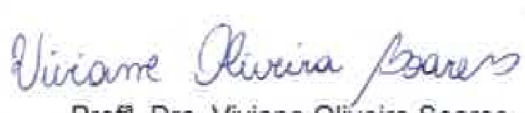
Orientador:



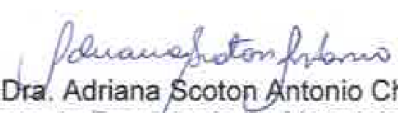
Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena
Departamento de Física - UEPG/PR



Prof. Dr. Paulo César Soares Júnior
Departamento de Engenharia Mecânica – PUC/PR



Profª. Dra. Viviane Oliveira Soares
Departamento de Ciências – UEM/PR



Profª. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto
Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG/PR



Prof. Dr. José Danilo Szezech Júnior
Departamento de Matemática e Estatística - UEPG/PR

Ponta Grossa, 01 de abril de 2015

Dedico à minha esposa, Shayane e aos
meus pais, Maridite e Izelso.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo;

Ao Prof. Dr. Francisco C. Serbena, pela orientação deste trabalho de doutorado;

Ao Prof. Dr. Carlos E. Foerster, pela co-orientação deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Carlos M. Lepienski, pela disponibilização do LabNano da UFPR para a realização das medidas de indentação instrumentada;

Ao Prof. Dr. Edgar D. Zanotto pela disponibilização do LaMaV para a preparação dos vidros e realização de medidas, além da contribuição para o trabalho;

À Prof^a Dr^a. Viviane O. Soares pela ajuda, tanto em análises realizadas no LaMaV quanto em discussões e conhecimentos passados nas mais diversas situações;

Ao Dr. Daniel Cassara pelos dados de viscosidade do LS₂;

Ao Dr. Vladimir Fokin pela ajuda e dados fornecidos relacionados ao 2N1C3S;

Ao Técnico "Zé" do LaMaV - UFSCar pela ajuda na fabricação dos vidros;

A todo o pessoal do LaMaV que contribuíram para a realização desse trabalho;

Ao departamento de engenharia de materiais da UEPG, pela disponibilização dos laboratórios de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura;

À Arotec, pela disponibilização do microscópio confocal a laser;

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

À minha esposa Shayane, por passar toda essa etapa ao meu lado, pela paciência, por acreditar em mim e me incentivar.

À minha família, pela paciência e incentivo durante todo o tempo de estudo;

Ao meu amigo André, pelas diversas discussões relativas ao meu trabalho e as outras nem tão relativas assim mas que tornaram a permanência no laboratório muito mais divertida;

Às técnicas do laboratório Talita e Letícia, pela ajuda na preparação das amostras para os ensaios mecânicos;

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

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

"Presta bastante atenção aos sábios conselhos, e recebe de coração a orientação, assim alcançarás a sabedoria."

(Provérbios 19:20)

RESUMO

No presente trabalho são estudados dois sistemas vítreos, o dissilicato de lítio (LS_2) e o soda-cal-sílica de estequiometria $2\text{Na}_2\text{O}.\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ (2N1C3S), bem como os vitrocerâmicos formados a partir destes através de tratamentos térmicos. Diversas propriedades foram determinadas para os dois sistemas em função da fração cristalizada, desde vidro até os 100%, com destaque para a tenacidade à fratura e a transição frágil-dúctil, sendo estas últimas determinadas somente para o LS_2 . Dureza e módulo de elasticidade foram obtidos para os dois sistemas e seus valores aumentam com a fração volumétrica cristalizada no vitrocerâmico, com exceção da dureza no 2N1C3S, que tem seu máximo para a fração cristalizada de 9%. Os coeficientes de expansão térmica foram determinados e são maiores na fase vítrea do LS_2 e na fase cristalina do 2N1C3S, gerando assim tensões residuais médias obtidas pelo modelo de Selsing de -76 MPa para o LS_2 (compressiva no cristal) e 232 MPa para o 2N1C3S (trativa no cristal). A tenacidade à fratura por indentação (K_C) foi determinada também para os dois sistemas, sendo utilizados os modelos de Anstis e Niihara. Os resultados mostram um aumento com a fração cristalina para o LS_2 e também uma dependência com a carga utilizada no teste. Já para o 2N1C3S, os valores de K_C sofrem uma redução em frações cristalinas intermediárias, comportamento atribuído às tensões residuais oriundas da diferença entre os coeficientes de expansão térmica e anisotropias elásticas do material. Os ensaios de resistência à flexão mostraram que para o LS_2 a resistência aumenta com a fração cristalina, passando de 103 ± 3 MPa para o vidro para 260 ± 20 MPa para a amostra totalmente cristalizada. Se não removermos a camada de cristalização superficial, este valor sobe para 290 ± 20 MPa. O aumento da resistência à flexão nos primeiros 20% da fração cristalizada é mais pronunciado. Como o tamanho dos precipitados foi mantido constante, esse aumento pode ser relacionado apenas ao aumento na fração cristalizada. A tensão residual na matriz, o raio crítico dos cristais para trincamento espontâneo e o livre caminho médio da trinca entre os precipitados foram considerados na análise do aumento da resistência à flexão. A existência de poros nas amostras foi um fator que limitou a sua resistência. Caso amostras sem poros fossem feitas, um aumento em torno de 20 a 30% da resistência seria obtido. A tenacidade à fratura (K_{DTIC}) foi determinada para o LS_2 pela técnica de torção dupla em função da fração cristalizada. Foi verificado que K_{DTIC} aumenta com a fração cristalizada, passando de $0,75 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para o vidro para cerca de $3,50 \pm 0,05 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para a amostra totalmente cristalizada, um aumento significativo de aproximadamente cinco vezes. Diversos fatores foram apontados como possíveis causas do aumento da tenacidade e foi verificado que os fatores considerados de forma isolada não são suficientes para descrever completamente o aumento na tenacidade. Os dados experimentais são melhor ajustados com um modelo de um parâmetro de ajuste recentemente proposto que relaciona a razão entre as áreas dos cristais e do vidro na superfície de fratura com a fração cristalizada. A transição frágil-dúctil (TFD) de amostras vítreas e vitrocerâmica (39% fração cristalizada) de LS_2 foram determinadas para três taxas de deformação. Foram determinadas as temperaturas de TFD para cada uma das taxas e foi verificada uma dependência com a taxa de deformação. Foram calculadas as energias de ativação para a TFD no vidro e vitrocerâmico, sendo elas de $5,2 \pm 0,2 \text{ eV}$ e $7 \pm 2 \text{ eV}$. Verificou-se que a energia de ativação da TFD no vidro se assemelha a energia de ativação do escoamento viscoso do LS_2 , concluindo assim que a TFD no LS_2 é governada pelo escoamento viscoso da matriz vítrea. Por fim, o fato da energia de ativação do

vitrocerâmico ser maior que do vidro foi atribuída ao fato de que a viscosidade da matriz vítrea seria "dificultada" pela presença dos precipitados cristalinos. Um modelo de viscosidade de um compósito com esferas rígidas foi utilizado como analogia para explicar essa observação.

Palavras-chave: Vidros; Vitrocerâmicas; Vidro dissilicato de lítio; Vidro soda-cal-sílica; Transição frágil-dútil; Tenacidade à fratura.

ABSTRACT

In this work two vitreous systems are studied, the lithium disilicate (LS_2) and sodium-calcium-silica with stoichiometry $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (2N1C3S) and the glass-ceramics formed from these by heat treatment. Several properties were determined for the two systems as a function of crystallized volume fraction, from glass to fully crystallization (100%), highlighting the fracture toughness and the brittle-ductile transition, with the last two determined only for the LS_2 glass-ceramic. Hardness and elastic modulus were obtained for the two glass-ceramics and their values increase with the crystallized volume fraction in the glass ceramic, with the exception of hardness of 2N1C3S, which has its maximum for the crystallized volume fraction of 9%. Thermal expansion coefficients were determined and are larger in the LS_2 glassy phase and in the 2N1C3S crystalline phase, thereby generating mean residual stresses obtained by Selsing model of -76 MPa for the LS_2 (compression in the crystal) and 232 MPa for the 2N1C3S (traction in the crystal). The indentation fracture toughness was also determined for the two systems using the Anstis' and Niihara's models. The results show an increase of indentation fracture toughness with the crystalline volume fraction for LS_2 glass-ceramic and also a dependence with indentation load. As for the 2N1C3S glass-ceramic, indentation fracture toughness are reduced at intermediate crystalline fractions, which is attributed to residual stresses arising from the difference between the thermal expansion mismatch between the glass and the crystalline phases. LS_2 glass-ceramic flexural strength increases with the crystalline fraction, from 103 ± 3 MPa for the glass to 260 ± 20 MPa for the fully crystallized sample. Without the removal of the crystallization surface layer, this value rises to 290 ± 20 MPa. The increase in flexural strength in the first 20% of the crystallized fraction is more pronounced. As the size of the precipitates was kept constant, this increase can be related only to the increase in the crystallized fraction. The residual stress in the matrix, the critical radius of spontaneous cracking of the crystals and the crack mean free path between the precipitates were considered in the analysis of the increase in flexural strength. The existence of pores in the samples was a factor that limited its resistance. The fracture toughness (K_{DTIC}) a function of the crystallized fraction was determined for LS_2 glass-ceramics using the double torsion technique. It was found that K_{DTIC} increases with the crystallized fraction, from $0.75 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ for the glass to about $3.50 \pm 0.05 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ for the fully crystallized sample, a significant increase of approximately five times. Several factors were analyzed as possible causes of the increase in K_{DTIC} . The experimental data are better adjusted with a recently proposed model with one adjustable parameter that relates the ratio of the crystal and glass areas to the crystallized volume fraction. The brittle-ductile transition (BDT) of LS_2 glass and glass-ceramic samples (39% crystallized volume fraction) were determined for three different strain rates. BDT temperatures were determined for each strain rate. Activation energies of BDT for the glass and glass-ceramic were obtained, which were 5.2 ± 0.2 eV and 7 ± 2 eV. It was found that BDT activation energy in glass resembles the activation energy of the LS_2 viscous flow, thus concluding the BDT in LS_2 is governed by viscous flow of the glass matrix. Finally, the fact of the activation energy of the glass ceramic be larger than the glass was attributed to the fact that the viscosity of the vitreous matrix is "hindered" by the presence of crystalline precipitates. A viscosity model of a rigid spheres composite was used as an analogy to explain this observation.

Keywords: Glasses; Glass-ceramics; Lithium disilicate glass; Soda-lime-silica glass; Brittle-ductile transition; Fracture toughness.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1: Representação das estruturas atômicas (a) cristalina e (b) amorfa.</i>	28
<i>Figura 2: Variação do volume específico com a temperatura para um sólido cristalino e um líquido super-resfriado.</i>	30
<i>Figura 3: Dependência do número de cristais com o tempo de tratamento do vidro 2N1C3S em 450 °C.</i>	35
<i>Figura 4: Esquema da taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento cristalino (u) em função da temperatura.</i>	36
<i>Figura 5: (a) Número de núcleos formados no LS₂ em função do tempo de tratamento em 430 °C e (b) taxa de nucleação em função da temperatura de tratamento observada por vários autores.</i>	37
<i>Figura 6: Taxa de crescimento cristalino em função da temperatura de tratamento para o LS₂.</i>	38
<i>Figura 7: Difrátogramas da porção central e superficial de uma amostra monolítica de dissilicato de lítio.</i>	39
<i>Figura 8: Expansão térmica para amostras de LS₂ vítrea e totalmente cristalizada.</i>	40
<i>Figura 9: (a) Número de núcleos formados no vidro 2N1C3S em função do tempo de tratamento em 450 °C e (b) taxa de nucleação estacionária em função da temperatura de tratamento para o vidro 2N1C3S.</i>	41
<i>Figura 10: Taxa de crescimento cristalino em função da temperatura de tratamento para o 2N1C3S.</i>	41
<i>Figura 11: Perfil de tensão (σ) como função da distância (r) de um precipitado de raio R. A tensão radial é constante no interior do precipitado e decai com $1/r^3$ fora do precipitado.</i>	44
<i>Figura 12: Representação esquemática dos três modos de propagação de trincas: (a) Modo I (modo de abertura); (b) Modo II (modo deslizante) e (c) Modo III (modo de rasgamento).</i>	47
<i>Figura 13: Mapa de condições de taxa de deformação em função da temperatura nas quais a liga exibe comportamento frágil ou dúctil.</i>	53
<i>Figura 14: Raio da ponta da trinca medido na indentação após diferentes deflexões, obtidas em diferentes taxas de deformação para temperaturas entre 520 °C e 600 °C (figura b). Indentação Vickers em 600 °C mostrando embotamento nas pontas das trincas (figura a).</i>	54
<i>Figura 15: Dependência da tenacidade à fratura com a temperatura, medida utilizando barras com entalhes Chevron em diferentes taxas de carregamento.</i>	54
<i>Figura 16: Indentador Vickers e a respectiva impressão residual deixada pelo mesmo.</i>	57
<i>Figura 17: Indentação em vitrocerâmica de LS₂ com 3% de fração cristalina. A medida do comprimento das trincas é dado por 2c e a medida da impressão por 2a.</i>	58
<i>Figura 18: Comparação das trincas Palmqvist e semicirculares geradas por um indentador Vickers, vistas em uma seção transversal.</i>	59
<i>Figura 19: Coletânea de dados realizada por Niihara e colaboradores [72]. O gráfico mostra a região de validade de cada equação que é apresentada pelo modelo.</i>	60
<i>Figura 20: Representação dos resultados de tenacidade à fratura obtidos por indentação Vickers com os modelos de Niihara, Miyoshi e Anstis, para duas amostras do material referência SRM 2100 com diferentes orientações.</i>	62
<i>Figura 21: Curva de carga versus deslocamento obtida com os dados coletados durante o ensaio de indentação instrumentada.</i>	65
<i>Figura 22: Perfil de indentação durante a realização do teste de indentação instrumentada. A superfície com o sistema "carregado" ilustra a situação em que há aplicação de carga enquanto que o sistema "descarregado" ilustra a superfície após a remoção da carga.</i>	67
<i>Figura 23: Visão esquemática do aparato de torção dupla e o alinhamento da amostra.</i>	69

<i>Figura 24: Amostra de LS_2 com 32% de fração cristalina preparadas para o ensaio de torção dupla: (a) amostra com entalhe e indentação Vickers de 10 N e (b) mesma amostra anterior após a propagação estável da trinca no aparato de torção dupla.</i>	70
<i>Figura 25: Visão esquemática do aparato de flexão em quatro pontos, com braço de torção igual a $L/4$.</i>	72
<i>Figura 26: Distribuição do momento que as amostras estão submetidas nos ensaios de flexão em (a) quatro e (b) três pontos.</i>	73
<i>Figura 27: Desenho esquemático de uma amostra preparada para ensaio de flexão em quatro pontos com entalhe SEPB.</i>	75
<i>Figura 28: Visão esquemática de uma mostra para ensaio de flexão em quatro pontos com entalhe SENB.</i>	75
<i>Figura 29: Efeito do raio da ponta da trinca na tenacidade à fratura.</i>	76
<i>Figura 30: Energia de fratura em função do tamanho de grão para diferentes cerâmicas óxidas com estrutura não-cúbica.</i>	77
<i>Figura 31: Microscopia óptica de amostra de LS_2 vítrea após ensaio de flexão de quatro pontos com taxa de deslocamento de $5\mu\text{m}/\text{min}$ com entalhe SEPB.</i>	78
<i>Figura 32: Amostra de LS_2 totalmente cristalizada com entalhe do tipo SEVNB. Detalhe para a curvatura na superfície da amostra que foi introduzida com a serra diamantada e o entalhe feito com o auxílio da lâmina de aço com pasta de diamante. O raio da ponta da trinca obtido com a técnica foi em torno de $20\mu\text{m}$.</i>	79
<i>Figura 33: Esquema de difração de raios X por dois planos cristalinos adjacentes. O caminho pontilhado é a diferença de caminho óptico entre os raios refletidos pelo primeiro e segundo planos.</i>	80
<i>Figura 34: Espectro obtido da difração de raios X de um material (a) cristalino e (b) amorfo.</i>	81
<i>Figura 35: Imagens do jig fabricado para o ensaio de torção dupla. a) jig com os suportes (esferas), b) jig posicionado para a realização do ensaio com a amostra de LS_2 e c) jig com amostra de LS_2 após a realização do ensaio.</i>	86
<i>Figura 36: Ferramenta customizada (Jig) utilizada para a realização dos ensaios de flexão de quatro pontos. (a) Peças internas do jig. Uma amostra foi colocada na posição entre as duas peças para melhor visualização da configuração que é montada durante o ensaio. (b) As três partes que compõem o jig. Os dois suportes do lado esquerdo são colocados dentro do cilindro que está do lado direito, na configuração mostrada na figura (a).</i>	87
<i>Figura 37: Série de indentações utilizada na técnica SEPB. (a) vista superior da superfície indentada e (b) vista da trinca gerada após a ruptura da amostra.</i>	88
<i>Figura 38: Aparato de flexão utilizado na determinação da tenacidade à fratura e transição frágil-dúctil das amostras.</i>	90
<i>Figura 39: DSC da amostra LS_2 vítrea. Picos de transição vítrea e de cristalização são identificados na figura.</i>	93
<i>Figura 40: Amostra vitrocerâmica de LS_2 com fração volumétrica cristalizada de 32% obtida através dos tratamentos térmicos de nucleação e crescimento.</i>	93
<i>Figura 41: Micrografias tratadas pelo software ImageJ [114] das amostras de LS_2 parcialmente cristalizadas com frações de (a) 3,5% (b) 12% (c) 33% e (d) 84%.</i>	94
<i>Figura 42: DSC da amostra 2N1C3S vítrea. Onset dos picos de transição vítrea e de cristalização são identificados na figura.</i>	95
<i>Figura 43: Micrografias tratadas pelo software ImageJ [114] do vitrocerâmico 2N1C3S com fração cristalina de (a) 8,5% e (b) 20,4%, com tamanhos de cristais de 4 e $6,5\mu\text{m}$, respectivamente.</i>	96
<i>Figura 44: Taxa de dilatação térmica obtida para as amostras 2N1C3S vítrea e totalmente cristalizada. O coeficiente de expansão térmica linear é dado pela inclinação da reta.</i>	98

<i>Figura 45: Difractogramas de amostras de vidro e vitrocerâmicas de LS_2 com frações cristalizadas de (a) 0 %, (b) 3,5 %, (c) 12 %, (d) 33 %, (e) 84 % e (f) 100 %. As linhas tracejadas indicam as posições dos picos da fase $Li_2Si_2O_5$ de acordo com a ficha JCPDS 72-102.</i>	99
<i>Figura 46: Difractogramas da cristalização do volume das amostras vitrocerâmicas de 2N1C3S com frações cristalinas de (a) 1,5%, (b) 2,5%, (c) 9,5%, (d) 52% e (e) 100%. As linhas tracejadas indicam as posições dos picos mais intensos da fase $Na_4CaSi_3O_9$ de acordo com a ficha JCPDS 75-1332.</i>	100
<i>Figura 47: Vitrocerâmica 2N1C3S com fração volumétrica cristalizada de 20 % (a) sem e (b) com a camada de cristalização superficial.</i>	101
<i>Figura 48: (a) Dureza e (b) módulo de elasticidade da vitrocerâmica de LS_2 em função da fração volumétrica cristalizada obtida por indentação instrumentada. A linha representa o ajuste linear dos dados experimentais deste trabalho.</i>	103
<i>Figura 49: (a) Dureza e (b) módulo de elasticidade da vitrocerâmica de 2N1C3S em função da fração volumétrica cristalizada obtida por indentação instrumentada. A linha do gráfico serve apenas de guia para os olhos.</i>	104
<i>Figura 50: Tensão residual em função da fração cristalizada para o dissilicato de lítio (a) e para o 2N1C3S (b) calculada através do modelo de Hsueh e Becher [40] apud [45], considerando precipitados esféricos. As flechas indicam a tensão residual no cristal e a tensão na matriz vítrea.</i>	107
<i>Figura 51: Micrografias ópticas de trincas geradas por indentação Vickers com carga de 10 N em amostras vitrocerâmicas de LS_2 com (a) 3%, (b) 12%, (c) 33%, (d) 79% de fração cristalizada.</i>	108
<i>Figura 52: Indentação Vickers em amostra vitrocerâmica de LS_2 totalmente cristalizada com carga de 10 N. Trincas surgem ao redor de toda a indentação, impossibilitando a medida acurada de K_C.</i>	109
<i>Figura 53: Tenacidade à fratura por indentação calculada usando o modelo de (a) Niihara e (b) Anstis para as amostras vitrocerâmicas de LS_2. Foram utilizadas cargas de 5 e 10 N nos ensaios. As linhas nos gráficos servem apenas de guia para os olhos.</i>	109
<i>Figura 54: Micrografias ópticas de trincas geradas por indentação Vickers com carga de 10 N em amostras vitrocerâmicas de 2N1C3S com (a) 9%, (b) 36%, (c) 52% e (d) 100%.</i>	111
<i>Figura 55: Tenacidade à fratura por indentação calculada usando o modelo de (a) Niihara e (b) Anstis para as amostras vitrocerâmicas de 2C1N3S. Foram utilizadas cargas de 0,5 à 10 N nos ensaios. As linhas nos gráficos servem apenas de guia para os olhos.</i>	111
<i>Figura 56: Resistência à flexão de amostras vitrocerâmicas de LS_2 em função da fração volumétrica cristalizada com a remoção da camada superficial. A linha apresentada no gráfico serve apenas de guia para os olhos.</i>	113
<i>Figura 57: Comparação dos valores de tenacidade à fratura para o LS_2 obtidos pelas técnicas de indentação (K_C) e torção dupla (K_{DTIC}). Os valores obtidos com a técnica de indentação subestimam os valores de tenacidade.</i>	118
<i>Figura 58: Perfil de fratura de amostras vitrocerâmicas de LS_2 obtidas através da técnica de microscopia confocal a laser. (a) Visão superior e (b) visão em perspectiva da amostra com 32% de fração volumétrica cristalizada; (c) visão superior e (d) em perspectiva da amostra totalmente cristalizada.</i>	119
<i>Figura 59: Mapeamento superficial das superfícies de fratura das amostras testadas pela técnica de torção dupla nas diferentes frações cristalizadas.</i>	120
<i>Figura 60: (a) Distribuição dos ângulos de deflexão das trincas obtidos para as superfícies de fratura das amostras testadas em torção dupla; (b) Contagem cumulativa dos ângulos de deflexão das amostras.</i>	120
<i>Figura 61: Tenacidade à fratura medida pela técnica de torção dupla em função da fração cristalizada. A linha no gráfico é o ajuste linear dos pontos obtidos.</i>	121
<i>Figura 62: Dependência da taxa de liberação de energia de deformação (G_C) em função da fração volumétrica cristalizada. As linhas tracejadas são os modelos sem a correção no módulo de elasticidade com o aumento da fração cristalina (E_g) enquanto que as linhas cheias são os mesmos modelos com as correções no módulo de elasticidade em função da fração cristalina (E_{gc}).</i>	122

Figura 63: Dados experimentais e G_C calculados a partir dos dados experimentais de rugosidade das superfícies de fratura de acordo com Faber e Evans [135] e Kotoul e colaboradores [142]. A influência do aumento do módulo de elasticidade também está sendo considerada.....	125
Figura 64: Influência do curvamento da trinca na taxa de liberação de energia de deformação de acordo com Green [133] para precipitados fortes e fracos com diferentes resistências comparados com os dados experimentais. r'/r_0 é a razão entre o raio do precipitado após a penetração parcial da trinca e o raio total do precipitado, para o caso de precipitados fracos.....	126
Figura 65: Tenacidade experimental e calculada através do modelo de Bower e Ortiz [143] para o aprisionamento e ponteameto.....	127
Figura 66: Ajuste dos dados experimentais conforme os modelos considerando a fração cristalizada.....	130
Figura 67: Curva representativa de tensão versus deformação em diferentes temperaturas para o vidro LS_2 testado na taxa de $2,5 \times 10^{-5} s^{-1}$	132
Figura 68: Micrografias da superfície da amostra de LS_2 testada em $463^\circ C$ com taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-5} s^{-1}$. (a) e (b) perspectivas superiores e (c) perspectiva lateral. A amostra vítrea foi deformada plasticamente sem quebrar.....	133
Figura 69: Superfícies de fratura de amostras vítreas de LS_2 (a) $24^\circ C$ em $2,5 \times 10^{-6} s^{-1}$, (b) $24^\circ C$ em $2,5 \times 10^{-5} s^{-1}$, (c) $24^\circ C$ em $2,5 \times 10^{-4} s^{-1}$, (d) $350^\circ C$ em $2,5 \times 10^{-6} s^{-1}$, (e) $440^\circ C$ em $2,5 \times 10^{-5} s^{-1}$ e (f) $459^\circ C$ em $2,5 \times 10^{-4} s^{-1}$ mostrando o crescimento estável das trincas durante os testes indicadas pelas flechas.....	134
Figura 70: Profundidade da trinca obtida após a indentação (a_{ind}) e a profundidade da trinca após o crescimento na realização do ensaio (a_{max}).....	134
Figura 71: Tensão de falha versus temperatura. As linhas pontilhadas verdes indicam a TFD para cada taxa de deformação. Símbolos abertos = fratura frágil; Símbolos fechados = deformação plástica. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.....	136
Figura 72: Variação da intensidade de tensão na fratura (K_F) em função da temperatura. K_F aumenta perto do regime de TFD, com exceção de $\epsilon = 2,5 \times 10^{-6} s^{-1}$. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.....	137
Figura 73: Deformação sofrida pelas amostras vítreas na ruptura em função da temperatura. Quando em regime dúctil, a deformação tende ao infinito pois não há fratura do material. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.....	138
Figura 74: Amostra de LS_2 vítreo submetida ao ensaio de flexão de quatro pontos em temperatura acima da TFD. A amostra deformou-se plasticamente sem que a fratura catastrófica ocorresse.....	138
Figura 75: Gráfico de Arrhenius da taxa de deformação versus $1/T$ (K^{-1}) das temperaturas de TFD com energia de ativação de $5,2 \pm 0,2$ eV.....	139
Figura 76: Dados de viscosidade em função da temperatura para o dissilicato de lítio. Os dados foram gentilmente cedidos por Zanotto e Cassara do LaMaV - UFSCar.....	140
Figura 77: Micrografia óptica de amostra do batch vitrocerâmico para os ensaios de TFD. Fração cristalizada de 39%.....	141
Figura 78: Micrografias da vitrocerâmica de LS_2 testada em $461^\circ C$ com taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-6} s^{-1}$. (a) visão lateral da amostra, evidenciando a curvatura na superfície lateral devido à deformação plástica sofrida durante o ensaio. (b) Detalhe da abertura da pré-trinca devido à deformação plástica da amostra.....	142
Figura 79: Superfície de fratura da amostra vitrocerâmica de LS_2 testada em temperatura ambiente com taxa de $2,5 \times 10^{-6} s^{-1}$. (a) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, (b) micrografia óptica da superfície de fratura e (c) imagem de MEV com maiores detalhes da superfície de fratura. As setas indicam o crescimento das trincas durante o ensaio de TFD e a seta menor em (c) indica a trinca gerada pela indentação.....	143
Figura 80: Superfície de fratura da amostra vitrocerâmica de LS_2 testada em $451^\circ C$ com taxa de $2,5 \times 10^{-6} s^{-1}$. (a) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, (b) micrografia óptica da superfície de fratura e (c) imagem de MEV com maiores detalhes da superfície de fratura. As setas	

<i>indicam o crescimento das trincas durante o ensaio de TFD e a seta menor em (c) indica a trinca gerada pela indentação.</i>	144
<i>Figura 81: Curva de tensão versus deformação em diferentes temperaturas para a vitrocerâmica de LS₂ com fração cristalina de 39% testada na taxa de $2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.</i>	145
<i>Figura 82: Comportamento da tensão na ruptura das amostras vitrocerâmicas em função da temperatura de realização do ensaio para as diferentes taxas de deformação. A tensão das amostras que não fraturaram foram calculadas no limite de deformação elástica observada. Símbolos fechados = amostras frágeis; Símbolos abertos = amostras dúcteis. As linhas verdes indicam as temperaturas de TFD. As linhas pontilhadas servem apenas de guia para os olhos.</i>	146
<i>Figura 83: Variação da intensidade de tensão na fratura em função da temperatura para as amostras vitrocerâmicas testadas nas diferentes taxas de deformação. As linhas pontilhadas servem apenas de guia para os olhos.</i>	148
<i>Figura 84: Deformação sofrida pelas amostras vitrocerâmicas na ruptura em função da temperatura. Quando em regime dúctil, a deformação tende ao infinito pois não há fratura do material. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.</i>	149
<i>Figura 85: Plot de Arrhenius da taxa de deformação versus $1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$ das temperaturas de TFD das amostras vitrocerâmicas com energia de ativação de $7 \pm 2 \text{ eV}$.</i>	150
<i>Figura 86: Viscosidade relativa em função da concentração de partículas prevista pelos modelos de Einstein e de Krieger-Dougherty. Ambos os modelos consideram a suspensão de esferas rígidas.</i>	151
<i>Figura 87: Viscosidade relativa em função da fração de partículas suspensas. A forma das partículas muda de esferas para fibras conforme a razão L/D aumenta.</i>	153

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Valores de K_{tip} e K_{IC} apresentados no trabalho de Höland e colaboradores.</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 2: Temperaturas e tempos utilizados no tratamento térmico das amostras de LS_2.</i>	<i>94</i>
<i>Tabela 3: Coeficientes de dilatação térmica obtidos pelo ensaio de dilatometria.</i>	<i>97</i>
<i>Tabela 4: Parâmetros utilizados no cálculo da tensão residual pelo modelo de Selsing.</i>	<i>106</i>
<i>Tabela 5: Fração volumétrica dos poros encontrados nas amostras vitrocerâmicas de LS_2 testadas para determinar a resistência à flexão. As dimensões dos poros encontrados nas diferentes amostras também são apresentado na tabela.</i>	<i>113</i>
<i>Tabela 6: Tamanho da falha crítica, tensão residual média na fase vítrea, tamanho da falha crítica considerando a influência da tensão residual no vidro, tamanho crítico dos precipitados para fratura espontânea sob ação de tensões remotas [132] e livre caminho médio da trinca antes de encontrar um precipitado cristalino em função da fração cristalizada das amostras vitrocerâmicas.</i>	<i>114</i>

LISTA DE SIGLAS

2N1C3S	Vidro sódio-cálcio-sílica com estequiometria $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$
°C	Graus Celsius
ε	Deformação
ν	Coeficiente de Poisson
ν_m	Coeficiente de Poisson da matriz
ν_p	Coeficiente de Poisson do precipitado
σ	Tensão residual/Tensão
σ_{bow}	Tensão para propagação da trinca sob curvamento
σ_c	Tensão crítica
σ_m	Tensão residual na matriz
$\bar{\sigma}_m$	Tensão residual média na matriz
σ_p	Tensão residual no precipitado
σ_R	Tensão residual radial
σ_S	Resistência à flexão
σ_{S0}	Resistência à flexão de amostras livre de porosidade
σ_T	Tensão residual tangencial
ξ	Parâmetro de ajuste do modelo de Serbena e colaboradores
A	Área
A_g	Área do vidro
A_p	Área do precipitado
A_T	Área total
ASTM	American Society for Testing and Materials
c	Raio da trinca
c_m	Falha crítica formada considerando tensões residuais na matriz

CaO	Óxido de cálcio
CaSiO ₃	Metassilicato de cálcio
CNB	<i>Ensaio em corpos de prova de viga prismática com entalhe tipo Chevron – “Chevron notch beam”</i>
DCB	<i>Ensaio em corpos de prova de viga prismática com balanço duplo – “Double cantilever beam”</i>
DT	<i>Ensaio por torção dupla – “Double torsion”</i>
E	Módulo de elasticidade
E _{gc}	Módulo de elasticidade da vitrocerâmica
E _m	Módulo de elasticidade da matriz
E _p	Módulo de elasticidade do precipitado
E _r	Módulo de elasticidade reduzido
G	Taxa de liberação de energia de deformação
<i>f</i>	Fração cristalizada
<i>f'</i>	Razão A _p /A _T real.
G _C	Taxa crítica de liberação de energia de deformação
G _g	Taxa de liberação de energia do vidro de deformação
gf	grama força
G _m	Módulo de cisalhamento da matriz
H	Dureza
H _V	Dureza Vickers
h _c	Profundidade de contato
h _s	Deslocamento da superfície
I	Taxa de nucleação
IF	<i>Tenacidade à fratura por indentação</i>
K	Fator intensidade de tensão
K _C	Tenacidade à fratura por indentação

K_{IC}	Tenacidade à fratura com modo de carregamento do tipo I
K_{IC}^g	Tenacidade à fratura do vidro
K_{IC}^{gc}	Tenacidade à fratura do vitrocerâmico
K_{IC}^p	Tenacidade à fratura do precipitado
K_{DTIC}	Tenacidade à fratura pela técnica de torção dupla
Kg	Quilograma
K_m	Módulo de compressibilidade da matriz
K_p	Módulo de compressibilidade do precipitado
K_{tip}	Tenacidade à fratura pela técnica de abertura da trinca
Li_2O	Óxido de lítio
Li_2SiO_3	Metassilicato de lítio
$Li_2Si_2O_5$	Dissilicato de lítio
LS	Metassilicato de lítio
LS_2	Dissilicato de lítio
m	Metro
N	Newton (unidade)
N	Número de cristais
Na_2O	Óxido de sódio
Na_2SiO_3	Metassilicato de sódio
P	Carga aplicada
Pa	Pascal
r_c	Raio crítico para formação de trincas sob carregamento
s	Segundo
S	Rigidez de contato
SCF	<i>Superfície da trinca em flexão - "Surface crack in flexure"</i>
SEPB	<i>Ensaio em corpos de prova de viga prismática com entalhe reto simples – "Single edge precracked beam"</i>

SEVNB	<i>Viga prismática com entalhe em V – “Single edge v-notched beam”</i>
SiO ₂	Sílica (Óxido de silício)
SCS	Soda-cal-sílica
SR	<i>Ensaio em corpos de prova de haste curto com entalhe tipo Chevron – “Short chevron notched rod”</i>
t	Tempo
t _c	Tempo de crescimento cristalino
t _n	Tempo de nucleação
T	Temperatura
T _C	Temperatura crítica/ Temperatura de crescimento cristalino
T _f	Temperatura de fusão
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _{gr}	Temperatura de transição vítrea reduzida
T _n	Temperatura de nucleação
TFD	Transição frágil-dúctil
t _{ind}	Tempo de indução
u	Taxa de crescimento cristalino
U	Energia de ativação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	OBJETIVOS	26
2	MATERIAIS VÍTREOS E VITROCERÂMICOS.....	28
2.1	MATERIAIS AMORFOS E CRISTALINOS.....	28
2.2	VIDROS	29
2.3	TRANSIÇÃO VÍTREA	29
2.4	MATERIAIS VITROCERÂMICOS	32
2.5	NUCLEAÇÃO	33
2.6	CRESCIMENTO DOS CRISTAIS.....	35
2.7	O VIDRO DISSILICATO DE LÍTIO	36
2.8	O VIDRO SODA-CAL-SÍLICA (2N1C3S)	40
3	PROPRIEDADES DOS MATERIAIS VITROCERÂMICOS	43
3.1	TENSÃO RESIDUAL.....	43
3.2	FRATURA	46
3.2.1	<i>Fratura Frágil e Fratura Dúctil.....</i>	<i>46</i>
3.2.2	<i>Modos de carregamento de trinca e a tenacidade à fratura</i>	<i>46</i>
3.3	DUREZA	49
3.4	MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	50
3.5	TRANSIÇÃO FRÁGIL-DÚCTIL	51
4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	56
4.1	INDENTAÇÃO.....	56
4.1.1	<i>Tenacidade à fratura pela técnica de microindentação</i>	<i>57</i>
4.2	INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA.....	64
4.3	MEDIDA DA TENACIDADE À FRATURA PELA TÉCNICA DE TORÇÃO DUPLA.....	68
4.4	A TÉCNICA DE FLEXÃO DE QUATRO PONTOS.....	72

4.4.1	<i>Medidas de resistência à flexão pela técnica de flexão de quatro pontos</i>	73
4.4.2	<i>Tenacidade à fratura pela técnica de flexão em quatro pontos</i>	74
4.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	79
5	MATERIAIS E MÉTODOS	82
5.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	82
5.2	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	83
5.3	CRISTALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	83
5.4	INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA	84
5.5	MICROINDENTAÇÃO	84
5.6	DILATOMETRIA	85
5.7	TESTE DE TORÇÃO DUPLA	85
5.8	TESTE DE FLEXÃO DE QUATRO PONTOS	87
5.8.1	<i>Teste de resistência à flexão</i>	88
5.8.2	<i>Teste de tenacidade à fratura</i>	88
5.8.3	<i>Testes da transição frágil-dúctil</i>	89
5.9	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	90
5.10	MICROSCOPIA ÓPTICA	91
5.11	MICROSCOPIA CONFOCAL	91
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
6.1	CRISTALIZAÇÃO E PROPRIEDADES TÉRMICAS	92
6.1.1	<i>LS₂: Nucleação e crescimento de cristais</i>	92
6.1.2	<i>2N1C3S: Nucleação e crescimento de cristais</i>	95
6.2	DILATAÇÃO TÉRMICA	96
6.3	FASES CRISTALIZADAS	98
6.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS	101
6.4.1	<i>Dureza e módulo de elasticidade: LS₂</i>	101

6.4.2	<i>Dureza e módulo de elasticidade: 2N1C3S</i>	103
6.4.3	<i>Tensão residual</i>	105
6.4.4	<i>Tenacidade à fratura por indentação: LS₂</i>	107
6.4.5	<i>Tenacidade à fratura por indentação: 2N1C3S</i>	109
6.4.6	<i>Resistência à flexão</i>	112
6.4.7	<i>Tenacidade à fratura pela técnica de torção dupla</i>	117
6.4.7.1	Contribuição da deflexão da trinca e do módulo de elasticidade na tenacidade à fratura das vitrocerâmicas	121
6.4.7.2	Contribuição do <i>curvamento</i> da trinca na tenacidade à fratura	125
6.4.7.3	Contribuição do <i>Aprisionamento</i> e <i>ponteamento</i> da trinca nas medidas de tenacidade à fratura	126
6.4.7.4	influência da variação da fração volumétrica cristalizada na tenacidade à fratura	128
6.5	TRANSIÇÃO FRÁGIL-DÚCTIL	131
6.5.1	<i>Amostras vítreas</i>	131
6.5.2	<i>Amostras vitrocerâmicas</i>	140
7	CONCLUSÕES	154
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	159
	TRABALHOS RELACIONADOS À TESE	160
	ARTIGO PUBLICADO	160
	RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS	160
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	162

1 INTRODUÇÃO

Vidros são sólidos amorfos obtidos pelo resfriamento rápido de uma massa líquida. 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. Eles são compostos pela fase vítrea residual e por uma ou mais fases cristalinas dispersas pela matriz em diversas proporções. A cristalização controlada de certos tipos de vidros permite a obtenção de microestruturas que potencializam as propriedades do vidro precursor ou podem até resultar em propriedades totalmente novas [1].

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. Hoje em dia, existem muitas patentes registradas que são relativas desde materiais de uso doméstico, como vitrocerâmicas com coeficiente de expansão muito baixos utilizados em fogões cooktops, até materiais utilizados em engenharia e microeletrônica, como biomateriais utilizados em implantes ósseos ou dentais, vitrocerâmicas usináveis ou transparentes [2].

A determinação das propriedades mecânicas dos materiais é de fundamental importância, seja para o desenvolvimento científico e tecnológico de novos materiais quanto para a produção desses materiais pela indústria, garantindo assim o controle de qualidade. Dentre estas propriedades, temos a dureza, módulo de elasticidade, resistência à flexão, tenacidade à fratura e transição frágil-dúctil. A determinação da temperatura de transição frágil-dúctil torna-se importante nos casos onde materiais vidros ou vitrocerâmicos são solicitados mecanicamente em altas temperaturas, onde a fase vítrea do material está sujeita ao regime de deformação plástica. Desta maneira, pode ser estimado qual é o regime seguro de trabalho destes materiais, não apenas relacionado às tensões suportadas, mas também à temperatura, uma vez que o escoamento viscoso dos materiais está diretamente

ligado à carga e temperatura aplicadas. Em materiais totalmente cristalizados esse fenômeno não precisa ser considerado, pois não há fase vítrea residual que pode ser deformada plasticamente.

O dissilicato de lítio e o soda-cal-sílica, de estequiometria $2\text{N}1\text{C}3\text{S}$, foram escolhidos para o presente estudo por se tratarem de materiais que cristalizam homogeneamente no volume e com mesma composição da matriz vítrea. Além disso, são materiais que quando cristalizados exibem comportamento inverso quanto à tensão residual, o LS_2 exibe tensão residual média compressiva nos cristais enquanto que o $2\text{N}1\text{C}3\text{S}$ exibe tensão trativa. A principal aplicação do LS_2 atualmente é na produção de próteses dentárias, enquanto que o $2\text{N}1\text{C}3\text{S}$ é um forte candidato a material bioativo, pois materiais do sistema soda-cal-sílica com estequiometrias diferentes são ótimos com relação a sua característica de bioatividade [3].

O motivo por optarmos trabalhar com esses dois sistemas, o LS_2 e o $2\text{N}1\text{C}3\text{S}$, está no fato de que, quando parcialmente cristalizados, as tensões residuais que atuam sobre os cristais são compressivas no LS_2 e trativas no $2\text{N}1\text{C}3\text{S}$. Outra característica importante é que existe uma grande quantidade de artigos sobre a cristalização do LS_2 e que é utilizado como um material modelo nesse estudo. Em contrapartida, trabalhos com o $2\text{N}1\text{C}3\text{S}$ são raros de serem encontrados.

Quando tratados termicamente, os materiais vítreos são transformados em vitrocerâmicas com diferentes frações volumétricas, sendo estas frações controladas pelos parâmetros de tratamento térmico. Com a cristalização, surgem tensões residuais que podem afetar as propriedades dos vitrocerâmicos, como a tenacidade à fratura, a resistência à flexão e a transição frágil-dúctil. Desta forma, torna-se necessário conhecer a influência da fração cristalizada, bem como a da tensão residual, nessas propriedades.

Parte dos resultados desta tese foi publicada no trabalho de Serbena e colaboradores [4], englobando os resultados de dureza e módulo de elasticidade, resistência à flexão e tenacidade à fratura por indentação e torção dupla. Os

resultados foram obtidos com o estudo sistemático da variação da fração cristalizada nas amostras de LS_2 , mantendo o tamanho de cristal constante.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi verificar o efeito da cristalização nas propriedades mecânicas e realizar a caracterização dessas propriedades, descritas a seguir, para os dois sistemas, dissilicato de lítio e soda-cal-sílica. As análises realizadas foram:

- Dilatometria em amostras vítreas e vitrocerâmicas totalmente cristalizadas para a determinação dos coeficientes de expansão térmica dos materiais estudados;
- Dureza e módulo de elasticidade dos vidros e vitrocerâmicos através da técnica de indentação instrumentada, com a utilização do método de Oliver e Pharr;
- Tenacidade à fratura por indentação através da análise óptica das trincas geradas por indentações Vickers e aplicação dos modelos de Anstis e Niihara;

As análises a seguir foram realizadas apenas no sistema LS_2 , por necessitar de amostras com geometria específica. Não foi possível produzir amostras vitrocerâmicas de 2N1C3S com geometrias específicas por este apresentar fratura espontânea quando tratadas termicamente. Dessa forma, as análises realizadas apenas para o LS_2 foram:

- Tenacidade à fratura através da técnica de torção dupla das amostras vítreas e vitrocerâmicas;
- Resistência à flexão através da análise de amostras vítreas e vitrocerâmicas no aparato de flexão de quatro pontos.
- Transição frágil-dúctil de amostras vítreas e vitrocerâmicas.

A contribuição realizada com o presente estudo foi, pela primeira vez, a caracterização mecânica de uma vitrocerâmica, no caso o dissilicato de lítio, variando sistematicamente a fração cristalizada, desde baixas até altas frações, mas

mantendo o tamanho de cristal constante. O estudo determinou a influência da cristalização no módulo de elasticidade, dureza e tenacidade à fratura com as técnicas de indentação instrumentada e torção dupla. Estes dados permitiram a quantificação dos principais mecanismos de tenacificação por cristalização nos materiais vitrocerâmicos. Também pela primeira vez a transição frágil-dúctil de um material vitrocerâmico foi estudada e a dependência da temperatura de transição frágil-dúctil em função da taxa de carregamento foi determinada para o vidro e uma vitrocerâmica parcialmente cristalizada. A energia de ativação obtida para o vidro LS_2 indica que a transição frágil-dúctil é controlada pela variação da viscosidade do vidro. Já para a amostra vitrocerâmica, a transição é controlada pela influência dos cristais na viscosidade do vidro.

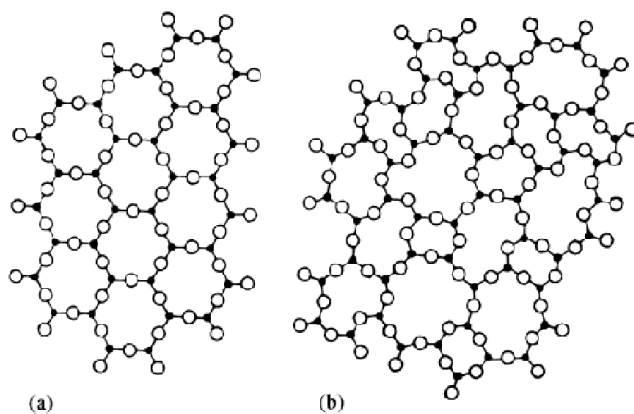
2 MATERIAIS VÍTREOS E VITROCERÂMICOS

Neste capítulo será apresentada uma breve introdução aos materiais vítreos e vitrocerâmicos, abordando algumas das características que estes materiais apresentam como transição vítrea, nucleação e crescimento de cristais.

2.1 MATERIAIS AMORFOS E CRISTALINOS

De acordo com a organização da estrutura atômica dos materiais, podemos classificá-los em materiais amorfos e cristalinos. Os materiais amorfos possuem somente ordem de curta distância, característica essa que lhes confere isotropia em suas propriedades, ou seja, o comportamento do material em relação a alguma propriedade independe da direção cristalina na qual é realizada a medida. Como exemplo de materiais amorfos, podemos citar os vidros e alguns polímeros. Os materiais cristalinos são caracterizados por possuírem ordem de longa distância em suas estruturas atômicas, podendo apresentar isotropia ou anisotropia em suas propriedades. No segundo caso, as propriedades observadas no material dependem da direção cristalográfica de observação [5, 6]. A Figura 1 exemplifica os dois tipos de materiais aqui apresentados:

Figura 1: Representação das estruturas atômicas (a) cristalina e (b) amorfa.



Fonte: [7].

2.2 VIDROS

Coloquialmente, a palavra vidro é utilizada como referência a um material transparente e frágil, como garrafas, vidros de janelas, lentes, entre outros. Estes vidros são constituídos em sua maior parte por sílica (SiO_2), sendo fabricados pela mistura deste óxido com outros óxidos em menor quantidade, como óxido de sódio, cálcio, alumínio, boro, lítio, magnésio entre outros. Existem vidros que não se encaixam nessa descrição, onde, por exemplo, vidros metálicos não são necessariamente transparentes à luz visível [8, 9].

Em 1945, a ASTM (Standard for Glasses) propôs a seguinte definição para vidro: “Vidro é um produto inorgânico obtido por fusão que foi resfriado a uma condição rígida sem sofrer cristalização”. Contudo, essa definição é contraditória em alguns pontos. Podemos obter vidros de materiais orgânicos, como metanol, etanol, glicerol, etc. [8, 9]. Uma definição mais completa de vidro é apresentada pelo U.S. National Research Council [10] *apud* [11], que diz: “O vidro é, por difração de raios X, um material amorfo que exibe uma temperatura de transição vítrea. Esta é definida como o fenômeno pelo qual uma fase amorfa sólida exibe, devido à mudança de temperatura, uma variação repentina na derivada das propriedades termodinâmicas, tais como calor específico e coeficiente de expansão, em relação as suas respectivas fases cristalina e líquida”.

Os materiais vítreos apresentam uma característica intrínseca, a transição vítrea, com a qual é possível dar outra definição para vidro sem restrições quanto ao método de fabricação: “Vidro é um sólido não cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea” [8, 12, 13].

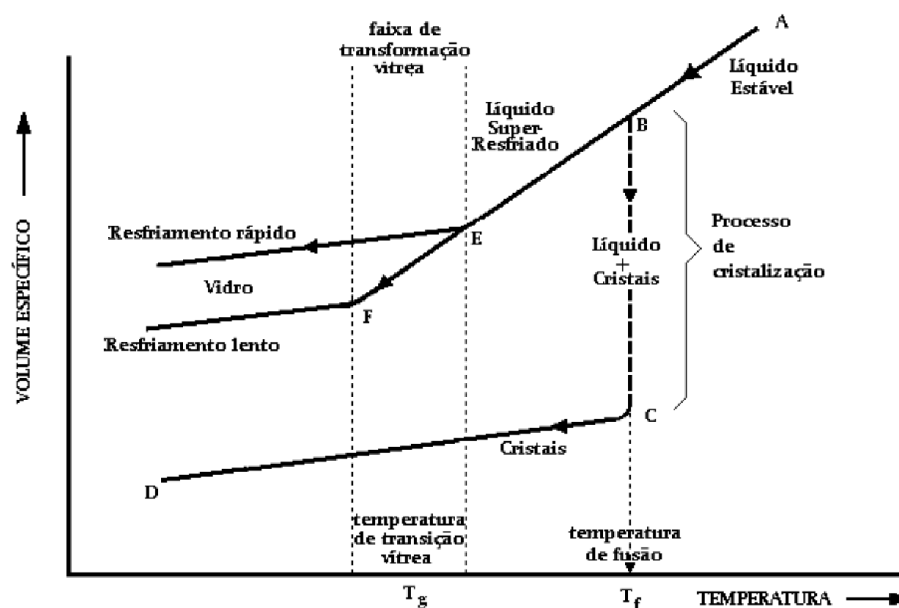
2.3 TRANSIÇÃO VÍTREA

Durante o resfriamento, os materiais vítreos passam por um processo diferente da cristalização experimentada pelos materiais cristalinos, que é a transição vítrea. Por definição, a transição vítrea é “o fenômeno no qual uma fase amorfa sólida apresenta, com alteração da temperatura, uma mudança mais ou menos brusca em propriedades termodinâmicas como calor específico e coeficiente

de expansão térmica, com valores característicos de cristais para valores característicos de líquidos. A temperatura em que ocorre a transição vítrea é denotada por T_g [8, 14]. Além disso, a transição vítrea é o ponto onde ocorre um aumento acentuado na viscosidade durante o resfriamento, onde a viscosidade tem o valor de aproximadamente 10^{12} Pa.s (10^{13} Poises) [15]. Qualquer líquido ou líquido super-resfriado que apresente viscosidade superior a esse valor em temperatura ambiente pode ser chamado de vidro.

Para verificar o fenômeno de transição vítrea, podemos acompanhar alguma propriedade física ou química de um líquido que é resfriado, como por exemplo, o volume específico, coeficiente de expansão térmica, índice de refração e a condutividade térmica [8].

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



Fonte: [14].

Na Figura 2 é representada a variação do volume específico em função da temperatura para materiais vítreos e cristalinos. Para temperaturas elevadas (ponto A ou acima dele), o material se encontra na forma líquida e de maneira estável, com viscosidade inferior a 10^6 Pa.s (10^7 Poises). Quando o 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 contrair-se 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 seguinte: o líquido não cristaliza, passando direto pelo ponto B e torna-se um líquido super-resfriado até chegar no ponto E. Nesse ponto, que corresponde à temperatura de transição vítrea, o material vítreo passa a contrair de maneira diferente ao líquido no intervalo AE, com um coeficiente de expansão menor, semelhante ao observado no sólido cristalino no intervalo CD [16].

A variação no volume específico do material nos diferentes intervalos descritos acima pode ser explicada em termos das vibrações atômicas ou moleculares e da viscosidade. No caso do líquido, a viscosidade é baixa, onde os átomos ou moléculas podem se movimentar com relativa facilidade. Com o resfriamento do líquido, a viscosidade vai aumentando e dificultando a difusão atômica. Em T_f , a viscosidade ainda é relativamente baixa e a redução no volume específico até esta temperatura está relacionada às distâncias interatômicas, permitindo assim os átomos se rearranjarem no material e cristalizar. Abaixo de T_f , a redução do volume é devida apenas às vibrações atômicas em torno de suas posições de equilíbrio [8].

No caso do líquido super-resfriado, a viscosidade ainda é relativamente baixa, permitindo assim os átomos difundirem no material. Na temperatura de transição vítrea, a viscosidade é da ordem de 10^{12} Pa.s e os átomos do líquido super-resfriado são mantidos fixos em suas posições. Nesse estado, os átomos estão distribuídos desordenadamente como em um líquido e fixos em suas posições como em um sólido cristalino, caracterizando um material vítreo. Devido à alta viscosidade abaixo dessa temperatura, os átomos não possuem energia suficiente para difundir no material e a redução no volume específico é devida apenas à vibração dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio, justificando assim a semelhança na inclinação da reta nos segmentos que representam a contração do sólido cristalino e do material vítreo.

A temperatura de transição vítrea depende da taxa com que o líquido foi resfriado. Na Figura 2 é mostrada uma faixa de transição vítrea, onde a temperatura pode estar entre os pontos E e F. Para taxas de resfriamento maiores, a temperatura de transição vítrea tem valores mais elevados. No caso da Figura 2, uma T_g no

ponto E seria obtida para uma taxa de resfriamento alta, enquanto uma T_g no ponto F seria obtida para uma taxa de resfriamento baixa. Como um exemplo disso, temos o vidro borossilicato, onde a T_g varia entre 495 e 560 °C para uma taxa de resfriamento entre 10^{-4} e 10^{-1} °C s⁻¹, respectivamente [8].

2.4 MATERIAIS VITROCERÂMICOS

Os materiais vitrocerâmicos são materiais policristalinos que podem ser obtidos a partir da cristalização controlada de materiais vítreos. O processo de obtenção do vitrocerâmico é realizado em duas etapas: a primeira é chamada de nucleação, na qual o material vítreo é tratado em uma temperatura próxima de T_g , onde ocorre o surgimento dos núcleos cristalinos, a partir dos quais serão formados os cristais. A segunda etapa é chamada de crescimento, onde ocorre o crescimento dos núcleos estáveis previamente formados na etapa de nucleação dando origem à fase cristalina do vitrocerâmico. [17].

Materiais vitrocerâmicos combinam as propriedades de cerâmicas convencionais com as propriedades distintas dos vidros. A habilidade de produzir materiais com geometrias complexas, juntamente com a ausência de porosidade e controle de microestrutura fazem dos vitrocerâmicos materiais únicos para diversas aplicações, desde domésticas até as mais avançadas, como dispositivos de microondas e optoeletrônicos, grandes espelhos telescópicos, utensílios domésticos como *cooktops*, painéis e janelas de fornos, implantes cirúrgicos, implantes e restaurações dentárias. Suas propriedades mecânicas superiores em relação à dos vidros são a principal razão dessas aplicações [17, 18, 19, 20, 21].

Os materiais vitrocerâmicos possuem uma grande flexibilidade em termos de aplicações, uma vez que é possível obter diferentes propriedades através do controle da estrutura cristalizada em seu interior. A microestrutura dos materiais vitrocerâmicos pode ser facilmente controlada através de alterações na composição química inicial do vidro e pelos parâmetros utilizados em seu tratamento térmico. Deste modo é possível preparar um grande número de tipos de materiais vitrocerâmicos com inúmeras combinações de propriedades, as quais podem ser obtidas para as mais diversas aplicações. Tais propriedades estão relacionadas com

a composição química, constituição cristalográfica e microestrutura. Dentre essas propriedades exibidas pelos materiais vitrocerâmicos estão a resistência ao atrito, dureza, resistência a altas temperaturas e a oxidação, baixo coeficiente de expansão térmica, resistência ao ataque químico, estabilidade dimensional, condutividade térmica intermediária entre a das cerâmicas e dos vidros e propriedades elétricas e ópticas distintas [8, 22].

Pelo fato dos materiais vitrocerâmicos parcialmente cristalizados serem formados por pelo menos duas fases distintas, ou seja, uma cristalina e uma amorfa, suas propriedades mecânicas estão diretamente ligadas não apenas à composição das fases, mas também aos efeitos gerados durante o tratamento térmico. Nessa última situação, os cristais podem adquirir os mais variados tamanhos, bem como a sua fração volumétrica no material base pode ser controlada.

2.5 NUCLEAÇÃO

Um líquido que tenha sido super-resfriado e transformado em um vidro pode ser cristalizado se submetido a um tratamento térmico entre as temperaturas de transição vítrea e cristalização. Quando aquecido nessas condições, a viscosidade do vidro atinge valores suficientes para permitir a difusão atômica. Naturalmente, os átomos movem-se buscando a configuração com menor energia, ou seja, cristalizam-se. Com isso, são formados pequenos arranjos atômicos ordenados, com as características de um cristal, chamados de embriões ou núcleos cristalinos. Estes núcleos devem atingir um raio crítico para permanecerem estáveis, caso contrário, podem ser dissolvidos pelas flutuações térmicas existentes no material [8].

A nucleação pode ser classificada como homogênea ou heterogênea, dependendo da maneira que ocorre no material vítreo. Na nucleação homogênea os núcleos surgem de maneira aleatória no volume do material, não havendo preferências espaciais para a ocorrência deste fenômeno. A composição química do material deve ser homogênea em todo o volume para que ocorra esse tipo de nucleação [12, 23].

No caso da nucleação heterogênea, imperfeições contidas na superfície e/ou no volume do material podem atuar como agentes nucleantes, tornando-se sítios

preferenciais para a nucleação. Riscos, bolhas, interfaces entre diferentes fases e impurezas contidas no vidro são exemplos de imperfeições que podem servir de agentes nucleantes, fazendo com que haja a nucleação em superfícies já existentes [12, 16].

A nucleação ainda pode ser classificada quanto à região em que ocorre, podendo ser superficial ou no volume. A nucleação superficial é heterogênea e ocorre de maneira mais veloz quando comparada à nucleação no volume [24, 25].

Zanotto e colaboradores [26], baseados em vários dados experimentais de nucleação para diversos vidros silicatos, concluíram que os vidros que têm temperatura de transição vítrea reduzida T_{gr} ($T_{gr} = T_g/T_f$) maiores que $\sim 0,58-0,60$ apresentam apenas cristalização superficial (geralmente heterogênea), enquanto que os vidros que apresentam nucleação no volume (homogênea) possuem $T_{gr} < 0,58-0,60$. Dentre a grande variedade de vidros silicatos listada em seu trabalho, os vidros LS₂ e 2N1C3S são caracterizados com sua temperatura de transição vítrea reduzida em torno de 0,55 para o LS₂ e 0,51 para o 2N1C3S, sendo então classificados como vidros que nucleiam homogeneamente no volume. Ainda em seu trabalho, é apresentada uma relação com a temperatura de máxima nucleação para a maioria dos vidros listados, que para o caso dos vidros citados acima, essa temperatura está nas proximidades de suas respectivas temperaturas de transição vítrea.

Em termos práticos a taxa de nucleação pode ser estimada pela quantidade de cristais que são formados pelo tempo de tratamento térmico, considerando que todos os cristais tiveram origem em um núcleo. Sendo assim, independentemente do tipo de nucleação, a taxa pode ser escrita como (1):

$$I = \frac{dN}{dt} \quad (1)$$

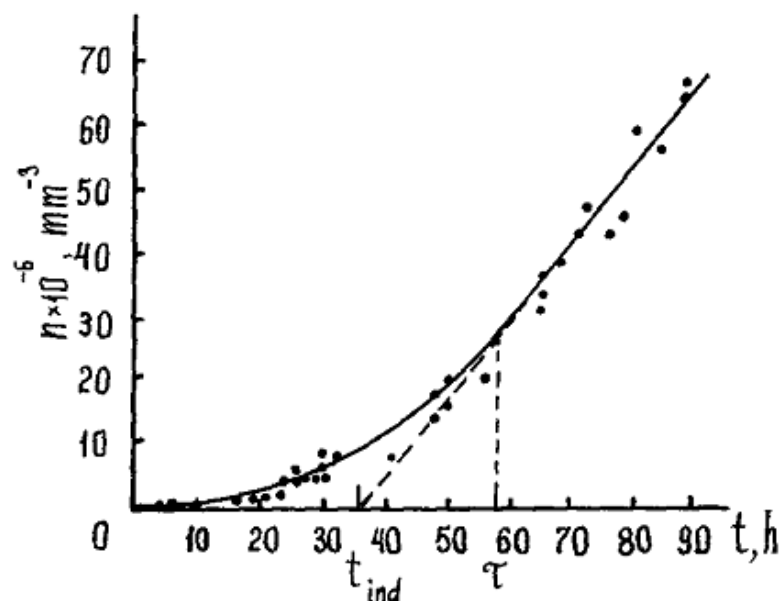
onde I é a taxa de nucleação, N é o número de cristais formados e t é o tempo de tratamento térmico [16].

No caso real, a nucleação só atinge um regime estacionário após algum tempo de tratamento térmico, antes disso, a nucleação ocorre de forma não-estacionária. A nucleação não estacionária está associada com um desequilíbrio na

quantidade de núcleos estáveis e instáveis que são formados no material em tratamento [8, 12].

Na Figura 3 temos o número de núcleos formados no vidro 2N1C3S em função do tempo para a temperatura de 450 °C. Nesse vidro, observamos o comportamento não-estacionário até o tempo definido como τ , que define a transição do regime não-estacionário para o regime estacionário de nucleação. A linha pontilhada na figura representa a extrapolação do regime estacionário (região linear), onde ao interceptar o eixo X é definido o tempo de indução (t_{ind}). Esse parâmetro é utilizado para prever o tempo a partir do qual o material atingiu o regime de nucleação estacionária [12, 16]

Figura 3: Dependência do número de cristais com o tempo de tratamento do vidro 2N1C3S em 450 °C.



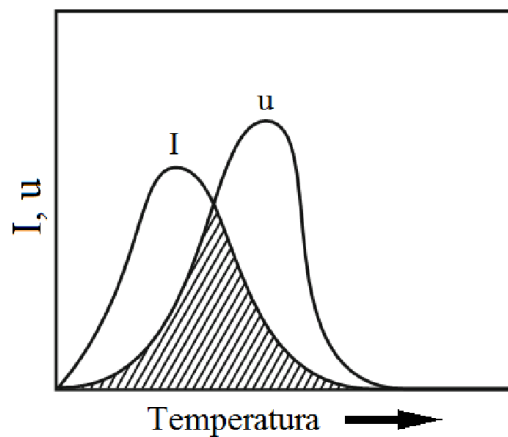
Fonte: [27].

2.6 CRESCIMENTO DOS CRISTAIS

Após a formação dos núcleos na matriz vítrea durante a etapa de nucleação, é possível realizar o crescimento dos mesmos, pela adição sucessiva de átomos que migram da fase vítrea para o cristal. A fração cristalina obtida no vitrocerâmico tem dependência com o tempo e a temperatura de tratamento térmico.

Tanto na etapa de nucleação quanto no crescimento, existe determinada temperatura na qual o material exibe taxa de nucleação máxima e outra na qual a taxa de crescimento é máxima. Na Figura 4 temos a dependência das taxas de nucleação e de crescimento cristalino com a temperatura, onde a taxa de máxima nucleação está numa temperatura inferior à taxa de crescimento máximo.

Figura 4: Esquema da taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento cristalino (u) em função da temperatura.



Fonte: [28]

Há temperaturas em que as curvas de nucleação e crescimento se sobrepõem, onde os tratamentos realizados originam os núcleos e estes crescem simultaneamente. Tratamentos térmicos realizados nessa faixa de sobreposição das curvas costumam gerar uma larga distribuição de tamanhos nos cristais. Por outro lado, pode-se escolher temperaturas onde a sobreposição das curvas de nucleação e crescimento é pequena, onde o material é nucleado em temperaturas onde ocorre preferencialmente a nucleação na matriz e depois tratado em outra temperatura, onde ocorre preferencialmente o crescimento dos núcleos.

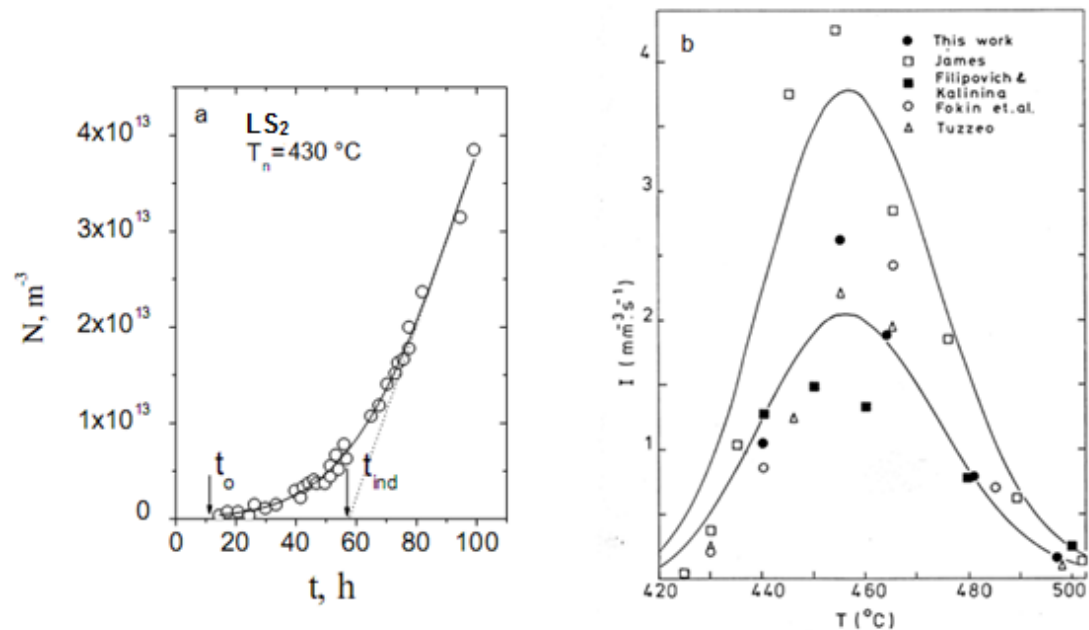
2.7 O VIDRO DISSILICATO DE LÍTIO

O vidro dissilicato de lítio possui composição estequiométrica $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ (com a concentração de 33,33% mol de Li_2O). Quando resfriado do estado fundido, é esperado que sua cristalização ocorra abaixo de 1033°C como a fase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, que possui estrutura monoclínica, com uma pseudo-simetria ortorrômbica ($\beta \sim 90^\circ$) [29] *apud* [21], [30]. Quando ocorre um aumento na quantidade de Li_2O , ocorre a

cristalização da fase metassilicato de lítio Li_2SiO_3 , que é uma fase metaestável [31]. 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 [32, 33].

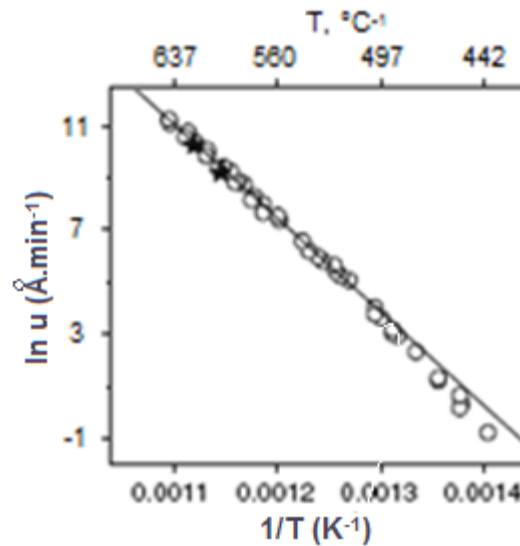
As temperaturas em que o dissilicato alcança as maiores taxas de nucleação e crescimento já são conhecidas. De acordo com James [34], a máxima taxa de nucleação é obtida na temperatura de 454 °C. A Figura 5 (a) apresenta o número de núcleos formados em função do tempo de tratamento. A Figura 5 (b) apresenta a taxa de nucleação como função da temperatura de tratamento. Mesmo em temperaturas fora da temperatura de nucleação máxima é possível nuclear cristais no interior do vitrocerâmico, mas numa velocidade menor. No caso do LS_2 , é possível nuclear desde 420 °C até 500 °C [12, 34].

Figura 5: (a) Número de núcleos formados no LS_2 em função do tempo de tratamento em 430 °C e (b) taxa de nucleação em função da temperatura de tratamento observada por vários autores.



Fonte: [35].

Figura 6: Taxa de crescimento cristalino em função da temperatura de tratamento para o LS_2 .

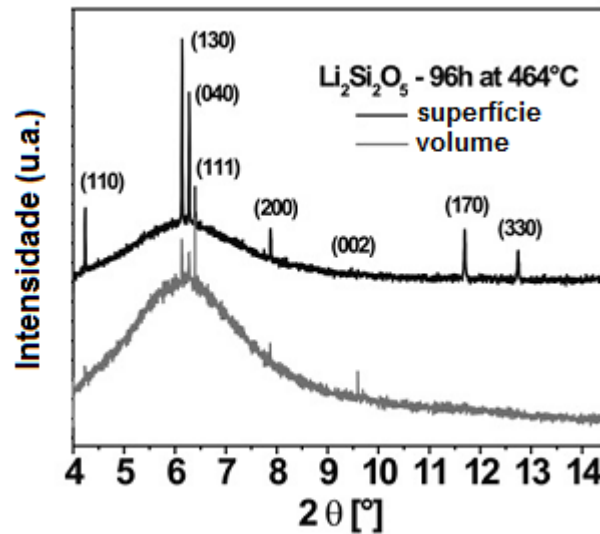


Fonte: [36].

A taxa de crescimento cristalino (u) para o dissilicato de lítio é apresentada na Figura 6. Os valores apresentados para o crescimento variam desde 3,6 nm/min até 6 $\mu\text{m}/\text{min}$, na faixa de temperaturas que varia desde 442 $^{\circ}C$ até 637 $^{\circ}C$. Vemos que para maiores temperaturas, o crescimento cristalino ocorre mais rapidamente.

Pinto e colaboradores [24] analisaram as tensões residuais devido às cristalizações superficial e no volume do dissilicato de lítio. Em seu trabalho, são mostrados os difratogramas obtidos para o interior e para a superfície das amostras de dissilicato de lítio tratadas termicamente em 464 $^{\circ}C$ por 96h (Figura 7). O difratograma revela uma difração pouco intensa da fase cristalina em um grande background, resultado da matriz amorfa (difratograma inferior). Em contraste com a baixa cristalinidade do material no interior da amostra, uma fração volumétrica significativa da superfície gerou difratogramas bem desenvolvidos. Duas fases de silicato de lítio (LS, LS_2) podem ser formadas com o tratamento térmico a 464 $^{\circ}C$. Análises de refinamento mostraram que apenas a fase LS_2 foram formadas para as amostras estudadas em seu trabalho [24]. A fase LS é uma fase metaestável Li_2SiO_3 enquanto a fase LS_2 ($Li_2Si_2O_5$) é conhecida por ser uma fase estável.

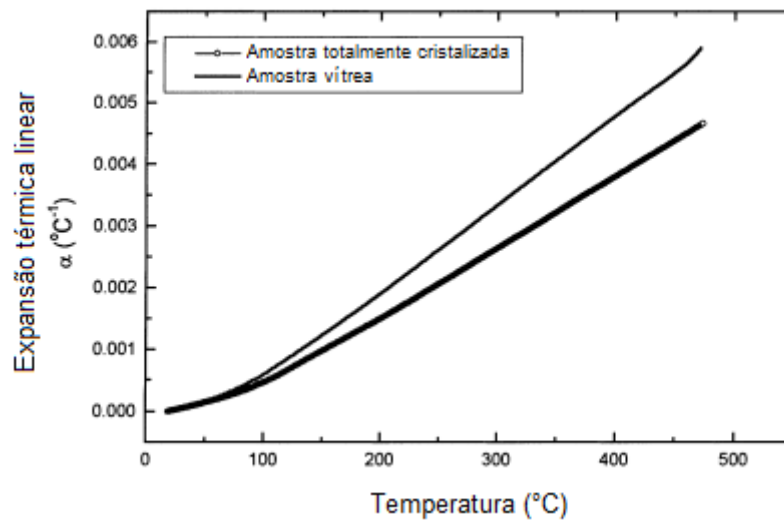
Figura 7: Difratomogramas da porção central e superficial de uma amostra monolítica de dissilicato de lítio.



Fonte: Adaptado de [24].

Mastelaro e Zanotto [21] estudaram a tensão residual anisotrópica em amostras de LS₂ parcialmente cristalizadas. Dentre as análises realizadas em seu trabalho, está a análise de dilatação térmica de amostras de dissilicato de lítio vítrea e totalmente cristalizada (Figura 8), na qual verificaram que o coeficiente de expansão térmica da fase cristalina é menor do que o da fase vítrea, tendo valores de $12,8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $10,8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para a fase vítrea e cristalina, respectivamente. Valores similares a estes também foram obtidos por Freiman e Hench [36]. Portanto, se os cristais estiverem mergulhados em uma matriz vítrea, estes estariam sobre efeito de tensões compressivas [21, 36].

Figura 8: Expansão térmica para amostras de LS_2 vítrea e totalmente cristalizada.



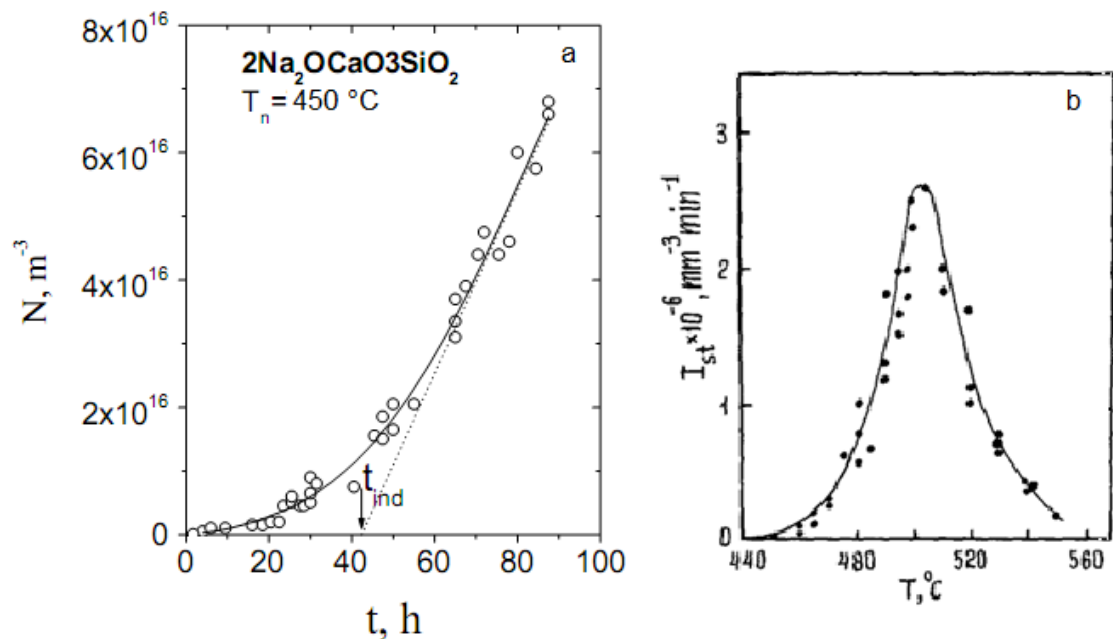
Fonte: Adaptado de [21].

2.8 O VIDRO SODA-CAL-SÍLICA (2N1C3S)

O vidro 2N1C3S é formado pelo equilíbrio das fases metaestáveis do metassilicato de cálcio e sódio, nas proporções de 66,7% em mol de Na_2SiO_3 e 33,3% em mol de $CaSiO_3$. É um vidro que pode ser facilmente obtido pelo método de fusão, com temperatura de transição vítrea em $470^{\circ}C$. Possui cristalização homogênea em seu volume, os cristais formados possuem simetria esférica e a mesma composição da matriz vítrea. Possui uma altíssima taxa de nucleação em temperaturas relativamente baixas, o que torna a sua cristalização controlada difícil de ser reproduzida [8, 27, 37].

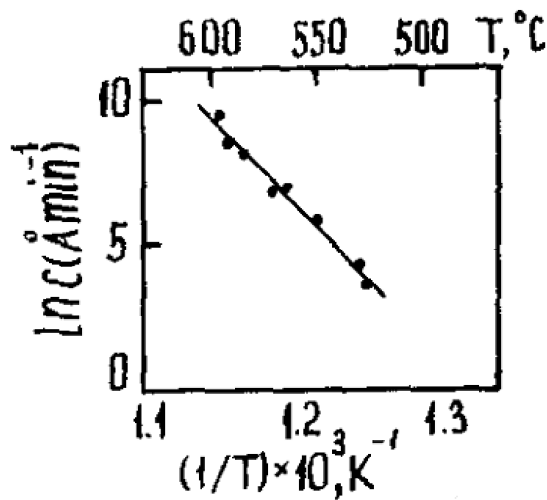
A Figura 9 (a) mostra o número de cristais formados em função do tempo de tratamento térmico a $450^{\circ}C$. Mesmo utilizando uma temperatura de tratamento inferior à de máxima taxa de nucleação, o número de núcleos formados é muito grande. Devido a sua alta taxa de nucleação, no processo de fabricação do vidro ocorre a formação de um grande número de cristais atérmicos, que são cristais formados enquanto o vidro é resfriado e passa pelo intervalo de temperatura em que ocorre a nucleação, o que torna estes cristais inerentes ao processo de fabricação do vidro.

Figura 9: (a) Número de núcleos formados no vidro 2N1C3S em função do tempo de tratamento em 450 °C e (b) taxa de nucleação estacionária em função da temperatura de tratamento para o vidro 2N1C3S



Fonte: [12, 27].

Figura 10: Taxa de crescimento cristalino em função da temperatura de tratamento para o 2N1C3S.



Fonte: Adaptado de [27].

A Figura 9 (b) mostra a taxa de nucleação estacionária em função da temperatura de tratamento. A temperatura em que ocorre a maior taxa de nucleação é em 505 $^\circ\text{C}$, sendo possível obter a nucleação na faixa de 440 $^\circ\text{C}$ até 560 $^\circ\text{C}$ [8, 27].

A Figura 10 apresenta os dados da taxa de crescimento cristalino em função da temperatura de tratamento. Assim como no caso do LS_2 , maiores temperaturas de tratamento resultam em maiores taxas de crescimento cristalino.

Ziemath [8] realizou várias análises no vidro e vitrocerâmica com composição $2N1C3S$, dentre elas, determinando a densidade de amostras vítreas e totalmente cristalizadas pelo princípio de Arquimedes. Obteve valores de densidade de $2,661 (0,003) \times 10^3 \text{ Kg m}^{-3}$ e $2,759 (0,009) \times 10^3 \text{ Kg m}^{-3}$ para a fase vítrea e cristalina, respectivamente. Também determinou o módulo de elasticidade (E) e o coeficiente de Poisson (ν) através de medidas ultra-sônicas, com o emprego da técnica de pulso-eco, obtendo valores de E e ν de $66,7 (15) \text{ GPa}$ e $0,24 (0,07)$, respectivamente, para a amostra vítrea e $81,8 (20) \text{ GPa}$ e $0,14 (0,06)$, respectivamente, para a amostra totalmente cristalizada.

3 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS VITROCERÂMICOS

Estudar as propriedades dos materiais é de suma importância para a sua classificação de forma a selecionar o material mais adequado para determinada aplicação tecnológica. O estudo dessas propriedades, inclusive em condições que se assemelham às suas condições de trabalho, permitem o aperfeiçoamento destes materiais. Dessa forma, pode-se diminuir a probabilidade destes materiais sofrerem deformações excessivas e/ou falhas mecânicas, quando aplicados em peças ou componentes mecânicos [38].

Neste capítulo serão abordadas algumas das características dos materiais vitrocerâmicos, como tensão residual, propriedades mecânicas e espectroscópicas.

3.1 TENSÃO RESIDUAL

Nos materiais vitrocerâmicos, os cristais gerados durante o tratamento térmico possuem propriedades diferentes de sua matriz vítrea, dentre elas o coeficiente de expansão térmica. Dessa forma, durante o resfriamento desde a temperatura de tratamento térmico até a temperatura ambiente, surgem tensões residuais. Para o caso onde o coeficiente de expansão térmica do cristal é menor do que o da matriz em questão há uma compressão gerada pela matriz sobre o cristal e 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 tração sobre a superfície dos cristais enquanto que os cristais exercem tração sobre a matriz, em sentido oposto.

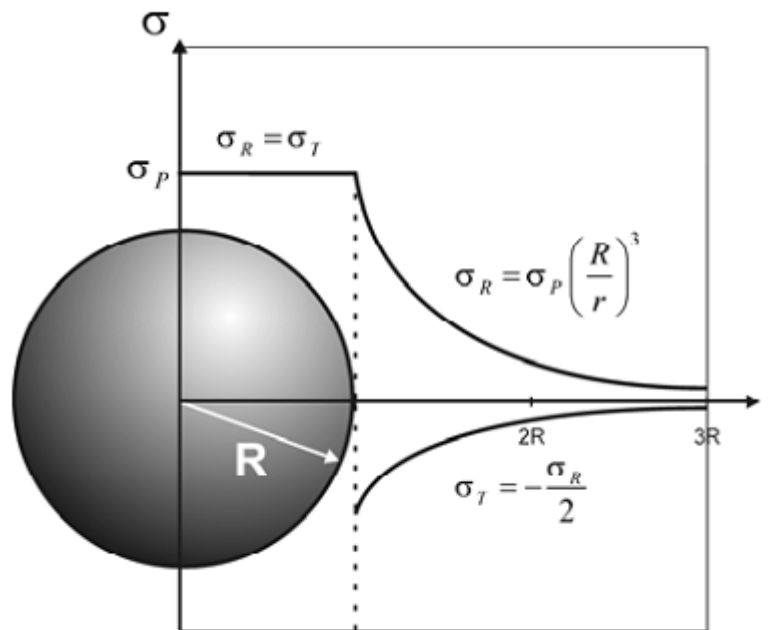
Um modelo simples para estimar a tensão residual em vitrocerâmicos é o modelo de Selsing [39], o qual considera que o cristal é esférico e que suas propriedades e da matriz vítrea são isotrópicas. A tensão residual dentro do cristal e na interface matriz/cristal pode ser calculada pela equação (2):

$$\sigma_p = \frac{\Delta\alpha \cdot \Delta T}{K_E} \quad (2)$$

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

Conforme ilustrado na Figura 11, a tensão dentro do precipitado (σ_p) é constante. Na interface matriz/partícula, a tensão radial (σ_R) é igual à pressão hidrostática que atua no precipitado (σ_p), e a tensão tangencial (σ_T) é igual à metade de σ_p . À medida que se afastamos da interface matriz/partícula, as tensões caem com a terceira potência da distância, chegando a apenas 3,7% da tensão máxima em $x = 3R$ [40, 41, 42].

Figura 11: Perfil de tensão (σ) como função da distância (r) de um precipitado de raio R . A tensão radial é constante no interior do precipitado e decai com $1/r^3$ fora do precipitado.



Fonte: [40].

Em casos reais, onde mais de uma partícula está presente na matriz do material, a equação (2) é válida apenas para situações onde não há interação entre

os campos de tensões de partículas vizinhas, o que é válido quando o percentual da segunda fase na matriz não excede 10% de fração volumétrica [41, 42, 43].

Mori e Tanaka [40] *apud* [44] e Hsueh e Becher [40] *apud* [45] calcularam a tensão residual levando em consideração a fração cristalizada da amostra. No primeiro trabalho os autores calcularam a tensão média numa matriz com precipitados, enquanto que no segundo, os autores utilizaram o modelo de Eshelby [46] para calcular as tensões residuais em precipitados nos formatos de esferas, discos e fibras. A tensão no precipitado de formato esférico é dado por:

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

onde G é o módulo de cisalhamento, K é o módulo de compressibilidade e f é a fração volumétrica cristalizada. Quando a fração volumétrica é igual a zero, a equação acima é reduzida à equação de Selsing [40].

A tensão média na matriz ($\bar{\sigma}_m$) pode ser calculada através da condição de equilíbrio:

$$f \cdot \sigma_p + (1 - f) \cdot \bar{\sigma}_m = 0. \quad (4)$$

O estado de tensão residual de um material vitrocerâmico consiste na superposição de micro e macro tensões residuais. Macro tensões residuais, referida também como tensões de têmpera térmica, advém de gradientes térmicos durante a fabricação do vitrocerâmico. Esse efeito pode ser minimizado pelo resfriamento vagaroso e homogêneo e/ou pelo subsequente recozimento do material. Microtensões residuais resultam de deformações originadas por mudanças de densidade introduzidas pelo processo de cristalização e por deformações causadas pelas diferenças nas propriedades elásticas e térmicas das fases cristalina e amorfa durante o resfriamento até a temperatura ambiente. As microtensões residuais geradas durante a nucleação de cristais relaxam devido ao escoamento viscoso, se a cristalização ocorreu acima da T_g . Micro tensões residuais adicionais podem surgir na zona da superfície da amostra devido à cristalização das camadas superficiais dos vidros. Macro e micro tensões residuais geradas tanto no interior quanto na superfície dos materiais afetam fortemente o processo de nucleação e crescimento

de trincas, o que pode afetar a funcionalidade, segurança e tempo de vida dos materiais vitrocerâmicos [24].

3.2 FRATURA

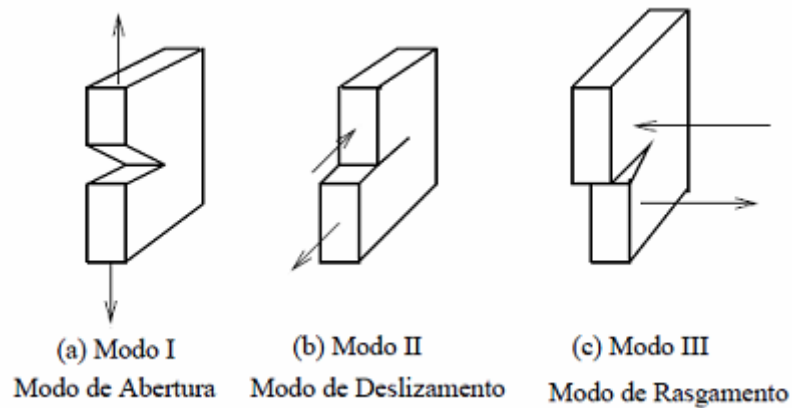
3.2.1 *Fratura Frágil e Fratura Dúctil*

Quando um corpo é sujeito à aplicação de uma tensão, na qual o limite de resistência à tração desse material for alcançado, a fratura ocorre com a separação do corpo em duas ou mais partes. 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. A fratura frágil é definida pela fratura com nenhuma ou pouca absorção de energia, com a rápida propagação da trinca no momento da fratura. Materiais cerâmicos, vidros e vitrocerâmicos são exemplos de materiais frágeis. A fratura dúctil é aquela em que ocorre o comportamento inverso, ou seja, há grande absorção de energia e deformação plástica considerável antes da fratura do material. O processo ocorre com o movimento de discordâncias. Materiais metálicos como ouro, alumínio e cobre são exemplos de materiais dúcteis [47].

3.2.2 *Modos de carregamento de trinca e a tenacidade à fratura*

Existem três modos de carregamento de trincas [47]. A Figura 12 apresenta de forma esquemática os três modos de carregamento de uma trinca. O Modo I, ilustrado na figura (a), 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 (b), 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(c), 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 [47, 48, 49].

Figura 12: Representação esquemática dos três modos de propagação de trincas: (a) Modo I (modo de abertura); (b) Modo II (modo deslizante) e (c) Modo III (modo de rasgamento).



Fonte: [47].

Quando submetido à ação de forças externas, a trinca existente em um material atua como concentrador de tensões, onde a tensão na ponta da trinca é proporcional à tensão aplicada no material. Chamamos de fator intensificador de tensão (K) a relação que descreve o estado de tensão a que a ponta da trinca é submetida. Ele é um parâmetro local que caracteriza as tensões, deformações e deslocamentos próximos à ponta da trinca. K depende do modo de tensão aplicada e deve ser definido para os três modos de propagação, onde o índice de " K " indica o modo de tensão aplicado. K é descrito pela equação (5):

$$K = Y\sigma\sqrt{\pi a}, \quad (5)$$

onde σ é a tensão aplicada externamente, a é o raio da trinca e Y é uma constante adimensional que depende da geometria da amostra e do tipo de carregamento. Para uma trinca semicircular pequena, de raio a , a equação acima se torna [50]:

$$K = 1,28\sigma\sqrt{a} \quad (6)$$

O fator intensificador de tensão é diretamente proporcional à tensão aplicada no material, em que a trinca se propaga de maneira estável. Quando uma tensão crítica é aplicada em um material, uma trinca pode propagar-se pelo material, gerando uma falha catastrófica. O fator crítico de intensidade de tensão, K_{IC} , é definido como o fator intensificador de tensão (K_I) no qual uma dada trinca começa a

propagar de maneira instável e dá informações da resistência que o material tem ao crescimento de trincas [51, 52].

Enquanto que o fator intensificador de tensão é um parâmetro local de análise das trincas, a taxa de liberação de energia (G) é um parâmetro global, introduzido por Irwin em 1956, que quantifica a mudança de energia potencial elástica na amostra que acompanha um incremento na extensão da trinca [48]. Estes dois parâmetros, para o estado de deformação plana, são correlacionados pela equação:

$$G = \frac{K_I^2(1 - \nu^2)}{E} \quad (7)$$

onde E é o módulo de elasticidade e ν o coeficiente de Poisson. A mesma equação é válida para G_C e K_{IC} [48].

A tenacidade à fratura no estado de deformação plana é uma propriedade intrínseca de materiais cerâmicos, a qual indica a habilidade das cerâmicas resistirem à propagação de trincas. Logo, uma boa medida de K_{IC} é essencial.

Existem inúmeros métodos para a determinação da tenacidade à fratura, cada um com suas características e limitações. Dentre os métodos existentes, são mais utilizados aqueles que:

- Apresentam boa reprodutibilidade dos dados, uma vez que os dados extraídos do ensaio devem ter a menor dispersão possível;
- Requerem amostras que são fáceis de serem fabricadas, de fácil criação de um defeito inicial (entalhe), se for o caso, e que possam ser testadas com segurança, exigindo assim menor tempo para a preparação de amostras;
- Não necessitam de grandes quantidades de material, uma vez que a fabricação de grandes quantidades do material pode ser um processo caro e difícil;
- Permitam a introdução de forma simples de uma trinca aguda ("sharp"), pois a tenacidade a fratura está diretamente ligada ao raio da ponta da trinca;
- Fornecem uma distribuição de tensões conhecidas a partir da aplicação de uma força e tenham baixa incerteza nas equações de calibração [53].

Dentre os diversos métodos usados, podemos citar o *single edge precracked beam (SEPB)*, *chevron notch beam (CNB)*, *surface crack in flexure (SCF)*, *single edge v-notched beam (SEVNB)*, *short chevron notched rod (SR)*, *double cantilever beam (DCB)* e *double torsion (DT)* [53, 54].

Uma grande discussão é feita em torno do uso do método de indentação (*IF*) para a determinação da tenacidade à fratura. Como se trata de uma das técnicas utilizadas no presente trabalho, uma seção abordará detalhadamente o método e discutirá os motivos pelos quais o método foi utilizado. Também foram utilizados outros métodos para a determinação da tenacidade à fratura, que são a flexão de quatro pontos (amostras com entalhe do tipo *SEPB*) e a torção dupla (*DT*), que também serão devidamente descritos no decorrer do trabalho.

3.3 DUREZA

O termo dureza é empregado de diferentes maneiras por profissionais de diferentes áreas. Por exemplo, para um metalurgista, dureza é a resistência à deformação plástica; para um mineralogista, a resistência que um mineral exibe ao risco (como na escala mohs) ou ainda resistência ao desgaste para um técnico em lubrificação. Dentre as mais diversas formas nas quais o termo dureza é empregado, podemos generalizar como a resistência que um material exibe à deformação plástica, quando este é solicitado mecanicamente de alguma maneira [6, 38, 49].

A primeira tentativa de se estabelecer um padrão para a determinação da dureza dos materiais foi feita pelo mineralogista alemão Frederich Mohs (1773-1839) em 1812 [55, 56]. A técnica proposta por ele consiste na medida da capacidade que um dado material tem de riscar ou ser riscado por outro. A escala Mohs, como ficou conhecida, é composta por dez materiais enumerados de 1 a 10, de acordo com a sua dureza [56]. Na escala Mohs, o talco é o material mais mole (dureza Mohs 1) enquanto o diamante é o mais duro (dureza Mohs 10).

A maneira mais comum de determinarmos a dureza de um material é pela avaliação da impressão residual que é deixada na superfície após a penetração de uma ponta. O cálculo da dureza (H) é feito de maneira simples, sendo definida pela razão entre a carga aplicada no material (P) e a área da impressão residual de

contato (A) deixada após a remoção da ponta [49], como pode ser observado na equação (8):

$$H = \frac{P}{A} \quad (8)$$

Podemos determinar dureza pelo método de indentação, o qual consiste na aplicação de carga sobre a superfície de um material através de uma ponta (indentador) com geometria conhecida. Existe uma grande variedade de indentadores que podem ser utilizados, sendo que diferenciam-se pela geometria, gerando impressões diferentes quando utilizados nos testes. Esse fato faz com que os valores de dureza obtidos sejam dependentes do tipo de indentador utilizado, fazendo assim da dureza não uma propriedade intrínseca do material, mas uma grandeza comparativa que depende da técnica de medida. Quando utilizamos medidas de dureza determinadas por indentação, temos que levar em consideração qual foi a ponta utilizada, de forma a evitar enganos ao comparar resultados.

3.4 MÓDULO DE ELASTICIDADE

Diferentemente da dureza, o módulo de elasticidade é uma propriedade intrínseca do material podendo ser definida como a manifestação das interações elásticas entre átomos e moléculas do material. Ele relaciona as tensões e deformações que o material sofre quando solicitado mecanicamente no regime elástico. Este regime é aquele no qual o material, quando sofre aplicação de uma carga, deforma-se e suas dimensões iniciais são recuperadas quando a carga não é mais aplicada, ou seja, a aplicação da carga não gera deformação plástica [6, 49].

O módulo de elasticidade depende da correlação entre composição, estrutura cristalográfica e tipo de ligações químicas presentes no material. Como regra geral, materiais cerâmicos possuem módulo de elasticidade maior do que metais, que por sua vez possuem módulo de elasticidade maior do que de materiais poliméricos. Tratamentos térmicos, adições de elementos diversos e grau de porosidade influenciam nos valores de módulo de elasticidade [6, 49, 57].

No regime elástico, a relação entre a tensão e a deformação é linear, conforme foi proposto por Robert Hooke em 1678 [49]. Através da inclinação da reta, é obtido o módulo de elasticidade, ou seja:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (9)$$

onde E é o módulo de elasticidade, σ é a tensão e ε é a deformação no corpo de prova.

Diferentemente da dureza, o módulo de elasticidade não pode ser determinado pelo método de impressão residual no teste de dureza, sendo necessária a utilização de um método mais sofisticado, a indentação instrumentada. Nesse método, o controle de carga, deslocamento da ponta e tempo é realizado, tornando possível a determinação do módulo de elasticidade. Este método será discutido mais adiante.

3.5 TRANSIÇÃO FRÁGIL-DÚCTIL

A transição frágil-dútil (TFD) é a temperatura ou a faixa de temperatura na qual há a transição do comportamento frágil para dútil no material analisado. O comportamento dútil é observado na curva de tensão vs deformação durante o ensaio de flexão, como o ponto onde há o desvio da região linear que caracteriza a região elástica. O comportamento dútil está associado à redução nas tensões na ponta da trinca causada por embotamento (*blunting*) e blindagem (*shielding*). O termo *blunting* é utilizado para designar o embotamento da ponta da trinca, ou seja, o raio da ponta da trinca aumenta devido à deformação plástica local, sendo necessária uma maior tensão para gerar a ruptura o material. O termo *shielding* está associado com o aumento da tensão necessária para o crescimento da trinca, que pode estar associado a diversos tipos de mecanismos, como *ponteamento*, formação de microtrincas ou transformações de fase *in-situ* [58].

Samuels e Roberts [50] estudaram a TFD em diversos materiais cristalinos, sendo o silício utilizado como material modelo. Utilizaram amostras no formato de barras, pré indentadas com ponta Knoop, com carga de 50 gf. Após as indentações,

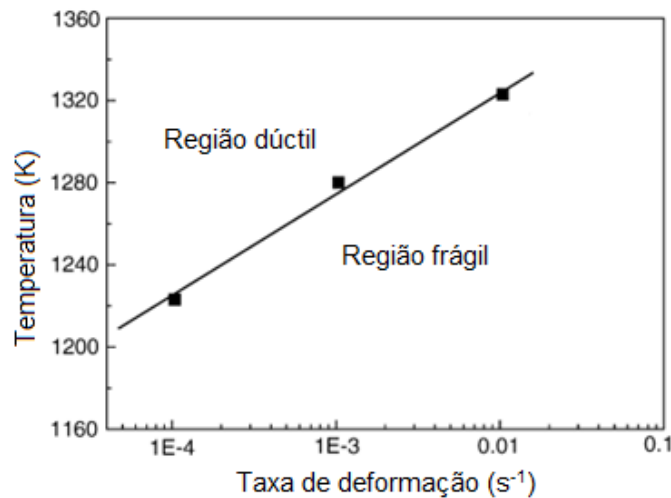
realizaram tratamento térmico a 800 °C por 1 h, para remover as tensões geradas durante o processo de indentação.

Foram realizados ensaios de flexão em amostras de silício para três temperaturas distintas, os testes iniciais foram realizados em uma faixa de temperatura que apresentasse a TFD: No caso em que a amostra se encontra numa temperatura abaixo da TFD, o comportamento frágil é observado. A fratura ocorre com uma carga de aproximadamente 65 N. No caso onde um comportamento intermediário é observado, a fratura frágil ainda ocorre, mas em uma carga maior do que a esperada para a amostra, subindo de 65 N para quase 100 N. No caso onde o regime dúctil é alcançado, não ocorre mais a fratura frágil, e sim o comportamento dúctil, onde a deformação plástica do material é observada.

O efeito da taxa de deformação na TFD também foi estudado pelos autores [50]. Foi verificado que o aumento da taxa de deformação provoca o aumento da temperatura crítica (T_C) associada à TFD, ou seja, a temperatura na qual ocorre a transição. Com a variação de 20x na taxa de deformação, a temperatura crítica sofreu um aumento de quase 100 °C. Com as temperaturas de TFD nas diferentes taxas de deformação, calcularam a energia de ativação para a transição frágil-dúctil e obtiveram valores próximos aos da energia de ativação para a movimentação de discordâncias nos materiais que foram analisados, podendo assim inferir que o processo de TFD é governado pelo movimento das discordâncias nesses materiais. Outros trabalhos de Roberts em colaboração com diferentes autores também mostram que a TFD é controlada pela movimentação de discordâncias em diferentes materiais, como por exemplo o germânio [59], compósito cerâmico de nitreto de silício com carbetto de silício [60], zircônia cúbica [61], ligas de ferro-cromo e ferro policristalino [62], monocristais de ferro [63] e monocristais de TiAl [64].

Cui e colaboradores [65] estudaram a TFD em ligas de NiAl–Cr(Mo)–Hf através do método de tração uniaxial. Obtiveram que para diferentes taxas de deformação, o material exibiu diferentes temperaturas críticas de transição. Para um aumento na taxa de deformação de 2 ordens de magnitude, a temperatura crítica sofreu um aumento de 90 °C, como pode ser visto na Figura 13:

Figura 13: Mapa de condições de taxa de deformação em função da temperatura nas quais a liga exibe comportamento frágil ou dúctil.



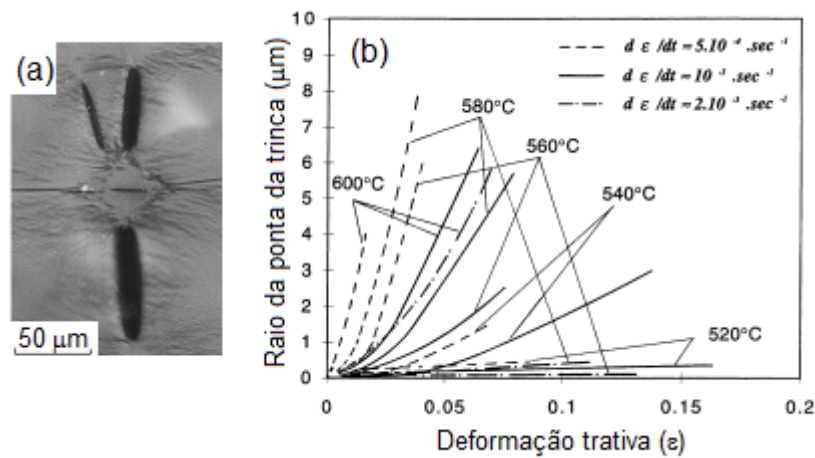
Fonte: Adaptado de [65].

Existem diversos trabalhos sobre a transição frágil-dúctil em materiais, como por exemplo em níquel policristalino [66], vidros metálicos [67, 68] e combustível nuclear formado por UO_2 e PuO_2 [69], por exemplo, mas em vidros o único trabalho feito até hoje foi o de Rouxel [51], que é apresentado a seguir.

No trabalho de Rouxel e colaboradores [51], foi estudada a transição frágil-dúctil em um material vítreo, o vidro soda-cal-silica (SCS). Para isso, utilizou amostras de 2N1C3S no formato de barras de $4 \times 4 \times 25 \text{ mm}^3$, que foram polidas até atingir uma superfície espelhada. Cinco indentações Vickers foram feitas em uma das superfícies de cada amostra com carga de 7,85 N. As amostras indentadas foram testadas num aparato de flexão de três pontas em diferentes temperaturas, que variaram da ambiente até 600°C , e em diferentes taxas de deformação, sendo elas 5×10^{-4} , 10^{-3} e $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, sendo todos os ensaios realizados em atmosfera inerte (N_2). As superfícies indentadas eram dispostas no aparato voltadas para baixo, de forma que as indentações ficassem sob tração durante o teste.

Na Figura 14 (b) é apresentada a dependência do raio da ponta da trinca (Figura 14 (a)) com a temperatura e a taxa de deformação. Pode-se notar que quanto maior a temperatura de tratamento, maior é o embotamento da trinca. O comportamento com a taxa de deformação é inverso, para maiores taxas, menor é o embotamento da ponta da trinca.

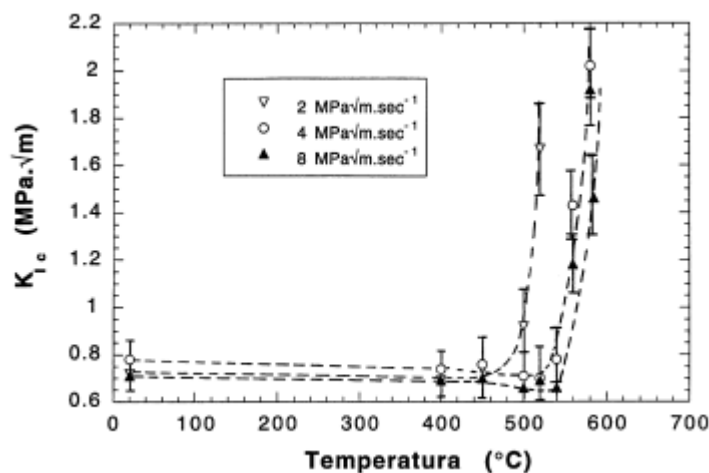
Figura 14: Raio da ponta da trinca medido na indentação após diferentes deflexões, obtidas em diferentes taxas de deformação para temperaturas entre 520 °C e 600 °C (figura b). Indentação Vickers em 600 °C mostrando embotamento nas pontas das trincas (figura a).



Fonte: Adaptado de [51].

O teste de flexão de três pontas foi realizado em amostras com entalhe Chevron (entalhe em V). Taxas de carregamento de 2, 4 e 8 MPa m^{1/2} s⁻¹ foram aplicadas, que resultaram em temperaturas de transição em torno de 480 °C, 520 °C e 540 °C, respectivamente, com um aparente aumento na tenacidade, que passou de 0,75 MPa m^{1/2} em 20 °C para mais de 1,7 MPa m^{1/2} na região dúctil, conforme a Figura 15.

Figura 15: Dependência da tenacidade à fratura com a temperatura, medida utilizando barras com entalhes Chevron em diferentes taxas de carregamento.



Fonte: Adaptado de [51].

Com seu trabalho, Rouxel e colaboradores concluíram que aumentos na taxa de deformação geram temperaturas de TFD maiores, passando de 490 °C para 560 °C para taxas de 10^{-5} s^{-1} e 10^{-3} s^{-1} , respectivamente. De maneira geral, maiores temperaturas e menores taxas de deformação geram maior embotamento nas trincas obtidas com indentação Vickers.

Com as pesquisas elaboradas pelos autores citados anteriormente, podemos concluir que a transição frágil-dúctil ocorre em uma faixa de temperaturas, onde a amostra deixa de ser frágil e assume o comportamento dúctil, sendo essa faixa de temperaturas diretamente proporcional à taxa de deformação. A primeira influência a ser percebida com o aumento da temperatura é o aumento da tenacidade do material analisado, mantendo o comportamento frágil (esse seria o comportamento de transição) e em seguida, continuando com o aumento da temperatura, o comportamento dúctil é alcançado.

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

As principais técnicas de caracterização utilizadas no presente trabalho serão abordadas de forma sucinta, a fim de elucidar o procedimento adotado para a caracterização dos materiais aqui estudados.

4.1 INDENTAÇÃO

Ensaio de indentação é uma alternativa mais prática para a determinação de propriedades mecânicas. Tem como vantagens a preparação mais simples de amostras, onde é necessária apenas uma superfície lisa para a realização das indentações. Amostras ensaiadas por este método podem ser reutilizadas, uma vez que a indentação é um método de deformação local, que não causa a destruição da amostra. Como é um método de deformação local, pequenas porções das amostras como partículas de diferentes fases ou materiais podem ser analisadas, além de filmes e revestimentos de pequenas dimensões [57].

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. A impressão resultante da indentação é medida, a qual é relacionada a um valor de dureza e quanto maior for a deformação causada pelo indentador, menor será a dureza do material analisado [6].

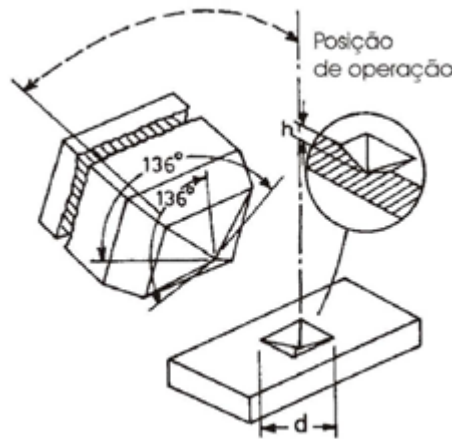
Os principais indentadores utilizados em microindentação são o Vickers e o Knoop [6, 38, 49], sendo o Vickers o utilizado no presente trabalho. O indentador Vickers é um indentador feito em diamante, com base quadrada e ângulo entre as faces opostas de 136° (ver Figura 16), que foi criado por Smith e Sandland em 1924 [70]. O ângulo de 136° foi escolhido com base nos resultados obtidos para indentadores esféricos, com os quais eram obtidos melhores resultados quando a razão entre o diâmetro da impressão residual e o diâmetro da esfera (indentador) era 0,375 [49]. Se nessa condição traçarmos retas do ponto mais baixo da esfera até o ponto onde a esfera toca a superfície teremos o ângulo de 136° .

A maneira mais comum de se determinar a dureza é através da visualização da impressão deixada pelo indentador após a execução do teste. O cálculo é realizado através da razão da carga aplicada pela área da impressão residual, que para o caso do indentador Vickers é realizado conforme a equação abaixo:

$$H_V = \frac{P}{A} = \frac{2P \sin(136^\circ/2)}{d^2} = \frac{1,8544P}{d^2} \quad (10)$$

onde d é a medida da diagonal da impressão residual, medida de canto a canto da impressão, como é mostrado na Figura 16; P é a carga aplicada e A é a área da impressão.

Figura 16: Indentador Vickers e a respectiva impressão residual deixada pelo mesmo.



Fonte: [71] *apud* [57].

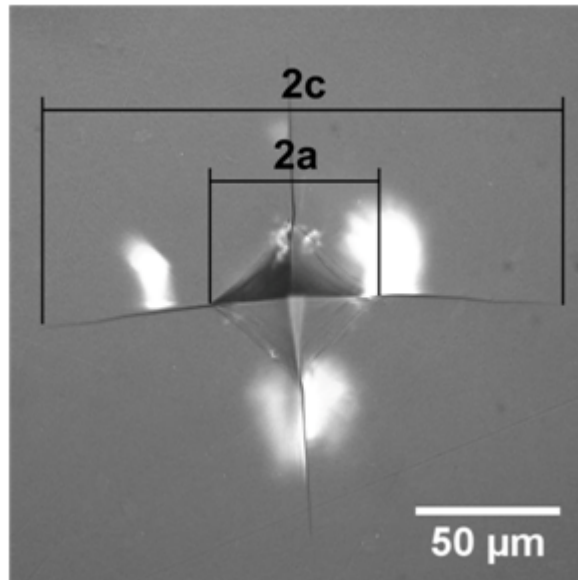
A microindentação é uma técnica muito usada para a determinação de propriedades mecânicas, especialmente a dureza e a tenacidade à fratura, mas possui suas limitações. Por ser realizada pelo método de imagem, através dessa técnica não é possível determinarmos o módulo de elasticidade. Numa seção posterior, será apresentado o método de indentação instrumentada, com o qual é possível também calcular o módulo de elasticidade.

4.1.1 Tenacidade à fratura pela técnica de microindentação

A determinação da tenacidade à fratura (K_C) pelo método de indentação baseia-se no tamanho das trincas radiais geradas pela indentação no material.

Existem diversos modelos disponíveis na literatura, alguns dos mais utilizados são os apresentados por Niihara *et al* [72] e Anstis *et al* [73]. Um exemplo de indentação com a representação das trincas é dado na Figura 17.

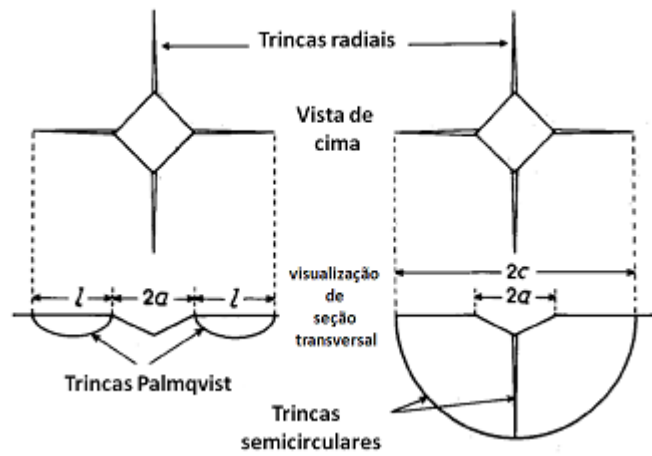
Figura 17: Indentação em vitrocerâmica de LS_2 com 3% de fração cristalina. A medida do comprimento das trincas é dado por $2c$ e a medida da impressão por $2a$.



Fonte: O autor.

O método proposto por Niihara e colaboradores [72] leva em consideração a geometria das trincas formadas. De acordo com o autor, foram analisadas as trincas semicirculares e Palmqvist, que estão dispostas esquematicamente na Figura 18. Equações diferentes são utilizadas para cada caso, conforme será visto a seguir.

Figura 18: Comparação das trincas Palmqvist e semicirculares geradas por um indentador Vickers, vistas em uma seção transversal.



Fonte: [74] apud [75].

Uma maneira de verificar qual o tipo de trincas contidas no material é pela razão c/a . O modelo sugere que se o valor da razão for maior do que 2,5, o tipo de trinca contida no material é semicircular, caso o valor da razão l/a (onde l é a medida da borda da indentação até o final da trinca, sendo usada para trincas Palmqvist, conforme a figura acima) esteja entre 0,25 e 2,5, as trincas formadas no material são do tipo Palmqvist. A relação entre os dois tipos de trincas é dado pela relação (11) [72]:

$$\frac{l}{a} = \frac{c}{a} - 1 \quad (11)$$

Para o caso em que as trincas formadas são semicirculares, a expressão (12) é proposta por Niihara *et al* [72]:

$$K_c = 0,129 \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2} \left(\frac{H}{3E} \right)^{-2/5} \left(\frac{H\sqrt{a}}{3} \right) \quad (12)$$

Para a situação onde as trincas formadas são do tipo Palmqvist, o modelo propõe a relação (13):

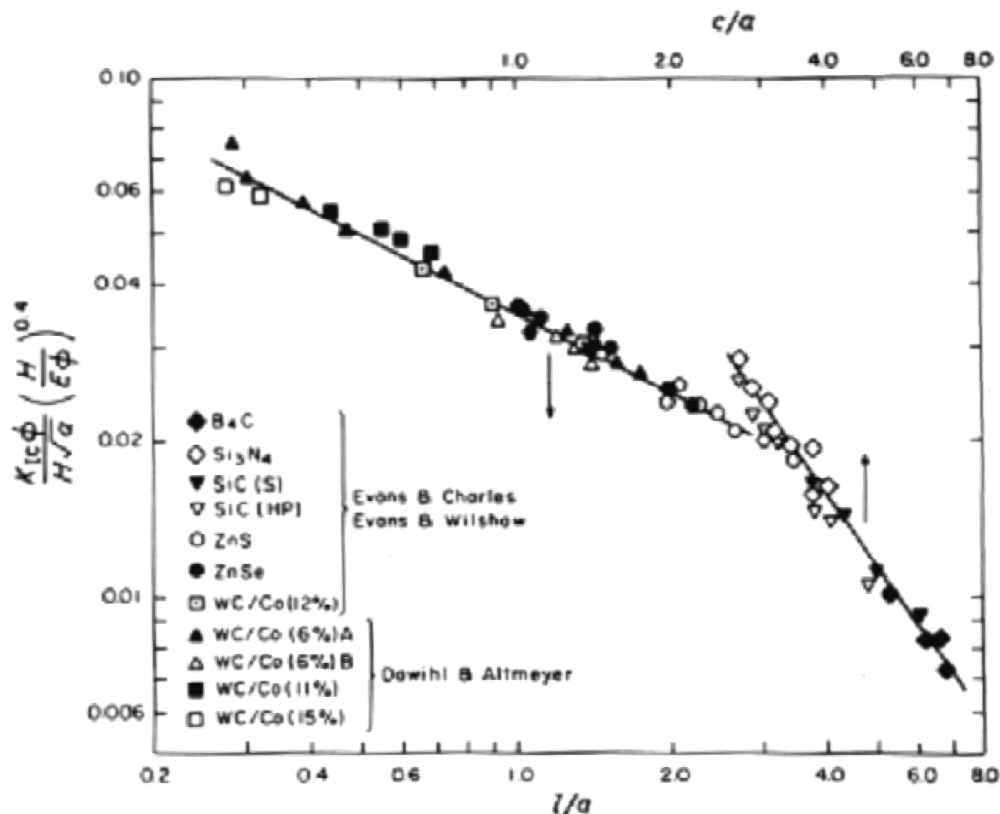
$$K_c = 0,035 \left(\frac{l}{a} \right)^{-1/2} \left(\frac{H}{3E} \right)^{-2/5} \left(\frac{H\sqrt{a}}{3} \right) \quad (13)$$

O modelo proposto por Anstis [73] é um pouco mais simples, uma vez que a trinca é considerada apenas como sendo semi-circular. A equação (14) que define o modelo é apresentada abaixo:

$$K_c = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (14)$$

Se verificarmos as equações apresentadas no modelo de Niihara, ou seja, para as trincas semicirculares e Palmqvist, teremos um intervalo onde os valores se sobrepõem, que está situado próximo à transição para o tipo de trinca considerada pelo modelo. Os autores do estudo [72] fizeram uma coletânea de resultados pesquisados por outros autores e verificaram os intervalos de validade de cada tipo de trinca. O gráfico dessa coletânea é apresentado abaixo:

Figura 19: Coletânea de dados realizada por Niihara e colaboradores [72]. O gráfico mostra a região de validade de cada equação que é apresentada pelo modelo.



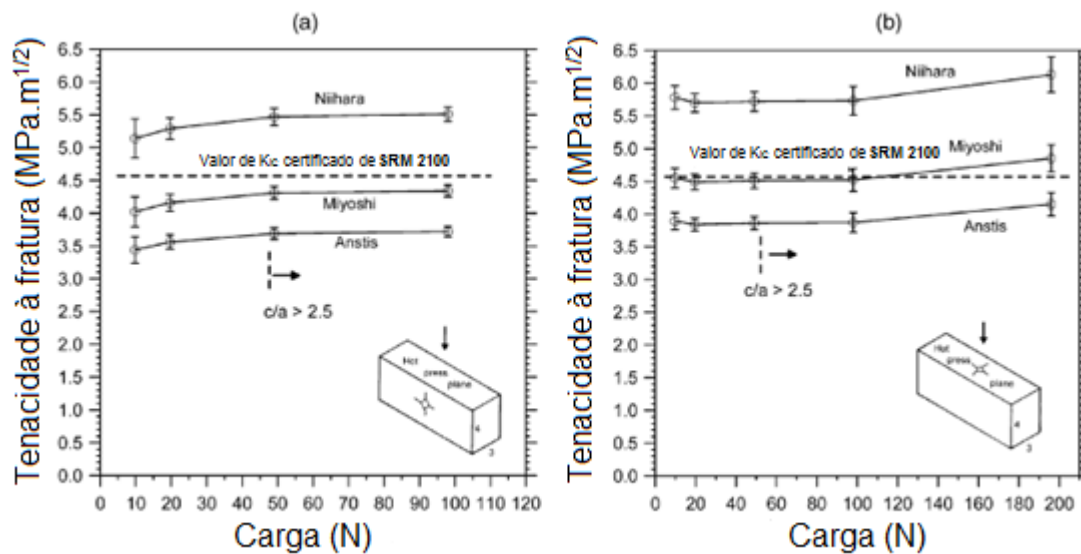
Fonte: [72]

Como pode ser verificado, há uma mudança na inclinação da reta de ajuste quando a trinca passa de Palmqvist para semicircular.

Quinn e Bradt [76] criticaram a utilização da técnica de indentação Vickers para a determinação da tenacidade à fratura. Em seu trabalho, compararam dados recentes de tenacidade à fratura obtidos por diferentes modelos que utilizam indentação Vickers com testes de tenacidade à fratura aprovados internacionalmente, em amostras de um material referência (nitreto de silício) desenvolvido especialmente para testes normatizados de tenacidade à fratura de cerâmicas.

Na Figura 20 são apresentados os resultados de K_C obtidos pelos modelos de Niihara [72], Miyoshi [76] *apud* [77] e Anstis [73] para uma amostra de SRM 2100 realizadas em duas faces distintas da amostra (a) e (b). Os dados obtidos com o modelo de Niihara superestimaram os valores de K_C para as duas superfícies da amostra. Por outro lado, com a utilização do modelo de Anstis os resultados foram subestimados. Para o modelo de Miyoshi, o autor comenta que os dados foram acidentalmente parecidos para a amostra com orientação conforme (b). Para reforçar sua afirmação, apresentou os dados obtidos por Ghosh e colaboradores [78], onde foram obtidos os K_C através de indentação Vickers utilizando os mesmos modelos para amostras de carbetos de silício- α . Nesse trabalho, os valores encontrados com o modelo de Miyoshi foram 20% superiores aos obtidos por métodos internacionalmente aceitos.

Figura 20: Representação dos resultados de tenacidade à fratura obtidos por indentação Vickers com os modelos de Niihara, Miyoshi e Anstis, para duas amostras do material referência SRM 2100 com diferentes orientações.



Fonte: Adaptado de [76].

Quinn e Bradt [76] encerram seu trabalho com a opinião de que os métodos que utilizam indentação Vickers não devem ser mais utilizados para a determinação de tenacidade à fratura.

Embora duramente criticado pelos autores do último trabalho mencionado, o método de indentação é amplamente usado para o cálculo de K_C dos materiais. A seguir alguns trabalhos que o utilizaram em materiais cerâmicos e vitrocerâmicos.

Peitl e colaboradores [79] utilizaram o método de indentação Vickers para calcular K_C de vitrocerâmicas bioativas de $\text{P}_2\text{O}_5\text{--Na}_2\text{O--CaO--SiO}_2$ com diferentes frações volumétricas cristalizadas. Em seu trabalho, relatam que há controvérsia na utilização de métodos de indentação para a determinação de K_C como:

- A tenacidade calculada depende da equação utilizada;
- A tenacidade à fratura estimada por indentação difere dos métodos padrões como, por exemplo, o SENB;
- Mudanças na geometria das trincas de semicirculares para Palmqvist ou laterais afetam a distribuição de tensão ao redor do indentador;

Zhang e colaboradores [80] estudaram a microestrutura de amostras de SiC estequiométrico e com excesso de Si e C. Dentre as análises realizadas, utilizaram

indentação Vickers para a determinação da tenacidade à fratura (K_C). Observaram a formação de trincas Palmqvist nas amostras testadas. Encontraram valores distintos de tenacidade para as diferentes amostras, sendo os mais baixos para a amostra de SiC estequiométrica e os mais altos para a amostra com excesso de silício. Atribuíram o aumento na tenacidade à presença de microtrincas formadas na região da indentação próximas à trinca principal.

Lohbauer e colaboradores [81] estudaram a influência da rugosidade da superfície na resistência mecânica de dois materiais muito utilizados na confecção de próteses dentais, o IPS E.max^(R) Press (EMP), que é uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio com adição de fosfato de lítio, e uma resina compósita Teric^(R) EvoCeram (TEC), ambas produzidas pela Ivoclar Corporation - Liechtenstein. Utilizaram a indentação Vickers para a determinação da tenacidade à fratura e com este dado estimaram o tamanho do defeito crítico para a fratura em determinada condição de carregamento.

Apel e colaboradores [82] realizaram o estudo de três materiais vitrocerâmicos (dissilicato de lítio, leucita e apatita) largamente utilizadas na fabricação de restaurações dentais, pela técnica de indentação Vickers. Encontraram que para as três vitrocerâmicas os valores obtidos para o K_{tip} (nomenclatura utilizada pelo autor que se refere à medida de K_C pela medida da abertura da trinca, descrito em [83]) foram inferiores aos valores obtidos pelo método *Single-Edge-V-Notched Beam*, que é um teste de flexão de quatro pontas com uma amostra em barra contendo uma pré-falha em formato de V na superfície que fica sob tração. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 1:

Tabela 1: Valores de K_{tip} e K_{IC} apresentados no trabalho de Höland e colaboradores.

vitrocerâmica	K_{tip} (MPa.m ^{1/2})	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
Leucita	0,56	1,09 (0,09)
Dissilicato de lítio	1,24	2,7 (0,2)
Apatita	0,59	0,7 (0,1)

Fonte: [82]

Os autores ressaltam que apesar dos valores das tenacidades gerados pela técnica de indentação Vickers serem subestimados, o método da indentação apresenta a mesma tendência do que o SENVB, sendo assim um método que pode

ser utilizado para comparação entre materiais, desde que sejam analisados apenas dados obtidos pela técnica de indentação. Por outro lado, o método de indentação é largamente utilizado pela sua simplicidade, facilidade e por não ser um método destrutivo. Esse método mostra tendências quando utilizado para comparar amostras em diferentes condições, como as utilizadas em seu trabalho.

Não são encontrados muitos trabalhos na literatura nos quais a técnica de tenacidade por indentação é aplicada em materiais vitrocerâmicos. Em uma rápida pesquisa nos bancos de dados da CAPES, procurando pelas palavras chaves "glass-ceramic" e "indentation fracture toughness" foram encontrados poucos trabalhos. Além dos trabalhos já citados, podemos destacar o estudo realizado por Malzbender e colaboradores [84] no qual é determinada a tenacidade à fratura por indentação em amostras de SOFC (solid oxide fuel cells), que são vitrocerâmicas com composição formada em sua maioria por BaO, CaO e SiO₂; o trabalho de Han [85], onde determinou a tenacidade à fratura por indentação em amostras vitrocerâmicas obtidas através da reciclagem de resíduos ricos em ferro oriundos do processo de fabricação de aço. Os resíduos foram misturados com diferentes quantidades de vidro soda-cal e areia para a obtenção de amostras vitrocerâmicas; e o trabalho de Scherrer e colaboradores [86], que utilizaram três métodos distintos para a determinação da tenacidade à fratura, dentre eles a tenacidade à fratura por indentação, em amostras de Duceram LFC e IPS, utilizados em aplicações dentárias.

A obtenção de valores de K_C utilizando microindentação Vickers é um método utilizado por vários pesquisadores [14, 79, 87]. Torna-se extremamente útil para fins comparativos, onde tendências de aumento ou redução da tenacidade podem ser inferidas devido à variação de alguma característica dos materiais analisados, como por exemplo, a comparação de tenacidade de amostras de materiais vitrocerâmicos com diferentes frações volumétricas cristalizadas.

4.2 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

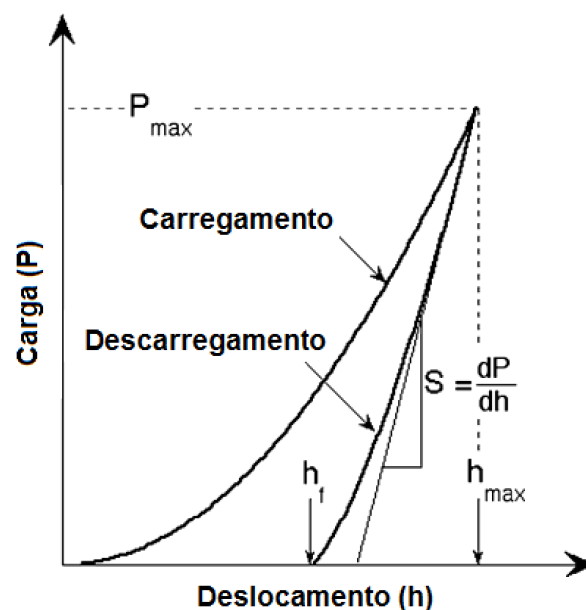
Um equipamento de indentação instrumentada é essencialmente um sistema de indentação com controle de profundidade que possibilita a medida de forças e

deslocamentos extremamente pequenos. Com isso, volumes muito pequenos de material podem ser estudados e pode ser obtida a caracterização local de propriedades microestruturais, tais como em regiões de contorno de grão, recobrimentos ou interface de reforço/matriz [49]. Os dados de profundidade, carga e tempo são monitorados continuamente por um computador e são utilizados por um software para executar cálculos que permitem a determinação de dureza e módulo de elasticidade, cálculos estes que são baseados no método apresentado por Oliver e Pharr [88, 89].

O método de Oliver e Pharr leva em consideração a interação entre o material estudado e o indentador e através da análise do diagrama de carga aplicada *versus* profundidade, pode-se determinar a dureza e o módulo de elasticidade sem a necessidade de determinar a área de impressão por microscopia.

O procedimento começa com a determinação acurada do contato inicial do indentador com a superfície da amostra, de modo a estabelecer um ponto zero para a medida da profundidade total de penetração. Com o monitoramento dos dados, é obtida a curva de carga *versus* deslocamento (Figura 21), através da qual é possível calcular a rigidez elástica de contato (S) na máxima profundidade [88, 89].

Figura 21: Curva de carga *versus* deslocamento obtida com os dados coletados durante o ensaio de indentação instrumentada.



Fonte: Adaptado de [89]

A rigidez de contato (S) é calculada através da inclinação da porção inicial da curva de descarregamento, onde a deformação é somente elástica, conforme a equação (15):

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (15)$$

onde P é a carga e h é a profundidade.

Os indentadores são fabricados com diamante, pelo fato deste apresentar a maior dureza conhecida. Porém, quando em contato com a amostra, tanto o indentador quanto a amostra sofrem deformação. A deformação do indentador, embora seja muito pequena, deve ser levada em consideração no processo de indentação. Dessa forma, podemos obter o *módulo de elasticidade reduzido* E_r do conjunto indentador-amostra pela relação (16):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (16)$$

onde E e ν são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson da amostra; E_i e ν_i são o módulo de elasticidade e o módulo de Poisson do indentador, o qual é na maior parte das vezes feito de diamante, que possui $E_i = 1141$ GPa e $\nu_i = 0,07$.

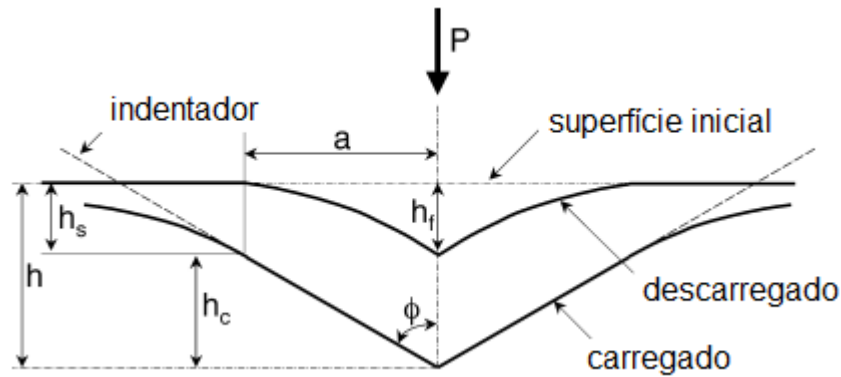
Segundo Oliver e Pharr [88, 89], a rigidez elástica de contato e o módulo de elasticidade reduzido estão associados pela relação(17):

$$S = \frac{2\beta\sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} E_r \quad (17)$$

onde β é um parâmetro adimensional que depende da geometria do indentador e A é a área de contato projetada, que é função da profundidade de contato (h_c) e é igual a $24,5 h_c^2$ para um indentador Berkovich. O procedimento para a obtenção de A e h_c será abordado a seguir.

A Figura 22 apresenta esquematicamente um corte transversal da amostra quando está sujeita a aplicação de carga.

Figura 22: Perfil de indentação durante a realização do teste de indentação instrumentada. A superfície com o sistema "carregado" ilustra a situação em que há aplicação de carga enquanto que o sistema "descarregado" ilustra a superfície após a remoção da carga.



Fonte: Adaptado de [89]

O indutor penetra na amostra e a superfície sofre uma pequena deflexão elástica no perímetro da indentação, sendo a profundidade total h a soma da profundidade de contato h_c e do deslocamento que a superfície sofre em relação a sua posição inicial h_s , conforme a equação (18):

$$h = h_c + h_s \quad (18)$$

O deslocamento da superfície sob carregamento é dado pela relação (19) [88]:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (19)$$

onde P_{max} é a carga máxima e ε é um parâmetro que depende do tipo de indutor (para o indutor Berkovich, $\varepsilon = 0,75$).

Substituindo a eq.(19) na eq.(18), temos:

$$h = h_c + \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (20)$$

Com o valor de h_c obtido, é possível determinar a área de contato. Como dito anteriormente, ela é uma função da profundidade de contato, sendo descrita pela relação (21) [88, 89]:

$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \dots + C_8 h_c^{1/128} \quad (21)$$

onde $C_0 \dots C_8$ são constantes determinadas por ajustes em um ensaio realizado com uma amostra padrão, que possui propriedades bem conhecidas (ex. sílica). A área de contato projetada para um indentador do tipo Berkovich perfeito é $A(h_c) = 24,5 h_c^2$. Os termos de ordem superiores podem ser acrescentados para corrigir defeitos existentes na ponta, como o arredondamento da ponta existente já na fabricação ou o desgaste natural que ocorre com a utilização da mesma.

Uma vez determinada a área de contato, através da equação (21), é possível calcular o módulo de elasticidade reduzido através da relação (17) e por sua vez, obter o módulo de elasticidade da amostra utilizando-se da equação (16).

Por fim, a dureza pode ser obtida pela razão da carga aplicada na amostra (P) com a área de contato projetada (A), conforme a equação (22):

$$H = \frac{P}{A(h_c)} \quad (22)$$

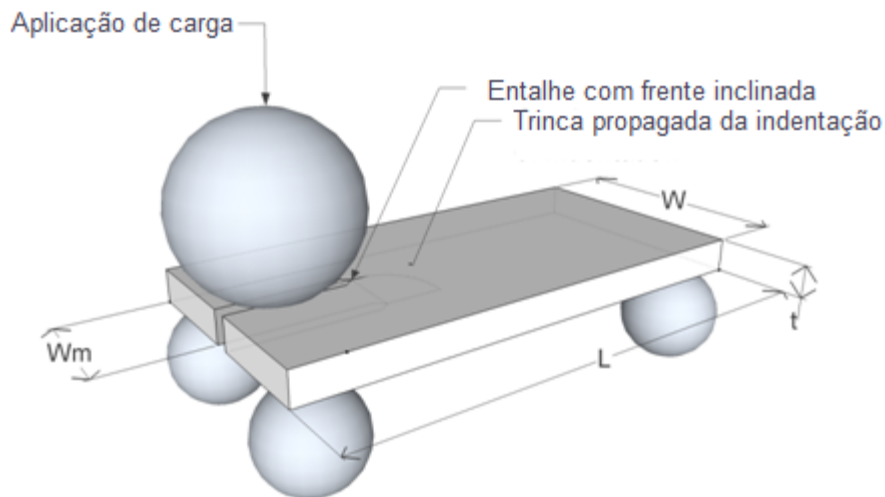
4.3 MEDIDA DA TENACIDADE À FRATURA PELA TÉCNICA DE TORÇÃO DUPLA

A técnica de torção dupla é uma técnica muito útil para a caracterização de propriedades mecânicas de fratura dos materiais. O conceito dessa configuração de testes foi primeiramente introduzida no final dos anos 60 pelos pesquisadores Outwater e Gerry [90] *apud* [91, 92]. Após a sua proposição, a técnica ganhou popularidade, despertando o interesse de vários pesquisadores [91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98] pela sua simplicidade, tanto na preparação das amostras quanto no aparato experimental necessário para a execução do ensaio [92]. A principal vantagem deste método está no fato de não ser necessária a medida do comprimento da trinca, o que permite o seu uso em materiais opacos, em ambientes hostis e em altas temperaturas [96].

A configuração do teste consiste em carregar uma amostra retangular, que possui um entalhe na extremidade de uma de suas faces menores, em um aparato

composto por quatro pontos simétricos de aplicação de carga, produzindo uma deformação (torção) na extremidade em que se encontra a trinca, conforme pode ser observado na Figura 23:

Figura 23: Visão esquemática do aparato de torção dupla e o alinhamento da amostra.

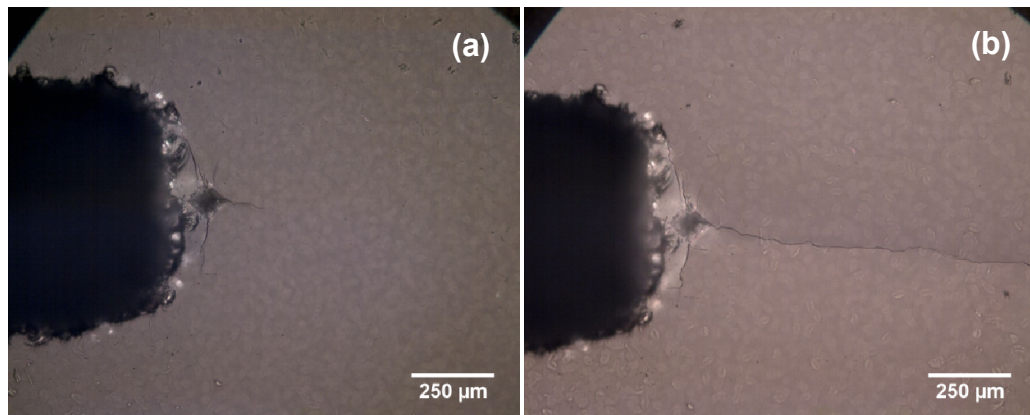


Fonte: O autor.

onde W_m é o braço de torção, W é a largura, t é a espessura e L o comprimento da amostra.

A amostra tem a geometria de uma placa, na qual é feito um entalhe em uma das extremidades. Para facilitar a nucleação e propagação da trinca, é realizada uma indentação na extremidade interior desse entalhe, a qual deve ser orientada de forma que as trincas radiais formadas sejam paralelas às laterais da amostra. Após a indentação, a amostra é sujeita a carga no aparato de torção dupla, de forma controlada, apenas para produzir o defeito inicial. Este procedimento de introdução do defeito inicial dispensa a introdução de uma guia (entalhe em toda a extensão da amostra) para a trinca, conforme sugerido no método original. A Figura 24 (a) mostra uma amostra de vitrocerâmica de LS_2 com 32% de fração cristalina inicialmente entalhada e indentada com uma ponta Vickers e carga de 10N e a Figura 24 (b) mostra a mesma amostra após a propagação da trinca iniciada pela indentação.

Figura 24: Amostra de LS_2 com 32% de fração cristalina preparadas para o ensaio de torção dupla: (a) amostra com entalhe e indentação Vickers de 10 N e (b) mesma amostra anterior após a propagação estável da trinca no aparato de torção dupla.



Fonte: O autor.

Com esse procedimento, obtemos a introdução de uma trinca. Preparada a amostra, ela é novamente posicionada no aparato conforme mostra a Figura 23, com a trinca que será aberta durante o ensaio posicionada na parte de baixo da amostra. É então aplicada a carga através da esfera posicionada no entalhe, criando um momento de torção entre cada extremidade do entalhe e o apoio das esferas inferiores. O momento criado pela aplicação da carga "abre" a trinca posicionada na extremidade inferior da amostra, criando assim um modo de carregamento do tipo I. A carga vai aumentando até que atinge o limite de resistência do material à propagação da trinca, ou seja, o K_{IC} , onde ocorre a fratura da mesma.

Dentre os vários trabalhos publicados com a utilização da técnica, Evans [94] introduziu um modelo que é até hoje usado, onde a tenacidade à fratura independe do comprimento da trinca inicial. Essa independência de K_{IC} com o tamanho do defeito inicial foi estudada mais tarde por Madjoubi e colaboradores [96] e foi verificado que para razões do comprimento da amostra pela medida do braço de torção maiores do que 3 é mantida, quando a razão está abaixo desse valor, a tenacidade à fratura tem uma dependência com o tamanho da trinca, sendo necessária a aplicação de algumas correções, que podem ser verificadas em seu trabalho. O modelo proposto por Evans será abordado a seguir.

Para efetuar o cálculo da tenacidade à fratura pelo método de torção dupla precisamos aplicar uma carga de maneira rápida, seguindo o procedimento descrito acima e determinar a carga na qual ocorre a ruptura de mesma. Com esse dado e

as dimensões da amostra, podemos calcular a tenacidade à fratura pela equação a seguir:

$$K_{IC} = P_{IC} W_m \left(\frac{3}{W t^4 (1 - \nu) \psi} \right)^{1/2} \quad (23)$$

onde P_{IC} é a carga de ruptura, W_m é o braço de torção, ν é o coeficiente de Poisson e ψ é um fator de correção da espessura dado por:

$$\psi = 1 - 0,6302 + 1,2\tau \exp(-\pi/\tau) \quad (24)$$

onde

$$\tau = 2t/W \quad (25)$$

A equação (23) é utilizada quando consideramos o estado plano de deformações, que de acordo com Madjoubi e colaboradores [96], é o utilizado para materiais frágeis. A equação (26) é a utilizada caso seja considerado o estado plano de tensões:

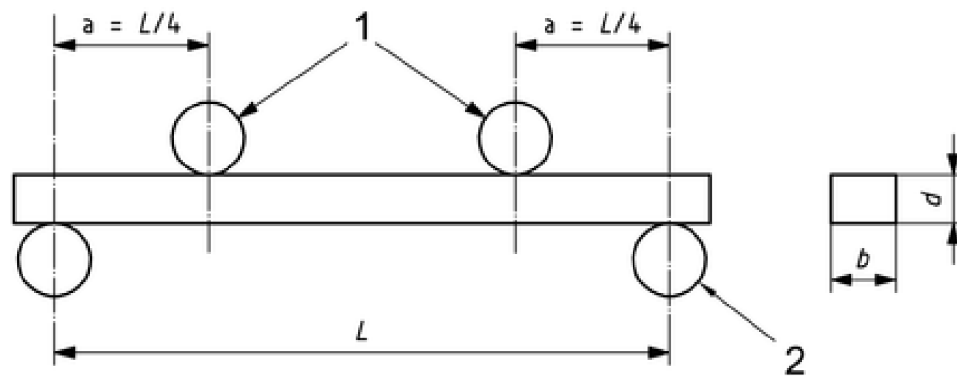
$$K_{IC} = P_{IC} W_m \left(\frac{3(1 + \nu)}{W t^4 \psi} \right)^{1/2} \quad (26)$$

É importante ressaltar que a ponta da pré-trinca deve estar em uma região onde o fator intensidade de tensão seja constante. Pletka e colaboradores [99] *apud* [92] observaram que se a pré-trinca formada for muito pequena, será observado um "aumento artificial" dos valores de tenacidade observados, enquanto que se a pré-trinca inicial for muito longa, os valores de tenacidade serão subestimados. No presente trabalho, foi adotada a convenção na qual o entalhe inicial possui 1/3 do comprimento total da amostra e a pré-trinca gerada pela indentação e o carregamento lento no aparato de torção dupla dever ficar no 1/3 central do comprimento da amostra, numa região onde o fator intensidade de tensão é independente do comprimento da trinca [100].

4.4 A TÉCNICA DE FLEXÃO DE QUATRO PONTOS

O ensaio de flexão de quatro pontos é muito utilizado para a determinação de propriedades mecânicas dos materiais, como por exemplo a tenacidade à fratura e a resistência à flexão. Ele é composto por dois apoios inferiores, separados por uma distância conhecida, onde a amostra é apoiada e por dois apoios superiores, mais próximos que os inferiores, por onde é realizada a aplicação da carga, conforme pode ser visto na Figura 25

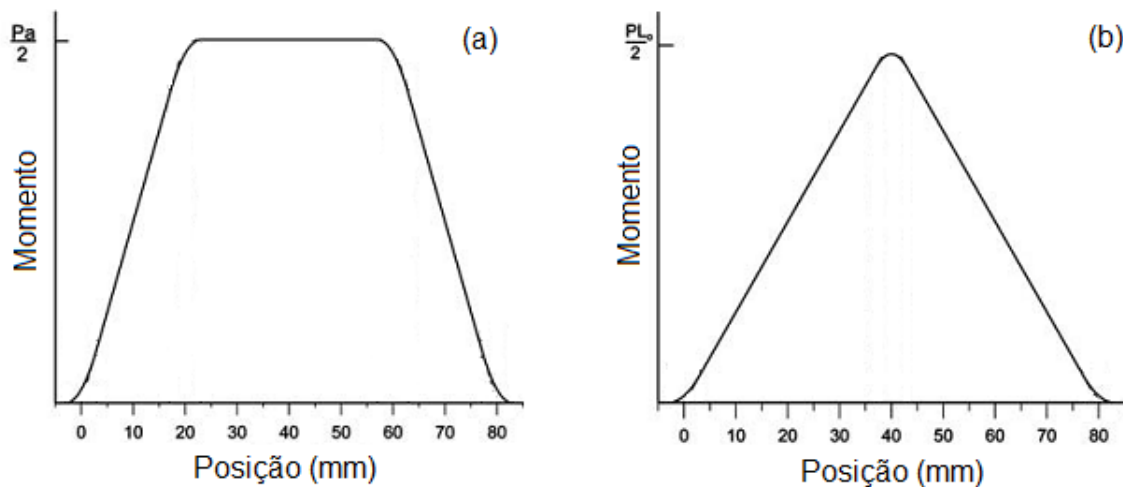
Figura 25: Visão esquemática do aparato de flexão em quatro pontos, com braço de torção igual a $L/4$.



Fonte: [101]

O ensaio de flexão de quatro pontos tem como vantagens, quando comparado ao ensaio de flexão de três pontos, de possuir uma região em que a tensão aplicada na amostra é constante, região esta que fica situada entre os dois apoios internos do aparato. No ensaio de flexão de três pontos, a tensão na amostra aumenta das laterais para o centro, sendo de maior intensidade na região central onde é aplicada a força. Essa característica torna o ensaio em quatro pontos mais interessante por submeter uma região maior da amostra (um volume contra apenas uma seção transversal obtida para o ensaio em três pontos) à carga máxima, que no ensaio de resistência à flexão, é extremamente importante. Um esquema da distribuição da carga (ou momento) dos dois aparatos é mostrado a seguir, na Figura 26.

Figura 26: Distribuição do momento que as amostras estão submetidas nos ensaios de flexão em (a) quatro e (b) três pontos.



Fonte: Adaptado de [102]

No presente trabalho, foi utilizado o método de flexão em quatro pontos para a determinação da resistência à flexão, tenacidade à fratura e transição frágil-dúctil das amostras de vidro e vitrocerâmica. As seções a seguir descrevem de forma sucinta cada uma das particularidades inerentes aos respectivos ensaios.

4.4.1 Medidas de resistência à flexão pela técnica de flexão de quatro pontos

O ensaio de resistência à flexão é utilizado por muitos autores [102, 103, 104, 105, 106, 107, 108] para a determinação desta interessante propriedade, que em poucas palavras, determina a resistência do material analisado à fratura, que também é conhecido como módulo de ruptura. O ensaio consiste em carregar o material em um aparato de três ou quatro pontos, sendo a amostra utilizada na forma de barras com seção transversal quadrada, retangular e até circular ou triangular, amostras estas que não possuem introdução de defeito inicial. Quando solicitado durante o ensaio, o material rompe na carga crítica associada ao maior defeito estrutural presente na região sob efeito da carga, defeito esse que é inerente ao método de fabricação das amostras.

A configuração de flexão em quatro pontos é a mais utilizada pois a amostra tem uma maior região sujeita a aplicação de alta tensão. Dessa forma, uma maior quantidade de defeitos é sujeita a mesma condição de carregamento, demonstrando

assim um comportamento mais realista do material quando submetido ao carregamento. Para ensaios de flexão em três pontos, o plano que corta a amostra logo abaixo do ponto de aplicação de carga é sujeito à maior carga no ensaio, fazendo assim que a probabilidade de ruptura seja maior nessa região.

O cálculo da resistência à flexão em 4-pontas é realizado através da seguinte relação [107]:

$$\sigma(t) = \frac{3P(t)(L - l)}{2bd^2} \quad (27)$$

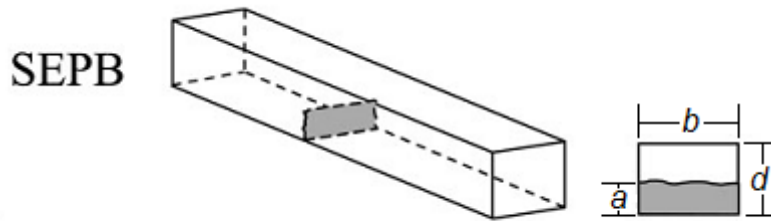
onde L e l são a separação dos apoios inferiores e superiores, respectivamente, b e d são a largura e a altura da seção transversal da amostra, respectivamente.

4.4.2 *Tenacidade à fratura pela técnica de flexão em quatro pontos*

A técnica de flexão em quatro pontos foi utilizada também para a determinação da tenacidade à fratura das amostras dos materiais vítreos e vitrocerâmicos estudados no presente trabalho. Ela foi determinada pelo ensaio de amostras em formato de barras, com seção transversal retangular, e entalhe central do tipo SEPB.

O ensaio consiste na preparação da amostra com a introdução do defeito inicial, seguido da realização do carregamento no aparato de flexão em quatro pontos. A Figura 27 mostra esquematicamente uma amostra com o defeito inicial introduzido para a realização do ensaio de tenacidade à fratura. O acabamento das amostras muitas vezes é de difícil obtenção, como é o caso das amostras em formato de barras, onde os cantos das amostras possuem várias fraturas mesmo após várias etapas de polimento. A vantagem da introdução do defeito inicial nas amostras é a garantia de que a fratura tenha origem nesse defeito introduzido artificialmente, facilitando assim o controle dos ensaios de fratura.

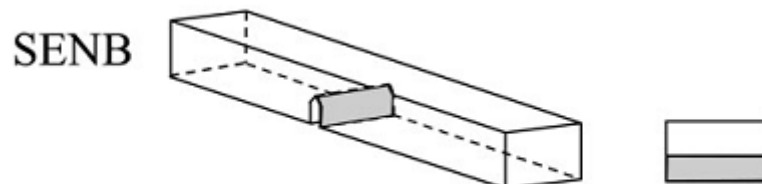
Figura 27: Desenho esquemático de uma amostra preparada para ensaio de flexão em quatro pontos com entalhe SEPB.



Fonte: Adaptado de [53]

Existe também o ensaio com amostras do tipo SENB (Figura 28), na qual o entalhe é obtido de maneira mais prática que o SEPB (ver ref. [53]). A vantagem do SEPB está no fato de que o raio da ponta da trinca gerada é muito menor que no caso do SENB, onde o defeito inicial é introduzido pelo corte com serra convencional, no lugar de uma técnica mais aprimorada empregada no SEPB.

Figura 28: Visão esquemática de uma mostra para ensaio de flexão em quatro pontos com entalhe SENB.

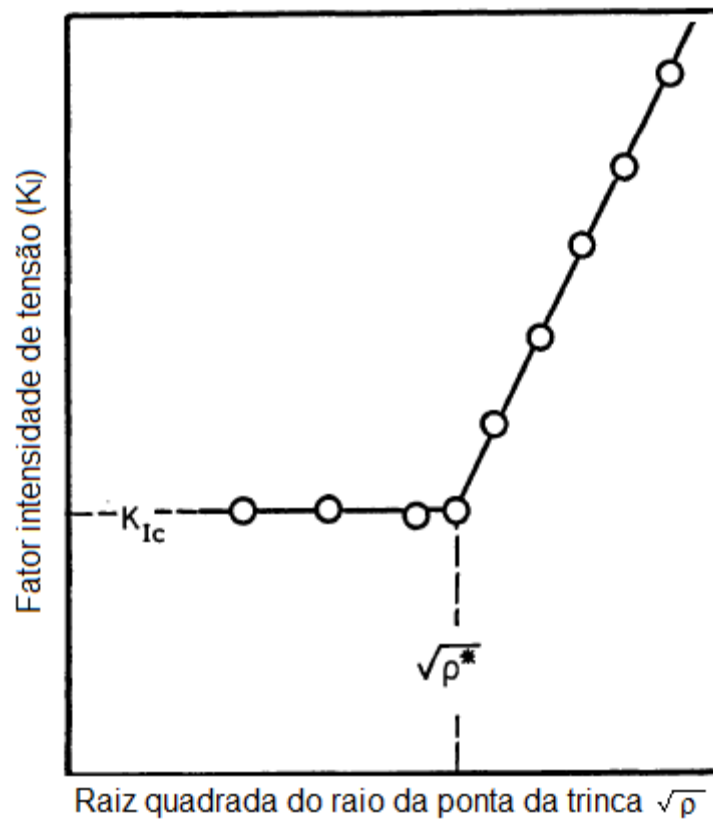


Fonte: Adaptado de [53]

Bradt e colaboradores estudaram a influência do raio da ponta da trinca na determinação da tenacidade à fratura de amostras cerâmicas frágeis e compósitos cerâmicos pelo ensaio de flexão. Como dito anteriormente, é explicado pela LEFM, onde a tensão necessária para a propagação da trinca está diretamente relacionada com o raio da ponta da trinca. Os autores observaram que até determinado raio da ponta da trinca, os valores de tenacidade permanecem constantes, a partir deste ponto, que chamaram de ρ^* , os valores de tenacidade começam a ser superestimados, conforme pode ser visto na Figura 29. Relataram que o valor de ρ^* é fortemente dependente da microestrutura do material testado, por exemplo, para

alguns materiais refratários esses valores podem ser maiores do que 1 mm e menores do que 10 μm para alguns materiais cerâmicos de grãos pequenos.

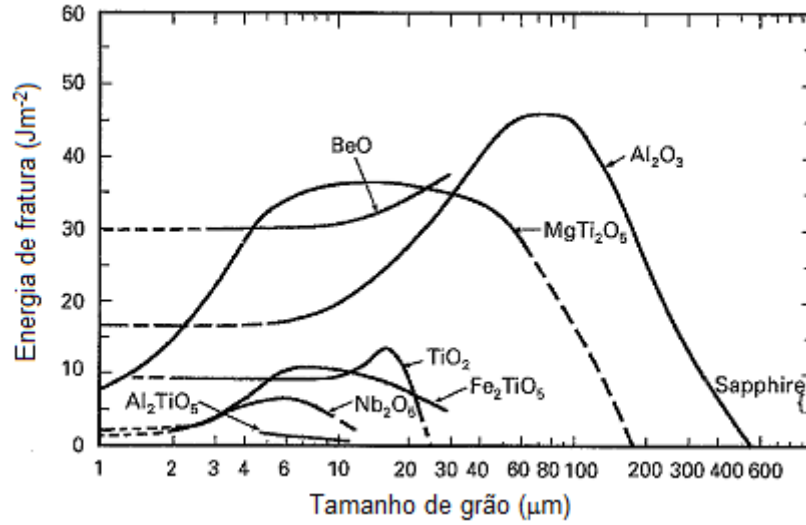
Figura 29: Efeito do raio da ponta da trinca na tenacidade à fratura.



Fonte: Adaptado de [109]

Rice [110] estudou a dependência da tenacidade com o tamanho de grão de materiais cerâmicos. Relata em seu trabalho que uma revisão feita em trabalhos que tratam de materiais óxidos com estruturas cúbicas, o efeito do tamanho de grão na energia de fratura é mínima. No caso de cerâmicas óxidas com estrutura não cúbica, o tamanho de grão tem uma influência grande em sua tenacidade, conforme pode ser observado na Figura 30. Nos exemplos aqui mostrados, a maioria das cerâmicas têm comportamento linear para baixos tamanhos de grão. Com o aumento do tamanho dos grãos, a energia de fratura aumenta até atingir um máximo e reduz para maiores tamanhos de grão. A faixa onde este fenômeno ocorre depende do tipo de material analisado, por exemplo, para Nb_2O_5 o máximo na energia de fratura ocorre em 6 μm enquanto que para o Al_2O_3 esse máximo ocorre em aproximadamente 80 μm .

Figura 30: Energia de fratura em função do tamanho de grão para diferentes cerâmicas óxidas com estrutura não-cúbica.



Fonte: [110].

Para o cálculo da tenacidade à fratura, utiliza-se a equação (28) para entalhes do tipo SEPB:

$$K_{IC} = \frac{3YP_{IC}(L-l)\alpha^{1/2}}{2bd^{3/2}(1-\alpha)^{3/2}} \quad (28)$$

onde $\alpha = a/d$, a é o comprimento médio da pré-trinca, d é a espessura (altura) e b a largura, P_{IC} é a carga em que ocorre a fratura e $Y(\alpha)$ é um fator que depende de α dado por [53]:

$$Y(\alpha) = 1,9887 - 1,326\alpha - (3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2) \times \alpha(1-\alpha)/(1+\alpha)^2 \quad (29)$$

Para o caso de amostras com entalhe do tipo SENB, é utilizada a relação (30) [109]:

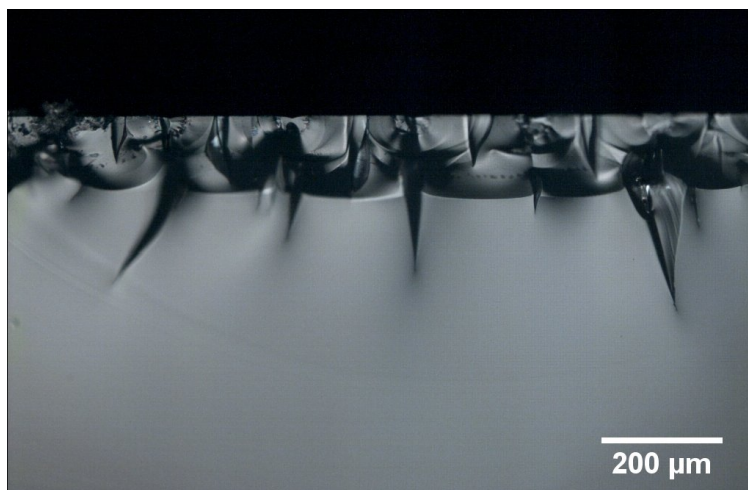
$$K_{IC} = (P_{IC}/bd^{1/2})Y(\alpha) \quad (30)$$

com $Y(\alpha)$ igual a:

$$Y(\alpha) = \left[\frac{L-l}{d} \right] \left[\frac{3\alpha^{1/2}}{2(1-\alpha)^{3/2}} \right] \times \left\{ 1,99 - 1,33\alpha - (3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2) \times \left[\frac{\alpha(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2} \right] \right\} \quad (31)$$

Essas duas técnicas podem ser aplicadas para determinação da tenacidade à fratura em amostras de materiais vítreos e vitrocerâmicos, cada uma com suas vantagens e desvantagens como será detalhado a seguir. A técnica de SEPB tem como vantagem a produção de defeitos com raios da ponta da trinca menores, uma vez que, no caso do presente trabalho, são trincas geradas por uma série de indentações alinhadas perpendicularmente ao comprimento da amostra. Essas indentações são produzidas de forma que as trincas geradas se sobreponham, formando uma espécie de entalhe, como pode ser visto na Figura 31:

Figura 31: Microscopia óptica de amostra de LS_2 vítrea após ensaio de flexão de quatro pontos com taxa de deslocamento de $5\mu\text{m}/\text{min}$ com entalhe SEPB.

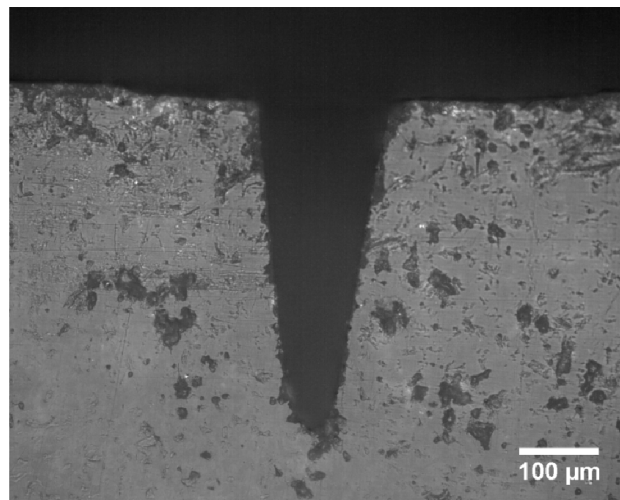


Fonte: O autor

A desvantagem no uso desta técnica é quando as indentações não são capazes de produzir trincas bem definidas, que acontece para os materiais vitrocerâmicos com alta fração cristalina. Nessas amostras, há a criação de muitas trincas radiais secundárias, impossibilitando a criação de uma trinca principal. Nesse caso foi adotada a metodologia do SEVNB, que na sua essência é a mesma do SENB, a única diferença está no fato de que após a criação do entalhe com a serra adiamantada, é feito um entalhe mais fino na base do entalhe original, com o auxílio de uma lâmina de aço inox muito aguda (marca Gillete) e pasta de diamante utilizada em polimento metalográfico (para mais detalhes, ver [53]). O procedimento consiste em deslizar a lâmina na base do chanfro feito com a serra na presença da pasta de diamante, fazendo assim com que seja criado um entalhe mais estreito, diminuindo assim o raio da ponta da trinca do entalhe original (Figura 32). Essa técnica possui a vantagem de produzir uma falha controlada mesmo em amostras totalmente

cristalizadas, caso onde não foi possível produzir o entalhe com a técnica das indentações descrita anteriormente. A desvantagem fica no fato do raio da ponta da trinca não ser tão pequeno quanto no método de indentação e na difícil orientação do entalhe, uma vez que a técnica deve ser empregada manualmente (a menos que seja elaborado um equipamento próprio para essa finalidade).

Figura 32: Amostra de LS_2 totalmente cristalizada com entalhe do tipo SEVNB. Detalhe para a curvatura na superfície da amostra que foi introduzida com a serra diamantada e o entalhe feito com o auxílio da lâmina de aço com pasta de diamante. O raio da ponta da trinca obtido com a técnica foi em torno de $20\ \mu m$.



Fonte: O autor.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

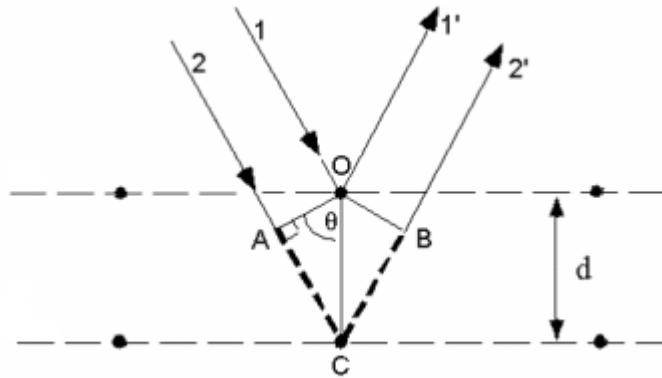
Na análise de difração de raios X, fótons de energia característica (geralmente $Cu-K\alpha$) são acelerados até a amostra. Num primeiro momento, os raios X são espalhados pela superfície da amostra, mas uma porção destes consegue penetrar e são espalhados pelos planos seguintes. Os raios X espalhados por diferentes planos tem uma diferença de fase, interagindo entre si e a resultante desta interação é a difração de raios X.

W. L. Bragg estudou o fenômeno de difração de raios X e pela primeira vez estabeleceu uma relação que definia o fenômeno, que hoje conhecemos por Lei de Bragg, que define a condição essencial que deve ser satisfeita para que a difração ocorra (a interação entre dois feixes de raios X deve ser construtiva), que pode ser visto na equação (32):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (32)$$

onde n é a chamada *ordem de reflexão* que é um valor inteiro que é igual ao número de comprimentos de onda na diferença de caminho entre os raios espalhados por planos adjacentes (Figura 33); 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. Pela Lei de Bragg, podemos determinar o espaçamento entre os planos cristalinos das fases presentes na amostra, uma vez que as outras variáveis são todas conhecidas [111].

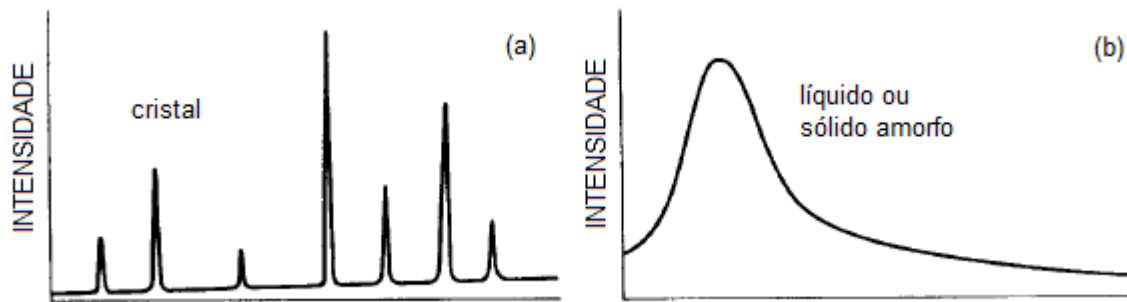
Figura 33: Esquema de difração de raios X por dois planos cristalinos adjacentes. O caminho pontilhado é a diferença de caminho óptico entre os raios refletidos pelo primeiro e segundo planos.



Fonte: [112].

A caracterização estrutural dos materiais cristalinos pela técnica de raios X se dá pela determinação da posição dos picos (ângulo em que ocorre a difração) e a quantidade dos mesmos, sendo que cada material possui um espectro característico. A Figura 34 apresenta o padrão de espectro obtido para materiais cristalinos e amorfos. No caso dos materiais cristalinos, linhas bem definidas e intensas são observadas (Figura 34 (a)), já para materiais amorfos, que inclui sólidos amorfos ou líquidos, o padrão observado é um único pico largo, como pode ser visto na Figura 34 (b).

Figura 34: Espectro obtido da difração de raios X de um material (a) cristalino e (b) amorfo.



Fonte: [111]

Dependendo do estado de tensões que o material esteja sujeito, podem ocorrer deformações na rede associada a determinada estrutura. Através da técnica de difração de raios X, pode-se realizar a medida dessas estruturas "deformadas" pela ação de tensões trativas ou compressivas e pela comparação com o espectro de um padrão livre de tensões é possível determinar indiretamente o estado de tensões que a estrutura cristalina está sujeita. Nas estruturas cristalinas, o efeito da tensão é verificado por pequenos desvios nas posições dos picos, desvios estes que podem ser relacionados com a tensão residual nas amostras [40].

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram preparadas amostras do vidro dissilicato de lítio, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 (\text{LS}_2)$, e do vidro soda-cal-sílica, com estequiometria $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (2N1C3S). Foram utilizados para a preparação do LS_2 o carbonato de lítio (Li_2CO_3 - Synth 99,0 %) e sílica (SiO_2 , EMSR - Empresa Mineradora Santa Rosa (zetasil 2)), para a preparação do vidro 2N1C3S foram utilizados os carbonatos de cálcio (CaCO_3 - Synth 99,0%) e de sódio (Na_2CO_3 - Synth 99,5%) e sílica da EMSR. Quantidades adequadas de cada óxido foram previamente secadas, pesadas, colocadas em frascos poliméricos cilíndricos e misturadas em moinho por pelo menos 2 horas, a fim de homogeneizar as misturas. As misturas foram fundidas em forno elétrico a 1400 °C por 2 horas, utilizando um cadinho de platina em atmosfera ambiente (ar) e vertida entre placas maciças de aço inox. O vidro obtido foi quebrado e refundido para obter um vidro mais homogêneo. Após verter o vidro pela segunda vez, o bloco obtido foi rapidamente colocado em um forno com temperatura 20 °C abaixo da temperatura de transição vítrea para alívio das tensões geradas na fabricação. Todo o processo de fabricação dos vidros foi realizado no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) da Universidade Federal de São Carlos.

No caso do 2N1C3S, o processo de fabricação do vidro precisou de um pouco mais de cuidado. Se vertido de forma semelhante ao LS_2 , o 2N1C3S cristalizava completamente, pois a taxa de resfriamento não era rápida o suficiente para inibir a cristalização. Nesse caso, foi realizado “*splat-cooling*” na fabricação das peças de vidro. O processo consiste em verter o vidro em uma forma de metal rasa e massiva, em seguida pressionar rapidamente a parte superior do vidro fundido com uma placa metálica, para que o vidro resfrie mais rapidamente inibindo assim a cristalização.

As amostras foram então cortadas em tamanhos específicos para a realização de cada uma das análises, que serão descritas mais adiante, e então polidas com lixas de carbeto de silício com granulometria variando de 80 mesh (para

desbaste) até 1200 mesh (pré-polimento). Após o uso das lixas, as amostras foram polidas em uma suspensão de óxido de cério com água em pano específico para polimento.

5.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Amostras monolíticas de LS_2 e 2N1C3S foram submetidas ao ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para a determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g). O equipamento utilizado foi um Netzsch DSC 404, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na faixa de temperatura de 40 a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, com cadinho de platina e fluxo de ar sintético. Esse também é um método para determinar se a composição dos vidros está correta, pois as temperaturas características dos vidros (T_g , T_c e T_f) mudam conforme a composição. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais Vítreos – LaMaV.

5.3 CRISTALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a obtenção das amostras vitrocerâmicas, os vidros foram submetidos a tratamentos térmicos. No caso do LS_2 , foram realizados tratamentos térmicos duplos, sendo eles para a nucleação e crescimento dos cristais. As amostras foram nucleadas em períodos de tempo diferentes mantendo-se a temperatura constante. Para o crescimento dos cristais manteve-se o mesmo tempo e mesma temperatura, fazendo assim com que a fração cristalina obtida fosse função da quantidade de cristais e não do tamanho deles. Isto possibilita a obtenção de amostras com diferentes frações cristalizadas e mesmo tamanho de cristal. O tempo de nucleação utilizado para o vidro LS_2 variou de 6 a 100 horas, dependendo da fração cristalina desejada, na temperatura de $455\text{ }^{\circ}\text{C}$. O tempo de crescimento foi de 45 a 50 minutos na temperatura de $560\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para o vidro 2N1C3S, apenas a etapa de crescimento dos cristais foi realizada, pois este vidro possui muitos cristais atérmicos, que são cristais formados no processo de solidificação do vidro. O tempo de crescimento foi de até 1 hora em $560\text{ }^{\circ}\text{C}$, no qual a cristalização completa da amostra foi alcançada.

5.4 INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

Ensaio de indentação instrumentada foram realizados nas amostras de LS_2 e 2N1C3S para a determinação da dureza (H) e do módulo de elasticidade (E). Os ensaios foram realizados no equipamento *Nano Indenter XP*[®], fabricado pela MTS Systems, pertencente ao Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (Labnano/Defis/UFPR). O equipamento está montado sobre uma mesa antivibratória para garantir o seu isolamento mecânico numa sala com temperatura e umidade do ar controladas (23,5 °C e 45 %, respectivamente). O ensaio consistiu em uma matriz com 16 indentações espaçadas 100 µm entre elas, para que não haja interação dos campos de tensão gerados pelas indentações, mascarando assim os resultados obtidos. Cada uma das indentações foi realizada com 10 ciclos de carregamento e descarregamento com carga máxima de 400 mN. A ponta utilizada para os ensaios foi uma ponta do tipo Berkovich, que é uma ponta piramidal com base triangular.

A calibração das pontas utilizadas nos diferentes ensaios foi realizada com o auxílio do programa Testworks[®] 4 da MTS Systems. Foram realizadas indentações em uma amostra de sílica amorfa a fim de obter os coeficientes da função de ajuste da área em função da profundidade do indentador.

5.5 MICROINDENTAÇÃO

Foram realizados ensaios de microindentação Vickers no Laboratório de Microscopia Óptica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, para a determinação da dureza e da tenacidade à fratura por indentação dos vidros e vitrocerâmicas de LS_2 e 2N1C3S. Para a indentação das amostras, foi utilizado um microindentador Leica modelo VMHT MOT com uma ponta Vickers, a qual tem geometria piramidal com base quadrada. Foram realizadas séries de 5 indentações com as cargas de 0,5, 1, 2, 3, 5 e 10 N, com tempo de aplicação de carga de 15 s e permanência em carga máxima de 15 s (*dwell time*).

Depois do término de cada série de 5 indentações, a amostra era rapidamente levada a um microscópio, que ficava na mesma sala, para a aquisição

das imagens de cada indentação e as respectivas trincas geradas. O intervalo de tempo máximo de cada série de medidas (indentações e respectivas imagens) foi em torno de 10 minutos. A sala em que ficavam os equipamentos contava com controle de temperatura e umidade, pela presença de um ar-condicionado e um desumidificador, com temperatura e umidade relativa médias de 22 °C e 50%, respectivamente. O tempo de aquisição das fotos foi controlado para evitar que as trincas geradas pelas indentações se propagassem de maneira descontrolada, resultando na introdução de erros nas medidas. O microscópio utilizado para a aquisição das imagens foi um Olympus modelo BX51.

5.6 DILATOMETRIA

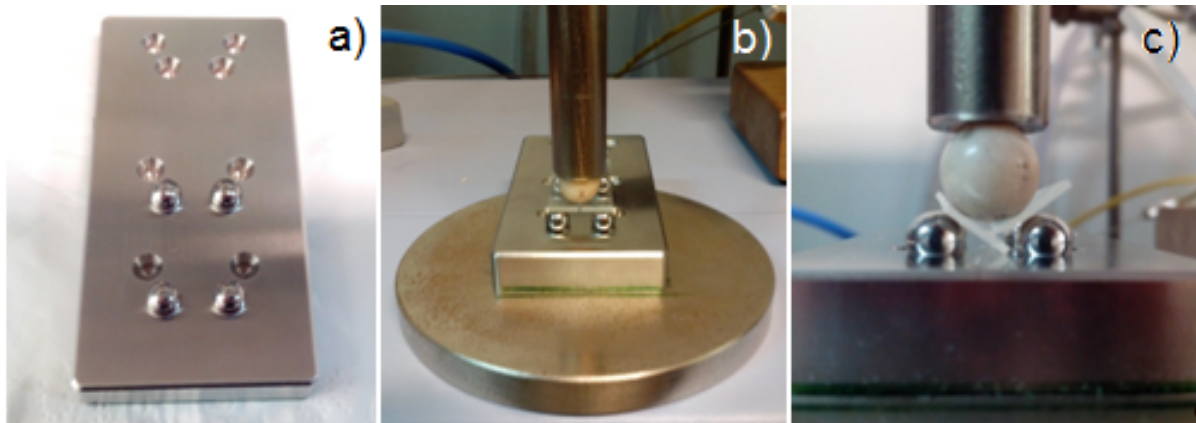
Medidas de dilatométrica foram realizadas em amostras de LS_2 e 2N1C3S vítreas e totalmente cristalizadas, para a obtenção dos coeficientes de expansão térmica correspondentes. Os ensaios foram realizados em um dilatômetro Netzsch DIL 402 PC pertencente ao no LaMaV - UFSCar, no intervalo de temperatura de 40 até 430 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. As amostras foram preparadas no formato de barras com dimensões 4 x 4 x 40 mm³.

5.7 TESTE DE TORÇÃO DUPLA

Ensaios de torção dupla foram realizados para a determinação da tenacidade à fratura de amostras vítreas e vitrocerâmicas de LS_2 . Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaio servo-elétrica universal Shimadzu Autograph AGS-X 5 KN pertencente ao Laboratório de Pesquisa em Física de Materiais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Um Jig próprio foi elaborado para a realização dos ensaios. Ele consiste em uma placa de aço inox com furos onde as esferas de aço são posicionadas para servirem de suporte para as amostras que serão testadas com dimensões pré-definidas. Para verificar se os ensaios estavam gerando valores de K_{IC} condizentes com os reais observados nos materiais, algumas amostras do vidro soda-cal-sílica (vidro de janela) foram testadas. Os valores obtidos para o K_{IC} foram de $0,76 \pm 0,10 \text{ Mpa.m}^{1/2}$, condizentes com os encontrados na literatura [51] para o vidro soda-cal-sílica. O jig utilizado para

a realização dos ensaios é mostrado na Figura 35 (a), onde aparecem apenas o jig e os suportes (esferas) posicionados. Na mesma figura, são mostrados o jig com uma amostra posicionada antes (b) e depois (c) da realização do ensaio.

Figura 35: Imagens do jig fabricado para o ensaio de torção dupla. a) jig com os suportes (esferas), b) jig posicionado para a realização do ensaio com a amostra de LS₂ e c) jig com amostra de LS₂ após a realização do ensaio.



Fonte: O autor.

Amostras com dimensões aproximadas de 30 x 15 x 1,5 mm³ foram cortadas e polidas nas duas maiores faces, conforme o procedimento descrito na seção de preparação das amostras. Depois de polidas, foram feitos entalhes nas amostras, paralelos à maior aresta, com a frente do corte inclinada, conforme o esquema na Figura 23. O passo seguinte foi tratar as amostras termicamente para o alívio das tensões geradas no processo de preparação, em uma temperatura 20 °C abaixo de T_g pelo período de 2 horas.

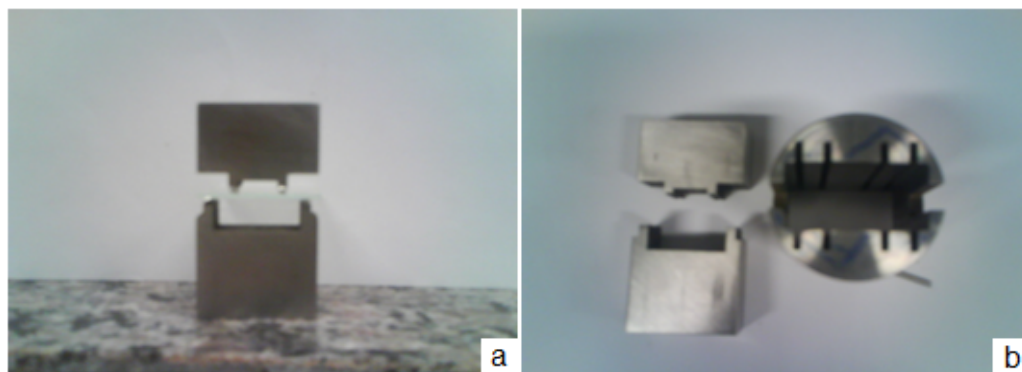
No início do ensaio, as amostras foram indentadas com carga de 10 N, próximo da extremidade do entalhe (Figura 24-a). Então, as amostras indentadas foram colocadas no aparato de torção dupla (Figura 23) e um teste com taxa de deslocamento baixa, de 0,01 mm/min, foi realizado para a propagação da trinca gerada pela indentação (Figura 24-b). Com todas as etapas de preparo realizadas, o ensaio de torção dupla é finalmente realizado, com taxa de deslocamento de 2 mm/min até a ruptura da amostra.

5.8 TESTE DE FLEXÃO DE QUATRO PONTOS

Amostras de vidro e vitrocerâmicas de dissilicato de lítio foram submetidas ao ensaio de flexão de quatro pontos para avaliar a resistência à flexão, tenacidade à fratura e a transição frágil-dúctil.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Física de Materiais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Foram utilizadas amostras no formato de barras, com dimensões aproximadas de $25 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$, cortadas com serra diamantada, tendo as quatro faces polidas com lixas de diferentes granulometrias, desde 120 até 1200 e finalizadas com polimento em pano com suspensão de óxido de cério em água. As amostras foram testadas num aparato de flexão de quatro pontos elaborado em aço 310 com roletes de aço inox, conforme a Figura 36, com espaçamento dos roletes inferiores e superiores de 20 mm e 10 mm, respectivamente. A aplicação de carga foi realizada por uma máquina de ensaio servo-elétrica universal Shimadzu Autograph AGS-X 5 KN, na qual foi fixada a taxa de deslocamento e monitorada a carga aplicada em função do deslocamento da máquina. Uma esfera cerâmica é colocada sobre a parte superior do jig, através da qual é realizada a transferência da carga da haste que está conectada na máquina para o jig. A existência dessa esfera serve para corrigir pequenos desalinhamentos que existem entre o jig e a haste da máquina, uma vez que o alinhamento é feito manualmente para cada amostra que é testada.

Figura 36: Ferramenta customizada (*Jig*) utilizada para a realização dos ensaios de flexão de quatro pontos. (a) Peças internas do jig. Uma amostra foi colocada na posição entre as duas peças para melhor visualização da configuração que é montada durante o ensaio. (b) As três partes que compõem o jig. Os dois suportes do lado esquerdo são colocados dentro do cilindro que está do lado direito, na configuração mostrada na figura (a).



Fonte: O autor.

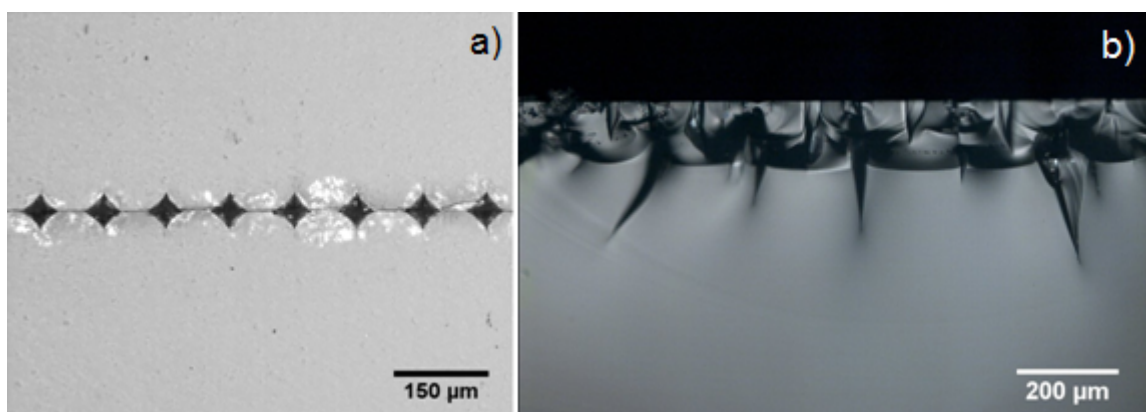
5.8.1 Teste de resistência à flexão

O teste de resistência à flexão consiste em testar a amostra para determinar a carga máxima na qual ocorre a fratura. É realizado no aparato de flexão de quatro pontos com uma amostra no formato de barra, conforme descrito na seção anterior, sem nenhum defeito introduzido artificialmente. O objetivo do ensaio é determinar o maior defeito que o material contém, através da carga que gera a fratura do mesmo.

5.8.2 Teste de tenacidade à fratura

O teste de tenacidade à fratura é realizado com o aparato de flexão de quatro pontos, com a diferença de que neste caso a amostra é do tipo SEPBB (do inglês *single edge pre-cracked beam* ou a tradução livre barra pré-trincada em apenas uma superfície), onde uma trinca perpendicular ao maior eixo da amostra é inserida na superfície que ficará sob tensão através de uma série de indentações alinhadas, como pode ser visto na Figura 37. Em termos práticos, a tenacidade à fratura pela flexão de quatro pontos é obtida durante o ensaio de TFD em temperatura ambiente.

Figura 37: Série de indentações utilizada na técnica SEPBB. (a) vista superior da superfície indentada e (b) vista da trinca gerada após a ruptura da amostra.

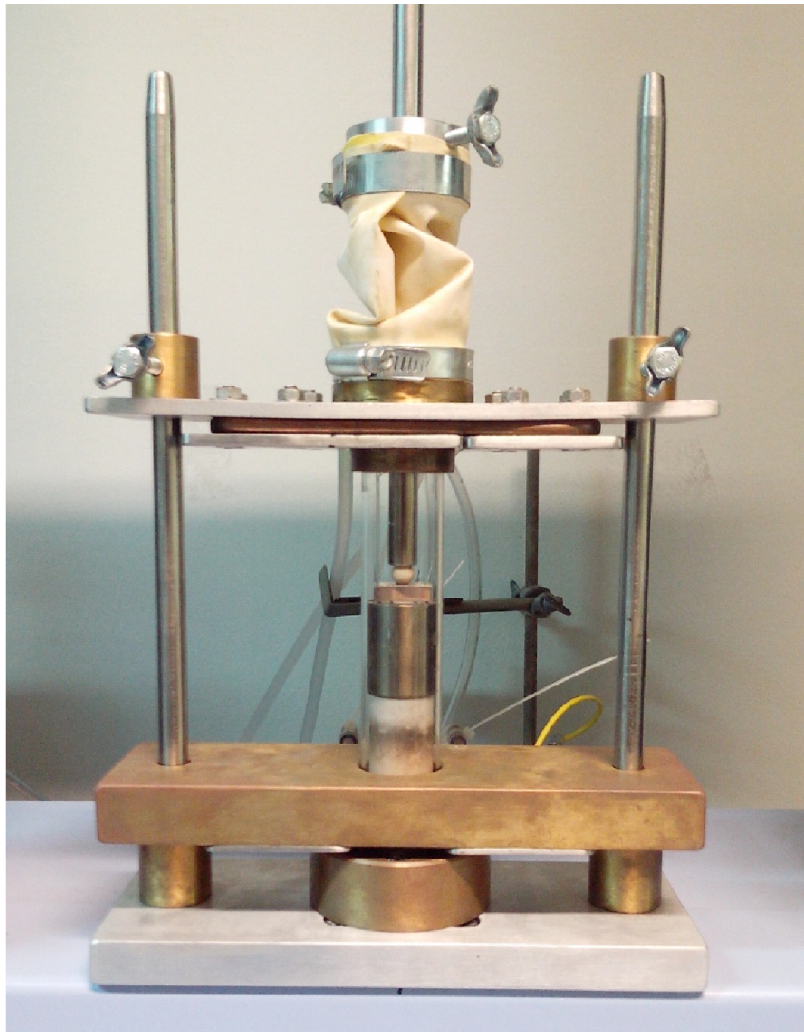


Fonte: O autor.

5.8.3 Testes da transição frágil-dúctil

Amostras de vidro e vitrocerâmica parcialmente cristalizadas de dissilicato de lítio foram submetidas ao ensaio de transição frágil-dúctil. As amostras são em formato de barras com uma série de indentações em linha, para produzir o entalhe na superfície das amostras (amostras do tipo SEPB). O ensaio de transição frágil-dúctil utiliza o mesmo procedimento da determinação da tenacidade à fratura, mas é realizado em alta temperatura, até aproximadamente 500 °C, para o estudo em questão. Como diferencial, há um sistema de atmosfera controlada e um forno acoplados à máquina de ensaio (Figura 38), que foram elaborados e construídos para a realização deste trabalho. Um gás inerte (nitrogênio) é injetado na câmara da amostra e o forno é então ligado para aquecer a amostra até a temperatura desejada. A máquina de ensaio aplica a carga, nas taxas de deslocamento de 5, 50 e 500 $\mu\text{m}/\text{min}$, até que ocorra a fratura ou a amostra entre em regime de deformação plástica. Nas amostras em que ocorrem fratura catastrófica, é possível determinar a tenacidade à fratura na carga máxima.

Figura 38: Aparato de flexão utilizado na determinação da tenacidade à fratura e transição frágil-dúctil das amostras.



Fonte: O autor.

5.9 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Amostras de vidro e vitrocerâmicas de dissilicato de lítio e soda-cal-sílica foram submetidas ao ensaio de difração de raios X em um difratômetro Rigaku Ultima IV, pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (Clabmu) operado com um tubo de cobre que emite radiação com comprimento de onda de $1,54 \text{ \AA}$ ($K_{\alpha 1}$). Os padrões de difração foram obtidos numa faixa angular de $15^\circ - 80^\circ$ em modo de varredura contínuo, com velocidade de $2^\circ/\text{min}$. As amostras foram polidas para a obtenção de superfícies planas e paralelas às suas bases e tratadas termicamente para aliviar as tensões oriundas do polimento.

5.10 MICROSCOPIA ÓPTICA

Micrografias ópticas foram obtidas com o uso de um microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX51 pertencente ao Laboratório de Propriedades mecânicas de Superfícies do Departamento de Física da UEPG.

5.11 MICROSCOPIA CONFOCAL

Os perfis de superfície das amostras testadas pela técnica de torção dupla foram obtidos com a utilização de um microscópio confocal a laser da marca Olympus modelo LEXT OLS4100 pertencente à empresa Arotec, o qual foi gentilmente disponibilizado para a realização das medidas presentes nesta tese.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CRISTALIZAÇÃO E PROPRIEDADES TÉRMICAS

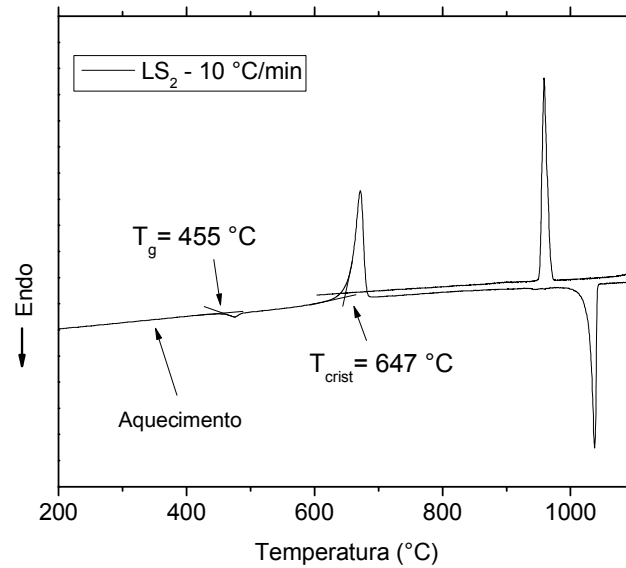
Nessa seção dos resultados serão abordadas as etapas relativas à produção das amostras referentes à nucleação e crescimento dos cristais para a formação das vitrocerâmicas.

6.1.1 *LS₂: Nucleação e crescimento de cristais*

A primeira análise realizada foi a calorimetria exploratória diferencial (DSC) para verificar as temperaturas de transição vítrea e cristalização do vidro LS₂. De acordo com a literatura, a temperatura de transição vítrea do vidro estequiométrico é 454 °C [24, 34, 106, 113]. Os resultados de DSC (Figura 39) mostram uma temperatura próxima a esta, que é de 455 °C (onset do pico). Um pico exotérmico de cristalização e outro referente à fusão dos cristais também foram observados durante o aquecimento. No resfriamento temos um pico de cristalização, uma vez que o fundido foi resfriado de maneira lenta, todo o material se cristalizou.

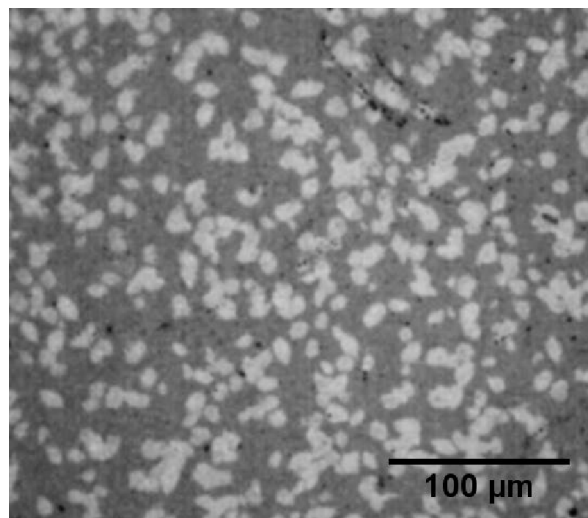
Realizada a caracterização térmica, deu-se início à etapa de nucleação e crescimento das amostras. Após o período de testes, os valores de temperatura e tempo de tratamento foram estabelecidos. A estrutura desejada era de cristais que fossem observados por microscopia óptica com certa facilidade, mas que não fossem muito grandes para não atingirem o diâmetro crítico de fratura espontânea. Na Figura 40 temos uma amostra vitrocerâmica de LS₂ com fração cristalizada de 32% obtida através do tratamento descrito acima. Para o LS₂, as temperaturas de nucleação (T_n) e crescimento (T_c) e tempos (t_n e t_c) utilizados para a obtenção das estruturas apresentadas na Figura 41 e a maior dimensão dos cristais (d) obtidos com esses tratamentos são apresentados na Tabela 2. As temperaturas de nucleação e crescimento e o tempo de crescimento foram mantidos constantes enquanto que apenas o tempo de nucleação foi variado. Essa estratégia permitiu a obtenção de vitrocerâmicas cristalizadas com tamanhos de cristais constantes.

Figura 39: DSC da amostra LS_2 vítrea. Picos de transição vítrea e de cristalização são identificados na figura.



Fonte: O autor.

Figura 40: Amostra vitrocerâmica de LS_2 com fração volumétrica cristalizada de 32% obtida através dos tratamentos térmicos de nucleação e crescimento.



Fonte: O autor.

Na Figura 41 são apresentadas as imagens das amostras vitrocerâmicas parcialmente cristalizadas tratadas pelo software ImageJ [114], onde as frações volumétricas foram calculadas através da razão entre a área dos cristais (área escura) pela área total. As frações volumétricas cristalizadas obtidas variam de valores pequenos, 3,5% para a Figura 41 (a), até quase que sua totalidade, 84%

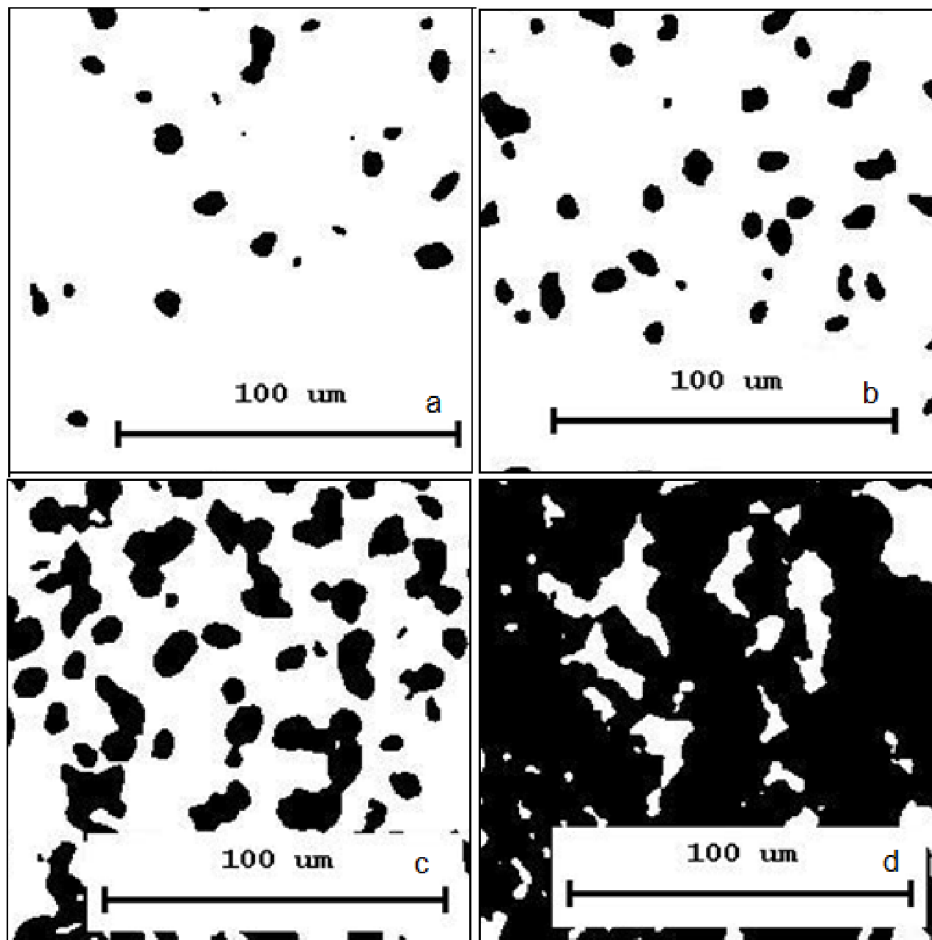
conforme a Figura 41 (d). Isso mostra que com os parâmetros utilizados é possível ter controle sobre a microestrutura desejada. Foram obtidos cristais um pouco alongados, com razão de aspecto de 1,6:1 com o tamanho do maior eixo de aproximadamente 12 μm , que é um tamanho detectável por microscopia óptica.

Tabela 2: Temperaturas e tempos utilizados no tratamento térmico das amostras de LS_2 .

Fração cristalizada (%)	T_n ($^{\circ}\text{C}$)	t_n (h)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	t_c (min)	$d(\mu\text{m})$
3,5	455	8,33	535	55	12 ± 1
12	455	16,8	535	55	12 ± 1
33	455	41,5	535	55	12 ± 1
84	455	72	535	55	12 ± 1

Fonte: O autor.

Figura 41: Micrografias tratadas pelo software ImageJ [114] das amostras de LS_2 parcialmente cristalizadas com frações de (a) 3,5% (b) 12% (c) 33% e (d) 84%.

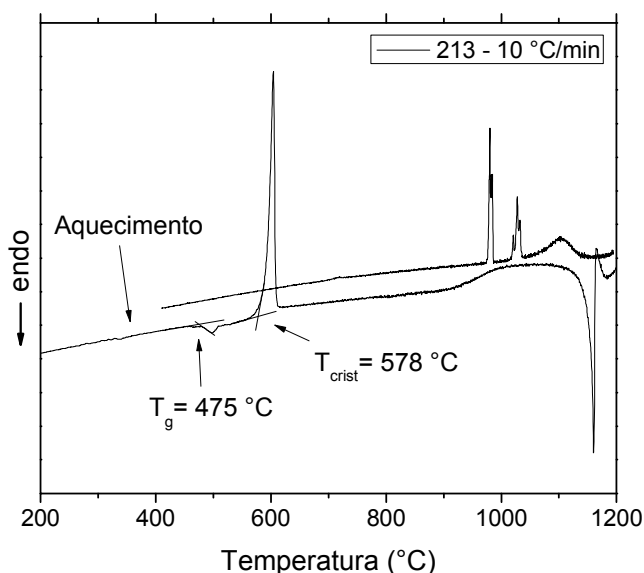


Fonte: O autor.

6.1.2 2N1C3S: Nucleação e crescimento de cristais

Da mesma forma que para o LS₂, a primeira análise que foi realizada no sistema 2N1C3S foi o DSC, para a determinação das temperaturas de transição vítrea e cristalização. De acordo com a literatura, para o vidro 2N1C3S estequiométrico, a temperatura de transição vítrea é de 470 °C [27]. Os resultados obtidos pelo DSC para o vidro 2N1C3S (Figura 42) mostram uma temperatura próxima a esta, que é de 475 °C para o onset da região da transição vítrea. Assim como no DSC do LS₂, também foram observados dois picos durante o aquecimento, um relativo à cristalização do vidro e outro à fusão. Durante o resfriamento, diferentemente do observado no LS₂, podem ser observados dois picos de cristalização em temperaturas diferentes, o que significa que houve a cristalização de duas fases, diferentes da 2N1C3S, durante o resfriamento.

Figura 42: DSC da amostra 2N1C3S vítrea. Onset dos picos de transição vítrea e de cristalização são identificados na figura.



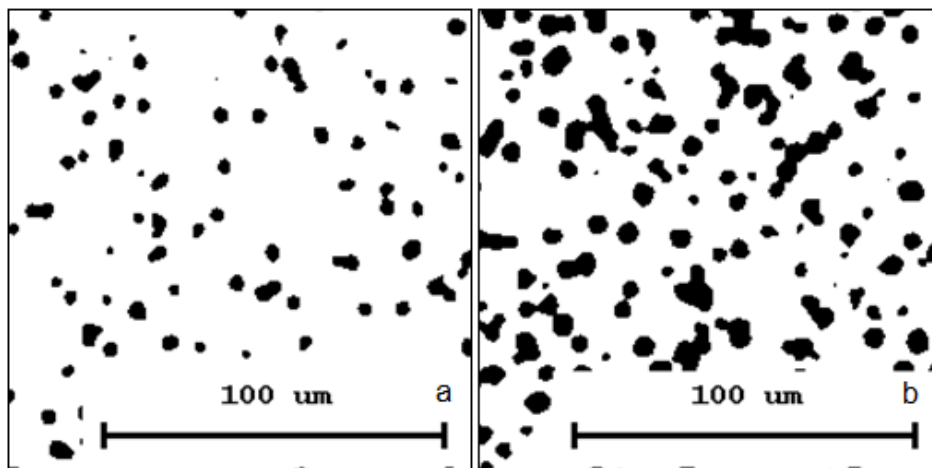
Fonte: O autor.

Para o Vidro 2N1C3S, também foram determinados tempos e temperaturas necessárias para a nucleação e crescimento dos cristais. Esse vidro, como dito na introdução, possui uma taxa de nucleação muito mais elevada do que o LS₂, fato esse que trouxe certa dificuldade para obter as condições de tratamento reprodutíveis em laboratório. A primeira dificuldade foi a obtenção de cristais de

tamanhos observáveis por microscopia óptica, que seria algo em torno de alguns micrometros. Os primeiros tratamentos foram realizados em dois estágios, com um de nucleação e outro de crescimento dos cristais. Devido a alta taxa de nucleação, as amostras cristalizavam totalmente com cristais muito pequenos, já que a etapa de nucleação foi realizada.

Após várias tentativas, foi obtida uma condição de tratamento que gerou cristais de tamanho razoável, que foi o tratamento em 560 °C por 10 e 15 minutos. Esses dois tempos, geraram amostras vitrocerâmicas com fração cristalina de 8,5 % (Figura 43 a) e 20,4 % (Figura 43 b), respectivamente, com tamanho máximo dos cristais gerados de 6,5 μm para o tratamento de 15 minutos e de 4 μm para o tratamento de 10 minutos. Este tratamento, que consiste apenas no estágio de crescimento cristalino, foi utilizado com o conhecimento de que apenas com o resfriamento realizado na produção do vidro, são gerados entre cem a duzentos mil núcleos por milímetro cúbico [115] sendo assim este o tratamento de nucleação adotado.

Figura 43: Micrografias tratadas pelo software ImageJ [114] do vitrocerâmico 2N1C3S com fração cristalina de (a) 8,5% e (b) 20,4%, com tamanhos de cristais de 4 e 6,5 μm , respectivamente.



Fonte: O autor.

6.2 DILATAÇÃO TÉRMICA

Após a obtenção de amostras totalmente cristalizadas, os coeficientes de expansão térmica das fases vítrea e amorfa foram determinados através da

utilização da técnica de dilatometria, sendo estes determinados pela regressão linear das curvas de expansão térmica. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3, de onde podemos ver que o coeficiente de dilatação térmica dos cristais de LS_2 são menores do que o da matriz vítrea, enquanto que para o 2N1C3S ocorre o contrário. Também podemos observar que a diferença entre os coeficientes de dilatação da matriz e cristal são muito maiores no sistema 2N1C3S.

Tabela 3: Coeficientes de dilatação térmica obtidos pelo ensaio de dilatometria.

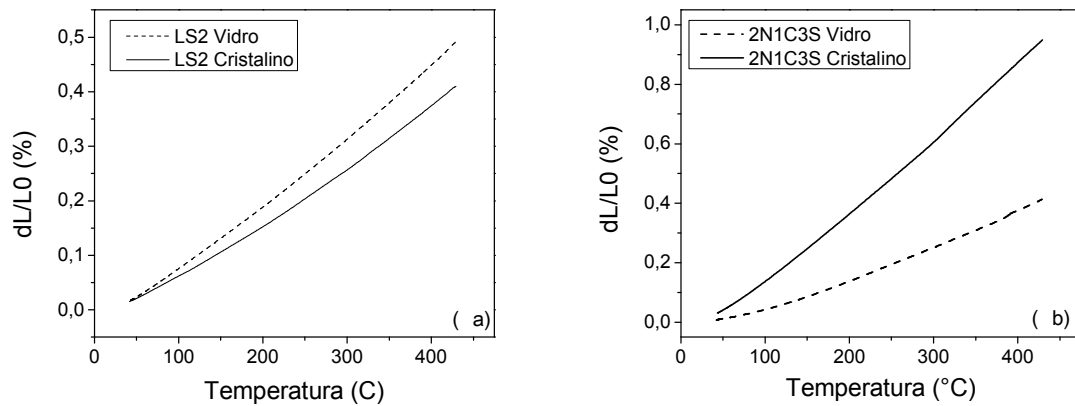
	Vidro ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Cristal ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
LS_2	$12,20 \pm 0,02$	$10,10 \pm 0,02$
2N1C3S	$10,91 \pm 0,04$	$18,09 \pm 0,01$

Fonte: O autor.

Os coeficientes de dilatação linear obtidos para o LS_2 são comparáveis aos encontrados na literatura. Mastelaro e Zanutto [21] encontraram o coeficiente de expansão térmica médio como $12,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $10,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para as amostras vítreas e totalmente cristalizadas, respectivamente. Freiman e Hench [36] obtiveram valores semelhantes, conforme foi descrito na revisão bibliográfica. Para o sistema 2N1C3S não foi encontrada referência para comparação. Por se tratar de um material muito pouco estudado, várias análises não puderam ser comparadas a dados da literatura, pois este é possivelmente o primeiro trabalho a realizar muitas das caracterizações aqui apresentadas.

A Figura 44 contém a dilatação térmica relativa das amostras de LS_2 (a) e 2N1C3S (b) com a variação da temperatura. Vemos que a dilatação da amostra cristalina é maior do que a do vidro inicial para o 2N1C3S conforme foi mostrado na Tabela 3. O comportamento da amostra LS_2 foi de forma oposta, como pode ser observado pelos coeficientes de dilatação térmica, listados na Tabela 3.

Figura 44: Taxa de dilatação térmica obtida para as amostras 2N1C3S vítrea e totalmente cristalizada. O coeficiente de expansão térmica linear é dado pela inclinação da reta.



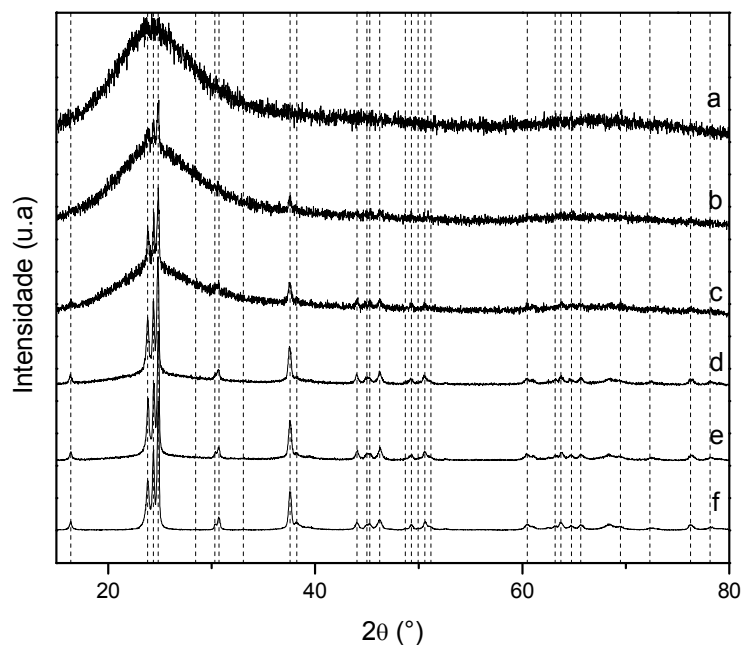
Fonte: O autor.

6.3 FASES CRISTALIZADAS

Ensaio de difração de raios X foram realizados em amostras monolíticas de LS_2 e 2N1C3S cristalizadas com diferentes frações volumétricas com a remoção da camada superficial para determinar as fases cristalinas. Os resultados para o vitrocerâmico LS_2 e o 2N1C3S mostram que ambos os sistemas são compostos apenas por uma única fase. No caso do vitrocerâmico LS_2 , a fase observada foi indexada pela ficha JCPDS 72-102 (Lithium Silicate), de estrutura monoclinica, enquanto que o 2N1C3S foi indexado pela ficha JCPDS 75-1332 (Sodium Calcium Silicate) de estrutura cúbica. Os dados obtidos para o LS_2 concordam com a literatura [21], na qual Mastelaro e Zanotto encontraram apenas uma fase para o LS_2 cristalizado. Para o caso do 2N1C3S, Saiello e colaboradores [37] observaram que para o sistema 2N1C3S também possui apenas uma única fase cristalina.

Os difratogramas foram realizados para amostras com várias frações cristalinas, de ambos os vidros. Na Figura 45 temos os difratogramas para a amostra LS_2 desde vítrea (0% cristalizada) até totalmente cristalizada. Nela podemos observar que um pico largo, na região entre 15° e 30° , é o único a se formar para a amostra vítrea. Com o aumento do tempo de tratamento, e consequentemente da fração cristalizada, o pico “amorfo” tem sua intensidade reduzida e dá lugar aos picos referentes à fase cristalina.

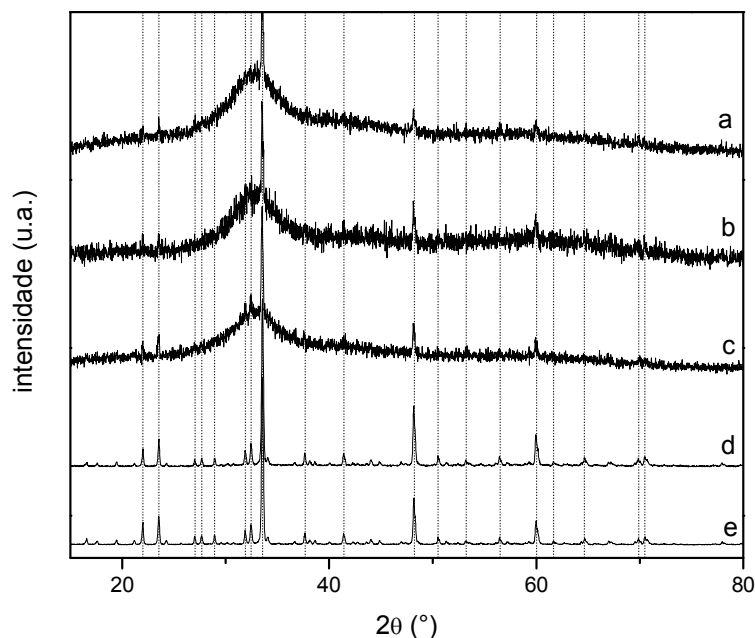
Figura 45: Difrátogramas de amostras de vidro e vitrocerâmicas de LS_2 com frações cristalizadas de (a) 0 %, (b) 3,5 %, (c) 12 %, (d) 33 %, (e) 84 % e (f) 100 %. As linhas tracejadas indicam as posições dos picos da fase $Li_2Si_2O_5$ de acordo com a ficha JCPDS 72-102.



Fonte: O autor.

Um comportamento análogo foi observado para as amostras do sistema 2N1C3S, como pode ser visto na Figura 46. Com o aumento da fração cristalizada, o pico amorfo, característico da região amorfa do vidro, dá lugar aos picos bem definidos da fase cristalina $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ da vitrocerâmica.

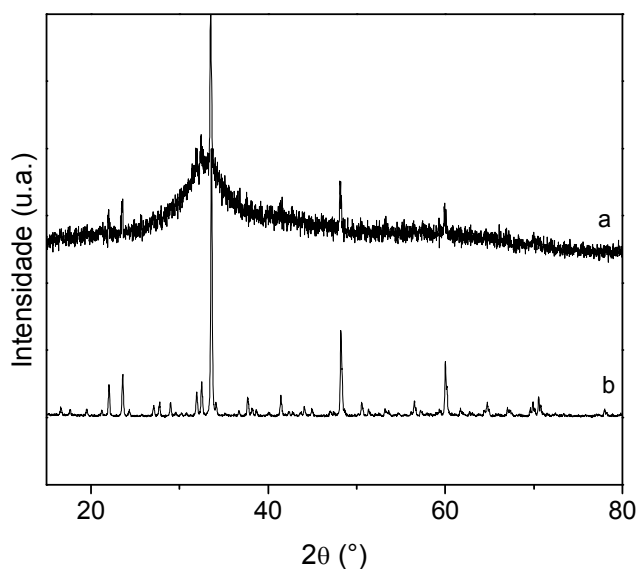
Figura 46: Difratomogramas da cristalização do volume das amostras vitrocerâmicas de 2N1C3S com frações cristalinas de (a) 1,5%, (b) 2,5%, (c) 9,5%, (d) 52% e (e) 100%. As linhas tracejadas indicam as posições dos picos mais intensos da fase $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ de acordo com a ficha JCPDS 75-1332.



Fonte: O autor.

Também foi realizada a análise da camada de cristalização superficial pelos difratogramas de raios X. Na Figura 47 são apresentados os difratogramas da amostra de 2N1C3S cristalizada por 15 minutos (equivalente a 20 % de fração cristalina) sem a camada superficial (a) e com a camada superficial (b). No difratograma (a) temos um pico largo referente ao vidro e alguns picos bem definidos referentes a parte cristalina, isso evidencia que para essa condição de tratamento a cristalização volumétrica é pouco intensa. No difratograma (b) temos picos bem definidos referentes a porção cristalina da amostra e o pico largo referente a parte vítrea não é observado. Isso é devido à cristalização que ocorre na superfície do vidro 2N1C3S, que é muito mais intensa do que em seu volume. Este tipo de cristalização também foi observado para o LS_2 . Por esta razão, após o processo de cristalização todas as amostras são submetidas ao polimento, a fim de retirar esta camada de cristalização superficial, pois a caracterização da mesma não é o objetivo principal do presente estudo.

Figura 47: Vitrocerâmica 2N1C3S com fração volumétrica cristalizada de 20 % (a) sem e (b) com a camada de cristalização superficial



Fonte: O autor.

6.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

6.4.1 Dureza e módulo de elasticidade: LS_2

A técnica de indentação é uma técnica muito utilizada para a determinação de propriedades mecânicas dos materiais. A dureza e o módulo de elasticidade são propriedades que podem ser determinadas também através da técnica de indentação instrumentada. O dissilicato de lítio é um material muito estudado, existindo alguns trabalhos com a determinação de suas propriedades mecânicas, do material vítreo e vitrocerâmico, sendo o diferencial desse trabalho o estudo da vitrocerâmica com fração volumétrica sistematicamente controlada e com tamanho de cristal constante. Os trabalhos encontrados na literatura até então reportam o estudo de vitrocerâmicas, totalmente cristalizadas ou baixa frações volumétricas cristalizadas, sendo que para frações volumétricas intermediárias não foram encontrados relatos.

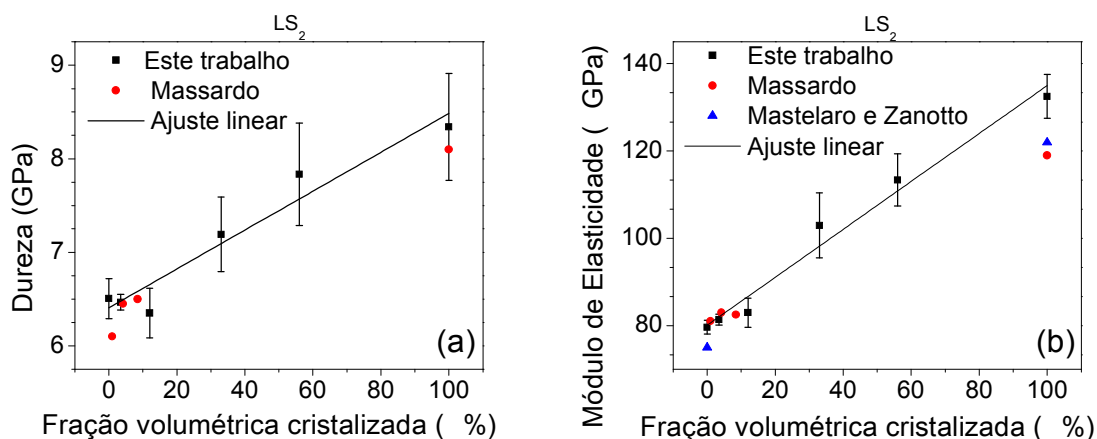
A Figura 48 contém os dados de dureza e módulo de elasticidade para as amostras de LS_2 como função da fração cristalizada em seu volume. Foram obtidos

valores de $6,5 \pm 0,2$ GPa para a amostra vítrea e $8,3 \pm 0,6$ GPa para a amostra totalmente cristalizada, tendo um aumento de 28% no valor da dureza com a cristalização total da amostra. Os valores de dureza observados nas amostras de fração cristalina intermediária tiveram aumento linear com a fração cristalizada. Massardo [74] mediu a dureza de amostras de LS_2 totalmente cristalizadas e com baixa fração cristalina (até 10%), encontrou valores de $5,8 \pm 0,5$ GPa para a amostra vítrea e $8,0 \pm 0,6$ GPa para a vitrocerâmica totalmente cristalizada, os demais resultados para as vitrocerâmicas de baixa fração cristalizada podem ser vistos na Figura 48. Buchner e colaboradores [116] mediram a dureza do vidro de LS_2 pela técnica de indentação instrumentada e obtiveram 6,2 GPa como resultado. Alguns trabalhos [106, 113, 117, 118] também reportam a dureza de vitrocerâmicas de LS_2 não estequiométricas e com alguns elementos adicionados, sendo que eles reportam resultados de dureza que estão de acordo com os estudados nesse trabalho para o dissilicato de lítio.

Os dados de módulo de elasticidade para as amostras de dissilicato de lítio são apresentados na Figura 48 (b). Os valores encontrados para a amostra vítrea e totalmente cristalizada foram de 80 ± 2 GPa e 132 ± 5 GPa, respectivamente. Observando as amostras parcialmente cristalizadas, vemos que o comportamento é um aumento linear do módulo de elasticidade com a fração cristalizada, dentro dos erros associados às medidas. Buchner e colaboradores [116] determinaram o módulo de elasticidade do vidro LS_2 como 82 GPa pela técnica de nanoindentação. Os valores obtidos por Massardo [74] através do emprego da mesma técnica também se assemelham aos obtidos no presente trabalho, como pode ser visto na Figura 48. Por outro lado, Mastelaro e Zanotto [21] determinaram o módulo de elasticidade para amostras de LS_2 vítrea e totalmente cristalizada com a utilização de uma técnica de ultra-som, encontrando valores de 71 GPa e 122 GPa para as amostras vítrea e totalmente cristalizada, respectivamente. Mesmo com o emprego de uma técnica de natureza diferenciada, eles obtiveram valores semelhantes aos encontrados no presente trabalho. O módulo de elasticidade de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com pequenas adições de outros componentes também tem sido medido, como por exemplo, Borom e colaboradores [119], que obtiveram 70 GPa e 90 GPa para o LS_2 vítreo e vitrocerâmica com 50% de fração cristalizada, respectivamente. O módulo de elasticidade da vitrocerâmica EMPRESS 2

(vitrocerâmica comercial de LS_2) está na ordem de 90 a 96 GPa [117, 120, 121]. Todos os dados apresentados pela literatura estão em acordo com os medidos no presente estudo.

Figura 48: (a) Dureza e (b) módulo de elasticidade da vitrocerâmica de LS_2 em função da fração volumétrica cristalizada obtida por indentação instrumentada. A linha representa o ajuste linear dos dados experimentais deste trabalho.



Fonte: O autor.

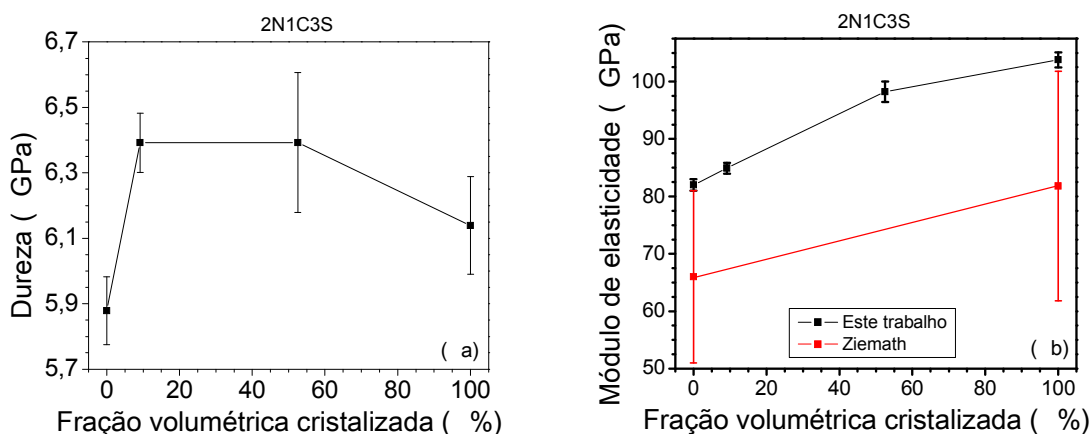
6.4.2 Dureza e módulo de elasticidade: 2N1C3S

O estudo de dureza e módulo de elasticidade no vidro e vitrocerâmico 2N1C3S através da indentação instrumentada foi realizado pela primeira vez no presente trabalho, tendo apenas um trabalho que relata valores de módulo de elasticidade para o vidro e vitrocerâmica totalmente cristalizada, mas obtidos pela técnica de ultra som (pulso-eco). Como mencionado anteriormente, as amostras de 2N1C3S apresentaram fratura espontânea, não possibilitando a preparação de amostras com geometrias específicas. No caso da técnica de indentação instrumentada, as amostras não precisam de geometrias específicas para a realização dos ensaios, tornando possível a utilização de pedaços das amostras após a fratura espontânea para a caracterização por indentação.

Na Figura 49 (a) são apresentados os dados de dureza para as amostras vítrea e vitrocerâmicas de 2N1C3S. Para a amostra vítrea, a dureza obtida foi de $5,9 \pm 0,1$ GPa, enquanto que a maior dureza obtida foi para a amostra com fração cristalina de 9%, sendo esta de $6,4 \pm 0,1$ GPa, um aumento de aproximadamente

8%. Temos que a amostra vítrea tem a menor dureza medida para o sistema, seguida por um acréscimo de 8% para a amostra 9% cristalizada, sem mudanças significativas quando a fração cristalizada aumenta de 9% para 52%, tendo um pequeno decréscimo no valor da dureza para a amostra totalmente cristalizada. Como dito anteriormente, o sistema 2N1C3S foi caracterizado com a técnica de indentação instrumentada pela primeira vez nesse trabalho, sendo que não foram encontrados dados relativos à dureza dessas amostras na literatura.

Figura 49:(a) Dureza e (b) módulo de elasticidade da vitrocerâmica de 2N1C3S em função da fração volumétrica cristalizada obtida por indentação instrumentada. A linha do gráfico serve apenas de guia para os olhos.



Fonte: O autor.

Peitl e colaboradores [79] estudaram as propriedades mecânicas de dois sistemas sódio-cálcio-sílica, mas na estequiometria 1N2C3S e 1,5N1,5C3S. Determinaram dentre as propriedades mecânicas, a dureza Vickers das amostras 1,5N1,5C3S e obtiveram um comportamento semelhante ao observado no presente trabalho. Em seu trabalho, a dureza Vickers das amostras vitrocerâmicas foi medida na matriz vítrea e nos cristais das amostras vitrocerâmicas separadamente. A dureza da matriz vítrea, por exemplo, aumentou com a fração cristalina até certo ponto, de 4,5 GPa para a amostra totalmente vítrea chegando a pouco mais que 5 GPa para as amostras entre 35% e 65% de fração cristalina, caracterizando um platô constante entre essas frações. Diminuiu com a fração cristalina para as amostras com fração cristalizada acima de 65%, sendo de aproximadamente 4,6 GPa para a amostra com 90% de fração cristalizada. Além da dureza, propriedades como resistência a flexão e K_C foram determinados em função da fração cristalizada,

mostrando também o comportamento de máximo em frações cristalinas intermediárias e mínimos nos extremos das frações cristalinas (0% e 100%).

Na Figura 49 (b) são apresentados os dados de módulo de elasticidade para as amostras vítrea e vitrocerâmicas de 2N1C3S. Nela podemos ver que o módulo de elasticidade do vidro foi obtido como 82 ± 1 GPa e para a amostra totalmente cristalizada, o valor encontrado foi de 104 ± 1 GPa. Como função da fração cristalizada, os valores do módulo de elasticidade apresentaram uma tendência crescente. Ziemath [8] determinou os valores de módulo de elasticidade para amostras vítrea e totalmente cristalizada pela técnica de ultra-som (pulso-eco) e encontrou valores de 66 GPa e 81,8 GPa, respectivamente. Peitl e colaboradores [79] determinaram, através da técnica de pulso-eco, o módulo de elasticidade para vitrocerâmicas do sistema sódio-cálcio-sílica, em três composições distintas da estudada no presente trabalho. Encontraram que os valores de módulo de elasticidade variaram de 60 GPa (amostra vítrea), até 80 GPa (amostra totalmente cristalizada). Observamos em ambos os trabalhos que, como tendência, temos a mesma da observada no presente estudo, que é o aumento do módulo de elasticidade com a fração cristalizada.

6.4.3 Tensão residual

As tensões residuais surgem nos materiais vitrocerâmicos devido à diferença no coeficiente de expansão térmica da matriz vítrea e dos precipitados cristalinos, como foi verificado para os dois materiais utilizados no presente trabalho. Essas tensões aparecem durante o resfriamento dos vitrocerâmicos logo após os tratamentos térmicos de crescimento cristalino. Com os dados de expansão térmica, foi possível realizar uma estimativa para a tensão residual com o modelo de Selsing, descrito pela equação (2). Os parâmetros utilizados estão listados na tabela a seguir:

Tabela 4: Parâmetros utilizados no cálculo da tensão residual pelo modelo de Selsing.

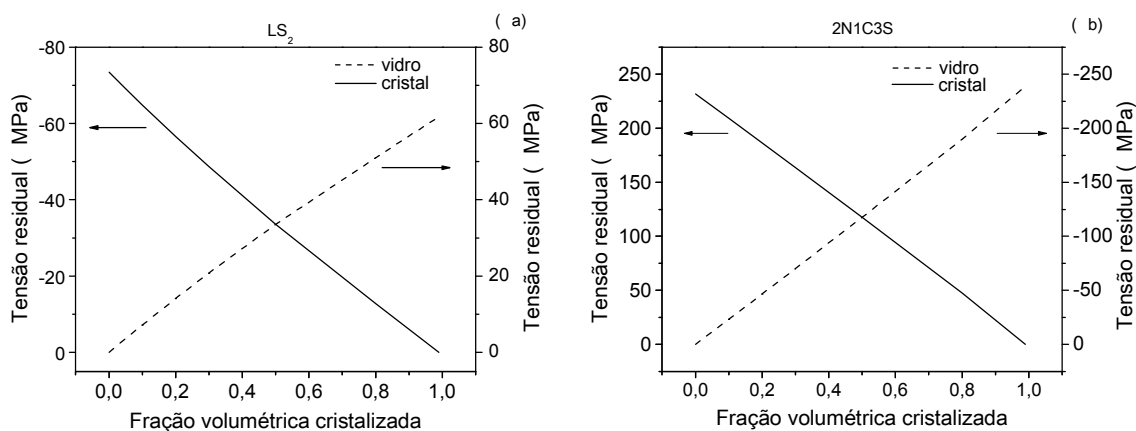
Amostra	T_g (°C)	v_m	E_m (Gpa)	v_p	E_p (GPa)
LS ₂	454	0,22	75	0,19	122
2N1C3S	470	0,24	66,7	0,14	81,8

Fonte: O autor.

Como resultado obtivemos que a tensão residual no sistema LS₂ é da ordem de -76 MPa (o sinal refere-se à tensão residual compressiva nos cristais), enquanto que no 2N1C3S a tensão resultou em aproximadamente 232 MPa (tensão trativa nos precipitados cristalinos). O maior valor de tensão residual para o 2N1C3S era esperado, pois a diferença entre os coeficientes de dilatação térmica são maiores do que no sistema LS₂.

Como dito anteriormente, o modelo de Selsing é uma aproximação válida apenas para baixas frações cristalizadas, algo em torno de 10%, onde os campos de tensões residuais das partículas não se sobrepõem. Uma estimativa melhor pode ser feita com o uso da equação (3), onde é calculada a tensão residual no precipitado em função da fração cristalizada para cristais esféricos. Com a utilização da equação (4), podemos calcular a tensão média ao redor do precipitado, na matriz vítrea, que é de sinal oposto. As tensões residuais para o LS₂ e para o 2N1C3S na matriz e no precipitado são apresentadas na Figura 50 (a) e (b), respectivamente. Observando a linha sólida, que representa a tensão no precipitado, para baixos volumes cristalizados vemos que os valores são próximos ao obtido pelo modelo de Selsing, e se fizermos $f = 0$ temos exatamente o valor obtido pelo seu modelo. Com o aumento da fração cristalizada, a tensão no precipitado diminui às custas do aumento da tensão na matriz vítrea, de maneira quase linear.

Figura 50: Tensão residual em função da fração cristalizada para o dissilicato de lítio (a) e para o 2N1C3S (b) calculada através do modelo de Hsueh e Becher [40] *apud* [45], considerando precipitados esféricos. As flechas indicam a tensão residual no cristal e a tensão na matriz vítrea.



Fonte: O autor.

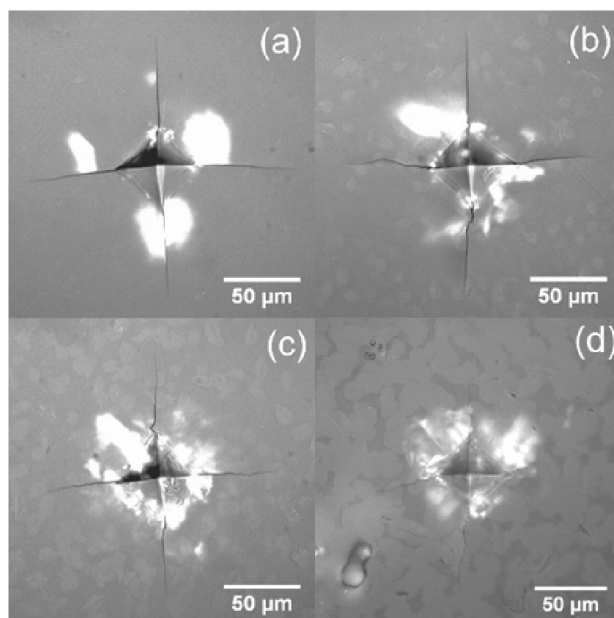
A tensões residuais contidas nas amostras vitrocerâmicas podem afetar a resistência à propagação das trincas. Esse efeito será discutido nas seções a seguir.

6.4.4 Tenacidade à fratura por indentação: LS_2

O teste de microindentação foi utilizado para a determinação da tenacidade à fratura por indentação das amostras vitrocerâmicas com diferentes frações cristalizadas. A tenacidade à fratura determinada por esta técnica é comumente denominada de K_C , pois a região da indentação está sujeita a um complexo estado de tensões em função das propriedades elásticas e plásticas da zona deformada, onde há uma complexa interação da trinca com a microestrutura do material. Na Figura 51 são apresentadas indentações em amostras vitrocerâmicas de LS_2 com (a) 3%, (b) 12%, (c) 33%, (d) 79%. Trincas radiais emanam das arestas das indentações, se estendendo para longe da indentação. Com o aumento da cristalização, essas trincas sofrem deflexões devido à presença dos precipitados cristalinos na matriz vítrea. O caminho "escolhido" pela trinca sempre será o de menor gasto energético para a criação de duas novas superfícies (propagação da trinca), seja este pelo desvio dos precipitados ou atravessando-os por planos de deslizamento. As regiões mais claras próximas às indentações são formadas pela reflexão da luz do microscópio óptico pelas trincas laterais formadas ao redor da indentação. A tenacidade à fratura pela técnica de indentação foi calculada através

dos modelos de Niihara [72] e Anstis e colaboradores [73], nos quais são utilizados as medidas das diagonais da indentação, das trincas geradas e a carga utilizada na indentação, como já mencionado na seção de técnicas experimentais. Para o modelo de Niihara, foi utilizada a equação (12) que considera trincas semi-circulares para as amostras de LS_2 e 2N1C3S. A escolha de qual equação utilizar no modelo de Niihara foi realizada através da razão c/a , que para ambos os materiais resultou em valores próximos de 2,5 para cargas baixas que aumentou com a carga aplicada.

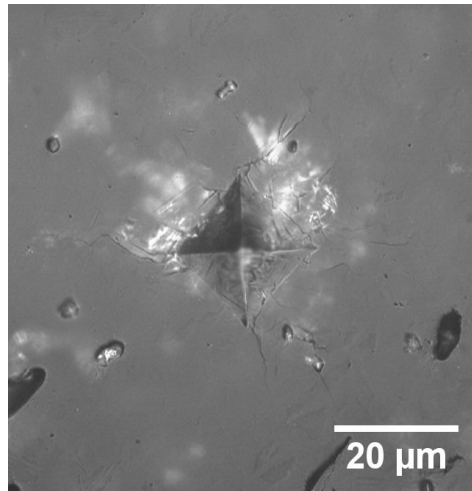
Figura 51: Micrografias ópticas de trincas geradas por indentação Vickers com carga de 10 N em amostras vitrocerâmicas de LS_2 com (a) 3%, (b) 12%, (c) 33%, (d) 79% de fração cristalizada.



Fonte: O autor.

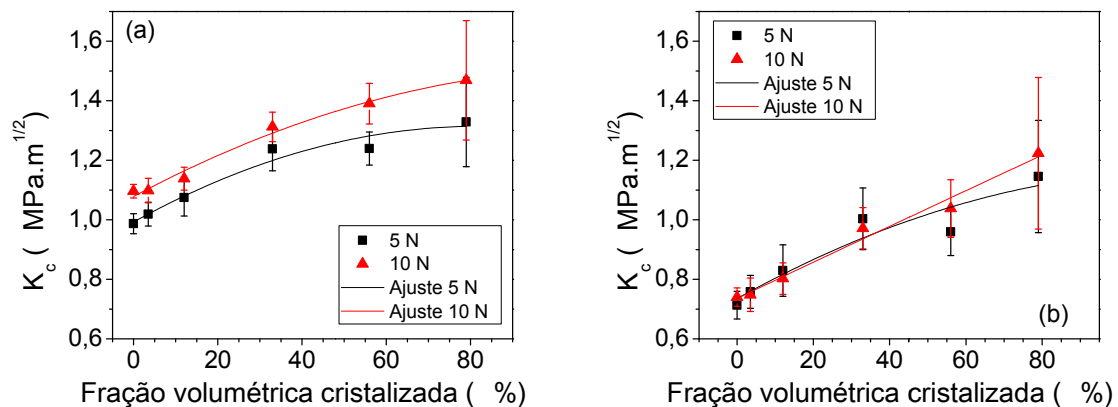
A tenacidade à fratura por indentação (K_C) das amostras de LS_2 são apresentadas na Figura 53 (a) para o modelo de Niihara e (b) para o modelo de Anstis. Os valores de K_C aumentaram com a fração cristalina para ambos os modelos. Não foi possível calcular o K_C para a amostra totalmente cristalizada, pois foram geradas muitas trincas secundárias ao redor da indentação, dificultando a realização de uma medida precisa (Figura 52). O modelo de Niihara mostrou uma dependência com a carga aplicada, gerando valores de K_C maiores para a carga de 10 N enquanto que o modelo de Anstis mostrou-se menos dependente da carga aplicada, como pode ser verificado nos gráficos. Os valores de K_C obtidos com o modelo de Niihara foram maiores do que os calculados pelo modelo de Anstis.

Figura 52: Indentação Vickers em amostra vitrocerâmica de LS_2 totalmente cristalizada com carga de 10 N. Trincas surgem ao redor de toda a indentação, impossibilitando a medida acurada de K_C .



Fonte: O autor.

Figura 53: Tenacidade à fratura por indentação calculada usando o modelo de (a) Niihara e (b) Anstis para as amostras vitrocerâmicas de LS_2 . Foram utilizadas cargas de 5 e 10 N nos ensaios. As linhas nos gráficos servem apenas de guia para os olhos.



Fonte: O autor.

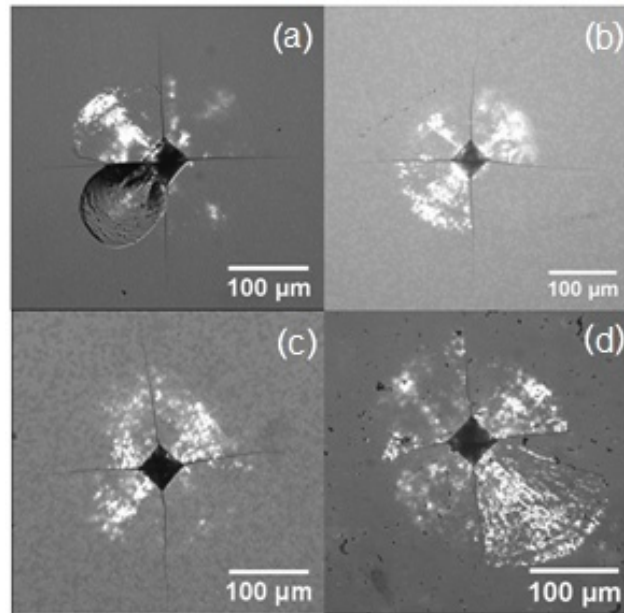
6.4.5 Tenacidade à fratura por indentação: 2N1C3S

A Figura 54 contém as micrografias das indentações realizadas nas amostras de 2N1C3S. Da mesma forma que para o LS_2 , as trincas radiais que emanam das laterais das indentações sofrem desvios, que ficam mais perceptíveis com o aumento da fração cristalina. Para estas amostras foi observado um maior aparecimento de trincas laterais, que podem ser identificadas nas micrografias pelos reflexos brancos entre as trincas radiais. Para algumas amostras também foi

observado o desprendimento total de porções da amostra, como é o caso da amostra (a) da Figura 54.

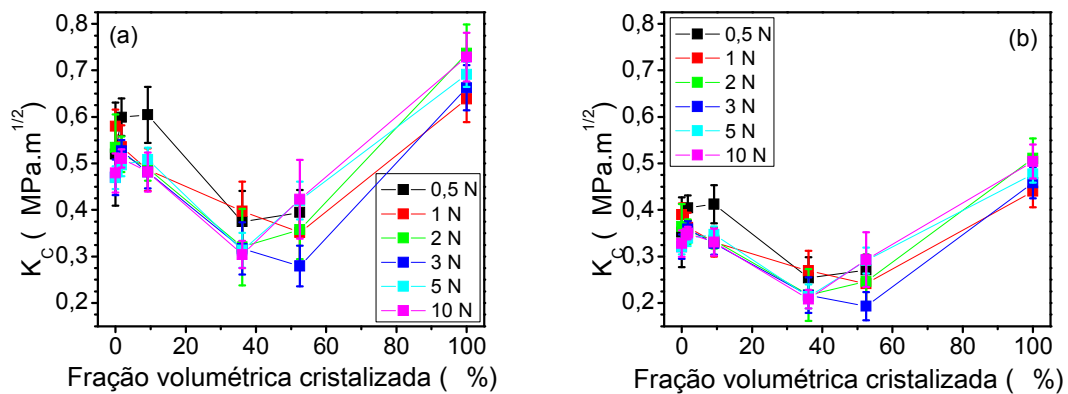
Os resultados de K_C para as vitrocerâmicas de 2N1C3S são mostrados na Figura 55 (a) para o modelo de Niihara e (b) para o modelo de Anstis. Para frações cristalinas abaixo de 10% foi observado um pequeno aumento nos valores de K_C provavelmente devido à maior tenacidade do precipitado cristalizado. Amostras totalmente cristalizadas apresentaram um aumento de aproximadamente 50% na tenacidade medida por indentação para a carga de 10 N quando comparadas com as amostras vítreas, em ambos os modelos. Para frações cristalizadas de 36% e 52% foi observada uma redução nos valores de K_C . O motivo para tal comportamento ainda é alvo de estudo, mas este fenômeno pode estar associado com a tensão trativa nos precipitados como demonstrado na Figura 50 (b) em função da fração cristalina. Por consequência, no vidro, as tensões radiais são trativas e as tangenciais são compressivas. Com o aumento da fração cristalizada, a tensão no precipitado diminui e a tensão no vidro aumenta, sendo que ambos possuem valores próximos com $f = 50\%$. Assim a trinca segue o caminho de maior tensão trativa tanto nos cristais com na matriz vítrea. Para baixa f , a tensão no cristal é máxima mas a fase predominante que é o vidro apresenta tensão baixa. Para alta f , a tensão no cristal é baixa mas a tensão no vidro é alta, embora este agora possua baixa fração em volume. Deste modo, o efeito é maximizado para frações cristalinas intermediárias.

Figura 54: Micrografias ópticas de trincas geradas por indentação Vickers com carga de 10 N em amostras vitrocerâmicas de 2N1C3S com (a) 9%, (b) 36%, (c) 52% e (d) 100%.



Fonte: O autor.

Figura 55: Tenacidade à fratura por indentação calculada usando o modelo de (a) Niihara e (b) Anstis para as amostras vitrocerâmicas de 2C1N3S. Foram utilizadas cargas de 0,5 à 10 N nos ensaios. As linhas nos gráficos servem apenas de guia para os olhos.



Fonte: O autor.

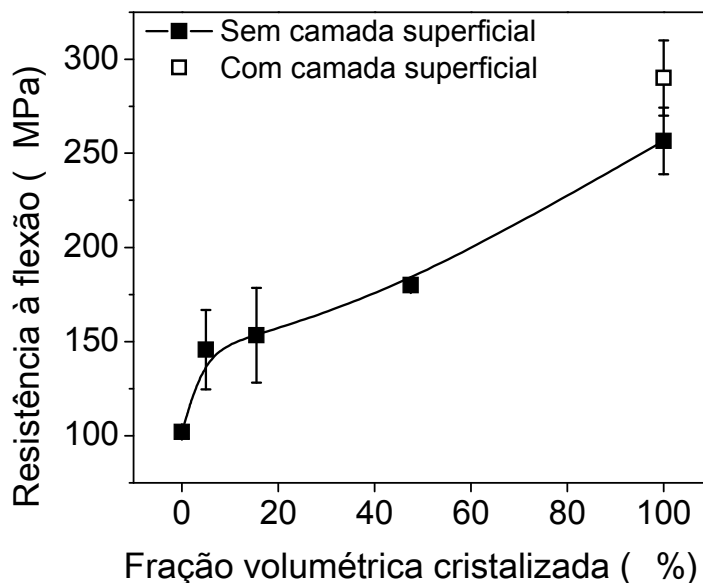
Comparando os resultados obtidos entre as diferentes amostras, vemos que o 2N1C3S é mais suscetível à propagação de trincas que o LS₂, uma vez que os valores de K_C encontrados com o uso de ambos os modelos são maiores no LS₂.

6.4.6 Resistência à flexão

A técnica de resistência à flexão é um método clássico para determinar a resistência à fratura de materiais cerâmicos e vidros [102]. Entretanto, não há investigação sistemática da resistência do vitrocerâmico de LS_2 em função da variação da fração volumétrica cristalizada mantendo o tamanho de cristal constante. A maior parte dos estudos prévios são em vitrocerâmicas de LS_2 não estequiométricas com adição de K, Al, Zr, P e outros elementos, tendo microestruturas que consistem na maior parte em cristais alongados com alguns micrometros e frações cristalizadas que variam de 30% a 80%. Utilizam na maior parte os testes de flexão de 3 e 4 pontos ou flexão biaxial, utilizando na maior parte o vitrocerâmico comercial EMPRESS 2TM. Os valores de resistência reportados variam de 250 ± 30 MPa até 400 ± 40 MPa, dependendo do polimento superficial, teste empregado e das dimensões da amostra e do aparato experimental [19, 120, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131].

No presente estudo, amostras de LS_2 com diferentes frações volumétricas cristalizadas e tamanho de cristal constante ($12 \mu m$) foram submetidas ao teste de flexão de quatro pontos para a determinação da resistência à flexão. Para o ensaio, a camada de cristalização superficial foi removida para que a análise fosse efetuada em função da fração cristalizada no volume da amostra. Também foi realizado um ensaio com a amostra 100% cristalizada sem a remoção da camada superficial, a fim de verificar se haveria diferença na resistência da vitrocerâmica com e sem a remoção da camada de cristalização superficial. A Figura 56 mostra os resultados de resistência à flexão obtidos para as amostras vitrocerâmicas de LS_2 em função da fração volumétrica cristalizada. A resistência à flexão da amostra vítrea foi de 103 ± 3 MPa, enquanto que para a amostra totalmente cristalizada a resistência à flexão encontrada foi de 260 ± 20 MPa. Para baixas frações volumétricas cristalizadas, foi observado uma grande variação na resistência à flexão, enquanto que para maiores valores, acima de 20%, o aumento foi menos pronunciado, variando linearmente com a fração cristalizada. A amostra totalmente cristalizada testada sem a remoção da camada superficial gerou valores de resistência à flexão de 290 ± 20 MPa, valores estes que estão de acordo com os encontrados na literatura [19, 122, 129].

Figura 56: Resistência à flexão de amostras vitrocerâmicas de LS_2 em função da fração volumétrica cristalizada com a remoção da camada superficial. A linha apresentada no gráfico serve apenas de guia para os olhos.



Fonte: O autor.

Também foi verificada a região próxima das superfícies de fratura das amostras testadas a procura de algum defeito e foi observado a existência de poros. Poros são nucleados e crescem nas vitrocerâmicas devido à diferença de densidade entre as fases vítrea e cristalina e também devido à expulsão de gases dissolvidos na interface matriz/cristal [4]. Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Fração volumétrica dos poros encontrados nas amostras vitrocerâmicas de LS_2 testadas para determinar a resistência à flexão. As dimensões dos poros encontrados nas diferentes amostras também são apresentado na tabela.

<i>Fração volumétrica cristalizada</i> <i>f (%)</i>	Porosidade (%)	Raio do poro (μm)
16	0.4	9 ± 5
48	3	15 ± 5
100	5	13 ± 5

Fonte: O autor.

Como as amostras preparadas para a realização dos ensaios tinham tamanho dos cristais constantes, podemos atribuir o aumento na resistência à flexão apenas ao aumento na fração volumétrica cristalizada. Podemos ainda estimar o tamanho da falha crítica para as diferentes frações cristalizadas através da equação:

$$c = (K_{DTIC}/1,28\sigma_S)^2 \quad (33)$$

onde K_{DTIC} é a tenacidade à fratura para a fração cristalina analisada, que foi calculada através da técnica de torção dupla, σ_S é a resistência à flexão e c é o raio da trinca. Os valores calculados para o raio crítico são apresentados na Tabela 6. O tamanho da falha crítica calculada para o vidro foi de 32 μm enquanto que para a amostra totalmente cristalizada o tamanho encontrado para a falha crítica foi de 110 μm .

Como temos as tensões residuais na matriz vítrea que influenciam na propagação das trincas pelo vitrocerâmico, podemos determinar o tamanho das falhas críticas levando em consideração essas tensões (c_m). Os cálculos para as tensões residuais na matriz vítrea (σ_m) foram efetuados com o uso das equações (3) e (4). Os tamanhos das falhas críticas sofrem o efeito dessas tensões residuais, diminuindo o tamanho necessário para que a fratura espontânea ocorra. Os tamanhos dos defeitos críticos foram calculados através da equação (34), onde apenas adicionamos as tensões residuais calculadas à tensão aplicada e recalculamos o tamanho do defeito crítico considerando K_{DTIC} como a tenacidade da matriz vítrea. Os resultados também são apresentados na Tabela 6.

$$c_m = [K_{DTIC}/1,28(\sigma_S - \sigma_m)]^2 \quad (34)$$

Tabela 6: Tamanho da falha crítica, tensão residual média na fase vítrea, tamanho da falha crítica considerando a influência da tensão residual no vidro, tamanho crítico dos precipitados para fratura espontânea sob ação de tensões remotas [132] e livre caminho médio da trinca antes de encontrar um precipitado cristalino em função da fração cristalizada das amostras vitrocerâmicas.

	Tamanho da falha crítica (μm)		Tamanho da falha crítica considerando tensões residuais (μm)		
f (%)	Sem tensões residuais (c)	σ_m (MPa)	c_m (μm)	Raio crítico para trincar sob carregamento (r_c) (μm)	Livre caminho médio (μm)
0	32 $\pm$ 2	0.0	32 $\pm$ 2	-	-
5	17 $\pm$ 8	3.7	15 $\pm$ 5	9 $\pm$ 3	152
16	30 $\pm$ 10	11.2	13 $\pm$ 4	8 $\pm$ 3	44
48	67 $\pm$ 8	32.5	8 $\pm$ 1	6 $\pm$ 1	9
100	110 $\pm$ 20	-	-	-	-

Fonte: O autor.

Com a influência da tensão residual contida na matriz vítrea, o tamanho da falha crítica para a fratura espontânea diminui a medida que a tensão na matriz aumenta, sendo de 15 μm , para a fração cristalina de 5% e para a fração mais elevada estudada, que foi de 48%, apenas 8 μm , como pode ser visto na Tabela 6.

Outra situação que pode ocorrer é a nucleação de uma trinca na fase vítrea ao redor de um precipitado devido a ação de tensões externas (carregamento). Green [132] calculou o tamanho crítico do precipitado para a nucleação de uma trinca, que uma vez nucleada, pode ser a causa da fratura do material. O raio crítico (r_c) é dado por:

$$r_c = \frac{\pi K_{IC}^2 (\varphi + 1)^5}{\varphi [2\sigma_s (\varphi + 1)^2 - \sigma_p]^2 (\varphi + 2)} \quad (35)$$

onde φ é um fator geométrico igual a $\pi/2$ e σ_s e K_{IC} são os valores experimentais para cada fração volumétrica, obtidos da Figura 56 e Figura 61, respectivamente.

Os valores calculados para o raio crítico são apresentados na Tabela 6, sendo estes valores muito próximos do tamanho dos cristais nucleados nas amostras vitrocerâmicas (6 μm de raio), mesmo para as frações menores. O raio crítico para a nucleação espontânea sob carregamento é muito menor do que o tamanho dos defeitos críticos existentes nas amostras. O raio crítico predito pela equação (35) está na ordem dos tamanhos dos cristais individuais encontrados nas nossas amostras. Quando a fração cristalina aumenta, os cristais tendem a se juntar, formando precipitados de maior tamanho, que aumentam ainda mais a probabilidade de que a fratura sob carregamento ocorra.

O livre caminho médio da trinca na matriz vítrea entre dois cristais também foi calculado, através da equação (36) [133].

$$lcm = 2d(1 - f)/3f \quad (36)$$

onde d é o diâmetro do precipitado. Os valores calculados são apresentados na Tabela 6, onde podemos ver que o livre caminho médio é sempre maior do que o tamanho das falhas críticas considerando as tensões residuais, que é o caso real estudado.

Dentre as análises efetuadas nessa seção, podemos concluir que há duas situações possíveis que limitam a resistência à flexão das amostras: a primeira é que há a propagação de trincas na matriz vítrea auxiliada pela tensão residual existente, comportamento possível de ocorrer pois o tamanho dos defeitos críticos é sempre menor do que o livre caminho médio da trinca em dada fração cristalina. A segunda situação que pode ser responsável pela limitação da resistência à flexão é a nucleação espontânea de trincas ao redor do precipitado sob carregamento, justificável pelo tamanho dos precipitados cristalinos serem aproximadamente iguais ao raio crítico do precipitado (r_c).

Uma observação cuidadosa das amostras totalmente cristalizadas revelaram que aproximadamente 5% da fração volumétrica era composta de poros. A presença de poros na amostra causa a redução em sua resistência à flexão, que pode ser estimada através da equação (37) [134].

$$\sigma_s = \sigma_{s0} \exp(-nP) \quad (37)$$

onde σ_{s0} é a resistência à flexão com porosidade zero, n é uma constante com valor entre 4 e 7 e P é a porosidade. Considerando o valor de n como a média entre os possíveis valores, no caso 5,5, a redução na resistência à flexão é de 24% quando comparada com uma amostra livre de poros, mostrando que se a presença de poros puder ser evitada na produção das amostras, um aumento na resistência à flexão de aproximadamente 20~30% pode ser obtido.

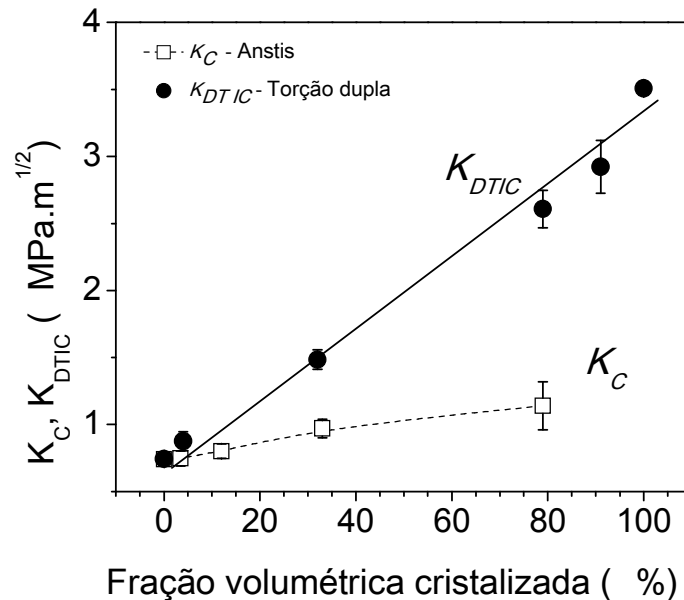
A presença da fração cristalizada na superfície da amostra totalmente cristalizada causou um aumento na resistência à flexão de 260 MPa para 290 MPa. É conhecido que a tensão residual nessa camada é causada pelas diferenças nos coeficientes de expansão térmica e de elasticidade entre o vidro e os cristais. No nosso caso, como a amostra é totalmente cristalizada, a diferença na resistência à flexão foi atribuída à tensão residual (levemente compressiva) causada pelas anisotropias elásticas e expansão térmica da célula unitária ortorrômbica [4].

6.4.7 Tenacidade à fratura pela técnica de torção dupla

Em ambos os materiais, a técnica de indentação gerou valores inferiores de K_C quando comparados aos valores de K_{IC} encontrados pela técnica de torção dupla. Os dados obtidos por indentação (K_C) e torção dupla (K_{IC}) apenas concordam na tendência de aumento na tenacidade com a fração cristalina.

Como mencionado na revisão de literatura deste trabalho, Quinn e Bradt [76] discutem o uso da técnica de indentação para a determinação da tenacidade à fratura (K_C) dos materiais, onde mencionam que a técnica não gera valores absolutos compatíveis com as técnicas internacionalmente aceitas. Entretanto, diversos trabalhos utilizam este método pela facilidade na preparação das amostras e na execução da técnica, onde os resultados podem ser utilizados de maneira comparativa entre diferentes amostras, desde que realizado com os mesmos parâmetros experimentais. Comparando os resultados com os obtidos pela técnica de torção dupla, veremos que a utilização da técnica de indentação gera valores aproximados de tenacidade para amostras com baixas frações volumétricas cristalizadas, como pode ser visto na Figura 57. Para maiores frações cristalinas, a técnica gera valores muito inferiores aos obtidos pela técnica de torção dupla, que podem ser devidos à tensão residual entre a matriz vítrea e os cristais ou mudanças na geometria da trinca com o aumento da cristalinidade. No primeiro caso, as diferenças entre os coeficientes de expansão térmica da matriz e do precipitado geram tensões residuais que mudam o caminho de propagação da trinca. Já no segundo caso, com o aumento da cristalinidade, diferentes tipos de trincas se formam ao redor das indentações, como pode ser visto, por exemplo, na Figura 51. Trincas laterais, visualizadas como as regiões de brilho intenso, e trincas radiais secundárias começam a surgir e aliviam a tensão produzida durante a indentação, situação na qual os modelos de Niihara e Anstis não são mais válidos. Mais detalhes sobre os dados obtidos pela técnica de torção dupla serão apresentados a seguir.

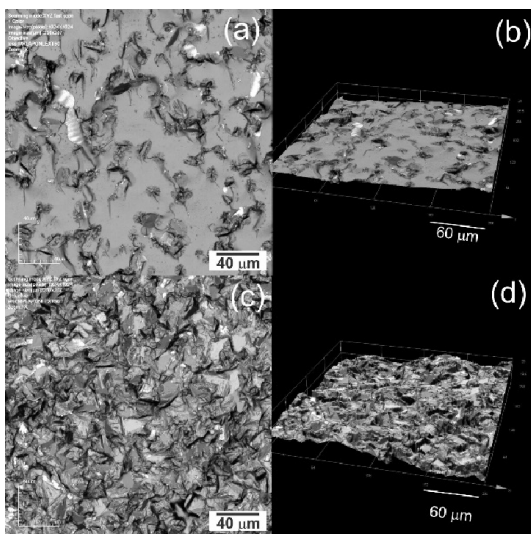
Figura 57: Comparação dos valores de tenacidade à fratura para o LS_2 obtidos pelas técnicas de indentação (K_C) e torção dupla (K_{DTIC}). Os valores obtidos com a técnica de indentação subestimam os valores de tenacidade.



Fonte: O autor

Uma vez realizados os ensaios nas amostras de LS_2 , o perfil das superfícies de fratura foram analisados através da técnica de microscopia confocal a laser. A Figura 58 mostra imagens representativas das superfícies de fratura, onde podemos ver que a rugosidade da superfície aumenta com a fração cristalizada devido à deflexão da trinca e que a maioria dos precipitados é cortada pelo crescimento da trinca. Na amostra com 32% de fração cristalizada é evidente que a deflexão da trinca está associada à mudança do caminho quando encontra um cristal. Na amostra totalmente cristalizada, a deflexão da trinca ocorre de maneira muito mais intensa.

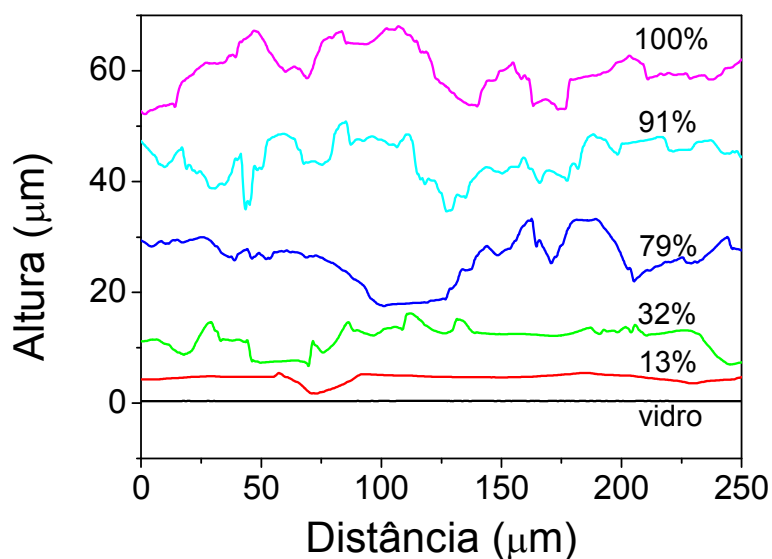
Figura 58: Perfil de fratura de amostras vitrocerâmicas de LS_2 obtidas através da técnica de microscopia confocal a laser. (a) Visão superior e (b) visão em perspectiva da amostra com 32% de fração volumétrica cristalizada; (c) visão superior e (d) em perspectiva da amostra totalmente cristalizada.



Fonte: O autor.

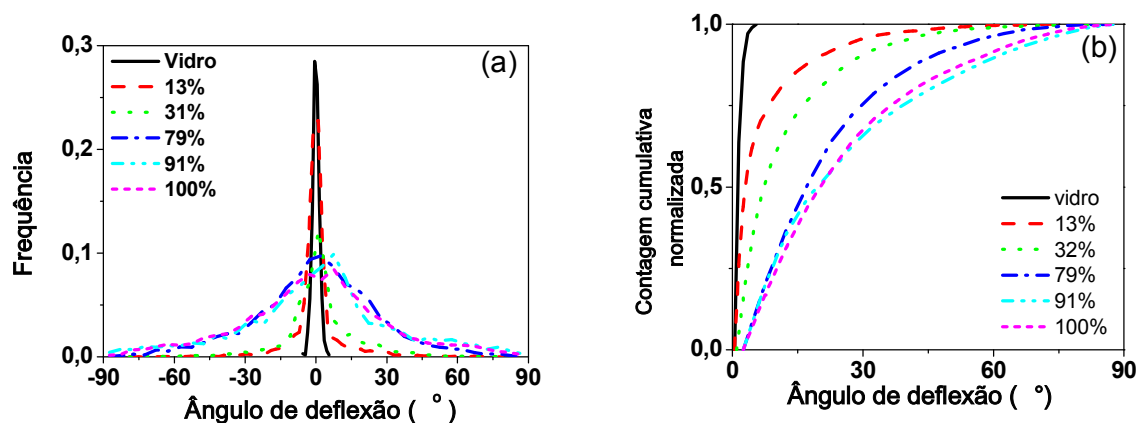
Um mapeamento linear de segmentos das trincas obtidas em todas as amostras foi realizado e através deste mapeamento foi possível quantificar o desvio das trincas. A Figura 59 mostra o perfil da superfície de fratura em função da fração cristalizada. Quanto maior a fração cristalina da amostra, maior é a deflexão da trinca. A distribuição dos ângulos de deflexão da trinca foi calculada para todas as amostras como a derivada do perfil da superfície em cada ponto. A distribuição dos ângulos obtidos em função da fração cristalizada é apresentada na Figura 60 (a) e a contagem cumulativa desses ângulos de deflexão na Figura 60 (b). É possível observar que na amostra vítrea o ângulo máximo de deflexão encontrado foi de aproximadamente 5° , enquanto que para as demais amostras, com o aumento da fração cristalizada, ângulos cada vez mais acentuados são observados. As distribuições são unimodais (possuem apenas uma moda ou valor máximo) e a mediana aumenta com a fração volumétrica cristalizada, de $0,9^\circ$ para a amostra vítrea para $18,7^\circ$ para a amostra totalmente cristalizada.

Figura 59: Mapeamento superficial das superfícies de fratura das amostras testadas pela técnica de torção dupla nas diferentes frações cristalizadas.



Fonte: O autor.

Figura 60: (a) Distribuição dos ângulos de deflexão das trincas obtidos para as superfícies de fratura das amostras testadas em torção dupla; (b) Contagem cumulativa dos ângulos de deflexão das amostras.

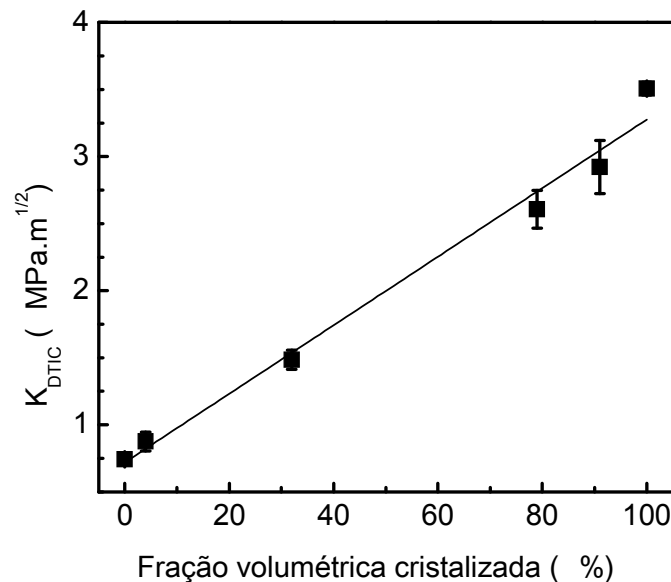


Fonte: O autor.

Os resultados de tenacidade à fratura obtidos com a utilização da técnica de torção dupla para o LS_2 em função da fração cristalizada são apresentados na Figura 61. Para a amostra vítrea, foi obtido o valor de tenacidade de $0,75 \text{ MPa.m}^{1/2}$, um valor típico para os vidros silicatos. Com o acréscimo da fração cristalizada, os valores de tenacidade tiveram um aumento linear e para a amostra totalmente cristalizada, o valor de tenacidade atingido foi de $3,50 \pm 0,05 \text{ MPa.m}^{1/2}$, um aumento

de aproximadamente 5 vezes quando comparado com o obtido para a amostra vítrea.

Figura 61: Tenacidade à fratura medida pela técnica de torção dupla em função da fração cristalizada. A linha no gráfico é o ajuste linear dos pontos obtidos.



Fonte: O autor.

Observamos um aumento contínuo em K_{DTIC} com o aumento da fração cristalina. Muitos fatores podem contribuir para o aumento na tenacidade à fratura nas vitrocerâmicas, sendo eles o desvio da trinca [135], aumento do módulo elástico devido à cristalização [136], *curvamento* e *aprisionamento* [137], *ponteamento entre as faces da trinca* [138], tensões residuais internas [139], microtrincamento [140] e transformação de fase induzida por fratura [141]. Estes mecanismos são analisados em detalhes no trabalho de Serbena e colaboradores [4], que teve origem em parte dos resultados apresentados nessa tese e são discutidos a seguir.

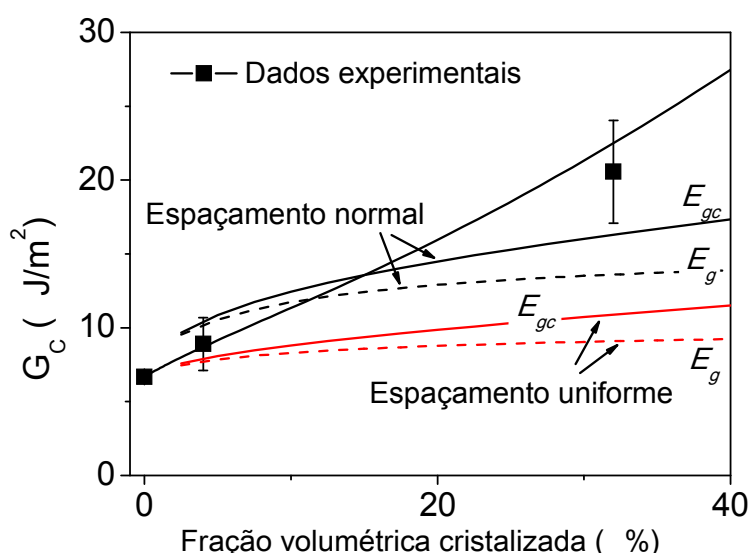
6.4.7.1 Contribuição da deflexão da trinca e do módulo de elasticidade na tenacidade à fratura das vitrocerâmicas

A contribuição dos desvios da trinca (*crack twist* e *tilt*) se originam do desvio da mesma de seu caminho linear, onde os modos I e II de aplicação de carga são aplicados na ponta da trinca, o que resulta no acréscimo da tenacidade [135]. A

causa desses desvios da trinca são as tensões residuais entre os cristais e a matriz vítrea, diferenças nos módulos de elasticidade dessas duas fases e o desvio da trinca devido à presença da interface matriz-cristal [40]. Faber e Evans [135] estimaram a influência da fração volumétrica cristalizada, da morfologia das partículas e da razão de aspecto dos precipitados na taxa de liberação de energia de deformação (G) para a fratura.

O cálculo do incremento na tenacidade (G_C) para um espaçamento uniforme das partículas e outro para a distribuição normal (gaussiana) dessas partículas foi realizado. Os valores experimentais apresentados foram convertidos dos dados de tenacidade à fratura por torção dupla utilizando a relação (7). No primeiro caso, foi observado que os valores de G_C concordam com os experimentais para baixas frações cristalinas, de até 10%, e subestimam os valores para altas frações cristalinas. Para caso da distribuição normal, os cálculos superestimam os valores de G_C para baixas frações cristalinas enquanto os subestimam para altas frações. Esses resultados são apresentados na Figura 62 [4].

Figura 62: Dependência da taxa de liberação de energia de deformação (G_C) em função da fração volumétrica cristalizada. As linhas tracejadas são os modelos sem a correção no módulo de elasticidade com o aumento da fração cristalina (E_g) enquanto que as linhas cheias são os mesmos modelos com as correções no módulo de elasticidade em função da fração cristalina (E_{gc}).



Fonte: O autor.

O módulo de elasticidade também contribuiu para o aumento da tenacidade nos vitrocerâmicos. Um aumento no módulo de elasticidade resulta no aumento na

taxa de liberação de energia de deformação (G). Este comportamento pode ser observado na equação (38) para a distribuição uniforme de partículas e na equação (39) para uma distribuição normal de partículas. Vemos que se E da vitrocerâmica aumentar, temos um decréscimo em G . Para a trinca avançar no material e causar a fratura,, um maior G deve ser aplicado. O aumento relativo em G é proporcional à razão E_{gc}/E_g , onde E_{gc} e E_g são o módulo de elasticidade da vitrocerâmica e do vidro, respectivamente [4].

$$EG = K_I^2(1 - \nu^2) + K_{II}^2(1 - \nu^2) + K_{III}^2(1 - \nu^2) \quad (38)$$

$$\frac{\langle G \rangle}{G^\infty} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left\{ \int_2^\infty \frac{1}{\omega} e^{-(z-L/r_0)^2/2\omega^2} [G^T(z) + G^D(z)] dz + \int_{-\infty}^{-2} \frac{1}{\omega} e^{-(z-L/r_0)^2/2\omega^2} [G^T(z) + G^D(z)] dz \right\} \quad (39)$$

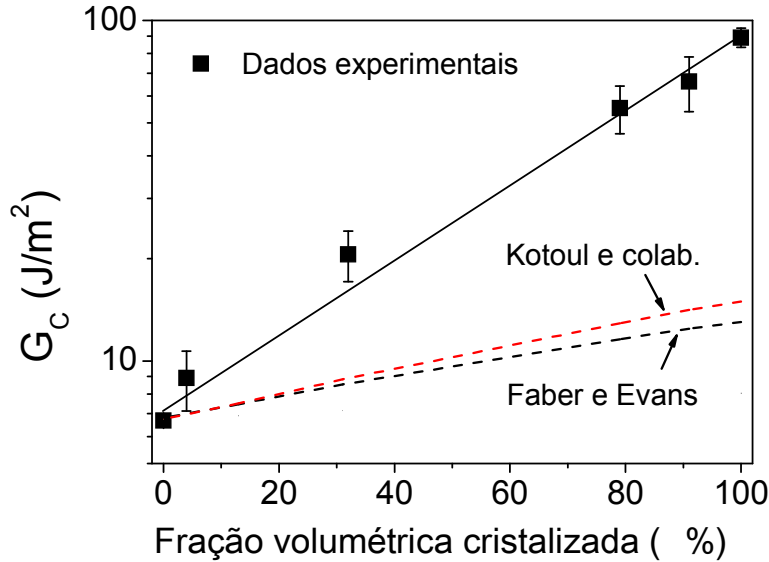
Na equação (39), G^T e G^D são, respectivamente, as contribuições da torção e deflexão da trinca, $\langle G \rangle$ é a taxa média de liberação de energia pela frente da trinca, G^∞ é a taxa de liberação de energia aplicada, $z = x/r_0$ e $\omega = 0,4 L/r_0$, L é a distância interpartículas e r_0 é o raio da partícula. Para $z = 2$ os precipitados estão em contato e para $z < 2$ eles não contribuem para a deflexão da trinca pois os precipitados atuam como um só [4].

Como visto na seção de indentação instrumentada, os valores de módulo de elasticidade para as vitrocerâmicas (Figura 48 (b)) tem um aumento que vai desde 80 GPa, que é o valor da amostra vítrea para até 120 GPa para a amostra totalmente cristalizada. Considerando os incrementos nos valores de E com o aumento da fração volumétrica cristalizada no cálculo de G_C temos um aumento nos valores calculados pelo modelo na ordem de 20%, como pode ser visto na Figura 62, onde a linha cheia representa o resultado do modelo com a utilização do módulo de elasticidade da vitrocerâmica E_{gc} e a linha pontilhada os resultados sem a correção do módulo de elasticidade com o aumento da fração cristalizada E_g [4].

A partir da Figura 59 podemos medir experimentalmente os ângulos de deflexão da trinca para todo o intervalo de fração cristalina obtido neste trabalho, ou seja, de zero até 100%, sendo esses resultados apresentados na Figura 60 (a).

Utilizando os dados de deflexão da trinca em função da fração cristalizada da superfície de fratura das amostras de torção dupla foi utilizado o modelo de Faber e Evans [135] para calcular G_C com a influência do módulo de elasticidade e da deflexão das trincas obtidas por microscopia confocal a laser. Também foi analisado uma modificação no modelo dos dois pesquisadores acima, que ficou a cargo da substituição das relações trigonométricas que descrevem as contribuições dos ângulos de *twist* e *tilt* da deflexão da trinca na determinação de G_C , que foi sugerido por Kotoul e colaboradores [4] *apud* [142]. Os resultados são apresentados na Figura 63. O modelo de Faber e Evans prevê um aumento máximo na tenacidade da trinca em função da fração cristalina em torno de 20%, enquanto que o modelo de Kotoul prevê um aumento de 90%. A relação proposta por Kotoul e colaboradores prevê um maior aumento na tenacidade do que o modelo proposto por Faber e Evans. A inclusão do módulo de elasticidade corrigido pela fração cristalizada também não gerou um aumento significativo em G_C . Com isso, podemos concluir que a deflexão da trinca e a correção no módulo de elasticidade sozinhos não podem explicar o aumento em G_C , que é de aproximadamente 25 vezes maior que o G_C do vidro [4].

Figura 63: Dados experimentais e G_C calculados a partir dos dados experimentais de rugosidade das superfícies de fratura de acordo com Faber e Evans [135] e Kotoul e colaboradores [142]. A influência do aumento do módulo de elasticidade também está sendo considerada.



Fonte: O autor.

6.4.7.2 Contribuição do *curvamento* da trinca na tenacidade à fratura

O fenômeno de *curvamento* da trinca ocorre quando a trinca está avançando no material e alcança um precipitado, que atua como um obstáculo à propagação da trinca, especialmente se este precipitado tiver maior tenacidade do que a matriz vítrea, como ocorre na maior parte das vitrocerâmicas. Quando a trinca fica presa entre dois precipitados, a trinca se curva sob tensão elevada em um formato semi elíptico até que ela se quebra em uma tensão σ_{bow} , maior que a tensão crítica σ_c para a propagação da trinca na matriz vítrea. Dependendo da tenacidade do precipitado, a trinca pode penetrar parcialmente no precipitado antes de atravessá-lo. Faber e Evans [135] e Green [133] fizeram um estudo deste fenômeno.

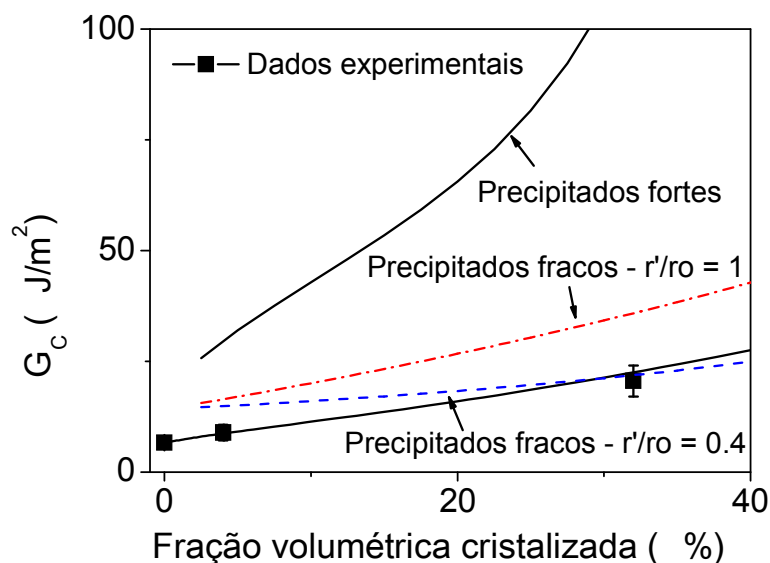
A influência do *curvamento* da trinca em função da fração cristalizada das amostras é dada pela equação (40) e é mostrada na Figura 64, de acordo com o modelo de Green [133], onde foram considerados precipitados com diferentes resistências à propagação da trinca.

$$\frac{G_C}{G_g} = \frac{E_g}{E_{gc}} \left(\frac{\sigma_{bow}}{\sigma_c} \right)^2 \quad (40)$$

onde G_g é a taxa de liberação de energia do vidro.

O termo precipitado forte está associado ao precipitado que não é penetrado pela trinca (precipitado impenetrável), enquanto que o precipitado fraco refere-se ao caso contrário. No caso do LS_2 , precipitados fortes geram valores de tenacidade muito superiores aos observados experimentalmente. O melhor ajuste está no caso onde são considerados precipitados fracos e a razão entre os raios do precipitado parcialmente penetrado e o raio inicial do precipitado é de 0,4 [132]. Mesmo o melhor ajuste do modelo não é suficiente para explicar o aumento da tenacidade com a fração cristalizada.

Figura 64: Influência do *curvamento* da trinca na taxa de liberação de energia de deformação de acordo com Green [133] para precipitados fortes e fracos com diferentes resistências comparados com os dados experimentais. r'/r_0 é a razão entre o raio do precipitado após a penetração parcial da trinca e o raio total do precipitado, para o caso de precipitados fracos.



fonte: O autor.

6.4.7.3 Contribuição do *Aprisionamento* e *ponteamento* da trinca nas medidas de tenacidade à fratura

Bower e Ortiz [143] calcularam a tenacidade não apenas considerando a contribuição do *curvamento* da trinca, mas também o *aprisionamento* e *ponteamento* da trinca, para frações cristalinas baixas, onde consideraram uma distribuição de partículas perfeitamente aderidas à matriz, como é o caso de vitrocerâmicas. Se a

razão entre o K_{IC} do precipitado e da amostra for menor do que três, a trinca penetra os precipitados, fraturando os mesmos sem causar o *ponteamento*. Caso a mesma razão seja maior do que sete, a trinca contorna o precipitado, deixando o precipitado conectando as duas superfícies formadas pela passagem da trinca. Para o dissilicato de lítio, esta razão é 5, fazendo com que um comportamento intermediário seja observado, sendo este dependente da fração cristalizada [4].

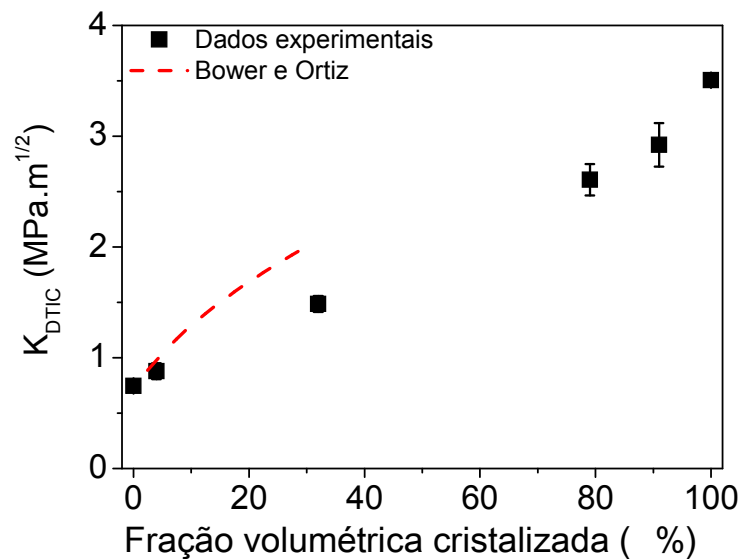
Através da relação (41), apresentada por Bower e Ortiz [143], foi possível estimar o aumento na tenacidade devido ao *aprisionamento* e ao *ponteamento* da trinca, a qual é mostrada a seguir:

$$\frac{K_{IC}^{gc}}{K_{IC}^g} = \sqrt{+\pi \left(\frac{r_0}{L}\right)^2 \left[\left(\frac{K_{IC}^p}{K_{IC}^g}\right) - 1\right]} \quad (41)$$

onde K_{IC}^{gc} é a tenacidade à fratura da vitrocerâmica, K_{IC}^g é a tenacidade à fratura do vidro e K_{IC}^p é a tenacidade à fratura do precipitado.

Como pode ser observado na Figura 65, vemos que os resultados obtidos com a aplicação do modelo são maiores do que os obtidos experimentalmente, não explicando o comportamento dos dados experimentais..

Figura 65: Tenacidade experimental e calculada através do modelo de Bower e Ortiz [143] para o aprisionamento e ponteamento.



Fonte: O autor.

6.4.7.4 influência da variação da fração volumétrica cristalizada na tenacidade à fratura

Todos os modelos mostrados a pouco são válidos para frações volumétricas cristalizadas baixas. Quando a fração volumétrica aumenta, os precipitados tornam-se mais próximos, tornando a trinca incapaz de se curvar completamente antes de encontrar um novo precipitado, sendo assim ela não exibe o comportamento de *curvamento*. Também observamos que, mesmo em baixas frações cristalizadas, os precipitados cristalinos foram fraturados pela trinca e a tenacidade do precipitado precisa ser incluída no modelo. Para isso, iremos tratar o problema da cristalização das amostras de uma maneira simples [4].

Consideraremos uma trinca que avança uma área A_T no plano da trinca. Esta área é composta por uma área da matriz vítrea A_g e uma área dos precipitados cristalinos A_p , assim $A_T = A_p + A_g$. O trabalho por unidade de área realizado para fraturar o vitrocerâmico será a soma do trabalho para fraturar a matriz vítrea e os precipitados:

$$\frac{(1-v_{gc}^2)}{E_{gc}} (K_{IC}^{gc})^2 A_T = \frac{(1-v_p^2)}{E_p} (K_{IC}^p)^2 A_p + \frac{(1-v_g^2)}{E_g} (K_{IC}^g)^2 (1 - A_p) \quad (42)$$

Se assumirmos a razão A_p/A_T como proporcional à fração volumétrica cristalizada e que não há diferenças significativas entre os módulos de Poisson do vidro e do cristal, temos:

$$K_{IC}^{gc} = K_{IC}^g \sqrt{\frac{E_{gc}}{E_g} + f \cdot \left(\frac{E_{gc}}{E_p} \cdot \left(\frac{K_{IC}^p}{K_{IC}^g} \right)^2 - \frac{E_{gc}}{E_g} \right)} \quad (43)$$

onde foi considerado o E_{gc} como o módulo de elasticidade obtido pela regressão linear dos dados experimentais de nanoindentação mostrados na Figura 48 (b).

Ao plotarmos a função descrita pela equação (43), vemos que o comportamento previsto pelo modelo é ligeiramente superior aos dados experimentais obtidos, como pode ser observado na Figura 66. Muitos fatores afetam o caminho da trinca: morfologia e tamanho do precipitado, diferença entre os módulos de elasticidade da matriz e precipitado, tensões térmicas residuais,

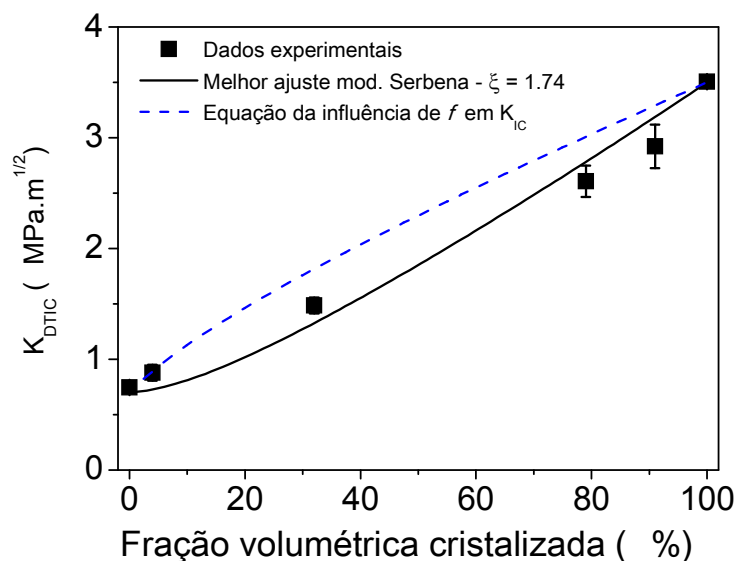
tenacidade à fratura da matriz e precipitado e a adesão entre precipitado e matriz [40, 144, 145, 146]. Uma possibilidade para a diferença observada nos valores de tenacidade gerados pela equação (43) é que a trinca pode ter uma tendência a propagar-se mais pela fase com menor tenacidade, no caso o vidro, do que na fase cristalizada. Dessa forma, o modelo proposto acima superestima os valores de tenacidade pois nele é considerado que o caminho da trinca não tem região preferencial, mas sim é igual à fração cristalizada, por exemplo, se a fração cristalizada do material é de 30%, então $A_P = 0,3$ e $A_g = 0,7$, o que não é observado.

Para contornar este problema, Serbena e colaboradores [4] sugeriram a introdução de um fator chamado f' , o qual denotaria a razão A_P/A_T da superfície da trinca. Como as medidas de f' são difíceis de se realizar, foi proposto um parâmetro de ajuste (ξ) para a determinação de f' a partir dos dados de f . Com essa proposição, substituindo o valor de f pelo proposto f' na equação (43) obtemos:

$$K_{IC}^{gc} = K_{IC}^g \sqrt{\frac{E_{gc}}{E_g} + \left(\frac{\xi \cdot f}{1 + \xi - f} \right) \cdot \left(\frac{E_{gc}}{E_p} \cdot \left(\frac{K_{IC}^p}{K_{IC}^g} \right)^2 - \frac{E_{gc}}{E_g} \right)} \quad (44)$$

Com a utilização dos método dos quadrados mínimos, foi obtido que o parâmetro que melhor ajusta o modelo aos dados experimentais é $\xi = 1,74$. O resultado deste modelo é apresentado na Figura 66, onde podemos ver que o ajuste do modelo é muito bom, em toda a faixa de fração cristalizada. A constante ξ apenas define o quão próximo a fração da área da trinca no precipitado f' é da fração volumétrica cristalizada f , sendo apenas um parâmetro de ajuste do modelo [4].

Figura 66: Ajuste dos dados experimentais conforme os modelos considerando a fração cristalizada.



Fonte: O autor.

Tensões residuais internas sempre foram consideradas influentes na tenacidade à fratura. Nas vitrocerâmicas de LS_2 , a expansão térmica do cristal é menor do que a da matriz vítrea. Desta forma, tensões residuais trativas estão presentes na direção tangencial na matriz vítrea e de acordo com Taya e colaboradores [139], sua contribuição seria a diminuir a tenacidade à fratura do material com o aumento de f . Outra situação similar foi observada numa biovitrocerâmica do sistema Na-Ca-Si-P-O, onde a fase cristalina tem um coeficiente de expansão térmica menor do que da fase vítrea e um aumento na tenacidade à fratura com a fração cristalina foi observada [79]. Portanto, as tensões residuais têm um efeito direto insignificante na tenacidade à fratura desse vitrocerâmico de dissilicato de lítio.

Rouxel e Laurent [147] estudaram as propriedades de um vidro oxinitreto com partículas de SiC dispersas. O volume máximo de SiC disperso foi de 40%. Seu compósito mostrou um incremento na resistência à flexão e na tenacidade à fratura com o aumento de f , que foi atribuído ao *curvamento* e *ponteamento* da trinca devido à alta adesão interfacial entre as partículas de SiC e a matriz vítrea, e também ao alto E , resistência à flexão e K_{IC} das partículas de SiC. No presente trabalho, obtivemos resultados semelhantes aos descritos por Rouxel e Laurent, mas com precipitados cristalizados no interior do vidro através de tratamentos térmicos.

Davidge e Green [43] não estudaram vidros com adição de partículas que tinham coeficiente de expansão térmica menor do que o coeficiente da matriz vítrea pois acreditavam que as propriedades mecânicas do "compósito" seriam debilitadas. Como pode ser visto no presente estudo, o coeficiente do dissilicato de lítio vítreo é maior do que o de seu cristal, mas as propriedades mecânicas do vitrocerâmico sofrem um aumento significativo quando comparadas com o material vítreo. Também comentam que os mecanismos associados com o incremento das propriedades mecânicas no compósito é devida às diferenças no coeficiente de expansão térmica e módulo de elasticidade das partículas e matriz, sendo o primeiro o de influência mais significativa nas alterações das propriedades.

6.5 TRANSIÇÃO FRÁGIL-DÚCTIL

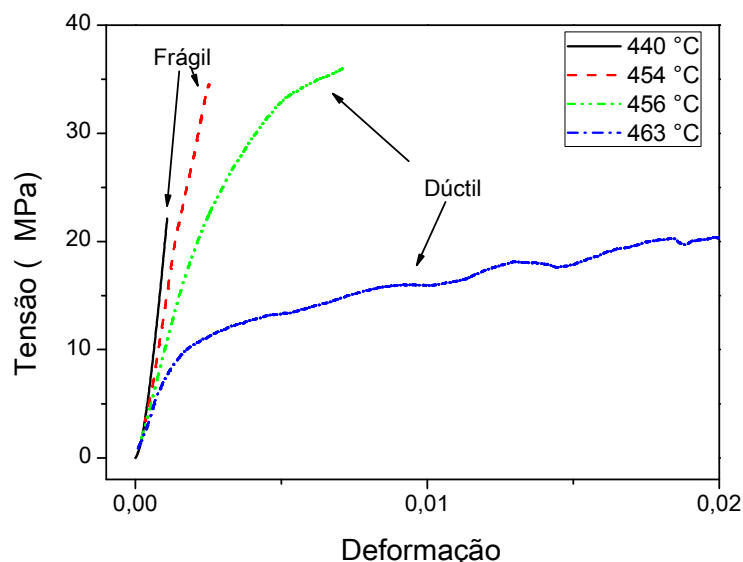
Ensaio de transição frágil-dúctil (TFD) foram realizados em amostras com 0 e 39% de fração cristalizada de dissilicato de lítio. Testes de flexão de quatro pontos foram executados em temperatura ambiente e em diversas temperaturas mais elevadas, sendo realizado um mapeamento da TFD a partir da temperatura de transição vítrea. Quando encontrada a temperatura de TFD, ensaios em sua vizinhança foram realizados para caracterizar melhor o fenômeno. A seguir, trataremos os aspectos da TFD para as amostras vítreas e logo em seguida, para as amostras vitrocerâmicas.

6.5.1 Amostras vítreas

A Figura 67 apresenta, de maneira representativa, as curvas de tensão e deformação de alguns dos ensaios de TFD realizados com as amostras vítreas em uma das taxas, a de $2,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Nela podemos ver que mesmo em temperaturas elevadas, no caso em 440 e 454 °C, as amostras apresentaram comportamento frágil, diferenciando apenas na tensão necessária para que a ruptura do material acontecesse. Samuels e Roberts [50] mencionam em seu trabalho que ao atingir temperaturas próximas da TFD, o material (silício no caso deles), antes de apresentar deformação plástica, apresenta um aumento na tensão necessária para a ruptura. Rouxel e Sangleboeuf [51] mencionam que o aumento na tensão necessária

para a ruptura está associada ao escoamento viscoso do material. Em temperaturas próximas de T_g , a energia é dissipada tanto pelo escoamento viscoso quanto pela propagação da trinca.

Figura 67: Curva representativa de tensão *versus* deformação em diferentes temperaturas para o vidro LS₂ testado na taxa de $2,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.



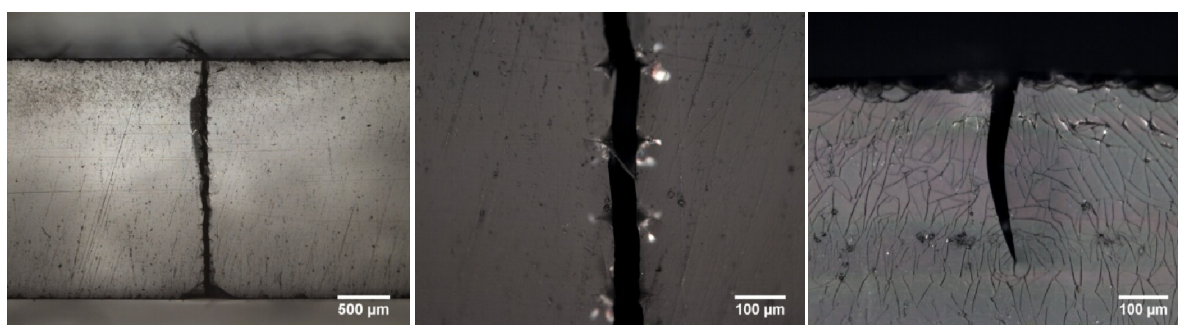
Fonte: O autor.

Elevando um pouco mais a temperatura, a partir de 456 °C, as amostras apresentaram comportamento dúctil, deformando plasticamente sem causar a ruptura do material. As curvas dúcteis apresentadas na Figura 67 foram interrompidas. Observando estes dois comportamentos, a metodologia adotada para a determinação da temperatura de TFD é identificar o ponto médio do intervalo de temperaturas no qual a amostra teve a última fratura frágil e o primeiro comportamento dúctil em razão do acréscimo da temperatura. Por exemplo, na Figura 67 vemos que a última temperatura na qual a amostra apresentou fratura frágil foi em 454 °C e a primeira na qual ela apresentou o comportamento dúctil foi 456 °C. Logo a temperatura de TFD estimada para o LS₂ vítreo para a taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ é de $455 \pm 1 \text{ °C}$.

O comportamento dúctil observado nas amostras é exemplificado pela amostra da Figura 68. Na imagem (a) temos a superfície da amostra testada na temperatura de 463 °C e em (b) a mesma superfície com magnificação maior. A

amostra sofreu deformação plástica e o resultado é a abertura do entalhe introduzido pelas indentações. Na Figura 68 (c), temos a abertura do entalhe visto de perspectiva lateral, onde pode ser visto que a trinca gerada pelo entalhe "caminhou" durante o ensaio de TFD, uma vez que as marcas deixadas pelas trincas das indentações não ultrapassavam 200 μm e o observado para esta amostra claramente é maior do que 400 μm .

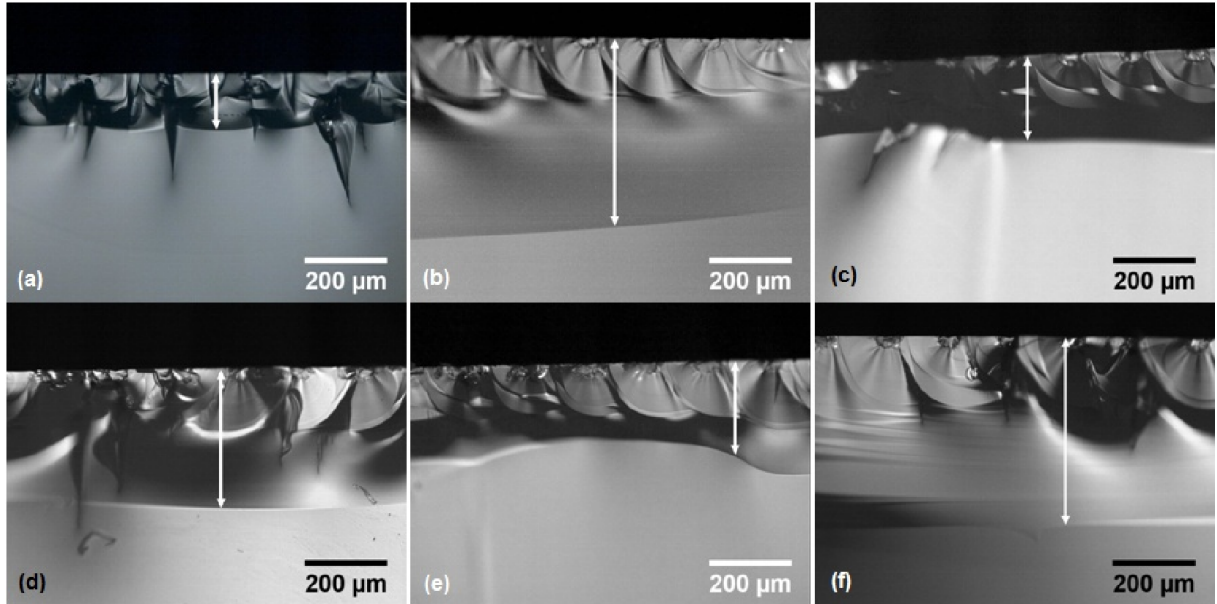
Figura 68: Micrografias da superfície da amostra de LS_2 testada em 463 °C com taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. (a) e (b) perspectivas superiores e (c) perspectiva lateral. A amostra vítrea foi deformada plasticamente sem quebrar.



Fonte: O autor.

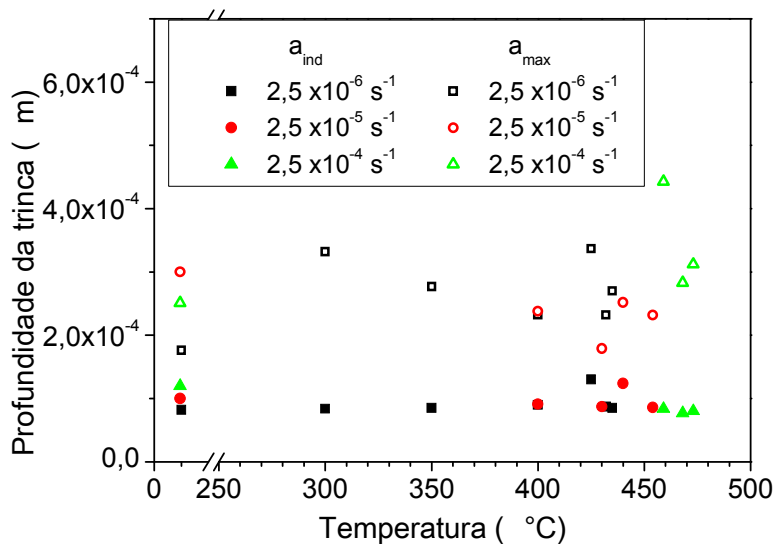
Após a realização dos ensaios, foram observadas as superfícies de fratura e constatado que houve o crescimento da trinca antes da fratura das amostras ocorrer. Alguns exemplos são apresentados na Figura 69. As dimensões obtidas para as trincas geradas pelas indentações, identificadas pelas marcas arredondadas na superfície de fratura, e o tamanho da trinca após o crescimento durante os ensaios de TFD foram analisadas. Nenhuma correlação com a temperatura ou taxa de deformação no tamanho final da trinca foi observado, sendo os dados obtidos bem aleatórios, conforme pode ser observado na Figura 70. A profundidade da trinca após as indentações geraram valores de aproximadamente 100 μm , enquanto que as trincas após o crescimento tiveram uma grande dispersão, desde 200 μm até 400 μm . As dimensões das trincas após o crescimento foram levadas em consideração para o cálculo da tenacidade à fratura nas amostras.

Figura 69: Superfícies de fratura de amostras vítreas de LS_2 (a) 24 °C em $2,5 \times 10^{-6} s^{-1}$, (b) 24 °C em $2,5 \times 10^{-5} s^{-1}$, (c) 24 °C em $2,5 \times 10^{-4} s^{-1}$, (d) 350 °C em $2,5 \times 10^{-6} s^{-1}$, (e) 440 °C em $2,5 \times 10^{-5} s^{-1}$ e (f) 459 °C em $2,5 \times 10^{-4} s^{-1}$ mostrando o crescimento estável das trincas durante os testes indicadas pelas flechas.



Fonte: O autor.

Figura 70: Profundidade da trinca obtida após a indentação (a_{ind}) e a profundidade da trinca após o crescimento na realização do ensaio (a_{max}).

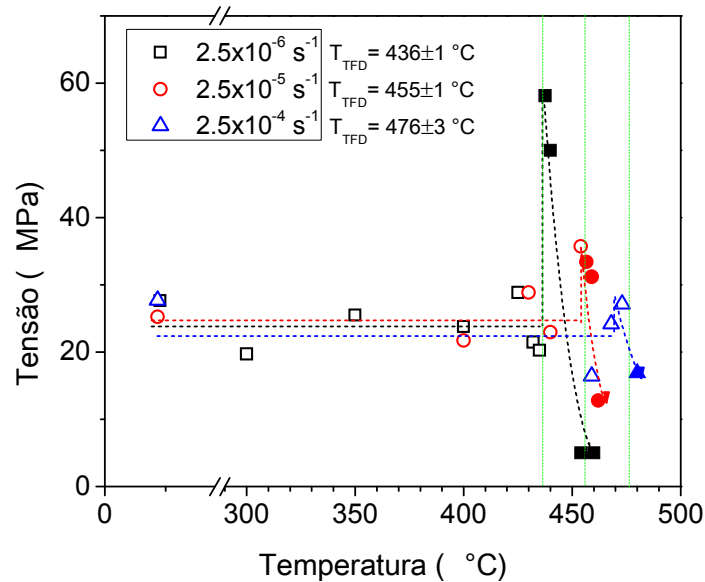


Fonte: O autor.

Na Figura 71 são apresentados os dados de tensão de ruptura em função da temperatura, para as três taxas de deformação. Como pode ser observado, as amostras possuem tensão de ruptura aproximadamente constante com o aumento

da temperatura, numa região que vai da temperatura ambiente até as proximidades da temperatura de TFD. Nesse ponto, há um súbito aumento na tensão de ruptura, como mencionado a pouco, próximo da temperatura de TFD. Esse comportamento é mais evidente para a menor taxa de deformação e fica menos pronunciado a medida que aumenta a taxa de deformação. Continuando com o acréscimo na temperatura, a amostra não fratura mais, apenas deforma-se plasticamente. Desse ponto em diante, a tensão apresentada no gráfico é a tensão no limite de elasticidade da amostra, diferenciada pelos ícones cheios no gráfico. Verificando as temperaturas mais elevadas nas quais as amostras fraturaram catastróficamente e a menor temperatura na qual elas deformaram plasticamente, obtivemos as temperaturas de TFD como sendo $436 \pm 1^\circ\text{C}$ para a taxa de $2,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $455 \pm 1^\circ\text{C}$ para a taxa de $2,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $476 \pm 3^\circ\text{C}$ para a taxa de $2,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. A temperatura de TFD é diretamente influenciada pela taxa de deformação aplicada nos testes, sendo maior quanto maior for a taxa de deformação. Samuels e Roberts [50] que estudaram a TFD em amostras de silício e Rouxel e Sangleboeuf [51], que por sua vez estudaram a TFD no vidro soda-cal-sílica, também verificaram essa influência da taxa de deformação nas temperaturas de TFD. Os últimos atribuíram este comportamento à dependência temporal da tensão máxima para a fratura. Uma vez que os fenômenos de relaxação da tensão e embotamento da trinca ocorrem na região da ponta da trinca, para taxas de deformação mais lentas, o embotamento da ponta da trinca ocorre em menores temperaturas, elevando assim a tensão necessária para a fratura ocorrer. Para a taxa de deformação mais lenta, não há tempo hábil para que ocorra o aumento necessário na tensão que possibilitaria a fratura catastrófica, ocorrendo antes o embotamento da trinca e a relaxação de tensão por escoamento viscoso.

Figura 71: Tensão de falha *versus* temperatura. As linhas pontilhadas verdes indicam a TFD para cada taxa de deformação. Símbolos abertos = fratura frágil; Símbolos fechados = deformação plástica. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.

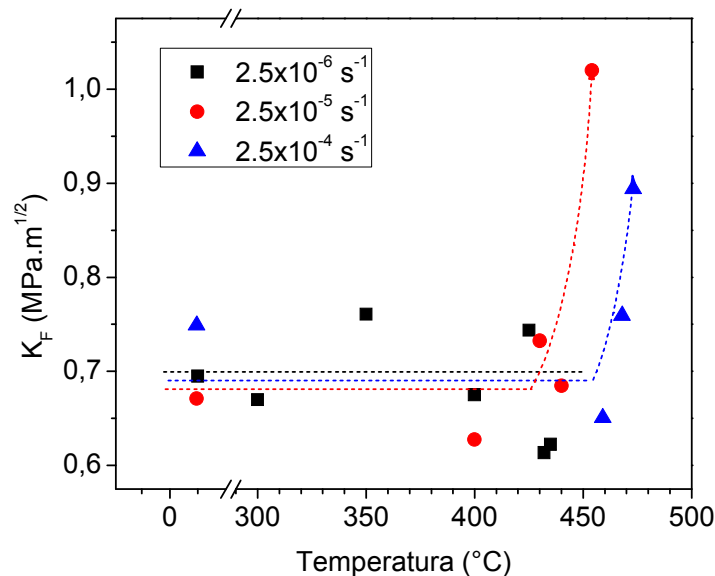


Fonte: O autor.

Analisando apenas as amostras que fraturaram de maneira frágil, podemos inferir a dependência da intensidade de tensão na fratura (K_F) em função da temperatura nas diferentes taxas de deformação por meio da equação (28), dados estes que são apresentados na Figura 72. Com exceção da menor taxa de deformação, o fator intensidade de tensão sofreu um aumento quando a temperatura se aproximou da TFD. Este comportamento pode ser atribuído à concorrência dos fenômenos de escoamento viscoso, com o embotamento da ponta da trinca, e a relaxação da tensão na ponta da trinca pela propagação da mesma. Como descrito no parágrafo anterior, para a menor taxa, acreditamos que o tempo lento de carregamento permita o escoamento viscoso antes de atingir a tensão necessária para a fratura ocorrer, dessa forma não sendo observado o aumento de K_F próximo à T_{TFD} . Para as taxas maiores, o aumento na tensão necessária para a fratura se deve ao embotamento na ponta da trinca, que ocorre nas vizinhanças da TFD, mas a taxa de deformação nessas temperaturas é suficientemente alta para elevar a amostra a um estado de tensão suficiente para que a fratura catastrófica ocorra. Outro fenômeno que pode ser observado é a redução do K_F com o aumento da temperatura antes da ocorrência do escoamento viscoso, e consequentemente, o aumento abrupto de K_F . De acordo com Rouxel e Sangleboeuf [51] esse fenômeno é

observado pois existe uma correlação de K_F com o módulo de elasticidade e a energia da superfície de fratura. Como o módulo de elasticidade diminui com o aumento da temperatura, a redução de K_F nas vizinhanças da T_{TFD} é esperada.

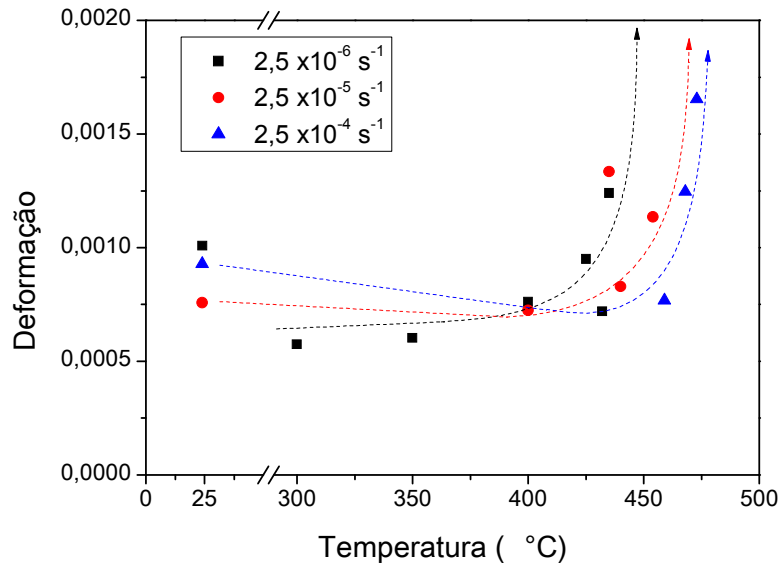
Figura 72: Variação da intensidade de tensão na fratura (K_F) em função da temperatura. K_F aumenta perto do regime de TFD, com exceção de $\epsilon = 2,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.



Fonte: O autor.

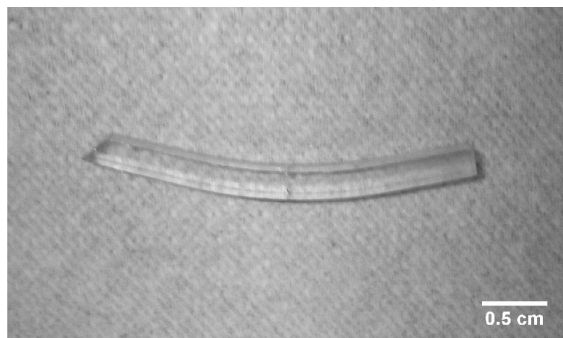
Na Figura 73 temos as deformações das amostras em função da temperatura nas diferentes taxas de carregamento, obtidas pela diferença entre a deformação necessária para a fratura da amostra e o intercepto do prolongamento da região elástica das curvas no eixo de deformação (eixo x) regiões próximas da temperatura de TFD, a deformação aumenta com a temperatura, tendendo para valores muito altos quando a amostra atinge o regime dúctil, uma vez que a amostra não fratura, mas apenas se deforma plasticamente. Li e colaboradores [148] observaram em amostras do vidro soda-cal-sílica que, a partir de determinada temperatura, as amostras não sofreram fratura frágil, mas deformaram plasticamente. A amostra em formato de barra, com deformação plástica, deformou-se de maneira bem perceptível, de maneira idêntica a ocorrida com as amostras do presente trabalho. Uma amostra que sofreu deformação plástica é apresentada como exemplo deste comportamento na Figura 74.

Figura 73: Deformação sofrida pelas amostras vítreas na ruptura em função da temperatura. Quando em regime dúctil, a deformação tende ao infinito pois não há fratura do material. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.



Fonte: O autor.

Figura 74: Amostra de LS_2 vítreo submetida ao ensaio de flexão de quatro pontos em temperatura acima da TFD. A amostra deformou-se plasticamente sem que a fratura catastrófica ocorresse.



Fonte: O autor.

Sabendo as temperaturas de TFD do dissilicato de lítio vítreo nas três taxas de deformação aplicadas nesse trabalho, pudemos determinar a energia de ativação para o fenômeno de transição frágil-dúctil. Para tal, foi elaborado um gráfico de Arrhenius do logaritmo natural da taxa de deformação pelo inverso da temperatura de TFD absoluta. O coeficiente linear dos pontos das TFD obtidas nas diferentes taxas gera a energia de ativação. De acordo com Samuels e Roberts [50], para um dado tamanho de trinca (falha inicial), podemos escrever uma expressão de relação entre a taxa de deformação e a energia de ativação, dada pela equação (45):

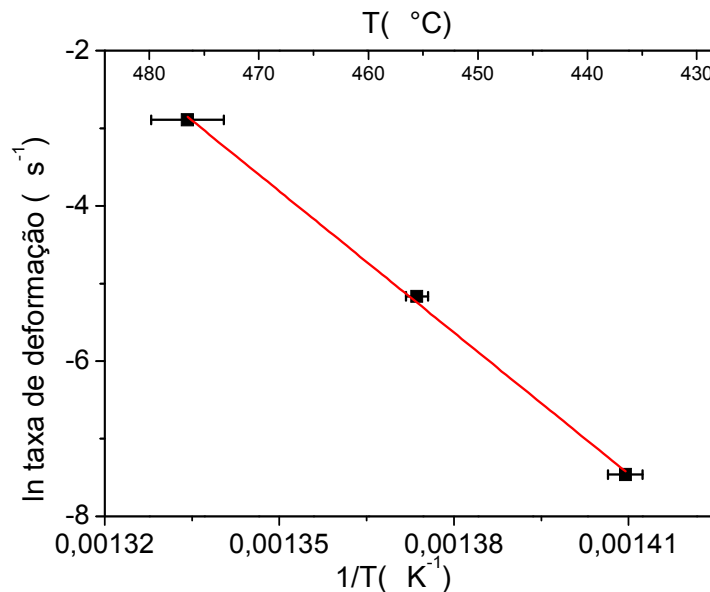
$$\dot{\varepsilon} \propto \exp(-U/kT_C) \quad (45)$$

onde $\dot{\varepsilon}$ é a taxa de deformação, U é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann e T_C é a temperatura de TFD absoluta.

Aplicando o logaritmo natural em ambos os lados da equação (45) e plotando $\ln \dot{\varepsilon}$ em função de $1/T_C$ temos que o coeficiente angular da reta da regressão linear é dado por $-U/k$. Logo, multiplicando o resultado obtido pela constante de Boltzmann temos a energia de ativação da TFD. Na

Figura 75 temos o gráfico de Arrhenius para a TFD nas três taxas de deformação para o LS₂ vítreo. Pela regressão linear desses pontos, foi obtida uma energia de ativação de $5,2 \pm 0,2$ eV.

Figura 75: Gráfico de Arrhenius da taxa de deformação *versus* $1/T$ (K⁻¹) das temperaturas de TFD com energia de ativação de $5,2 \pm 0,2$ eV.

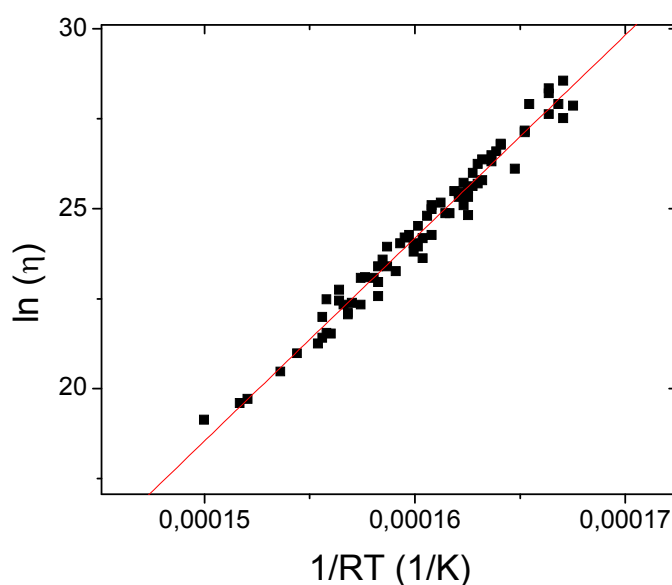


Fonte: O autor.

Reis e colaboradores [149] comentam em seu trabalho que a energia de ativação para o escoamento viscoso no LS₂ vítreo está em torno de 400 a 450 KJ/mol, que corresponde a 4,2 e 4,7 eV, respectivamente. Uma grande quantidade de dados de viscosidade do dissilicato de lítio com diversas estequiometrias foi reunida da literatura [150, 151, 152, 153, 154, 155] por Zanotto e Cassara do LaMaV - UFSCar, a qual é apresentada na Figura 76. Com o ajuste linear destes

dados é possível determinar a viscosidade para o LS_2 vítreo, que foi de $5,85 \pm 0,01\text{eV}$. O valor da energia de ativação obtida pelo ajuste dos dados de TFD deste trabalho está entre as duas referências aqui mencionadas, que foram calculadas de acordo com dados de viscosidade do LS_2 . Portanto, assumimos que o mecanismo que controla a transição frágil dúctil no dissilicato de lítio vítreo é o escoamento viscoso do vidro LS_2 .

Figura 76: Dados de viscosidade em função da temperatura para o dissilicato de lítio. Os dados foram gentilmente cedidos por Zanotto e Cassara do LaMaV - UFSCar.

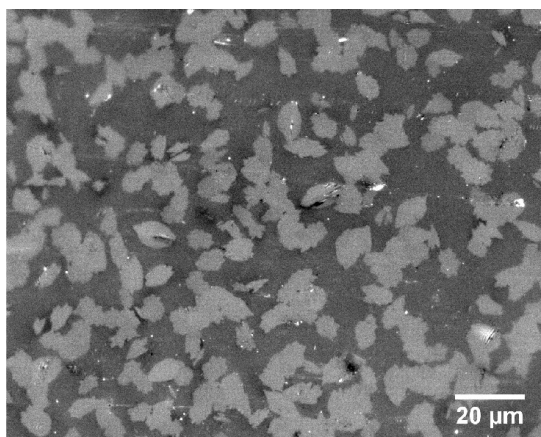


Fonte: Zanotto e Cassara (pesquisadores do LaMaV - UFSCar).

6.5.2 Amostras vitrocerâmicas

Após a realização dos ensaios nas amostras vítreas de LS_2 , foi preparado um grupo de amostras vitrocerâmicas através do tratamento térmico de dois estágios, já descrito anteriormente, com o qual foi obtida a vitrocerâmica com 39% de fração volumétrica cristalizada, conforme a Figura 77.

Figura 77: Micrografia óptica de amostra do batch vitrocerâmico para os ensaios de TFD. Fração cristalizada de 39%.

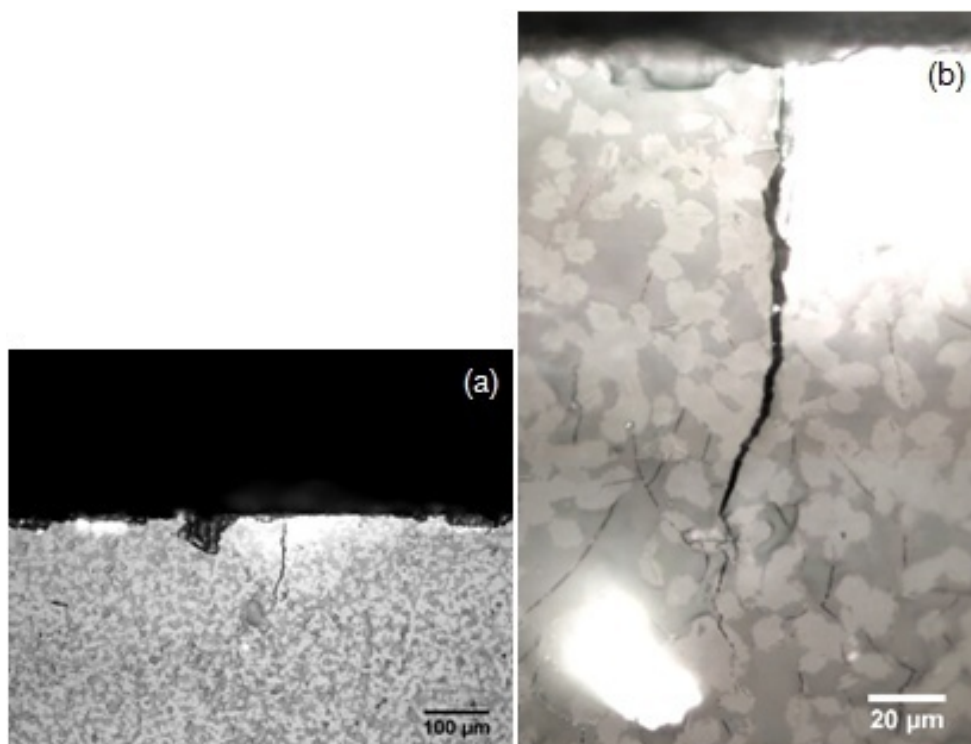


Fonte: O autor.

Os ensaios foram realizados seguindo a mesma metodologia adotada para as amostras vítreas, com a realização das indentações em uma das superfícies seguido por um tratamento térmico para relaxação das tensões induzidas pelas indentações com carga de 10 N e espaçamento de 100 μm . Em seguida, as amostras foram testadas e os dados coletados, a fim de verificar qual a influência da cristalização na TFD do LS_2 .

A seguir, nas Figura 78 (a) e (b) temos a visão lateral de uma amostra vitrocerâmica de LS_2 submetida ao ensaio na temperatura de 461 $^{\circ}\text{C}$ e taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Nessas condições de ensaio, a amostra não sofreu fratura frágil, pois estava em uma temperatura acima da TFD. Na Figura 78 (a) podemos ver uma leve curvatura na superfície da amostra, característica da deformação plástica para esse tipo de ensaio. Na Figura 78 (b), uma visão mais detalhada da lateral da amostra revela o caminho sinuoso na propagação da trinca, que aparentemente é realizado em sua maior parte na matriz vítrea da amostra.

Figura 78: Micrografias da vitrocerâmica de LS_2 testada em $461\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$. (a) visão lateral da amostra, evidenciando a curvatura na superfície lateral devido à deformação plástica sofrida durante o ensaio. (b) Detalhe da abertura da pré-trinca devido à deformação plástica da amostra.

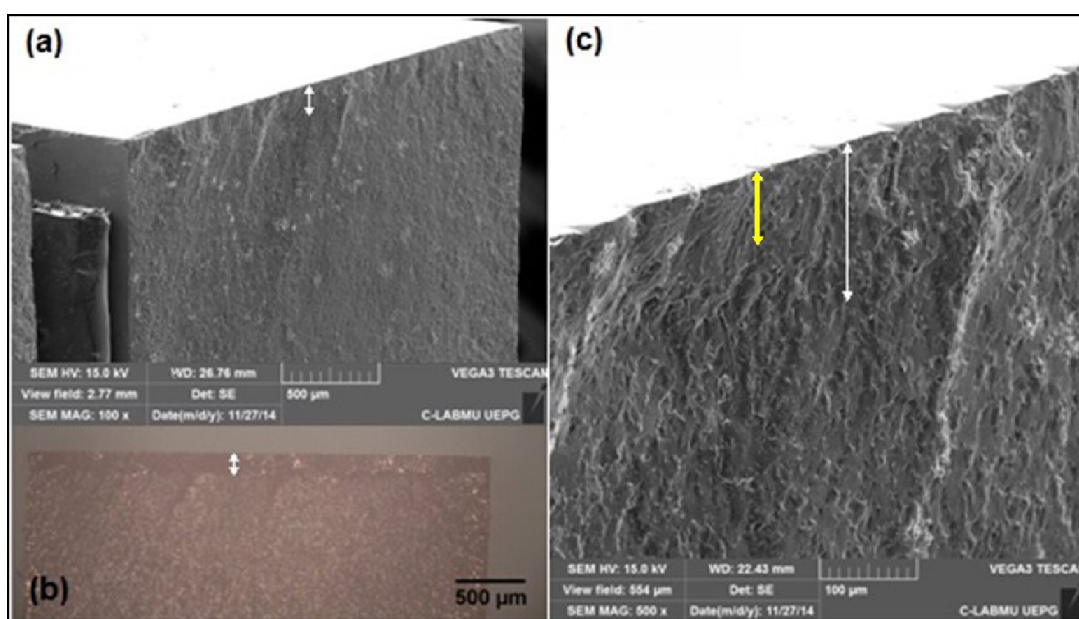


Fonte: O autor.

Assim como nas amostras vítreas, foi verificado se houve a propagação da trinca inicial durante a realização dos ensaios de TFD. E um primeiro instante, microscopias ópticas de todos os ensaios foram analisadas a procura de alguma evidência da propagação das trincas e foi verificado uma propagação muito menor do que nas amostras vítreas. Micrografias ópticas são apresentadas na Figura 79 (b) de uma amostra vitrocerâmica testada em temperatura ambiente na taxa de $2,5 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$ e na Figura 80 (b) de uma amostra testada nas mesmas condições, porém em alta temperatura ($451\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nelas, a união das trincas geradas pelas indentações podem ser observadas. Em seguida, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura para fazer uma visualização mais detalhada dessas amostras e evidenciar melhor a propagação das trincas iniciais. Como pode ser observado na Figura 79 e na Figura 80 (a), e com mais detalhes em (c), o padrão é muito parecido com o da trinca observado por microscopia óptica, onde podem ser vistas com mais detalhes as trincas geradas pelas indentações (seta menor) e as trincas geradas pela propagação no ensaio de flexão (seta maior). Essas imagens de MEV confirmam a propagação das trincas durante o ensaio, tanto na amostra testada na temperatura

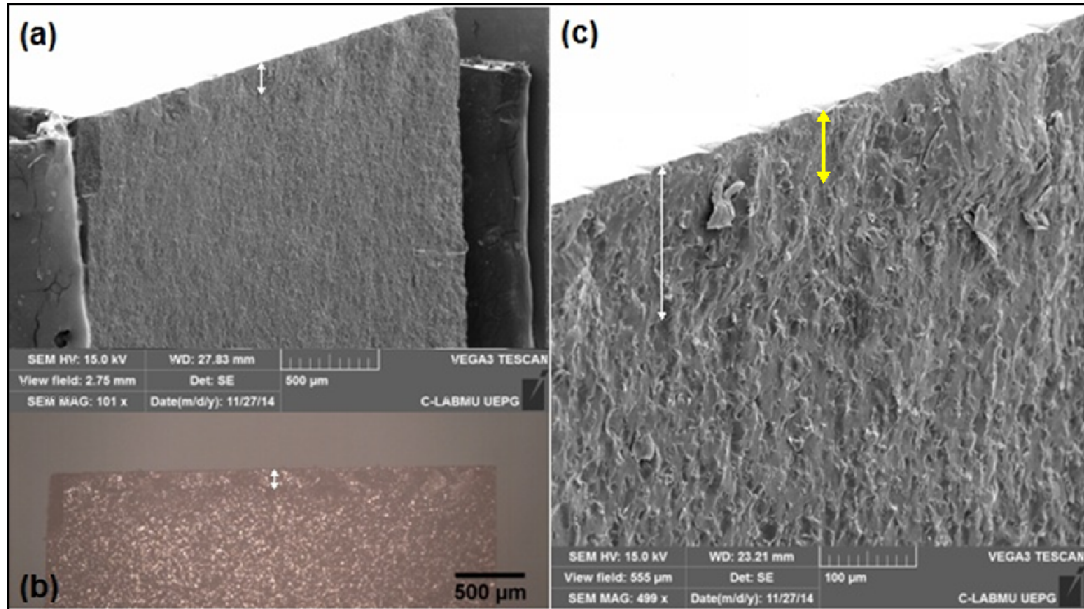
ambiente quanto na amostra testada em alta temperatura. Vale ressaltar que foi utilizado um procedimento especial para a visualização das amostras na MEV, onde elas foram inclinadas de maneira a evidenciar melhor a morfologia das superfícies de fratura. Apenas foi possível distinguir as trincas geradas pelas indentações das trincas propagadas durante o ensaio de flexão através da MEV. Por esse motivo, não foram levantados os dados de crescimento das trincas de todas as amostras vitrocerâmicas, uma vez que o dado da trinca gerada pela indentação não é utilizado nas análises, mas apenas a medida da trinca já propagada que é facilmente obtido por MO.

Figura 79: Superfície de fratura da amostra vitrocerâmica de LS_2 testada em temperatura ambiente com taxa de $2,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. (a) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, (b) micrografia óptica da superfície de fratura e (c) imagem de MEV com maiores detalhes da superfície de fratura. As setas indicam o crescimento das trincas durante o ensaio de TFD e a seta menor em (c) indica a trinca gerada pela indentação.



Fone: O autor.

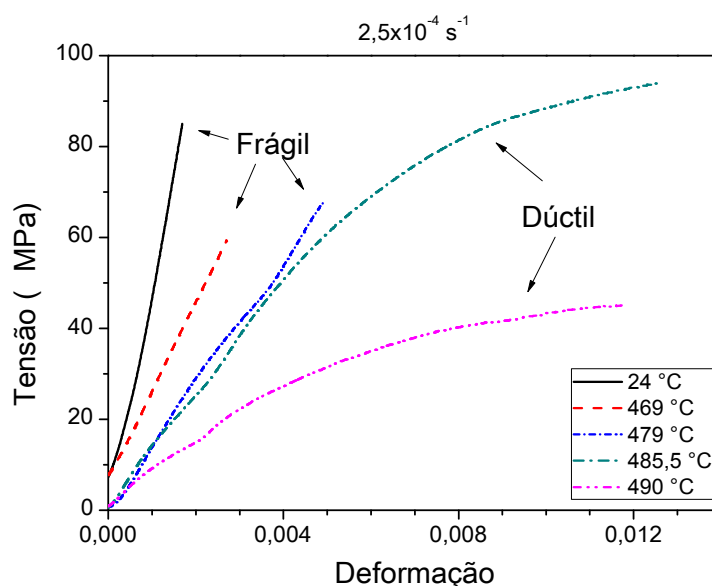
Figura 80: Superfície de fratura da amostra vitrocerâmica de LS_2 testada em $451\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de $2,5 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$. (a) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, (b) micrografia óptica da superfície de fratura e (c) imagem de MEV com maiores detalhes da superfície de fratura. As setas indicam o crescimento das trincas durante o ensaio de TFD e a seta menor em (c) indica a trinca gerada pela indentação.



Fonte: O autor.

A Figura 81 apresenta alguns dados de tensão *versus* deformação para as amostras vitrocerâmicas. Assim como nas amostras vítreas, elas apresentam o comportamento frágil antes de atingirem a temperatura de TFD e após essa temperatura, deformam plasticamente.

Figura 81: Curva de tensão *versus* deformação em diferentes temperaturas para a vitrocerâmica de LS₂ com fração cristalina de 39% testada na taxa de $2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.



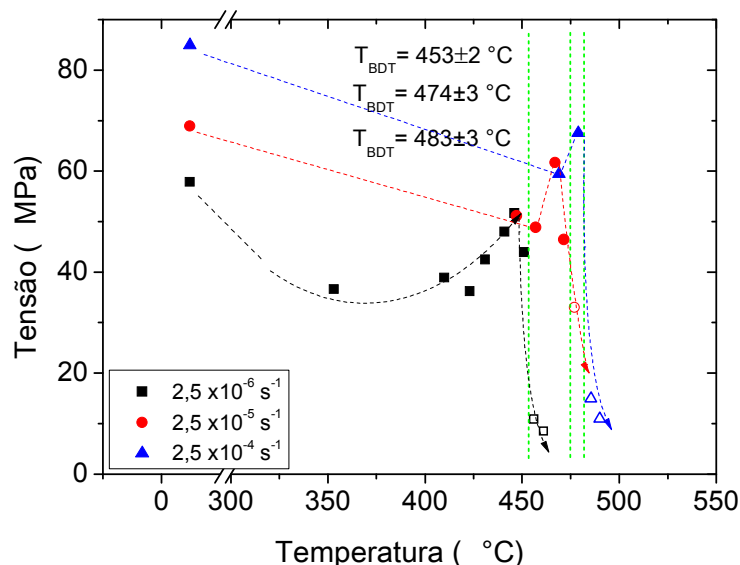
Fonte: O autor.

Os dados de tensão na ruptura em função da temperatura para as amostras vitrocerâmicas testadas nas mesmas taxas de deformação que as amostras vítreas são apresentados na Figura 82. Na menor taxa de deformação, na qual foi realizada uma varredura mais ampla na temperatura, foi observado que a maior tensão para a ruptura foi obtida no ensaio realizado na temperatura ambiente. Com o aumento da temperatura, a tensão de ruptura alcançou um valor mínimo e foi aumentando a medida que a temperatura se aproximava da TFD. Nas proximidades da TFD, a tensão de ruptura teve um máximo local e sofreu a queda característica ao entrar no regime dúctil, da mesma forma que nas amostras vítreas. Acredita-se que a diferente dependência da tensão máxima com a temperatura se deve à presença dos cristais na matriz vítrea. Como explicado anteriormente, a diferença no coeficiente de expansão térmica das fases vítrea e cristalina gera tensões residuais compressivas nos cristais e trativas na matriz vítrea. Quando a amostra é aquecida, a diferença entre a T_g e a temperatura de trabalho (a temperatura do ensaio, nesse caso) diminui, fazendo assim com que as tensões residuais entre a matriz vítrea e precipitado também diminuam. Essa diferença nas tensões residuais podem estar influenciando a tensão necessária para a ruptura das amostras, mas esta hipótese requer mais estudos para poder ser comprovada. Como os ensaios nas demais taxas foram realizados apenas para a determinação da temperatura de TFD, a

tendência da curva na região de temperaturas menores foi assumida como a mesma observada para as amostras testadas na menor taxa de deformação, como pode ser observado na Figura 82, pelas linhas tracejadas.

Uma característica que fica evidente ao analisarmos a Figura 82, é que a tensão necessária para a ruptura é maior quanto maior for a taxa de deformação aplicada, passando de aproximadamente 60 MPa para a amostra testada em temperatura ambiente na menor taxa para mais de 80 MPa para a amostra testada na mesma temperatura, mas na taxa de deformação mais elevada. Essa dependência já não aparece mais em temperaturas elevadas. Comparando a tensão necessária para a ruptura das amostras vitrocerâmicas com a tensão necessária para a ruptura das amostras vítreas, vemos que há um aumento notável de aproximadamente três vezes, devido à tenacificação das amostras vitrocerâmicas pela presença dos precipitados cristalinos.

Figura 82: Comportamento da tensão na ruptura das amostras vitrocerâmicas em função da temperatura de realização do ensaio para as diferentes taxas de deformação. A tensão das amostras que não fraturaram foram calculadas no limite de deformação elástica observada. Símbolos fechados = amostras frágeis; Símbolos abertos = amostras dúcteis. As linhas verdes indicam as temperaturas de TFD. As linhas pontilhadas servem apenas de guia para os olhos.



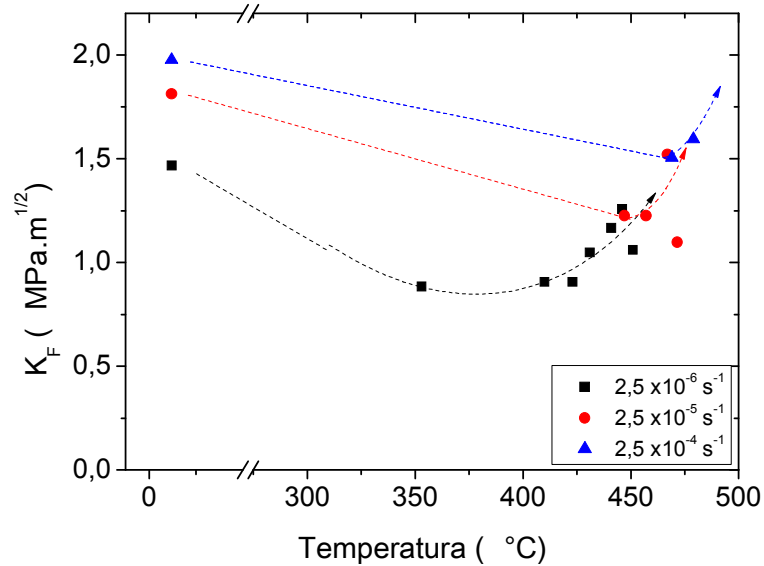
Fonte: O autor.

Como as amostras vitrocerâmicas têm um mecanismo de deformação muito mais complicado do que as amostras vítreas, com a existência do curvamento, aprisionamento e ponteamto das faces da trinca (mecanismos descritos com mais

detalhes em seções anteriores) as curvas de tensão em função da deformação das amostras exibiram aspectos não-lineares. Por conta disso, foi adotada a convenção de que as amostras seriam dúcteis apenas quando não sofressem a falha catastrófica (ruptura). Tendo em mente esta convenção, foram determinadas as temperaturas de TFD para as amostras vitrocerâmicas nas diferentes taxas, e são elas 453 ± 2 °C para a taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 474 ± 3 °C para a taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e de 483 ± 3 °C para a taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Quando comparadas com as temperaturas de TFD das amostras vítreas, elas sofreram um aumento de 17, 19 e 7 °C para as taxas de $2,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $2,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Esse aumento pode ser atribuído à tenacificação das amostras pela presença dos precipitados cristalinos ou ao aumento da viscosidade das amostras vitrocerâmicas pela presença da estrutura cristalina. Esta última possibilidade será abordada com mais detalhes no final desta seção.

A Figura 83 apresenta os dados de intensidade de tensão na ruptura em função da temperatura. Já foi visto anteriormente que a tenacidade à fratura dos vitrocerâmicos é dependente da fração cristalizada, e quanto maior esta fração, maior é a tenacidade obtida. Na Figura 83 vemos a dependência da intensidade de tensão na fratura com a temperatura. Para a temperatura ambiente, a intensidade de tensão do vitrocerâmico atinge o seu valor máximo, que foi de $1,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para a menor taxa de deformação e de $2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para a maior taxa. A intensidade de tensão decresce com o aumento da temperatura e quando se aproxima da temperatura de TFD, ele começa a aumentar novamente, provavelmente devido ao escoamento viscoso da fase vítrea presente no vitrocerâmico.

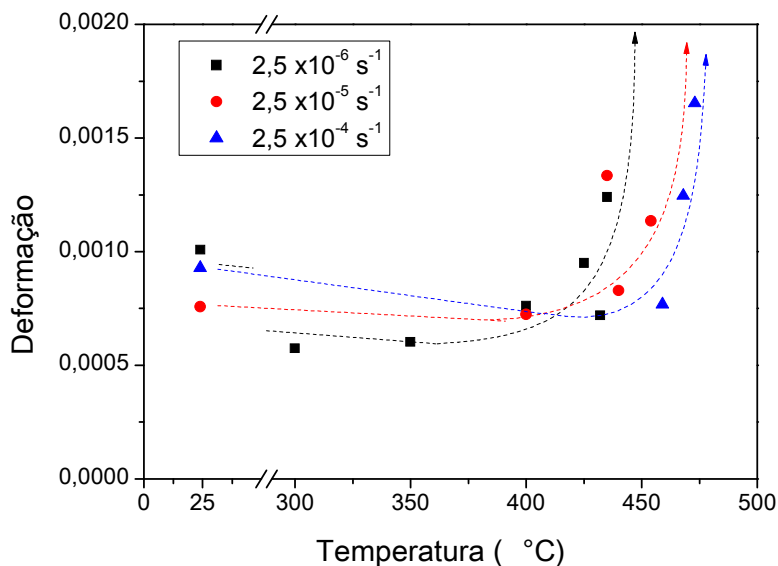
Figura 83: Variação da intensidade de tensão na fratura em função da temperatura para as amostras vitrocerâmicas testadas nas diferentes taxas de deformação. As linhas pontilhadas servem apenas de guia para os olhos.



Fonte: O autor.

Os dados de deformação das amostras vitrocerâmicas em função da temperatura e taxa de deformação são apresentados na Figura 84. Da mesma forma que nas amostras vítreas, a deformação sofre um aumento quando a temperatura do ensaio se aproxima da TFD, tendendo ao infinito quando o regime dúctil é alcançado, onde não há mais fratura frágil.

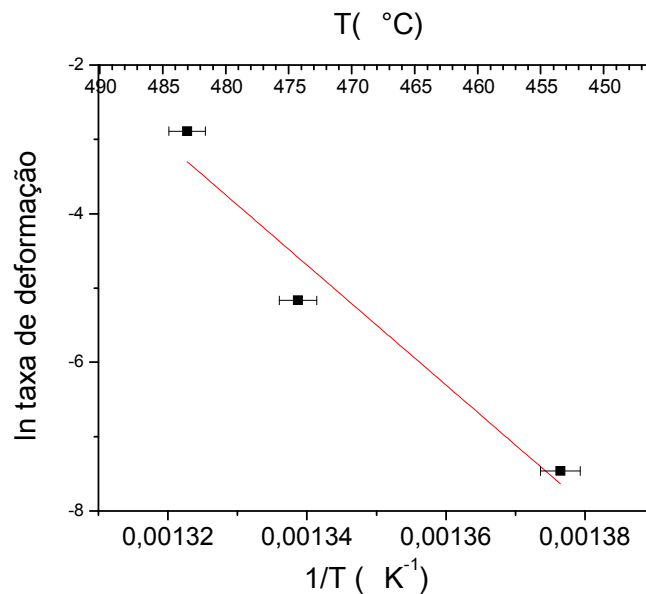
Figura 84: Deformação sofrida pelas amostras vitrocerâmicas na ruptura em função da temperatura. Quando em regime dúctil, a deformação tende ao infinito pois não há fratura do material. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.



Fonte: O autor.

Com as temperaturas de transição frágil-dúctil obtida nas três taxas de deformação para as amostras vitrocerâmicas, foi elaborado um gráfico de Arrhenius e foi calculada a energia de ativação para a TFD, como pode ser visto na Figura 85. O resultado obtido para as amostras vitrocerâmicas foi de $7 \pm 2 \text{ eV}$. Essa energia de ativação é superior à obtida para as amostras vítreas. Esse comportamento está relacionado com a presença dos cristais na matriz vítrea. De fato, a TFD continua sendo governada pelo escoamento viscoso da fase vítrea contida no vitrocerâmico, entretanto, com a influência dos cristais presentes na matriz. Uma análise pode ser efetuada considerando o escoamento de um material (no nosso caso a matriz vítrea) com a suspensão de esferas rígidas (aqui representadas pelos cristais).

Figura 85: Plot de Arrhenius da taxa de deformação *versus* $1/T$ (K^{-1}) das temperaturas de TFD das amostras vitrocerâmicas com energia de ativação de 7 ± 2 eV.

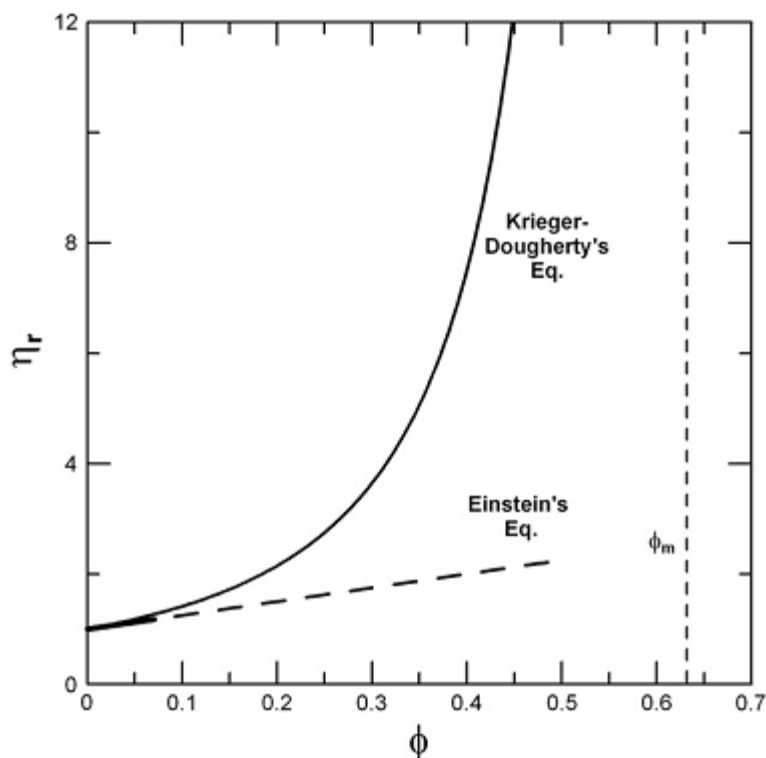


Fonte: O autor.

Genovese [156] estudou a deformação e escoamento de compósitos com diferentes tipos de partículas microscópicas, considerando diferentes fatores que influenciam diretamente no escoamento desses materiais. Dentre elas a suspensão de esferas rígidas, caso que se assemelha ao vitrocerâmico estudado no presente trabalho.

Para o caso de dispersão de esferas rígidas em um meio viscoso, o modelo de viscosidade de Einstein nos dá uma boa aproximação para baixas concentração de partículas dispersas no fluido viscoso. Para maiores concentrações, o modelo de Einstein subestima a real influência destas na viscosidade do meio. O autor relata que muitos modelos foram propostos para descrever o comportamento da viscosidade com a concentração de partículas, mas acreditam que o modelo de Krieger e Dougherty [156] *apud* [157] para suspensões monomodais seja um dos mais úteis. As equações serão omitidas mas seus comportamentos são apresentado na Figura 86.

Figura 86: Viscosidade relativa em função da concentração de partículas prevista pelos modelos de Einstein e de Krieger-Dougherty. Ambos os modelos consideram a suspensão de esferas rígidas.



Fonte: [156]

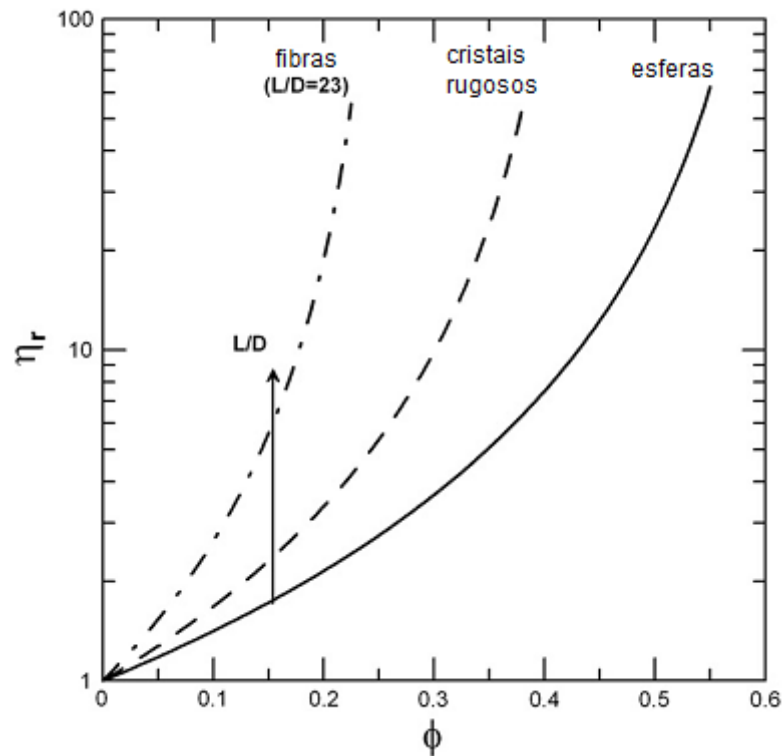
Quando a fração de partículas dispersas aumenta, a viscosidade do meio recebe influência das forças hidrodinâmicas geradas pelo arraste que as partículas causam no meio viscoso. Quando a fração de partículas chega ao empacotamento denso de partículas (ϕ_m) não há mais fluido suficiente para "lubrificar" o movimento relativo entre as partículas, fazendo assim com que os valores de viscosidade tendam ao infinito [156]. Fazendo uma analogia deste primeiro modelo de esferas rígidas com o vitrocerâmico, teríamos um aumento em torno de sete vezes na viscosidade para a fração cristalina de 39%, em comparação com o dissilicato de lítio no estado vítreo.

Outras características que influenciam a viscosidade também foram analisadas pelo autor, como a taxa de cisalhamento, a forma, a distribuição dos tamanhos e a deformabilidade das partículas. Usando esta analogia com o vitrocerâmico utilizado no presente estudo, podemos descartar a deformabilidade das partículas, uma vez que na temperatura que o vidro exibe relaxamento viscoso, as partículas vitrocerâmicas continuam rígidas; a distribuição dos tamanhos também é um fator que pode ser desconsiderado, pois as amostras vitrocerâmicas fabricadas

possuem tamanho de cristal constante, como descrito anteriormente. Restaram apenas dois fatores, que são a taxa de cisalhamento e a forma das partículas, destes dois, a forma tem influência muito mais expressiva do que o cisalhamento das partículas com o meio. Por este motivo, a análise se restringirá ao formato das partículas.

De acordo com Genovese [156], quando as partículas não são esféricas, há uma dissipação extra de energia e consequentemente um acréscimo na viscosidade. Kitano e colaboradores [156] *apud* [158] propuseram que a equação que governa a viscosidade em função da forma das partículas é semelhante a proposta por Krieger e Dougherty [157], o que muda seria o empacotamento máximo efetivo quando é alterada a forma das partículas. A Figura 87 mostra como a forma das partículas influencia na viscosidade do meio. Fazendo a analogia deste novo modelo com o material vitrocerâmico, podemos estimar que a sua viscosidade é ainda maior, pois os cristais não são esferas rígidas, mas elipses com superfícies rugosas. Um estudo adicional sobre a real forma dos cristais seria necessário para afirmar com certeza qual categoria eles se encaixam, mas o fato é que a viscosidade relativa é maior do que a de suspensão de esferas rígidas, o que a faria variar entre sete vezes a viscosidade do vidro para até mais de cem vezes, sendo a acurácia desta medida dependente da determinação mais precisa do formato dos cristais. Logo, vemos que frente ao vidro, a viscosidade do vitrocerâmico é muito mais elevada.

Figura 87: Viscosidade relativa em função da fração de partículas suspensas. A forma das partículas muda de esferas para fibras conforme a razão L/D aumenta.



Fonte: [156]

Devido à viscosidade do vitrocerâmico ser mais elevada do que a viscosidade do material vítreo, consideramos razoável acreditar que o aumento na energia de ativação observada para a TFD do vitrocerâmico quando comparado ao vidro se deve ao fato do aumento da viscosidade do meio em função da presença dos cristais na matriz vítrea.

7 CONCLUSÕES

Os objetivos deste trabalho foram estudar as propriedades mecânicas dos vitrocerâmicos de dissilicato de lítio e soda-cal-sílica bem como determinar a transição frágil-dúctil nos seus vitrocerâmicos. Como a obtenção dos vitrocerâmicos de 2N1C3S não foram possíveis em amostras de geometria propícia para os ensaios de flexão de quatro pontos e torção dupla, os ensaios de TFD foram realizados apenas no vidro e vitrocerâmicos de LS_2 .

De maneira geral, a presença dos precipitados cristalinos tornou o LS_2 muito mais resistente mecanicamente, sendo essa resistência refletida no aumento das propriedades mecânicas aqui estudadas. Outro fato que pôde ser verificado ao longo do estudo é que quanto maior a fração cristalizada, maior foi o incremento obtido nessas propriedades. Para o 2N1C3S, a presença dos precipitados cristalinos gerou grandes tensões residuais que comprometeram a sua resistência mecânica, causando a fratura espontânea para frações cristalizadas maiores do que 10%. Quando totalmente cristalizado, um incremento em suas propriedades foi observado, como no caso do LS_2 .

As conclusões obtidas através deste trabalho são apresentadas de maneira mais detalhada a seguir:

- i. Foram determinados os coeficientes de expansão térmica dos vidros e vitrocerâmicas do LS_2 e 2N1C3S, com os valores de $12,2$ e $10,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para o vidro e vitrocerâmico de LS_2 , respectivamente, enquanto que para o 2N1C3S foram encontrados $10,9$ e $18,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para o vidro e vitrocerâmico, respectivamente. Os dados encontrados para o LS_2 foram confrontados com dados da literatura, confirmando os resultados obtidos neste trabalho, enquanto que os obtidos para o 2N1C3S foram estudados pela primeira vez nesse trabalho.
- ii. A dureza e módulo de elasticidade dos vidros e vitrocerâmicos de LS_2 e 2N1C3S foram determinados. Para a dureza do LS_2 foram encontrados $6,5 \pm 0,2$ GPa para a amostra vítrea e $8,3 \pm 0,6$ GPa para a amostra totalmente cristalizada. O módulo de elasticidade para as amostras vítrea e totalmente cristalizada foram de 80 ± 2 GPa e 132 ± 5 GPa, respectivamente. Os valores

observados nas amostras de fração cristalina intermediária tanto para a dureza quanto para o módulo de elasticidade tiveram aumento linear com a fração cristalina cristalizada, mostrando que a vitrocerâmica de LS_2 tem aumento na dureza e o módulo de elasticidade com o aumento da fração volumétrica cristalizada. Esses dados estão de acordo com os encontrados na literatura, entretanto os dados da literatura apresentam apenas vitrocerâmicos com frações abaixo dos 10% ou totalmente cristalizadas, sendo o diferencial deste trabalho o estudo com o tamanho de cristais constante e a caracterização em toda a faixa volumétrica de cristalização, com frações baixas, intermediárias e altas de cristalização volumétrica.

Com o sistema 2N1C3S foram obtidos valores de dureza de $5,9 \pm 0,1$ GPa para a amostra vítrea enquanto que a maior dureza obtida foi para a amostra com fração cristalina de 9%, sendo esta de $6,4 \pm 0,1$ GPa. As amostras com maiores frações cristalinas apresentaram um decréscimo na dureza, para até $6,2 \pm 1$ GPa. Os dados de módulo de elasticidade obtidos foram de 82 ± 1 GPa para a amostra vítrea e de 104 ± 1 GPa para a amostra totalmente cristalizada. Como função da fração cristalizada, os valores do módulo de elasticidade apresentaram uma tendência crescente. De maneira geral, a vitrocerâmica apresenta dureza e módulo de elasticidade maiores do que a amostra vítrea, comportamento mais evidente no módulo de elasticidade do que na dureza.

- iii. Difração de raios X foi realizada em modo contínuo nas amostras para verificar as fases existentes nas vitrocerâmicas. Tanto para o LS_2 quanto para o 2N1C3S, foram encontradas apenas uma fase, sendo elas a $Li_2O.2SiO_2$ e $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ para o LS_2 e 2N1C3S, respectivamente.
- iv. Com os coeficientes de expansão térmica, foram determinadas as tensões residuais médias pelo modelo de Selsing, gerando valores de -76 MPa para o LS_2 (tensão compressiva nos cristais) e 232 MPa para o 2N1C3S (tensão trativa nos cristais). O modelo de Hsueh e Becher foi utilizado para determinar a tensão residual em função da fração cristalina, onde vemos que a tensão residual no cristal sofre redução com o aumento da fração cristalina.
- v. A tenacidade à fratura por indentação (K_C) foi calculada através dos modelos de Anstis e Niihara. Foram obtidos valores crescentes com a fração cristalina para o LS_2 em ambos os modelos, enquanto que para o 2N1C3S foi

observado uma redução no K_C para frações intermediárias, oriunda das tensões residuais. O modelo de Niihara gerou valores maiores quando comparado ao modelo de Anstis. Quando comparados os valores obtidos pelo método de indentação e pelo método de torção dupla, vemos que o método de indentação gera valores muito inferiores aos obtidos pela torção dupla. Embora os valores de K_C não sejam absolutos, eles podem ser utilizados para comparação entre amostras com tratamentos semelhantes, desde que os ensaios sejam realizados de maneira idêntica.

- vi. Ensaios de resistência à flexão foram realizados no vidro e vitrocerâmicos de LS_2 . Os dados mostram um aumento significativo da resistência à flexão com a fração cristalizada, passando de 103 ± 3 MPa para a amostras vítrea para 260 ± 20 MPa para a totalmente cristalizada. Para baixas frações volumétricas cristalizadas, foi observado uma grande variação na resistência à flexão, enquanto que para maiores valores, acima de 20%, o aumento foi menos pronunciado, variando linearmente com a fração cristalizada. A amostra totalmente cristalizada testada sem a remoção da camada superficial gerou valores de resistência à flexão de 290 ± 20 Mpa.

Analisando a tensão residual na matriz, o raio crítico dos cristais para trincamento espontâneo e o livre caminho médio da trinca entre os precipitados, podemos concluir que há duas situações possíveis que limitam a resistência à flexão das amostras: a primeira é que há a propagação de trincas na matriz vítrea auxiliada pela tensão residual existente, comportamento possível de se ocorrer pois o tamanho dos defeitos críticos é sempre menor do que o livre caminho médio da trinca em dada fração cristalina. A segunda situação que pode ser responsável pela limitação da resistência à flexão é a nucleação espontânea de trincas ao redor do precipitado sob carregamento, justificável pelo tamanho dos precipitados cristalinos serem aproximadamente iguais ao raio crítico do precipitado (r_C).

A presença dos poros na resistência à flexão foi estudada e um aumento na resistência entre 20 e 30% poderia ser obtida se as amostras fossem livres de poros. Finalmente, a influência da camada de cristalização superficial causou um aumento na resistência à flexão, pois a camada de cristalização superficial causa uma tensão residual levemente compressiva.

- vii. A tenacidade à fratura das amostras de LS_2 pela técnica de torção dupla revelou um aumento na tenacidade em função da fração volumétrica cristalizada, passando de $0,75 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para a amostra vítrea para $3,50 \pm 0,05 \text{ MPa.m}^{1/2}$ para a amostra totalmente cristalizada. O desvio da trinca, aumento do módulo elástico devido à cristalização, curvamento, aprisionamento e ponteamto da trinca, tensões residuais internas, microtrincamento e transformação de fase induzida por fratura foram apontados como possíveis causas do aumento da tenacidade e foram devidamente discutidos. Foi verificado que os fenômenos considerados de forma isolada não são suficientes para descrever completamente o aumento na tenacidade. Contudo, ao relacionar esses efeitos a um modelo de um parâmetro de ajuste, a variação da tenacidade obtida pela técnica de torção dupla com o aumento na fração volumétrica cristalizada foi bem representada.
- viii. A transição frágil-dúctil foi determinada para o vidro e vitrocerâmica com 39% de fração cristalizada de dissilicato de lítio. As temperaturas de TFD encontradas para o vidro foram de $436 \pm 1^\circ\text{C}$ para a taxa de $2,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $455 \pm 1^\circ\text{C}$ para a taxa de $2,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $476 \pm 3^\circ\text{C}$ para a taxa de $2,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, enquanto que para o vitrocerâmico foram obtidas as temperaturas de $453 \pm 2^\circ\text{C}$ para a taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $474 \pm 3^\circ\text{C}$ para a taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e de $483 \pm 3^\circ\text{C}$ para a taxa de deformação de $2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. As temperaturas de TFD encontradas tiveram dependência com a taxa de deformação aplicada, mecanismo atribuído à dependência temporal da relaxação de tensão pelo escoamento viscoso e embotamento da ponta da trinca.

Quando comparadas com as temperaturas de TFD das amostras vítreas, elas sofreram um aumento de 17, 19 e 7°C para as taxas de $2,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $2,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Esse aumento pode ser atribuído à tenacificação das amostras pela presença dos cristais ou ao aumento da viscosidade causado nas amostras pela presença dos cristais rígidos em meio à matriz vítrea viscosa (nas temperaturas de TFD). A energia de ativação foi determinada para a TFD das amostras vítreas e vitrocerâmicas, sendo, respectivamente, de $5,2 \pm 0,2 \text{ eV}$ e $7 \pm 2 \text{ eV}$. A energia de ativação das amostras vítreas é parecida com a do escoamento viscoso do LS_2 , assim podemos atribuir o fenômeno da TFD ao escoamento viscoso da

matriz vítrea. No caso da vitrocerâmica, a presença dos precipitados cristalinos na matriz vítrea tende a dificultar este escoamento. Baseado no trabalho de Genovese, podemos fazer uma analogia do vitrocerâmico ao compósito com suspensão de esferas rígidas, no qual o aumento da viscosidade fica em torno de sete vezes para a fração de esferas de 39%.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para uma melhor caracterização dos sistemas estudados no presente trabalho, podem ser estudados:

- I. A tensão residual nos vitrocerâmicos de LS_2 e $2N1C3S$ através da técnica de difração de raios X;
- II. A caracterização de propriedades do sistema $2N1C3S$ não estudadas nesse trabalho, visto que muito pouco se sabe sobre ele;
- III. A Caracterização das propriedades mecânicas em função do tamanho de cristal;
- IV. A determinação mais detalhada da TFD em função da fração cristalizada e do tamanho de cristal para o LS_2 ;
- V. A determinação da geometria dos cristais formados no LS_2 e assim conseguir estimar com maior precisão o aumento na viscosidade em função da fração cristalizada.

TRABALHOS RELACIONADOS À TESE

ARTIGO PUBLICADO

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.

RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

MATHIAS, I. ; SERBENA, F. C. ; FOERSTER, C. E. ; ZANOTTO, E. D. BRITTLE-TO-DUCTILE TRANSITION IN LITHIUM DISILICATE GLASS. In: X Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2014, São Carlos/SP. X BraSGlass - Book of Abstracts. São Carlos: Apor Software, 2014. p. 175-176.

MATHIAS, I. ; SERBENA, F. C. ; FOERSTER, C. E. ; ZANOTTO, E. D. . MECHANISMS OF TOUGHENING BY CRYSTALLIZATION IN LITHIUM DISILICATE GLASS-CERAMICS. In: 6th International Workshop on Flow and Fracture of Advanced Glasses (FFAG-6), 2014, Weimar, Alemanha. 6th International Workshop on Flow and Fracture of Advanced Glasses (FFAG-6), 2014. p. 24.

MATHIAS, I. ; SERBENA, F. C. ; FOERSTER, C. E. ; ZANOTTO, E. D. . TOUGHENING MECHANISMS OF LITHIUM DISILICATE GLASS-CERAMICS. In: X Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2014, São Carlos, SP, Brasil. X Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2014. p. 43-44.

MATHIAS, I. ; MORESCHI, L. ; FOERSTER, C. E. ; ZANOTTO, E. D. ; SERBENA, F. C. . Effect Of Residual Stresses in the Fracture Toughness of $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ and $2\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ glass ceramics. In: XII Encontro da SBPMat, 2013, Campos do Jordão, SP. <http://www.eventweb.com.br/xiisbpmat/home->

event/schedule.php?sessao=&q=ivan+mathias&area=todas&tipo=todos&busca_por=tudo#trabalhos, 2013.

MATHIAS, I. ; NOVATSKI, A. ; FOERSTER, C. E. ; ZANOTTO, E. D. ; SERBENA, F. C. . Caracterização de Centros de Cor induzidos por raios-x no sistema $2\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2$. In: Workshop em Física Molecular e Espectroscopia, 2012, Recife, PE. Livro de Resumos, 2012. p. 86-86.

MATHIAS, I. ; SERBENA, F. C. ; FOERSTER, C. E. ; ZANOTTO, E. D. . Efeito da Cristalização nas Propriedades Espectroscópicas de Vitrocerâmicas de $2\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-3\text{SiO}_2$. In: Workshop em Física Molecular e Espectroscopia, 2012, Recife, PE. Livro de Resumos, 2012. p. 88-88.

MATHIAS, I. ; FOERSTER, C. E. ; SERBENA, F. C. ; ZANOTTO, E. D. . Residual Stresses Effects in the Indentation Fracture Toughness of Glass-Ceramics. In: IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2012, Curitiba, PR. Anais do 56 Congresso Brasileiro de Cerâmica e IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2012. p. 1202-1202.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SOARES, V. O. **Sinterização, cristalização, desenvolvimento e caracterização de vitrocerâmicas de baixo coeficiente de expansão térmica do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (LAS)**. 191 p. Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- [2] SOARES JR, P. C. **Mecanismos de cristalização de vidros dissilicato de lítio**. 130 p. Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- [3] HENCH, L. The story of Bioglass®. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 17, n. 11, p. 967-978, 2006/11/01 2006.
- [4] SERBENA, F. C. et al. Crystallization toughening of a model glass-ceramic. **Acta Materialia**, v. 86, p. 216-228, 2015.
- [5] MCMILLAN, P. W. **Glass-Ceramics**. 2ª. 1979.
- [6] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [7] ZACHARIASEN, W. H. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, 1932/10/01 1932.
- [8] ZIEMATH, E. C. **Caracterização de vidros e vitro-cerâmicas com composição $2\text{Na}_2\text{O}-1\text{CaO}-3\text{SiO}_2$** . Tese de Doutorado - Instituto de Física e Química de São Carlos, São Carlos, 1990.
- [9] ZARZYCKI, J. **Les verres et l'état vitreux**. Paris: Masson, 1982. 391 p.
- [10] WONG, J. A., C. A. **Glass Structure by Spectroscopy**. New York: Dekker, 1976.
- [11] NOVATSKI, A. **Vidro aluminossilicato de cálcio dopado com Ti^{3+} ou Ce^{3+} para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente**. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- [12] FOKIN, V. M.; YURITSYN, N. S.; ZANOTTO, E. D. Nucleation and Crystallization Kinetics in Silicate Glasses: Theory and Experiment. In:

- SCHMELZER, J. W. P. (Ed.). **Nucleation Theory and Applications**. Germany: Wiley-VCH, 2005. cap. 4, p.74-125.
- [13] RAWSON, H. **Inorganic glass-forming systems**. London: Academic Press, 1967.
- [14] 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.
- [15] KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 5ª. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S. A., 1978.
- [16] BUCHNER, S. **Variação do volume específico com a temperatura para um sólido cristalino e um líquido super-resfriado**. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- [17] HU, A. M. et al. Effect of nucleation temperatures and time on crystallization behavior and properties of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glasses. **Materials Chemistry and Physics**, v. 98, n. 2-3, p. 430-433, Aug 1 2006.
- [18] VON CLAUSBRUCH, S. C. et al. Crystallization, microstructure and properties of selected glasses and glass-ceramics in the SiO₂-Li₂O-ZnO-K₂O-P₂O₅ system. **Glass Science and Technology-Glastechnische Berichte**, v. 75, n. 1, p. 41-49, Jan-Feb 2002.
- [19] WEN, G.; ZHENG, X.; SONG, L. Effects of P₂O₅ and sintering temperature on microstructure and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. **Acta Materialia**, v. 55, n. 10, p. 3583-3591, Jun 2007.
- [20] YU, B.; LIANG, K. M.; GU, S. R. Effect of the microstructure on the mechanical properties of CaO-P₂O₅-SiO₂-MgO-F- glass ceramics. **Ceramics International**, v. 29, n. 6, p. 695-698, 2003.
- [21] MASTELARO, V. R.; ZANOTTO, E. D. Anisotropic residual stresses in partially crystallized Li₂O-2SiO₂ glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 247, p. 79-86, May 1999.
- [22] SOARES, 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, Nov 15 2004.

- [23] ZANOTTO, E. D.; LEITE, M. L. G. The nucleation mechanism of lithium disilicate glass revisited. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 202, n. 1-2, p. 145-152, Jul 1996.
- [24] PINTO, H. et al. Surface and bulk residual stresses in Li_2O center dot 2SiO_2 glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 24-25, p. 2307-2317, Jul 15 2007.
- [25] ZANOTTO, E. D. Surface Nucleation in a Diopside Glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 130, n. 2, p. 217-219, Jul 1991.
- [26] FOKIN, V. M.; ZANOTTO, E. D.; SCHMELZER, J. W. P. Homogeneous nucleation versus glass transition temperature of silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 321, n. 1-2, p. 52-65, Jun 15 2003.
- [27] KALININA, A. M.; FILIPOVICH, V. N.; FOKIN, V. M. Stationary and Nonstationary Crystal Nucleation Rate in a Glass of $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ Stoichiometric Composition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 38-9, n. May-, p. 723-728, 1980.
- [28] GUTZOW, I. S. S., J. W. P. **The Vitreous State, Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization**. New York: Springer, 1995. 553 p.
- [29] LIEBAU, F. Untersuchungen an Schichtsilikaten Des Formeltyps $\text{Am}(\text{Si}_2\text{O}_5)_N$. 1. Die Kristallstruktur Der Zimmertemperaturform Des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 4, p. 389-&, 1961.
- [30] GLASSER, F. P. Crystallisation of Lithium Disilicate from Li_2O - SiO_2 Glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 8, n. 6, p. 224-&, 1967.
- [31] WEST, A. R.; GLASSER, F. P. Crystallization of Li_2O - SiO_2 Glasses and Melts. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 50, n. 4, p. 414-&, 1971.
- [32] KALININA, A. M. et al. Crystallization products of lithium silicate glasses. In: PORAI-KOSHITS, E. A. (Ed.). **The structure of glass – Catalyzed crystallization of glasses**. New York: Consultants Bureau, v.3, 1964. cap. 2, p.47-52.
- [33] MATUSITA, K.; TASHIRO, M. Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 11, n. 5, p. 471-484, 3// 1973.

- [34] JAMES, P. F. Kinetics of Crystal Nucleation in Lithium Silicate-Glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 15, n. 4, p. 95-105, 1974.
- [35] FOKIN, V. M.; KALININA, A. M.; FILIPOVICH, V. N. Nucleation in Silicate-Glasses and Effect of Preliminary Heat-Treatment on It. **Journal of Crystal Growth**, v. 52, n. Apr, p. 115-121, 1981.
- [36] FREIMAN, S. W.; HENCH, L. L. Effect of Crystallization on Mechanical Properties of Li₂O-SiO₂ Glass-Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n. 2, p. 86-&, 1972.
- [37] SAIELLO, S. et al. Crystallization of Glasses in the 2Na₂O-CaO-3SiO₂-Na₂O-2CaO-3SiO₂ Composition Range. **Thermochimica Acta**, v. 52, n. 1-3, p. 263-269, 1982.
- [38] SCZANCOSKI, J. C. **PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE AI SUBMETIDO A NITROCEMENTAÇÃO POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA** 126 p. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Pont Grossa, Ponta Grossa, 2005.
- [39] SELSING, J. Internal Stresses in Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 8, p. 419-419, 1961.
- [40] SERBENA, F. C.; ZANOTTO, E. D. Internal residual stresses in glass-ceramics: A review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 6-7, p. 975-984, Apr 1 2012.
- [41] MASTELARO, V. R.; ZANOTTO, E. D. Residual stresses in a soda-lime-silica glass-ceramic. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 194, n. 3, p. 297-304, Feb 1996.
- [42] HOLAND, W. B., G. H. **Glass-Ceramic Technology**. 1ª. New York: American ceramic Society/Wiley, 2002.
- [43] DAVIDGE, R. W.; GREEN, T. J. The Strength of Two-Phase Ceramic/Glass Materials. **Journal of Materials Science**, v. 3, n. 6, p. 629-634, Nov 1968.
- [44] MORI, T.; TANAKA, K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. **Acta Metallurgica**, v. 21, p. 571-574, 1973.

- [45] HSUEH, C.-H.; BECHER, P. F. Residual thermal stresses in ceramic composites. Part I: with ellipsoidal inclusions. **Materials Science and Engineering: A**, v. 212, n. 1, p. 22-28, 7/15/ 1996.
- [46] ESHELBY, J. D. The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 241, n. 1226, p. 376-396, 1957.
- [47] LAWN, B. R. **Fracture of Brittle Solids**. New York: Cambridge University Press, 1995.
- [48] ANDERSON, T. L. **Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications**. New York: CRC Press, 1995.
- [49] MEYERS, M. C., K. **Mechanical Behavior of Materials**. New York: Cambridge University Press, 2009.
- [50] SAMUELS, J.; ROBERTS, S. G. The Brittle Ductile Transition in Silicon .1. Experiments. **Proceedings of the Royal Society of London Series a- Mathematical Physical and Engineering Sciences**, v. 421, n. 1860, p. 1-&, Jan 9 1989.
- [51] ROUXEL, T.; SANGLEBOEUF, J. C. The brittle to ductile transition in a soda-lime-silica glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 271, n. 3, p. 224-235, Jul 2000.
- [52] WANG, H. et al. Fracture toughness determination of two dental porcelains with the indentation strength in bending method. **Dental Materials**, v. 23, n. 6, p. 755-759, Jun 2007.
- [53] 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.
- [54] SWAB, J. J. T., J.; WERESZCZAK, A. A.; KRAFT, R. H. Fracture Toughness of Advanced Structural Ceramics: Applying ASTM C1421. **Journal of American Ceramic Society**, v. Early View, Article first published online: 3 NOV 2014, p. 1-9, 2014.
- [55] SOCIETIES, A. F. O. M. Mohs Scale of Mineral Hardness. 1998-2014. Disponível em: < http://www.amfed.org/t_mohs.htm >. Acesso em: 19/04/2014.

- [56] EDITION, E. B. O. A. Mohs hardness. 2014. Disponível em: < <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/387714/Mohs-hardness> >. Acesso em: 19/04/2014.
- [57] SOUZA, G. B. D. **Caracterizações Físicas, Químicas e de Bioatividade de Superfícies de Titânio Modificadas para Aplicação Biomédica**. 229 p. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- [58] KRUZIC, J. et al. Crack blunting, crack bridging and resistance-curve fracture mechanics in dentin: effect of hydration. **Biomaterials**, v. 24, n. 28, p. 5209-5221, Dec 2003.
- [59] SERBENA, F. C.; ROBERTS, S. G. The brittle-to-ductile transition in germanium. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 42, n. 7, p. 2505-2510, 7// 1994.
- [60] ROUXEL, T.; WAKAI, F. The Brittle to Ductile Transition in a Si₃N₄ Sic Composite with a Glassy Grain-Boundary Phase. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v. 41, n. 11, p. 3203-3213, Nov 1993.
- [61] MARROW, T. J.; ROBERTS, S. G.; PEARCEHIGGINS, A. K. The Brittle/Ductile Transition in Cubic Stabilized Zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 14, n. 5, p. 447-453, 1994.
- [62] TANAKA, M.; WILKINSON, A. J.; ROBERTS, S. G. Ductile–brittle transition of polycrystalline iron and iron–chromium alloys. **Journal of Nuclear Materials**, v. 378, n. 3, p. 305-311, 9/1/ 2008.
- [63] TANAKA, M.; TARLETON, E.; ROBERTS, S. G. The brittle–ductile transition in single-crystal iron. **Acta Materialia**, v. 56, n. 18, p. 5123-5129, 10// 2008.
- [64] BOOTH, A. S.; ROBERTS, S. G. The brittle-ductile transition in γ -TiAl single crystals. **Acta Materialia**, v. 45, n. 3, p. 1045-1053, 3// 1997.
- [65] CUI, C. Y.; GUO, J. T.; YE, H. Q. Microstructure, brittle-ductile transition temperature and elevated temperature compressive behavior of the directionally solidified NiAl-Cr(Mo)-Hf alloy. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 385, n. 1-2, p. 359-366, Nov 15 2004.
- [66] MAHALINGAM, S.; FLEWITT, P. E. J.; KNOTT, J. F. The ductile-brittle transition for nominally pure polycrystalline nickel. **Materials Science and**

Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, v. 564, p. 342-350, Mar 1 2013.

- [67] QIAO, J. W.; LIAW, P. K.; ZHANG, Y. Ductile-to-brittle transition of in situ dendrite-reinforced metallic-glass-matrix composites. **Scripta Materialia**, v. 64, n. 5, p. 462-465, Mar 2011.
- [68] RAGHAVAN, R.; MURALI, P.; RAMAMURTY, U. Ductile to brittle transition in the Zr_{41.2}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} bulk metallic glass. **Intermetallics**, v. 14, n. 8-9, p. 1051-1054, Aug-Sep 2006.
- [69] ROBERTS, J. T. A.; WRONA, B. J. Nature of brittle-to-ductile transition in UO₂-20 wt% PuO₂ nuclear fuel. **Journal of Nuclear Materials**, v. 41, n. 1, p. 23-38, 10// 1971.
- [70] FISHER-CRIPPS, A. C. **Introduction to Contact Mechanics**. New York: Springer, 2007.
- [71] BUSHAN, B. G., B. K. **Handbook of Tribology: Materials, Coatings and Surface Treatments**. New York: McGraw-Hill, 1991.
- [72] NIIHARA, K.; MORENA, R.; HASSELMAN, D. P. H. Evaluation of K_{IC} of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratios. **Journal of Materials Science Letters**, v. 1, n. 1, p. 13-16, 1982.
- [73] ANSTIS, G. R. et al. A Critical-Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture-Toughness .1. Direct Crack Measurements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, n. 9, p. 533-538, 1981.
- [74] MASSARDO, S. B. **Nanoindentação em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio - Fractografia e propriedades mecânicas**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- [75] ABRAMS, G. S. et al. Resonance Production in Xikpi and Ykkbar Final States from K- -P Interactions at 4.25 BeV/C. **Physical Review Letters**, v. 18, n. 15, p. 620-&, 1967.
- [76] QUINN, G. D.; BRADT, R. C. On the Vickers indentation fracture toughness test. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 3, p. 673-680, Mar 2007.

- [77] MIYOSHI, T. A Study on Evaluation of K_{IC} for Structural Ceramics. **Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers. Series A.**, v. 51A, 1985.
- [78] GHOSH, A. et al. Vickers microtoughness of SiC in the median-crack regime. **Fracture Mechanics of Ceramics, Vol 11**, v. 11, p. 219-231, 1996.
- [79] PEITL, O. et al. Compositional and microstructural design of highly bioactive P2O5-Na2O-CaO-SiO2 glass-ceramics. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 1, p. 321-332, Jan 2012.
- [80] ZHANG, H. et al. A Study of the Microstructure and Vickers Indentation Fracture Toughness of Silicon Carbide Coatings on TRISO Fuel Particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 3, p. 1086-1092, 2012.
- [81] LOHBAUER, U.; MÜLLER, F. A.; PETSCHLT, A. Influence of surface roughness on mechanical strength of resin composite versus glass ceramic materials. **Dental Materials**, v. 24, n. 2, p. 250-256, 2// 2008.
- [82] APEL, E. et al. Phenomena and mechanisms of crack propagation in glass-ceramics. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 1, n. 4, p. 313-325, Oct 2008.
- [83] FETT, T.; NJIWA, A. B. K.; RODEL, J. Crack opening displacements of Vickers indentation cracks. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 72, n. 5, p. 647-659, Mar 2005.
- [84] ZHAO, Y.; MALZBENDER, J.; GROSS, S. M. The effect of room temperature and high temperature exposure on the elastic modulus, hardness and fracture toughness of glass ceramic sealants for solid oxide fuel cells. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 4, p. 541-548, 4// 2011.
- [85] HAN, W. Glass ceramic of high hardness and fracture toughness developed from iron-rich wastes. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 22, n. 3, p. 181-190, 6// 2009.
- [86] SCHERRER, S. S.; DENRY, I. L.; WISKOTT, H. W. A. Comparison of three fracture toughness testing techniques using a dental glass and a dental ceramic. **Dental Materials**, v. 14, n. 4, p. 246-255, 7// 1998.
- [87] CAVA, S. et al. Nanomechanical properties of glass-ceramic films obtained by pressure impregnation of oxide powders on commercial float glass surfaces. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 4-5, p. 215-219, Feb 15 2010.

- [88] OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic-Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, Jun 1992.
- [89] _____. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 3-20, Jan 2004.
- [90] OUTWATER, J. O.; GERRY, D. J. On Fracture Energy, Rehealing Velocity and Refracture Energy of Cast Epoxy Resin. **Journal of Adhesion**, v. 1, n. Oct, p. 290-&, 1969.
- [91] DE ALBUQUERQUE, M. D. F.; RODRIGUES, J. D. Study of the Dimensions of Double-Torsion Test Specimens. **Materials Research-Ibero-American Journal of Materials**, v. 11, n. 3, p. 281-288, Jul-Sep 2008.
- [92] SHYAM, A.; LARA-CURZIO, E. The double-torsion testing technique for determination of fracture toughness and slow crack growth behavior of materials: A review. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 13, p. 4093-4104, Jul 2006.
- [93] CICCOTTI, M.; GONZATO, G.; MULARGIA, F. The double torsion loading configuration for fracture propagation: an improved methodology for the load-relaxation at constant displacement. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences**, v. 37, n. 7, p. 1103-1113, Oct 2000.
- [94] EVANS, A. G. Method for Evaluating Time-Dependent Failure Characteristics of Brittle Materials - and Its Application to Polycrystalline Alumina. **Journal of Materials Science**, v. 7, n. 10, p. 1137-&, 1972.
- [95] _____. Simple Method for Evaluating Slow Crack Growth in Brittle Materials. **International Journal of Fracture**, v. 9, n. 3, p. 267-275, 1973.
- [96] MADJOUBI, M. A. et al. Experimental evaluation of the double torsion analysis on soda-lime glass. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 18, p. 7872-7881, Sep 2007.
- [97] WILLIAMS, D. P.; EVANS, A. G. Simple Method for Studying Slow Crack Growth. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 1, n. 4, p. 264-270, 1973.

- [98] BECKER, T. H.; MARROW, T. J.; TAIT, R. B. An Evaluation of the Double Torsion Technique. **Experimental Mechanics**, v. 51, n. 9, p. 1511-1526, Nov 2011.
- [99] PLETKA, B. J. F. J., R.; KOEPKE, B. G. Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials - ASTM STP 678. **American Society for Testing and Materials**, 1979.
- [100] TAIT, R. B.; FRY, P. R.; GARRETT, G. G. Review and Evaluation of the Double-Torsion Technique for Fracture-Toughness and Fatigue Testing of Brittle Materials. **Experimental Mechanics**, v. 27, n. 1, p. 14-22, Mar 1987.
- [101] 206, T. C. I. T. ISO 14704:2008 - Test method for flexural strength of monolithic ceramics at room temperature. 2008. Acesso em: 04/07/2014.
- [102] 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.
- [103] QUINN, G. D.; MORRELL, R. Design-Data for Engineering Ceramics - a Review of the Flexure Test. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 9, p. 2037-2066, Sep 1991.
- [104] ZHANG, Y. et al. Edge chipping and flexural resistance of monolithic ceramics. **Dental Materials**, v. 29, n. 12, p. 1201-1208, Dec 2013.
- [105] CATTELL, M. J. et al. The effect of veneering and heat treatment on the flexural strength of Empress((R)) 2 ceramics. **Journal of Dentistry**, v. 30, n. 4, p. 161-169, May 2002.
- [106] HUANG, S. F. et al. Crystalline phase formation, microstructure and mechanical properties of a lithium disilicate glass-ceramic. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 1, p. 251-257, Jan 2013.
- [107] NIE, X. et al. Effect of Loading Rate and Surface Conditions on the Flexural Strength of Borosilicate Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 6, p. 1287-1295, Jun 2009.
- [108] SWAB, J. J. et al. Influence of Surface Scratches on the Flexure Strength of Soda-Lime Silicate and Borosilicate Glass. **Experimental Mechanics**, v. 53, n. 1, p. 91-96, Jan 2013.

- [109] SAKAI, M.; BRADT, R. C. *Fracture-Toughness Testing of Brittle Materials. International Materials Reviews*, v. 38, n. 2, p. 53-78, 1993.
- [110] RICE, R. W. Grain size and porosity dependence of ceramic fracture energy and toughness at 22 °C. *Journal of Materials Science*, v. 31, n. 8, p. 1969-1983, 1996/01/01 1996.
- [111] CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY DIFFRACTION**. United States of America: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [112] USP, C. A. I. D. Q.-. *Difração de Raio-X: Monocristais*. Disponível em: < <http://ca.iq.usp.br/conteudo2.php?itemid=30> >. Acesso em: 09/07/2014.
- [113] CAO, P. et al. 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.
- [114] RASBAND, W. **ImageJ**. USA: National Institute of Health.
- [115] FOKIN, V. **Athermic crystal nucleation in 2N1C3S (private communication)** 2013.
- [116] BUCHNER, S. et al. Effect of high pressure on the mechanical properties of lithium disilicate glass ceramic. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, v. 528, n. 10-11, p. 3921-3924, Apr 25 2011.
- [117] GUAZZATO, M. et al. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. *Dental Materials*, v. 20, n. 5, p. 449-456, Jun 2004.
- [118] TULYAGANOV, D. U. et al. Synthesis and properties of lithium disilicate glass-ceramics in the system SiO₂-Al₂O₃-K₂O-Li₂O. *Ceramics International*, v. 35, n. 8, p. 3013-3019, Dec 2009.
- [119] BOROM, M. P.; TURKALO, A. M.; DOREMUS, R. H. Strength and Microstructure in Lithium Disilicate Glass-Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 58, n. 9-10, p. 385-391, 1975.
- [120] FISCHER, H.; MARX, R. Fracture toughness of dental ceramics: comparison of bending and indentation method. *Dental Materials*, v. 18, n. 1, p. 12-19, 1// 2002.

- [121] ALBAKRY, M.; GUAZZATO, M.; SWAIN, M. V. Biaxial flexural strength, elastic moduli, and x-ray diffraction characterization of three pressable all-ceramic materials. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 89, n. 4, p. 374-380, Apr 2003.
- [122] CATTELL, M. J. et al. The effect of veneering and heat treatment on the flexural strength of Empress® 2 ceramics. **Journal of Dentistry**, v. 30, n. 4, p. 161-169, 5// 2002.
- [123] ALBAKRY, M.; GUAZZATO, M.; SWAIN, M. V. Biaxial flexural strength, elastic moduli, and x-ray diffraction characterization of three pressable all-ceramic materials. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 89, n. 4, p. 374-380, 4// 2003.
- [124] DENRY, I.; HOLLOWAY, J. A. Ceramics for dental applications: A review. **Materials**, v. 3, n. 1, p. 351-368, 2010.
- [125] HÖLAND, W. et al. A comparison of the microstructure and properties of the IPS Empress®2 and the IPS Empress® glass-ceramics. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 53, n. 4, p. 297-303, 2000.
- [126] DITTMER, M. et al. Phase and microstructure formation and their influence on the strength of two types of glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 384, n. 0, p. 55-60, 1/15/ 2014.
- [127] HUANG, S. et al. Crystalline phase formation, microstructure and mechanical properties of a lithium disilicate glass-ceramic. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 1, p. 251-257, 2013.
- [128] HUANG, S. et al. Fabrication of a high-strength lithium disilicate glass-ceramic in a complex glass system. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 1, n. 1, p. 46-52, 3// 2013.
- [129] WANG, F. et al. Flexural strength and translucent characteristics of lithium disilicate glass-ceramics with different P₂O₅ content. **Materials & Design**, v. 31, n. 7, p. 3270-3274, 8// 2010.
- [130] TULYAGANOV, D. U. et al. Synthesis and properties of lithium disilicate glass-ceramics in the system SiO₂-Al₂O₃-K₂O-Li₂O. **Ceramics International**, v. 35, n. 8, p. 3013-3019, 12// 2009.

- [131] MORIMOTO, S.; EMEM, W. Strength of Li₂O-SiO₂-system transparent glass-ceramics. **Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 112, n. 1305, p. 259-262, 2004.
- [132] GREEN, D. J. STRESS-INDUCED MICROCRACKING AT SECOND-PHASE INCLUSIONS. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, n. 3, p. 138-141, 1981.
- [133] _____. Fracture Toughness Predictions for Crack Bowing in Brittle Particulate Composites. **Communications of the American Ceramic Society**, v. 66, p. C4 - C5, 1983.
- [134] KINGERY, W. D. B., H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2^a ed. New York: Wiley-Interscience, 1976.
- [135] FABER, K. T.; EVANS, A. G. Crack Deflection Processes .1. Theory. **Acta Metallurgica**, v. 31, n. 4, p. 565-576, 1983.
- [136] TODD, R. I. et al. Thermal residual stresses and their toughening effect in Al₂O₃ platelet reinforced glass. **Acta Materialia**, v. 47, n. 11, p. 3233-3240, Sep 8 1999.
- [137] GREEN, D. J. Fracture-Toughness Predictions for Crack Bowing in Brittle Particulate Composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 66, n. 1, p. C4-C5, 1983.
- [138] BOWER, A. F.; ORTIZ, M. A 3-Dimensional Analysis of Crack Trapping and Bridging by Tough Particles. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 39, n. 6, p. 815-858, 1991.
- [139] TAYA, M. et al. Toughening of a Particulate-Reinforced Ceramic-Matrix Composite by Thermal Residual-Stress. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 5, p. 1382-1391, May 1990.
- [140] EVANS, A. G.; HEUER, H.; PORTER, D. L. **The Fracture Toughness of Ceramics, in: Fracture**. Canada: Waterloo, 1977.
- [141] EVANS, A. G. Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 2, p. 187-206, Feb 1990.

- [142] KOTOUL, M. et al. Toughening effects quantification in glass matrix composite reinforced by alumina platelets. **Acta Materialia**, v. 56, n. 12, p. 2908-2918, 7// 2008.
- [143] BOWER, A. F.; ORTIZ, M. A three-dimensional analysis of crack trapping and bridging by tough particles. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 39, n. 6, p. 815-858, // 1991.
- [144] HE, M. Y.; EVANS, A. G.; HUTCHINSON, J. W. Crack Deflection at an Interface between Dissimilar Elastic-Materials - Role of Residual-Stresses. **International Journal of Solids and Structures**, v. 31, n. 24, p. 3443-3455, Dec 1994.
- [145] LI, Y.; ZHOU, M. Prediction of fracture toughness of ceramic composites as function of microstructure: I. Numerical simulations. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 61, n. 2, p. 472-488, Feb 2013.
- [146] _____. Prediction of fracture toughness of ceramic composites as function of microstructure: II. analytical model. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 61, n. 2, p. 489-503, Feb 2013.
- [147] ROUXEL, T. L., Y. Fracture characteristics of SiC particle reinforced oxynitride glass using chevron-notch three-point bend specimens. **International Journal of Fracture**, v. 91, n. 1, p. 83-101, 1998.
- [148] LI, D. et al. Temperature dependence of the three-point bending fracture behavior of soda–lime–silica glass with surface scratch. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 409, n. 0, p. 126-130, 2/1/ 2015.
- [149] REIS, S. T. et al. Deformation, stress relaxation, and crystallization of lithium silicate glass fibers below the glass transition temperature. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 21, p. 6539-6549, 2004/11/01 2004.
- [150] ZANOTTO, E. D.; JAMES, P. F. Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 74, n. 2–3, p. 373-394, 11/1/1985 1985.
- [151] SYCHEVA, G. A. Phase separation and crystallization in glasses of the lithium silicate system $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (100 - x)\text{SiO}_2$ ($x = 23.4, 26.0, 33.5$). **Glass Physics and Chemistry**, v. 37, n. 2, p. 135-149, 2011/04/01 2011.
- [152] GONZALEZ-OLIVER, C. J. R.; JOHNSON, P. S.; JAMES, P. F. Influence of water content on the rates of crystal nucleation and growth in lithia-silica and

- soda-lime-silica glasses. **Journal of Materials Science**, v. 14, n. 5, p. 1159-1169, 1979/05/01 1979.
- [153] GONZALES-OLIVER, C. J. R. *Ph.D. - Unniversity of Sheffield, UK, 1979.*
- [154] ZHENHUA, Z. Viscosity of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass. **Journal of the Chinese Silicate Society**, v. 14, n. 3, p. 347-352, 1986.
- [155] _____. A study of kinetics on crystal nucleation in lithium silicate glass. **Journal of the Chinese Silicate Society**, v. 15, n. 2, p. 122-128, 1987.
- [156] GENOVESE, D. B. Shear rheology of hard-sphere, dispersed, and aggregated suspensions, and filler-matrix composites. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 171, p. 1-16, Mar-Apr 2012.
- [157] KRIEGER, I. M.; DOUGHERTY, T. J. **Transactions of the Society of Rheology** v. 3, p. 137, 1959.
- [158] KITANO, T.; KATAOKA, T.; SHIROTA, T. An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers. **Rheologica Acta**, v. 20, n. 2, p. 207-209, 1981/03/01 1981.