

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

CRISLAINE DA CRUZ

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE MATERIAIS
VITROCERÂMICOS

PONTA GROSSA

2023

CRISLAINE DA CRUZ

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE MATERIAIS
VITROCERÂMICOS**

Tese apresentada para obtenção do título de
Doutora em Ciências na Universidade Estadual
de Ponta Grossa, Área de concentração: Física.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena.
Co-orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de
Souza.

PONTA GROSSA

2023

C957 Cruz, Crislaine da
Estudo do comportamento tribológico de materiais vitrocerâmicos / Crislaine da Cruz. Ponta Grossa, 2023.
167 f.

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

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena.
Coorientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza.

1. Dissilicato de lítio. 2. Tamanho de cristal. 3. Fração volumétrica cristalizada. 4. Equação de Archard. 5. Mecanismos de desgaste. I. Serbena, Francisco Carlos. II. Souza, Gelson Biscaia de. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Física. IV.T.

CDD: 539

CRISLAINE DA CRUZ

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE MATERIAIS
VITROCERÂMICOS

Tese apresentada para a obtenção do título de Doutora em Ciência na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Concentração Física.

Ponta Grossa, 05 de dezembro de 2022.

Orientador



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

Co-orientador



Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza
UEPG/Ponta Grossa-PR



Prof. Dr. Sérgio da Costa Saab
UEPG/Ponta Grossa-PR



Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade
UEPG/Ponta Grossa-PR



Prof. Dr. Giuseppe Pintaúde
UTFPR/Curitiba-PR



Prof. Dr. Breno Rocha Barrioni
UFVJM/Janaúba-MG

Aos meus pais
À Anastasia Rosa da Cruz
Ao prof. Abel

AGRADECIMENTOS

À Capes pela bolsa de estudos, que proporcionou o desenvolvimento deste trabalho, e ao programa PDSE (projeto 88881.362237/2019-01), que proporcionou meu estágio no exterior.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela oportunidade e estrutura cedida, principalmente o Complexo de Laboratórios Multi-Usuários (C-LABMU).

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências/Física pela oportunidade, principalmente à Prof^a. Dr^a. Andressa Novatski pela disponibilidade e empatia durante a pandemia.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Francisco C. Serbena, pela instrução, paciência, compreensão e empatia devido às consequências da pandemia.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Gelson B. de Souza, pela disponibilidade e comentários sempre pertinentes para o melhor desenvolvimento desse trabalho.

À Dr^a. María Jesús Pascual Francisco, pela orientação no período do sanduíche.

Ao Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfície, do DEFIS da UEPG, pela estrutura cedida.

Ao Laboratório de Materiais Vítreos da UFSCAR, pela preparação dos vidros.

Ao *Instituto de Cerámica y Vidrio* (ICV) do *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* pela estrutura cedida.

À Ms. Mercedes, pela paciência e companherismo no laboratório.

Aos colegas Ms. Mariza Senk, Dr. Ivan Mathias e Dr^a. Iolanda Dechant, por sederm amostras e vidros.

Aos colegas de laboratório, principalmente ao Prof. Dr. Leonardo Gallo, Dr^a. Virgínia Justo, Ms. Karen Cristina, Ms. Mariza Senk, Ms. Simone Sabino, por compartilhar a experiência, pelos momentos de risos e reclamações. À Dr^a. Landinha (Iolanda Dechant), com quem compartilhei quase todas as alegrias e dificuldades desse doutorado. À Dr^a. Talinha (Talita Rosa), por ser minha musa inspiradora.

Ao meu marido, Prof. Dr. Fabiano A. S. Ferrari, por acreditar que um dia eu conseguiria terminar e por me amar e aceitar.

Ao outro clã (Raphaela, Leonardo e Carlos), por tornarem-se minha família no norte de Minas e me incentivar nos momentos mais difíceis do fim do mundo. Principalmente, à matriarca Érika que me acolheu em sua casa e cuidou de mim como uma mãe.

À minha psicóloga Claudia Saraiva, que juntou todas as peças e fez tudo voltar a andar.

Ao Prof. José Abel Azevedo dos Santos, que investiu seu tempo em mim, quando eu era uma criança de 10 anos, e me mostrou que o esporte e a educação podem mudar a vida e a realidade das pessoas.

Aos meus pais, Claudete e Mauro, pelo dom da vida.

Ao meu irmão, Conrrado, pelo dom de aprender a compartilhar e aprender a lutar desde de cedo pela igualdade de gênero :p

À minha sobrinha Anastasia, que me mostra que vale a pena lutar!

À Deusa, pela força e resistência.

“Last but not least, I wanna thank me

*I wanna thank me for believing in me
I wanna thank me for doing all this hard work
I wanna thank me for having no days off
I wanna thank me for, for never quitting*

*I wanna thank me for always being a giver
And tryna give more than I receive
I wanna thank me for tryna do more right than wrong
I wanna thank me for just being me at all times
[coloque seu nome aqui], you a bad motherfucker”*

Snoop Dogg

RESUMO

Materiais vitrocerâmicos são compostos de cristais e uma matriz vítrea. Eles são produzidos pela cristalização controlada de vidros precursores, através de tratamentos térmicos. Em geral, são necessárias duas etapas de tratamento térmico, uma para nucleação e outra para o crescimento dos cristais nucleados. O controle da cristalização faz com que a manufatura desses materiais possa incluir diversas propriedades, possibilitando inúmeras aplicações. As primeiras vitrocerâmicas produzidas foram baseadas em cristais de dissilicato de lítio. Desde então, esse sistema é considerado um dos sistemas básicos para entender esse tipo de material. Logo, a caracterização tribológica desse sistema pode possibilitar a compreensão de vitrocerâmicas mais complexas. Além disso, vitrocerâmicas de dissilicato de lítio são amplamente utilizadas em aplicações odontológicas, devido a sua boa estética, translucidez semelhante à natural dos dentes, e alta tenacidade à fratura (K_{IC}), que possibilita a produção de pontes de três dentes. Portanto, nessa tese de doutoramento é apresentado um estudo minucioso do comportamento tribológico de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio (LS_2) em ambiente seco. Para tanto, utilizou-se um tribômetro do tipo pino-sobre-disco e velocidade linear de deslizamento de 5 cm/s. Primeiramente, para vitrocerâmicas com 64 ± 5 % de fração volumétrica cristalizada, verificou-se a variação do comportamento tribológico em relação ao tamanho de cristal, utilizando duas contrafaces, alumina e carbetto de tungstênio, e 5 N de carga aplicada. Observou-se uma diminuição da resistência ao desgaste com o aumento do tamanho de cristal e comportamentos tribológicos completamente distintos para as diferentes contrafaces. Posteriormente, testes foram realizados utilizando apenas esfera de alumina como contraface. Foi testada a influência da fração volumétrica cristalizada, da distância percorrida e da carga aplicada no comportamento tribológico das vitrocerâmicas. Verificou-se um aumento abrupto do COF no inícios dos testes, para as amostras com fração menor que 70 %. Foi determinado que esse comportamento era característico do sistema tribológico estudado e estava relacionada a um desgaste abrasivo por fratura frágil. Com a variação da carga aplicada testou-se a aplicabilidade da Equação de Archard na descrição do desgaste dessas vitrocerâmicas. Os mecanismos de desgaste foram determinados pela variação da distância percorrida. Além do estudo com as vitrocerâmicas de LS_2 , vitrocerâmicas de metassilicato de lítio foram testadas tribologicamente e tiveram seus resultados comparados aos da vitrocerâmica comercial IPS e.max CAD[®] (Ivoclar Vivadent). A amostra de metassilicato apresentou menor desgaste que a amostra comercial, indicando, com isso, grande potencial para utilização em próteses odontológicas. Ademais, um estudo tribológico foi realizado em compósitos de vidro soda-lima-sílica reciclado misturado a diferentes minerais (albita, alumina, petalita e quartzo). Esses compósitos podem ser utilizados em substituição ao mármore artificial. Por fim, resultados com o objetivo de obter a cristalização da fase clinoenstatita em vitrocerâmicas do sistema $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, também, são apresentados.

Palavras-chave: Dissilicato e metassilicato de lítio, tamanho de cristal, fração volumétrica cristalizada, Equação de Archard, mecanismos de desgaste, IPS e.max CAD[®], $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, clinoenstatita.

ABSTRACT

Glass-ceramics materials are composed of crystals and one glass matrix. They are produced by annealing treatment of the parent glasses. In general, it is necessary two heat treatments, one to nucleate and another to grow the nucleated crystals. Controlled crystallization makes possible the creation of a material with various properties for numerous applications. Lithium disilicate-based glass-ceramics were the first glass-ceramics to be produced and they are considered fundamental to understanding the glass-ceramics properties. Furthermore, lithium disilicate glass-ceramics (LS_2) are widely used as dental implants, due to their good aesthetic and great fracture toughness (K_{IC}). This thesis presented the study of the LS_2 tribological properties under a dry environment. The pin-on-disc tribometer was used with 5 cm/s of the linear sliding speed. At first, the influence of crystal size on the tribological properties was study for a constant crystallized volume fraction ($64 \pm \%$). Alumina and tungsten carbide (WC) were used as counterface, with an applied load of 5 N. The obtained results shown a great variety of the tribological properties with the counterface. Moreover, it was observed a slight decrease of wear with the crystal size increase. After these first tests, only an alumina counterface was used. The influence of the crystallized volume fraction, sliding distance and applied load were verified. It was observed an abrupt increase of COF in the samples with crystallized volume fraction lower than 70 %. It was determined that this behavior was characteristic of the studied tribologic system and it was related to abrasive wear by fragile fracture. The applicability of Archard's Equation to describe the corrent glass-ceramics was studied with the variation of the applied load. The wear mechanisms were determined by the variation of the sliding distance. In addition, glass-ceramics of lithium meta- and disilicate were tested and their results were compared with the commercial glass-ceramics IPS e.max CAD[®] (Ivoclar Vivadent). The sample of lithium metasilicate shows better results than the commercial sample, and could be applied as a dental prosthesis. A tribological study was made with artificial marble formed from a mix of recycle glass and minerals (albite, alumina, petalite, and quartz). At the last chapter of the thesis, the first results about the tentative clinoenstatite crystallization in $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ glass-ceramics are presented.

Keywords: Lithium di- and metasilicate, crystal size, crystallized volume fraction, Archard Equation, wear mechanism, IPS e.max CAD[®], $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$, clinoenstatite.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - (a) Esquema das posições das medidas de perfil da trilha de desgaste. As linhas amarelas 1, 2, 3 e 4 representam as posições onde os perfis foram medidos. Essa imagem foi obtida via microscopia eletrônica de varredura (MEV) para uma amostra com 32 % de fração cristalizada e tamanho de cristal de $12\ \mu m$; (b) Indicação (seta preta) da marca deixada pelo indentador instrumentado ao medir o perfil de uma amostra que foi metalizada para medida de MEV. Essa imagem foi obtida via microscopia óptica de uma amostra com 16 % de fração cristalizada e tamanho de cristal de $12\ \mu m$ 34
- Figura 2 - Microestrutura das amostras de LS_2 cristalizadas à temperatura de nucleação de $460\ ^\circ C$ por (a) 286,5 h, (b) 102 h e (c) 6,5 h e temperatura de crescimento de $538\ ^\circ C$ por (a) 0,9 h, (b) 2 h e (c) 4,5 h. O tamanho de cristal resultante foi de (a) $8\ \mu m$, (b) $13\ \mu m$ e (c) $34\ \mu m$ para aproximadamente 64% de fração volumétrica cristalizada. 35
- Figura 3 - Difratoograma de raios X para amostra com 64 % de fração volumétrica cristalizada e tamanho de cristal de $8\ \mu m$ 36
- Figura 4 - Variação do coeficiente de atrito em função do número de ciclos de deslizamento para amostra vítrea de LS_2 e vitrocerâmicas, como tamanho de cristal de 8, 13 e $34\ \mu m$, para esfera de (a) alumina e (b) carbetto de tungstênio (WC); (c) Coeficiente de atrito médio em função do tamanho de cristal medido contra alumina (círculos vermelhos) e WC (quadrados pretos). 36
- Figura 5 - Perfil da trilha desgastada para vidro e vitrocerâmicas de LS_2 , com tamanho de cristal de 8, 13 e $34\ \mu m$, depois de 10.000 ciclos de deslizamento para esfera de (a) alumina e (b) WC (inserido na Fig. 4(a)); Taxa de desgaste específico para vidro e vitrocerâmicas de LS_2 em função do tamanho de cristal, testado contra Al_2O_3 (círculos vermelhos) e WC (quadrados pretos). 37

Figura 6 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura, obtida com elétrons retroespalhados, das trilhas de desgaste para vidro (a) e (e) e vitrocerâmicas de LS_2 com 64 % de fração volumétrica cristalizada e tamanho de cristal de 8 μm (b) e (f), 13 μm (c) e (g) e 34 μm (d) e (h) depois de 10.000 ciclos de deslizamento. Para as imagens (a), (b), (c) e (d) utilizou-se uma esfera de alumina como contraface e para imagens (e), (f), (g) e (h) uma esfera de carbeto de tungtênio. Nas imagens os números 1, 2 e 3 exemplificam regiões com os riscos, os microtrincamentos e os lascamentos, respectivamente, das trilhas de desgaste. .	38
Figura 7 - Dureza (H) (quadrados pretos) e módulo de elasticidade (E) (esferas vermelhas) em função do tamanho de cristal para o vidro e vitrocerâmicas de LS_2 . .	39
Figura 8 - (a) Índice de plasticidade H/E_r calculada em relação ao tamanho de cristal. A linha é apenas uma guia para os olhos; (b) Taxa de desgaste específico em relação ao índice de plasticidade H/E_r para o vidro e vitrocerâmicas de LS_2 . .	41
Figura 9 - Variação do coeficiente de atrito com relação ao número de ciclos para amostras com diâmetro dos cristais de 8 μm (a) e 12 μm (c). (b) é uma ampliação do início das curvas apresentadas em (a). A porcentagem na indicação das curvas está relacionada com a fração volumétrica cristalizada das amostras.	53
Figura 10 - Valores do coeficiente de atrito (COF) médio com relação à fração volumétrica cristalizada para diâmetro de cristal de 8 μm (a) e 12 μm (b) após 10.000 ciclos de deslizamento.	54
Figura 11 - Perfis da seção transversal da trilha desgastada, após 10.000 ciclos de deslizamento, para amostras com diâmetro de cristal de 8 μm (a) e 12 μm (b). A porcentagem na indicação das curvas está relacionada com a fração volumétrica cristalizada das amostras.	54
Figura 12 - Variação dos valores de k em relação à fração cristalina para amostras com diâmetro de cristal de 8 μm (quadrados pretos) e 12 μm (círculos vermelhos), após 10.000 ciclos de deslizamento. As linhas tracejadas são apenas uma guia para os olhos.	55
Figura 13 - Imagens da morfologia das trilhas de desgaste, obtidas via microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados, para as amostras (a) LS_2 vidro, (b) 32%-8, (c) 64%-8 e (d) 98%-8 após 10.000 ciclos de deslizamento. .	56

Figura 14 - Imagens da morfologia das trilhas de desgaste, obtidas via microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados, para as amostras (a) LS_2 vidro, (b) 16%-12, (c) 32%-12, (d) 45%-12, (e) 65%-12, (f) 80%-12, (g) 90%-12 e (h) 100%-12 após 10.000 ciclos de deslizamento.	56
Figura 15 - Variação do módulo de elasticidade (E) e a dureza (H) com a fração volumétrica cristalizada das amostras com tamanho de cristal de $8\ \mu m$ (círculos vermelhos) e $12\ \mu m$ (quadrados pretos). As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos.	57
Figura 16 - (a) Variação do inverso da dureza (H) com a fração volumétrica cristalina para amostras com $8\ \mu m$ (círculos vermelhos) e $12\ \mu m$ (quadrados pretos) de tamanho de cristal. (b) Taxa de desgaste específico (k) em relação ao inverso da dureza.	58
Figura 17 - Variação do coeficiente de desgaste específico (k) com o inverso da dureza para (a) para amostras com $8\ \mu m$ e (b) $12\ \mu m$ de tamanho de cristal. A linha vermelha é a regressão linear dos dados apresentados no gráfico.	59
Figura 18 - (a) Variação do índice de plasticidade (H/E_r) com a fração volumétrica cristalizada para amostras com $8\ \mu m$ (círculos vermelhos) e $12\ \mu m$ (quadrados pretos) de tamanho de cristal. (b) Taxa de desgaste específico (k) em relação a H/E_r	60
Figura 19 - Variação do coeficiente de desgaste específico (k) com o índice de plasticidade (H/E_r) para (a) para amostras com $8\ \mu m$ e (b) $12\ \mu m$ de tamanho de cristal. A linha vermelha é a regressão linear dos dados apresentados no gráfico.	61
Figura 20 - Micrografia da trilha de desgaste da amostra 65%-12 testada utilizando 2 N de carga a 5 cms/s após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	67
Figura 21 - Curvas do coeficiente de atrito em função de (a) 50, (b) 100, (c) 400, (d) 500, (e) 1.000 e (f) 10.000 ciclos de deslizamento para amostras de vitrocerâmica de LS_2 com diâmetro de grão de $12\ \mu m$	70
Figura 22 - Variação da taxa de desgaste específico (k) em relação ao número de ciclos de deslizamento, para amostras vitrocerâmicas de LS_2 com tamanho de grão de $12\ \mu m$ e para amostra de vidro de LS_2 . A porcentagem na identificação das amostras refere-se a fração volumétrica cristalizada.	71

Figura 23 - Variação da taxa de desgaste específico (k) com relação ao número de voltas, para amostras vitrocerâmicas de LS_2 com tamanho de grão de $12\ \mu m$	72
Figura 24 - Imagem de MEV, obtida com elétrons retroespalhados, da morfologia da trilha desgastada para (a) vidro, (b) 16 %, (c) 32 %, (d) 45 % e (e) 65 % após 50 ciclos.	73
Figura 25 - Micrografias da morfologia da trilha de desgaste para o vidro de LS_2 , para 10 ciclos de deslizamento. Na ampliação (a) nota-se características de desgaste por fratura frágil. Enquanto, em (c) nota-se a deformação plástica da superfície da trilha. Em (d) tem-se um regime de transição entre a deformação plástica e a fratura frágil da superfície. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	74
Figura 26 - Micrografia da trilha apresentando desgaste por fratura frágil. Imagem obtida, via MEV com elétrons retroespalhados, para amostra de vidro de LS_2 após 20 ciclos.	75
Figura 27 - Imagem da morfologia da trilha de desgaste da amostra vítrea, após 50 ciclos de deslizamento. A ampliação destaca a presença de fratura frágil na borda da trilha. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	76
Figura 28 - Imagem da morfologia da trilha do desgaste apresentada pela amostra 65%-12 após 50 ciclos de deslizamento. Duas morfologias foram observadas em (a) desgaste por fratura frágil e o acúmulo de material triturado na trilha e em (b) formação de tribocamada. As imagens (c) e (d) são, apenas, ampliações da imagem (b). Porém em (d) é possível perceber a presença de microtrincamento da tribocamada. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	76
Figura 29 - Micrografias da morfologia da trilha de desgaste das amostras (a) vidro, (b) 16 %, (c) 32 %, (d) 45 % e (e) 65 % após 100 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	77
Figura 30 - Morfologia da trilha de desgaste, obtida via MEV, da amostra vítrea após 100 ciclos de deslizamento. As imagens ampliadas destacam a formação de tribocamada, a partir dos destritos deformados plasticamente. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	77
Figura 31 - Imagens da morfologia da trilha de desgaste, após 400 ciclos de deslizamento, para (a) vidro, (b) 16%-12, (c) 32%-12, (d) 45%-12 e (e) 65%-12. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	78

Figura 32 - Morfologia da trilha desgastada para (a) vidro, (b) 16%-12, (c) 32%-12, (d) 45%-12 e (e) 65%-12 após 500 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	79
Figura 33 - Micrografias da morfologia da trilha desgastada para 65%-12 após 500 ciclos de deslizamento. Na ampliação nota-se características de desgaste abrasivo (riscos) e microtrincamento da tribocamada. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	80
Figura 34 - Micrografias das trilhas de desgaste das amostras (a) vidro, (b) 16%-12, (c) 32%-12, (d) 45%-12 e (e) 65%-12 após 1.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	81
Figura 35 - Micrografia da morfologia da trilha de desgaste da amostra vítrea após 1.000 ciclos de deslizamento. A ampliação destaca uma região que sofreu perda de material por fadiga. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados. .	82
Figura 36 - Morfologia da trilha desgastada para (a) vidro, (b) 16%-12, (c) 32%-12, (d) 45%-12, (e) 65%-12, (f) 80%-12, (g) 90%-12 e (h) 100%-12 após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados. .	82
Figura 37 - Morfologia da trilha desgastada para as amostras (a) 90%-12 e (b) 100%-12 após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	83
Figura 38 - Área desgastada em relação ao número de ciclos de deslizamento, para as amostras (a) vítrea, (b) 16%-12, (c) 32%-12, (d) 45%-12 e (e) 65%-12.	83
Figura 39 - Curva do COF para (a) 2, (b) 5, (c) 10 e (d) 15 N de carga aplicada para amostras com tamanho de grão de $12\mu m$ e a amostra comercial e.max CAD [®] . .	91
Figura 40 - COF médio para (a) 2, (b) 5, (c) 10 e (d) 15 N de carga aplicada para amostras com tamanho de grão de $12\mu m$ e a amostra comercial e.max CAD [®] , identificada pela seta vermelha, após 10.000 ciclos de deslizamento.	92
Figura 41 - Taxa de desgaste específico k para (a) 2, (b) 5, (c) 10 e (d) 15 N de carga aplicada para amostras com tamanho de grão de $12\mu m$ e a amostra comercial e.max CAD [®] , identificada pela seta vermelha, após 10.000 ciclos de deslizamento. .	93

Figura 42 - Fotografias das superfícies das trilhas de desgaste, obtidas após 10.000 ciclos de deslizamento, mostrando a morfologia das trilhas para amostra vítrea quando testado sob carga aplicada de (a) 2, (b) 5 e (c) 10 N. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	94
Figura 43 - Imagem da morfologia da trilha de desgaste da amostra vítrea testada com 10 N, após 10.000 ciclos de deslizamento. Na região 1 percebe-se regiões onde as trincas envolvem pedaços da tribocamda com aspecto de folha e a região 2 refere-se a um pedaço da tribocamada, com formato de folha, que já sofreu fadiga. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	95
Figura 44 - Imagens da morfologia da trilha de desgaste, obtidas por MEV, para amostra (a) 16%-12 e (b) 32%-12 para carga aplicada de 2 N, após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	96
Figura 45 - Imagens da morfologia da trilha de desgaste para amostra 16%-12 (a) e (c) e 32%-12 (b) e (d) para carga aplicada de (a) e (c) 5, (b) e (d) 10 N, após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados. .	97
Figura 46 - Imagens da morfologia da trilha de desgaste, obtidas por MEV, para amostra 45%-12 para carga aplicada de (a) 2, (b) 5 e (c) 10 N, após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	98
Figura 47 - Imagens das morfologias das trilhas de desgaste para amostra 65%-12 (a, b e c) e amostra comercial e.max CAD® (d, e e f) para carga aplicada de 2 (a, d), 5 (b, e) e 10 N (c, f). Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	98
Figura 48 - Imagem de micrografia mostrando a morfologia da trilha de desgaste para amostra de LS2 comercial e.max CAD® para carga aplicada de 10 N, após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	99
Figura 49 - Imagens de MEV (elétrons retroespalhados) da morfologia da trilha de desgaste, obtidas após 10.000 ciclos de deslizamento, para amostra 80%-12 para carga aplicada de (a) 5, (b) 10 e (c) 15 N. As imagens (d), (e) e (f) foram obtidas para a amostra 90%-12 para carga de 5, 10 e 15 N, respectivamente. Da mesma forma, as imagens (g), (h) e (i) são da amostra 100%-12 para 5, 10 e 15 N, respectivamente.	100

Figura 50 - Variação da taxa de desgaste específico k com variação da carga aplicada para amostras (a) vidro, (b) 16%-12, (c) 32%-12, (d) 45%-12, (e) 65%-12 e (f) e.max CAD (LS2 comercial)	102
Figura 51 - Variação da área desgastada relação à carga aplicada para amostras (a) vidro, (b) 16%-12, (c) 32%-12, (d) 45%-12, (e) 65%-12, (f) e.max CAD (LS2 comercial), (g) 80%-12, (h) 90%-12 e (i) 100%-12.	103
Figura 52 - Variação do coeficiente de atrito (COF) com relação ao número de ciclos de deslizamento para amostras de meta- e dissilicato de lítio, após 10.000 ciclos de deslizamento.	111
Figura 53 - Coeficiente de atrito médio (COF) para amostras de meta- e dissilicato de lítio após 10.000 ciclos de deslizamento, onde VC refere-se as vitrocerâmicas.	112
Figura 54 - Taxa de desgaste específico (k) para amostras de metassilicato de lítio calculada após 10.000 ciclos de deslizamento, onde VD e VC referem-se ao vidro e à vitrocerâmica.	113
Figura 55 - Imagens das morfologia das trilhas de desgaste, obtidas por MEV com elétrons retroespalhados, para as amostras (a) M2 VD, (b) M2 VC, (c) M e.max, (d) M3 VD (e) M3 VC e (f) D e.max, após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	114
Figura 56 - Dureza (H) e módulo de elasticidade (E) das amostras de vidro de metassilicato de lítio e vitrocerâmicas, onde VC refere-se as vitrocerâmicas.	115
Figura 57 - Tenacidade à fratura por indentação (K_C) das amostras de vidro de metassilicato de lítio e vitrocerâmicas (VC).	116
Figura 58 - (a) Curvas do coeficiente de atrito (COF) contra o número de ciclos para amostras de vidro de SLS na forma de <i>bulk</i> e sinterizado; (b) COF médio para amostra <i>bulk</i> e sinterizada de vidro soda-lime.	122
Figura 59 - (a) Variação do COF com o número de voltas; (b) COF médio para amostras com 10 % de mineral.	123
Figura 60 - Variação do COF com o número de ciclos para amostras contendo 90 % de mineral.	124
Figura 61 - (a) Perfil da trilha de desgaste; (b) taxa de desgaste específico (k) para amostras de vidro soda-lime na forma <i>bulk</i> e sinterizado.	125

Figura 62 - (a) Perfis das trilhas de desgaste; (b) taxa de desgaste específico (k) para amostras contendo 10 % de mineral.	126
Figura 63 - (a) Perfis da trilha de desgasta; (b) taxa de desgaste específico (k), para amostras contendo 10 e 90 % de mineral.	126
Figura 64 - Morfologia da trilha de desgaste para amostra de vidro (a) <i>bulk</i> e (b) sinterizada. As imagens foram obtidas após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	130
Figura 65 - Morfologia da trilha de desgaste para amostra de vidro sinterizado (a) e amostras contendo 10 % de (b) albita, (c) alumina, (d) petalita e (e) quartzo. As imagens foram obtidas após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	131
Figura 66 - Análise química da superfície desgastada para amostra contendo 10 % de alumina.	131
Figura 67 - Imagens da morfologia da trilha de desgaste para as amostras contendo 10 % de albita (a), petalita (c) e alumina (e). Bem como, para para as amostras com 90 % de (b) albita, (d) petalita e (f) alumina. As imagens foram obtidas após 10.000 ciclos de deslizamento. As imagens foram obtidas via MEV, por elétrons retroespalhados.	132
Figura 68 - Diagrama de fase do sistema ternário $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. As estrelas apresentadas na figura correspondem às composições preparadas nesse estudo. Composições dos vidros preparados, de acordo com a Tabela 11: estrela amarela - composição Al7; estrela rosa - composição Al5; estrela roxa - composição (BEALL, 1991); estrela azul - composição Al15; estrela vermelha - composição Al17 (DECHANDT <i>et al.</i> , 2020) e estrela verde - composição Al25. Adaptado de (BEALL, 1991).	141
Figura 69 - Curvas de ATD para os vidros Al15, Al17 e Al25 para granulometria (a) 1,5-1 mm e (b) $\leq 40 \mu m$, onde T_g e T_x são as temperaturas de transição vítrea e cristalização, respectivamente.	148
Figura 70 - Dilatometria dos vidros AL15, Al17 e Al25, onde T_g e T_r referem-se à temperatura de transição vítrea e temperatura de amolecimento dilatométrico, respectivamente.	149

Figura 71 - Difratoograma de raios X para a composição Al15 tratada termicamente à 1000° durante 1 h (linha preta), 20 h (linha vermelha) e 40 h (linha azul). As fichas utilizadas para indexação dos picos foram JCPDS 19-768, 35-610, 3-523 e 85-1722 para orto-, clino-, protoenstatita e cordierita, respectivamente.	150
Figura 72 - Difratoograma de raios X para composições Al15, Al17 e Al25 cristalizadas à 1000 °C. durante 20 h. As fichas utilizadas para indexação dos picos foram JCPDS 19-768, 35-610, 3-523, 85-1722 e 34-189 para orto-, clino-, protoenstatita, cordierita e forsterita, respectivamente	151
Figura 73 - Microscopia eletrônica de varredura para composições Al15, Al17 e Al25 cristalizadas à 1000 °C. durante 20 h. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	152
Figura 74 - Análise química puntual, via EDS, das amostras (a) Al15-20h, (b) Al17-20h e (c) Al25-20h. As estruturas identificadas como (1), nas imagens (a) e (b) referem-se a estrutura da enstatita, ao passo que (2) está relacionado à forsterita e (3) à cordierita, nas imagens (b) e (c).	152
Figura 75 - Curvas de ATD para os vidros Al15+XZr para granulometria (a) 1,5-1 mm e (b) $\leq 40\mu m$, onde T_g e T_x são as temperaturas de transição vítrea e cristalização, respectivamente.	153
Figura 76 - Dilatometria dos vidros AL15, AL15+1Zr, AL15+3Zr e Al15+5Zr, onde T_g e T_r refere-se à temperatura de transição vítrea e temperatura de amolecimento dilatométrico, respectivamente.	154
Figura 77 - 0.5cm - DRX das amostras AL150+XZr tratadas à 1000°C durante 20 h. As fichas utilizadas para indexação dos picos foram JCPDS 19-768, 35-610, 3-523 e 85-1722 para orto-, clino-, protoenstatita e cordierita, respectivamente.	155
Figura 78 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras Al15+XZr tratadas à 1000 ° durante 20 h, (a) refere-se à amostra Al15+1Zr, (b) à Al15+3Zr e (c) à Al15+5Zr. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	156
Figura 79 - Imagem de MEV e mapas de análise química da amostra Al15+1Zr tratada à 1000 ° durante 20 h. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	157
Figura 80 - Imagem de MEV e mapas de análise química da amostra Al15+3Zr tratada à 1000 ° durante 20 h. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	157

Figura 81 - Imagem de MEV e mapas de análise química da amostra Al15+3Zr tratada à 1000 ° durante 20 h. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.	158
Figura 82 - DRX com temperatura da amostra Al15+5Zr. As quatro primeiras linhas estão relacionados a difração da amostra medidas à 700, 750, 800 e 850 °C, respectivamente. As linhas tracejadas na vertical representam o 2θ de difração para as composições cordierita (linha vermelha), ortoestatita (azul), clinostatita (magenta), protoestatita (verde escuro), SiO_2 (verde claro), solução sólida de β -quartzo (bordô), coesita (laranja) e cristobalita (roxo). As linhas tracejadas preta, enumeradas como 1 e 2, representam os valores de 2θ onde ocorrem difrações de duas ou três formas da estatita. A linha enumerado como 1 ($2\theta = 31,14^\circ$) corresponde à difração mais intensa da orto- e da clinostatita. Ao passo que a linha 2 ($2\theta = 28,13^\circ$) corresponde à difração mais intensa da protoestatita, a segunda mais intensa da ortoestatita e a terceira mais intensa da clinostatita.	159
Figura 83 - DRX vidro AL15+5Zr tratado à 1000 ° durante 10, 20 e 40 h, com aquecimento e resfriamento lento.	160
Figura 84 - DRX vidro AL15+5Zr tratado à 1000 ° durante 20 h, com aquecimento e resfriamento rápido e lento.	161
Figura 85 - DRX do pó de vidro AL15+5Zr tratado à 1000 ° durante 20 h, com aquecimento e resfriamento lento.	162
Figura 86 - DRX vidro AL15+5Zr tratado à 900 ° durante 20 h, com aquecimento lento e rápido e resfriamento rápido.	163
Figura 87 - DRX vidro AL15+5Zr tratado à 900 ° durante 20 h, com aquecimento e resfriamento rápido.	164

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tratamento térmico para nucleação e crescimento de cristais, tamanho de cristal e fração volumétrica cristalizada.	33
Tabela 2 - Raio de contato Hertziano calculado, pressão de contato Hertziano calculado, raio de contato experimental e pressão de contato experimental medidos ao final dos teste de vidro e vitrocerâmicas de LS2 deslizando com esferas de alumina e WC.	43
Tabela 3 - Descrição das amostras, das temperaturas e dos tempos de tratamento térmico. T_n e t_n são a temperatura e o tempo de nucleação, respectivamente; T_c e t_c são a temperatura e o tempo de crescimento, respectivamente. Na fração volumétrica cristalizada a % indica quantos por cento da amostra foi cristalizada.	51
Tabela 4 - Taxa de desgaste específico (k) calculada para amostras com diferentes frações volumétricas cristalizadas e tamanho de cristal de 8 e 12 μm . A porcentagem no nome da amostras está relacionada à sua fração volumétrica cristalizada.	55
Tabela 5 - Descrição das amostras e dos parâmetros utilizados nos testes utilizando tribômetro pino-sobre-disco.	69
Tabela 6 - Descrição das amostras e dos parâmetros utilizados nos testes utilizando tribômetro pino-sobre-disco.	89
Tabela 7 - Descrição das amostras utilizadas nos testes tribológicos.	109
Tabela 8 - Dureza Vickers das amostras de compósitos vidro SLS + mineral, medida pela Dra. Gisele (SANTOS, 2017).	127
Tabela 9 - Raio de contato Hertziano calculado, módulo de elasticidade e razão de Poisson dos minerais utilizados.	128
Tabela 10 - Raio de contato experimental e pressão de contato experimental medidos ao final dos testes tribológicos.	129
Tabela 11 - Composição dos vidros preparados em porcentagem em peso (%wt).	144
Tabela 12 - Temperaturas e tempos de calcinação e fusão e temperatura de recozimento.	145
Tabela 13 - Composição dos vidros preparados em porcentagem em peso (%wt).	146
Tabela 14 - Temperaturas e tempos de recozimento dos vidros preparados na segunda etapa.	146

Tabela 15 - Tratamentos térmicos do vidro Al15+5Zr.	147
Tabela 16 - Dados da dilatométrica.	150
Tabela 17 - Temperatura de transição vítrea (T _g) e temperatura de cristalização (T _x) dos vidros preparados, obtidas do ATD	154
Tabela 18 - Dados da dilatométrica.	155

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	OBJETIVOS	28
	REFERÊNCIAS	28
2	EFEITO DO TAMANHO DE CRISTAL NO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE VITROCERÂMICAS DE DISSILICATO DE LÍTIO DESLIZANDO CONTRA ESFERAS DE ALUMINA E CARBETO DE TUNGSTÊNIO	31
2.1	INTRODUÇÃO	31
2.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
2.3	RESULTADOS	35
2.4	DISCUSSÃO	39
2.5	CONCLUSÕES	43
	REFERÊNCIAS	44
3	INFLUÊNCIA DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA CRISTALIZADA E DO TAMANHO DE CRISTAL NO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE VITROCERÂMICAS DE DISSILICATO DE LÍTIO	46
3.1	INTRODUÇÃO	46
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	50
3.3	RESULTADOS	52
3.4	DISCUSSÃO	57
3.5	CONCLUSÕES	61
	REFERÊNCIAS	62
4	VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS DE VITROCERÂMICAS DE DISSILICATO DE LÍTIO COM O NÚMERO DE CICLOS: MECANISMOS DE DESGASTE	66
4.1	INTRODUÇÃO	66
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	68
4.3	RESULTADOS	70
4.4	DISCUSSÃO	80
4.5	CONCLUSÕES	84
	REFERÊNCIAS	85
5	VARIAÇÃO DO DESGASTE EM RELAÇÃO À CARGA APLICADA PARA VITROCERÂMICAS DE DISSILICATO DE LÍTIO: VALIDAÇÃO DA EQUAÇÃO DE ARCHARD	86
5.1	INTRODUÇÃO	86
5.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	88
5.3	RESULTADOS	90
5.4	DISCUSSÃO	101
5.5	CONCLUSÕES	104
	REFERÊNCIAS	104
6	ESTUDO DO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE VITROCERÂMICAS BASEADAS EM CRISTAIS DE META- E DISSILICATO DE LÍTIO	106

6.1	INTRODUÇÃO	106
6.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	108
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	111
6.4	CONCLUSÕES	116
	REFERÊNCIAS	117
7	COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE COMPÓSITOS DE VIDRO-MINERAL	119
7.1	INTRODUÇÃO	119
7.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	121
7.3	RESULTADOS	122
7.3.1	COF - coeficiente de atrito	122
7.3.2	k - Taxa de desgaste específico	124
7.3.3	Mecanismos de desgaste	128
7.4	CONCLUSÕES	132
	REFERÊNCIAS	133
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	136
8.1	TRABALHOS FUTUROS	138
	APÊNDICE A - ESTÁGIO NO EXTERIOR	140

1 INTRODUÇÃO

A etimologia da palavra *Tribologia* remonta às palavras gregas *Tribo* e *Logos*, que significam “esfregar, atritar, friccionar” e “fundamento, pensamento, palavra, razão, conhecimento...”, respectivamente (HUTCHINGS, 1992). Portanto, a palavra Tribologia significa algo como o conhecimento, ou estudo, do ato de atritar, friccionar. Segundo H. P. Jost, considerado um dos pais da tribologia, “Tribologia é a ciência e a tecnologia da interação entre superfícies em movimento relativo e assuntos ou práticas relacionadas” (JOST, 2006). Logo, tribologia é a ciência que estuda os fenômenos relacionados à interação entre superfícies em movimento relativo. Desses fenômenos pode-se destacar o atrito, o desgaste e a lubrificação. Em relação a suas descrições, no decorrer do texto desta tese serão apresentadas teorias que descrevem o desgaste, bem como os diferentes mecanismos pelos quais o desgaste ocorre. Em relação ao atrito, apesar de serem apresentados resultados referentes ao coeficiente de atrito dos sistemas tribológicos aqui estudados, apenas será definido como “a resistência encontrada de um corpo em se mover sobre outro”(HUTCHINGS, 1992). Nada será tratado sobre a lubrificação.

O fenômeno de desgaste corresponde à remoção de material da superfície, que pode ocorrer devido ao deslizamento de uma superfície sobre outra quando uma carga é aplicada (SULONG; AZIZ, 1990). A remoção de material por deslizamento depende de diversos parâmetros, tais como a rugosidade da superfície, pressão de contato, dureza, módulo de elasticidade das superfícies, condições atmosféricas e condições de deslizamento. De acordo com esses parâmetros, há diversos tipos de desgaste.

Em geral, o desgaste pode ser atribuído aos mecanismos de adesão, abrasão ou corrosão da superfície (SULONG; AZIZ, 1990). O desgaste adesivo é o tipo de desgaste mais comum e ocorre quando uma superfície sólida desliza sobre outra e causa remoção de pequenas partículas. Quando uma superfície rugosa e mais dura, ou partículas duras, riscam um material menos duro tem-se o desgaste abrasivo. A interação entre superfícies e o ambiente ocasionam um desgaste químico, chamado de desgaste corrosivo. O tipo de desgaste por erosão ocorre quando partículas sólidas ou líquidas colidem contra uma superfície causando a remoção de material, aumentando, com isso, sua rugosidade. Impactos repetitivos entre duas superfícies causam desgaste por impacto (HUTCHINGS, 1992; SULONG; AZIZ, 1990).

Sulong e Aziz (1990) sumarizaram como esses tipos de desgaste ocorrem em ambiente bucal. Por exemplo: o desgaste abrasivo ocorre quando mastiga-se alimentos duros ou durante a escovação, pois os cremes dentais possuem partículas abrasivas que fazem o polimento dos dentes; a corrosão ocorre na presença de ácidos, ou quando o pH da boca varia, e pela lubrificação da saliva.

O desgaste dos dentes ocorre naturalmente e depende de diversos fatores, como a força

da mastigação e os hábitos alimentares de cada indivíduo. Entretanto, tal desgaste pode ser acelerado pela introdução de corpos estranhos (como restaurações, pontes e aparelhos ortodônticos) no ambiente bucal (SULONG; AZIZ, 1990), principalmente se as propriedades desses corpos forem diferentes das propriedades naturais dos dentes.

O primeiro material vitrocerâmico usinável, utilizado em implantes dentários, foi patenteado pela Corning Glass Work Co. em 1972 (TANAKA *et al.*, 1991). Em 1985, a primeira vitrocerâmica bioativa usinável foi criada, assim como a primeira vitrocerâmica usinável com cristais de mica ($K_2O - MgF_2 - MgO - Si_2O$), que foi patenteada com o nome de Dicor[®] (TANAKA *et al.*, 1991). DeLong *et al.*, em 1989, compararam o desgaste da Dicor[®] com duas porcelanas comerciais utilizadas na odontologia. Os testes foram realizados utilizando um ambiente bucal artificial e dentes naturais como contraface. Verificou-se que o desgaste Dicor/esmalte foi 50 % menor que o apresentado pelas outras porcelanas (Porcelana fundida com metal, Cerestone[®] e Ceramco[®]) (DELONG *et al.*, 1989).

No decorrer dos anos, novos testes tribológicos foram realizados utilizando vitrocerâmicas contendo mica com diferentes frações cristalinas. Por exemplo, vitrocerâmicas contendo 50 % de cristais de mica, com diferentes tamanhos de cristal, foram investigadas tribologicamente por Nagarajan e Jahanmir em 1996. Eles utilizaram o tribômetro pino-sobre-disco variando a carga aplicada (1 a 20 N) e o número de ciclos (1 a 318 ciclos). Com isso, verificaram a existência de três modos de desgaste para esse sistema (NAGARAJAN; JAHANMIR, 1996). No primeiro modo, denominado por fratura localizada, microfraturas surgiram para baixas cargas e poucos ciclos. No segundo modo, para cargas altas e poucos ciclos, fraturas, com extensão da largura da trilha desgastada, surgiram na interface mica/vidro. Finalmente, no modo de fratura extensiva, para cargas ≥ 2 N e muitos ciclos, a taxa de desgaste aumentou significativamente e o diâmetro de contato foi de 3 a 4 vezes maior que o contato elástico calculado (NAGARAJAN; JAHANMIR, 1996). Para esse sistema, o coeficiente de atrito variou entre 0,4 e 0,6 e decaiu com o aumento da carga aplicada (NAGARAJAN; JAHANMIR, 1996).

O sistema vitrocerâmico contendo cristais de diopísidio [$Ca(Mg, Al)(Si, Al)_2O_6$], com tamanho de cristal variando entre 0,2-0,5 μm , foi estudado por Erol *et al.* em 2000. Utilizando um equipamento de fabricação própria, com 20 N de carga aplicada e velocidade linear de 0,21 m/s, eles verificaram que a dureza Vickers diminuiu com o aumento do tamanho de grão, ao passo que o desgaste aumentou (EROL *et al.*, 2000). Isto é, as vitrocerâmicas ficaram menos resistentes ao desgaste com o aumento do tamanho de cristal.

Park e Ozturk investigaram o desgaste e a dureza Knoop do sistema apatita-wolastonita ($MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5-F$), produzindo vitrocerâmicas através do tratamento térmico do vidro fundido e do vidro prensado (PARK; OZTURK, 2008). Eles verificaram que a dureza era maior e o desgaste menor na superfície da amostra fundida, comparando com os valores obtidos no

volume à 0,5 mm de profundidade. Para a amostra prensada, não houve variações significativas de dureza e desgaste. A variação das propriedades estava relacionada com a presença de cristais de wolastonita na superfície da amostra, que são mais duros e mais resistentes ao desgaste que os cristais de apatita, encontrados no interior da amostra (PARK; OZTURK, 2008). Os valores da taxa de desgaste específica encontrados foram de $(0,70 \pm 0,05) \cdot 10^{-4} \text{mm}^3/\text{Nm}$ na superfície e de $(2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{mm}^3/\text{Nm}$ no volume da amostra fundida (PARK; OZTURK, 2008).

Molla, Kumar e Basu, em 2009, investigaram o atrito e o desgaste do sistema vitrocerâmico $K_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-MgO-F$, com 70% de cristais de mica, através do movimento de *fretting* (em português: corrosão de atrito acelerado por vibrações diferenciais na interface) de uma esfera de aço em um ambiente seco e com saliva artificial. O valor mais alto de coeficiente de atrito encontrado foi de 0,88 e 0,67 para ambiente seco e em saliva artificial, respectivamente. Em relação ao desgaste, verificou-se que a taxa de desgaste diminuiu com o aumento do número de ciclos de *fretting* e foi menor para o ambiente contendo saliva artificial. Isso ocorreu devido à formação de uma camada triboquímica, que reduziu o desgaste e o coeficiente de atrito. Para o ambiente seco, o mecanismo de desgaste dominante foi devido à tensão mecânica induzida, ao passo que, para o ambiente com saliva, a corrosão triboquímica induzida tornou-se o mecanismo dominante (MOLLA; KUMAR; BASU, 2009).

A primeira vitrocerâmica baseada em cristais de dissilicato de lítio (LS_2), visando aplicação odontológicas, foi patenteada em 1998 com o nome de IPS Empress 2®. Posteriormente, foi desenvolvido outra vitrocerâmica de LS_2 (IPS e.max®) com melhores propriedades mecânicas, devido à diminuição do tamanho de cristal (SILVA *et al.*, 2017). O LS_2 apresenta boas propriedades mecânicas, durabilidade química e translucidez similar à translucidez natural dos dentes (ALBASHAIRECH *et al.*, 2010; MATHIAS, 2015; SENK, 2017; SERBENA *et al.*, 2015). A grande vantagem do LS_2 , em relação às demais vitrocerâmicas usadas em implantes dentários, é a alta resistência à fratura, que possibilita sua utilização em próteses de três dentes (ALBASHAIRECH *et al.*, 2010).

Em 2010, Albashaireh *et al.* compararam o desgaste de oito cerâmicas diferentes, inclusive LS_2 (IPS e.max®), utilizando um simulador de mastigação, onde aplicou-se 49 N, sobre uma esfera de zircônia, e 300.000 repetições. Os resultados indicaram que o LS_2 tem maior resistência ao desgaste que as vitrocerâmicas de fluorapatita e nanofluorapatita. Além disso, o desgaste ocorreu devido à fadiga produzida pelo movimento repetitivo do simulador. Nesse mecanismo de desgaste, o movimento repetitivo causa trincas subsuperficiais. Quando essas trincas encontram a superfície, ocorre a remoção do material envolvido pelas trincas (ALBASHAIRECH *et al.*, 2010).

Lee *et al.* investigaram o atrito e os mecanismos de desgaste entre LS_2 e o esmalte dentário em ambiente contendo água destilada. Eles utilizaram movimento recíproco em um teste

pino (LS_2 - IPS e.max[®]) sobre plano (esmalte), com 9,8 N de carga aplicada sobre o pino. O valor de coeficiente de atrito obtido foi de $0,64 \pm 0,039$ (LEE *et al.*, 2014). Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que o deslizamento do LS_2 sobre o esmalte causa trincas e lascamento na superfície do esmalte, caracterizando um desgaste abrasivo (LEE *et al.*, 2014).

O tribômetro pino sobre disco, com uma esfera de alumina na extremidade do pino, foi utilizado para verificar como o coeficiente de atrito e o volume desgastado se comportavam para diferentes acabamentos de superfície do LS_2 (PENG *et al.*, 2015). Para tanto, Peng *et al.* prepararam as superfícies do LS_2 com quatro diferentes valores de rugosidade (1846, 164, 69 e 28 nm). Os testes foram realizados com velocidade linear de 2,5 mm/s, 10.000 ciclos e cargas aplicadas de 5 e 25 N. Verificou-se que o coeficiente de atrito aumentava com a carga, para superfícies mais rugosas. Porém, não houve diferença significativa para as superfícies bem polidas. Da mesma forma, o desgaste aumentou com a carga e a rugosidade, exceto para a amostra mais polida submetida à 5 N (PENG *et al.*, 2015). Em relação aos mecanismos de desgaste, todas as superfícies desgastadas apresentaram trincas, deformação plástica e remoção de material por cisalhamento, sugerindo um desgaste abrasivo (PENG *et al.*, 2015).

Zhang *et al.* investigaram o desgaste para diferentes grupos da vitrocerâmica de LS_2 (IPS e.max[®]), onde variou-se a largura, entre 0,19 a 0,35 μm , e o comprimento do cristal, entre 0,61 a 2,75 μm . Eles realizaram testes de desgaste através de um simulador de mastigação utilizando movimento recíproco e $2,4 \cdot 10^6$ ciclos. Não foi encontrada relação entre o tamanho de cristal e o desgaste. Entretanto, verificou-se que as vitrocerâmicas de LS_2 com maior dureza apresentavam menor desgaste (ZHANG *et al.*, 2018).

Os comportamentos tribológicos das vitrocerâmicas de LS_2 vêm sendo estudadas desde 1989 (SILVA *et al.*, 2017). Diversos equipamentos foram utilizados com diferentes parâmetros e diferentes contrafaces, já descrito anteriormente (ALBASHAIRECH *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2014; PENG *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2018). Em relação à estrutura das amostras, variou-se a preparação da superfície (PENG *et al.*, 2015) e o tamanho de cristal (ZHANG *et al.*, 2018). Contudo, dentro do nosso conhecimento, não há trabalhos publicados com um estudo sistemático do comportamento tribológico com a variação das propriedades microestruturais das vitrocerâmicas de LS_2 . Portanto, este trabalho de doutorado propõe o estudo da relação entre o tamanho de cristal e a fração volumétrica cristalizada e o comportamento tribológico dessa vitrocerâmica. Essas análises serão apresentadas nos Capítulos 2 e 3, respectivamente. O Capítulo 2, que estuda o comportamento tribológico em relação ao tamanho de cristal, foi publicado na revista *Industrial lubrication and tribology*, com o título: *Effect of the crystal size on tribological properties of lithium disilicate glass-ceramics sliding against alumina and tungsten carbide spheres* (CRUZ *et al.*, 2020).

Inicialmente, a hipótese levantada foi que o comportamento tribológico das vitrocerâmicas estaria relacionado às suas propriedades mecânicas. Utilizou-se a Equação de Archard e o índice de plasticidade, para verificar essa hipótese. De maneira geral, a Equação de Archard relaciona o desgaste ao inverso da dureza da superfície estudada, enquanto o índice de plasticidade poderia relacionar o desgaste à tendência da variação da razão entre a dureza e o módulo de elasticidade relativo.

No Capítulo 4 o comportamento tribológico das vitrocerâmicas foi estudado com relação à variação do número de ciclos, isto é, em relação à distância percorrida. Isto possibilitou um estudo dos mecanismos pelos quais as vitrocerâmicas sofreram desgaste da superfície. Para finalizar a análise em relação às vitrocerâmicas de LS_2 , com os estudos apresentados no cap. 3, verificou-se que a Equação de Archard expressa melhor a tendência da variação do desgaste da superfície do que o índice de plasticidade. Por essa razão, no Capítulo 5 é apresentado um estudo que verifica a aplicabilidade dessa equação em materiais vitrocerâmicos, variando-se a carga aplicada utilizada nos testes tribológicos.

Ademais, estudou-se o comportamento tribológico de vitrocerâmicas baseadas em uma mistura de cristais de meta- e dissilicato de lítio. Essas vitrocerâmicas têm potencial aplicação em telas de dispositivos eletrônicos e implantes odontológicos. Para a primeira aplicação, as vitrocerâmicas foram preparadas com tamanho de cristal nanométrico, para que fossem transparentes à luz visível. Alguns resultados das propriedades mecânicas apresentadas no Capítulo 6 foram publicadas na revista *Ceramics international*, com o título: *Highly translucent nanostructured glass-ceramic* (SOARES *et al.*, 2021a).

Além das vitrocerâmicas com possível aplicação odontológica, no Capítulo 7 foi estudado o comportamento tribológico de compósitos de vidro-mineral. Os minerais albita, alumina, petalita e quartzo foram misturados em proporções de 10 e 90 %, em volume, com vidro reciclado de janela (soda-lime-sílica) e sinterizados, visando possível aplicação como mármore sintético, usado na construção civil. Alguns resultados apresentados no Capítulo 7 foram publicados na revista *Composites part B*, com o título: *New engineered stone: development and characterization of mineral-glass composites* (SANTOS; CROVACE; ZANOTTO, 2019).

Por fim, no Apêndice, serão apresentados as caracterizações térmicas, mecânicas e estruturais de vitrocerâmicas do sistema $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (MAS). Vidros de sistema MAS foram preparados e caracterizados no Instituto de Cerâmica e Vidro (ICV - *Instituto de Cerámica y Vidrios*) do Conselho Superior de Investigações Científicas (CSIC - *Consejo Superior de Investigaciones Científicas*), durante o período de doutorado sanduíche realizado em Madri - Espanha.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral dessa tese foi a produção de vitrocerâmica de dissilicato de lítio (LS_2) e avaliação de seu comportamento tribológico em função da fração volumétrica cristalizada e do tamanho de cristal e, com isso, verificar a validade da Equação de Archard para os sistemas vitrocerâmicos.

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar os comportamentos tribológicos das vitrocerâmicas de LS_2 em função de sua microestrutura e fração volumétrica cristalizada;
- Comparar as características tribológicas da vitrocerâmica e do vidro de LS_2 ;
- Caracterizar os comportamentos tribológicos em função do tamanho de cristal;
- Evidenciar os fatores determinantes para a resistência tribológica em materiais vitrocerâmicos.

Em relação ao período do doutorado sanduíche, o objetivo proposto no estágio de doutorado no exterior foi a produção de vidros e vitrocerâmicas dos sistemas $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, que possibilitassem o crescimento da fase clinoenstatita, para caracterização tribológica. A fase clinoenstatita possui alta tenacidade à fratura ($4,6 \text{ MPa.m}^{0,5}$ (BEALL, 1991)). Logo, com o crescimento dessa fase podia-se investigar a relação entre a tenacidade à fratura e o comportamento tribológico das vitrocerâmicas do sistema MAS.

Os objetivos específicos foram:

- Produção de vidros dos sistemas $MgO-Al_2O_3-SiO_2$;
- Caracterização térmica dos vidros dos sistemas $MgO-Al_2O_3-SiO_2$;
- Produção de vitrocerâmicas dos sistemas $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ com diferentes frações cristalizadas;
- Caracterização estrutural dos vidros e das vitrocerâmicas obtidas;
- Caracterização tribológica das amostras obtidas.

REFERÊNCIAS

ALBASHAIREH, Z. S. M. *et al.* Two-body wear of different ceramic materials opposed to zirconia ceramic. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 104, p. 105-113, 2010.

BEALL, G. H. Chain silicate glass-ceramics. **Journal of non-crystalline solids**, v. 129, n. 1-3, p. 163-173, 1991.

CRUZ, C.; MATHIAS, I.; SENK, M. V.; SOUZA, G. B.; SERBENA, F. C. Effect of crystal size on the tribological properties of lithium disilicate glass-ceramics sliding against alumina and tungsten carbide spheres. **Industrial Lubrication and Tribology**, v. 72, n. 9, p. 1109-1116, 2020. <https://doi.org/10.1108/ILT-08-2019-0352>

DELONG, R.; SASIK, C.; PINTADO, M. R.; DOUGLAS, W. H. The wear of enamel when opposed by ceramic systems. **Dental Materials**, v. 5, p. 266-271, 1989.

EROL, M. *et al.* Characterization of a glass-ceramic produced from thermal power plant fly ashes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 2208-2214, 2000.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. Londres: Arnol, 1992.

JOST, H. Peter. Tribology: How a word was coined 40 years ago. **Tribology and lubrication technology**, v. 62, n. 3, p. 24-28, 2006.

LEE, A. *et al.* Wear behavior of human enamel against lithium disilicate glass ceramic and type III gold. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 112, p. 1399-1405, 2014.

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

MOLLA, A. R.; KUMAR, B. V. M.; BASU, B. Friction and wear mechanisms of $K_2O - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - F$ glass ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 2481-2489, 2009.

NAGARAJAN, V. S.; JAHANMIR, S. The relationship between microstructure and wear of mica-containing glass-ceramics. **Wear**, v. 200, p. 176-185, 1996.

PARK, J.; OZTURK, A. Effect of microstructure on the tribological properties of apatite-wollastonite glass ceramic. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 9, p. 230-233, 2008.

PENG, Z.; RAHMAN, M. I. A.; ZHANG, V.; YIN, L. Wear behavior of pressable lithium disilicate glass ceramic. **Journal of Biomedical Materials Research B**, v. 104B, p. 968-978, 2015.

SANTOS, G. G.; CROVACE, M. C.; ZANOTTO, E. D. New engineered stone: development and characterization of mineral-glass composites. **Composites Part B** v. 167, pp. 556-565, 2019.

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

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

SILVA, L. H. *et al.* Dental ceramics: a review of new materials and precessing methods. **Brazilian Oral Research**, v. 31. p. 133-146, 2017.

SOARES, V. O.; SERBENA, F. C.; OLIVEIRA, D. D. S.; DA CRUZ, C.; MUNIZ, R. F.; ZANOTTO, E. D. Highly translucent nanostructured glass-ceramic. **Ceramics international**, v. 47, pp. 4707-4714, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.039>.

SULONG, Z. A.; AZIZ, R. A. Wear of materials used in dentistry: a review of literature. **The Journal Prosthetic Dentistry**, v. 63, p. 342-349, 1990.

TANAKA, N. *et al.* Cutting effectiveness and wear carbide burs on eight machinable ceramics and bovine dentin. **Dental Materials**, v. 7, p. 247-253, 1991.

ZHANG, Z. *et al.* Effects of crystal refining on wear behavior and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 81, p. 52-60, 2018.

2 EFEITO DO TAMANHO DE CRISTAL NO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE VITROCERÂMICAS DE DISSILICATO DE LÍTIO DESLIZANDO CONTRA ESFERAS DE ALUMINA E DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO

2.1 INTRODUÇÃO

Propriedades tribológicas tais como atrito, desgaste e lubrificação, são importantes para aplicação de diversos materiais, especialmente no corpo humano. Sulong e Aziz sumarizaram os tipos de desgaste presentes em um ambiente bucal (SULONG; AZIZ, 1990). Por exemplo, o desgaste abrasivo ocorre quando mastiga-se alimentos duros ou durante a escovação, o desgaste erosivo ocorre na presença de ácidos e o desgaste corrosivo é uma consequência da lubrificação da saliva (SULONG; AZIZ, 1990).

As vitrocerâmicas são muito usadas como próteses e em restaurações dentais. Vitrocerâmicas baseadas em cristais de dissilicato de lítio (LS_2) são usadas desde 1988 (LIEN *et al.*, 2015) e apresentam boa estética e estabilidade química, além de dureza e translucidez similar às natural dos dentes (ALBASHAIRECH *et al.*, 2010; SERBENA *et al.*, 2015). A grande vantagem do LS_2 , quando comparado com outras vitrocerâmicas usadas em aplicações odontológicas, é a sua alta tenacidade à fratura, que possibilita a produção de próteses de três dentes (ALBASHAIRECH *et al.*, 2010).

Alguns estudos reportam o comportamento tribológico de vitrocerâmicas de LS_2 . Albashaireh *et al.* compararam oito cerâmicas, inclusive IPS e.max[®] Press (vitrocerâmica comercial baseada em LS_2), usando um simulador de mastigação (ALBASHAIRECH *et al.*, 2010). Aplicando-se 49 N sobre uma esfera de zircônia e 300.000 repetições, verificou-se que as vitrocerâmicas baseadas em LS_2 apresentaram melhor resistência ao desgaste que as vitrocerâmicas baseadas em fluorapatita e nanofluorapatita (ALBASHAIRECH *et al.*, 2010). O desgaste abrasivo foi observado no deslizamento de LS_2 sobre o esmalte dentário (LEE *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2012). Lee *et al.* investigaram os mecanismos de atrito e desgaste entre IPS e.max[®] e o esmalte dentário em água destilada (LEE *et al.*, 2014). O coeficiente de atrito (COF - do inglês: *coefficient of friction*) medido foi de 0,64 e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que o deslizamento do LS_2 causaram trincas e lascamento do esmalte dentário (LEE *et al.*, 2014). Wang *et al.* testaram cinco materiais, inclusive IPS Empress[®] (outra vitrocerâmica comercial baseada em LS_2), deslizando contra o esmalte dentário sob saliva artificial WANG *et al.*, 2012). Verificou-se que a matriz vítrea desgastou-se antes que a matriz cristalizada WANG *et al.*, 2012). Variando a morfologia dos cristais, largura entre 0,19 e 0,35 μm e comprimento entre 0,61 a 2,75 μm , de LS_2 (IPS e.max[®]), Zhang *et al.* mediram o desgaste contra o aço inoxidável (ASTM 403), usando um simulador de mastigação sob saliva artificial

(ZHANG *et al.*, 2018). A resistência ao desgaste da vitrocerâmica decresceu com a dureza. Isto é, a amostra com a menor dureza (7 GPa) apresentou o maior volume desgastado ($1,01 \pm 0,025 \text{ mm}^3$), enquanto a amostra com a maior dureza (8,5 GPa) apresentou o menor desgaste ($0,37 \pm 0,12 \text{ mm}^3$) (ZHANG *et al.*, 2018). Contudo, não foi encontrada relação entre o tamanho de cristal e a resistência ao desgaste (ZHANG *et al.*, 2018). Peng *et al.* mediram o atrito e o desgaste do IPS e.max Press[®] usando um tribômetro do tipo pino-sobre-disco e uma esfera de alumina como ponta do pino, para diferentes cargas aplicadas e preparação de superfície (PENG *et al.*, 2015). Eles verificaram que o COF variou com a rugosidade da superfície entre 0,15 e 0,45 para 5 N de carga aplicada. Para 25 N, o COF variou pouco com a rugosidade, em torno de 0,5. Entretanto, a amostra com a menor rugosidade (28 nm) apresentou o valor de COF mais alto para as duas cargas testadas (PENG *et al.*, 2015). Em relação ao volume desgastado, para a carga de 25 N, houve um aumento de $0,01 \text{ mm}^3$ para $0,035 \text{ mm}^3$ com o aumento da rugosidade de 28 nm para $1,846 \mu\text{m}$. De maneira geral, o desgaste aumentou com a carga e a rugosidade, exceto para superfície mais lisa testada contra 5 N de carga aplicada (PENG *et al.*, 2015).

Neste capítulo, estudou-se o comportamento tribológico da vitrocerâmica estequiométrica de LS_2 para diferentes tamanho de cristal e fração volumétrica cristalizada constante. Essas propriedades foram investigadas usando-se um tribômetro pino-sobre-disco em condição não lubrificadas e dois tipos de contraface: alumina e carbetto de tungstênio (WC). O objetivo foi investigar como o atrito e o desgaste são influenciados pelo tamanho de cristal e o material da contraface. A fração volumétrica cristalizada escolhida foi de 64 %, por ser próximo à fração volumétrica das vitrocerâmicas comerciais baseadas em LS_2 (VILLAS-BOAS *et al.*, 2019). A alumina e o WC foram escolhidos devido à alta dureza e grande utilização na investigação de cerâmicas. Além disso, para investigar o efeito da cristalização, foi utilizado um vidro de LS_2 como referência.

2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Vidros estequiométricos de LS_2 foram preparados a partir dos pós precursores (Li_2CO_3 : Synth 99,0%; SiO_2 : Empresa de Mineração Santa Rosa - Zetasil 2 - 99,95%). Os óxidos precursores foram secados em estufa a 100°C durante 8 horas, pesados e misturados em moinho de bolas por 2 h. A mistura foi colocada em um cadinho de platina, fundida em forno elétrico a 14500°C e vertida três vezes para melhor homogeneização do vidro. Os vidros obtidos foram aquecidos a 435°C por 2 horas, para alívio de tensão, e resfriados lentamente. As amostras foram cortadas, polidas sobre lixas de carbetto de silício, até 1200 mesh, e o polimento foi finalizado com suspensão de óxido de cério. Posteriormente, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico duplo para nucleação e crescimento dos cristais, de acordo com a Tabela

1. A fração volumétrica cristalizada e o tamanho de cristal foram medidos usando o *software ImageJ* (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012). As amostras apresentaram $64 \pm 5\%$ de fração volumétrica cristalizada e 8, 13 e $34 \mu\text{m}$ de tamanho de cristal. As fases cristalinas foram verificadas através de difração de raios X (DRX) usando um difratômetro Rigaku IV operando na geometria Bragg-Bretano, usando tubo de cobre. As medidas foram realizadas usando varredura contínua de 5° a 70° a uma velocidade de $1^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$.

Tabela 1: Tratamento térmico para nucleação e crescimento de cristais, tamanho de cristal e fração volumétrica cristalizada.

Tempo de nucleação em 460°C (h)	Tempo de crescimento em 538°C (h)	Tamanho de cristal (μm)	Fração volumétrica cristalizada (%)*
286,5	0,9	8 ± 1	64
102	2	13 ± 1	65
6,5	4,5	34 ± 2	62

Fonte: a autora.

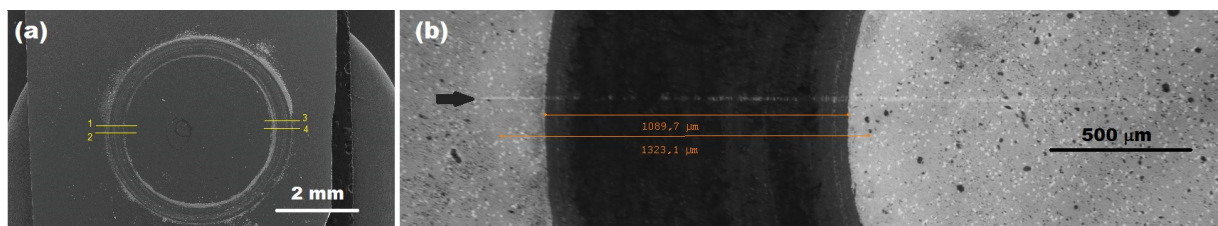
Nota: *Incerteza da fração volumétrica cristalizada: $\pm 5\%$.

O comportamento tribológico foi investigado através de um tribômetro pino-sobre-disco (*High-temperature - CSEM instruments*) usando esferas de alumina e WC com 3 mm de raio na extremidade do pino, sem lubrificação. Todas as medidas foram realizadas em $21,4 \pm 0,6^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $35 \pm 1\%$. A carga aplicada foi de 5 N, a velocidade linear de deslizamento de 5 cm/s e o raio da trilha de desgaste de 2 mm. O COF foi medido continuamente até 10.000 ciclos. Para ambas esferas, ao menos 3 testes foram realizados para cada amostra. As curvas de coeficiente de atrito (COF - do inglês: *coefficient of friction*), que serão apresentadas na Figura 4, foram escolhidas como a curva média das três curvas obtidas. Isto é, desde que as curvas estivessem próximas e apresentassem comportamentos similares, a curva do meio era escolhida. Caso as três curvas apresentassem comportamentos distintos ou estivessem distantes uma das outras, novos testes eram realizados até que a condição anterior fosse satisfeita. Entretanto, de maneira geral, duas curvas se sobrepunham e a terceira encontrava-se próxima à elas. Nesse caso, a curva escolhida, entre as curvas sobrepostas, era a que apresentava menos ruído. O COF médio foi calculado a partir da média aritmética do COF medido no fim dos testes tribológicos de cada curva, entre 9.500 e 10.000 ciclos de deslizamento.

Para calcular a taxa de desgaste específico (k) foi necessário medir o perfil da trilha desgastada e, a partir dele, calcular a área desgastada. As medidas do perfil da seção transversal da trilha foram realizadas utilizando o indentador instrumentado (UNAT/Asmec) do Complexo de Laboratórios Multi-Usuários (C-LABMU) da UEPG. O perfil foi medido perpendicularmente à direção de deslizamento do pino, a carga aplicada sobre a ponta do indentador (cônica - $5 \mu\text{m}$

de diâmetro) foi de 2 mN e o comprimento dos perfis variaram entre 1 e 2 mm. Foram medidos quatro perfis para cada trilha obtida. A Figura 1 (a) apresenta um esquema de onde os perfis eram medidos na trilha de desgaste. As linhas amarelas 1, 2, 3 e 4 são exemplos das posições dos perfis medidos para uma trilha. Portanto, para cada amostra 12 perfis foram medidos, pois para cada amostra três trilhas foram medidas. Na Fig. 1 (b) está indicado por uma seta preta a marca deixada pelo indentador ao medir o perfil de uma amostra. De maneira geral, a medida de perfil não deixa marcas na superfície da amostra, nessa amostra específica vê-se essa marca porque antes da medida de perfil a amostra foi metalizada para realização de medidas de microscopia eletrônica. Calculou-se a área desgastada pela área da curva de cada perfil. A área média desgastada, de cada amostra, foi calculada a partir da média aritmética das áreas dos perfis. Com a área média desgastada, calculou-se a taxa de desgaste específico (k) de cada amostra através do programa de aquisição de dados (TriboX 2.10.C) do tribômetro.

Figura 1: (a) Esquema das posições das medidas de perfil da trilha de desgaste. As linhas amarelas 1, 2, 3 e 4 representam as posições onde os perfis foram medidos. Essa imagem foi obtida via microscopia eletrônica de varredura (MEV) para uma amostra com 32 % de fração cristalizada e tamanho de cristal de $12\text{ }\mu\text{m}$; (b) Indicação (seta preta) da marca deixada pelo indentador instrumentado ao medir o perfil de uma amostra que foi metalizada para medida de MEV. Essa imagem foi obtida via microscopia óptica de uma amostra com 16 % de fração cristalizada e tamanho de cristal de $12\text{ }\mu\text{m}$.



Fonte: a autora.

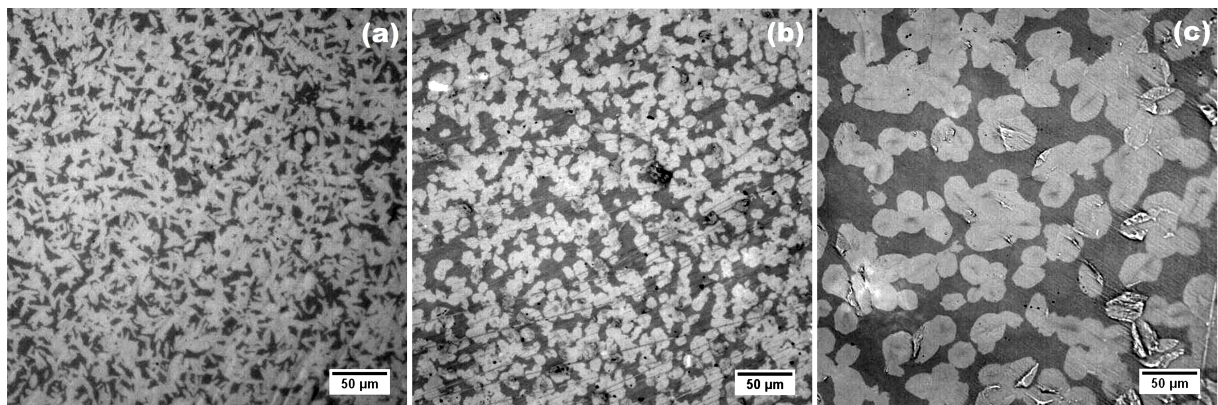
Para entender os mecanismos de desgaste, imagens da morfologia da trilha desgastada foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura (TESCAN - modelo MIRA3) do Complexo de Laboratórios Multi-Usuários (C-LABMU) da UEPG.

Além disso, o módulo de elasticidade (E) e a dureza (H) das amostras foram medidos usando o mesmo indentador instrumentado utilizado nas medidas de perfil. Essas medidas foram realizadas utilizando o método QCSM (do inglês: *quasi-continuous stiffness method*), um indentador de diamante com geometria Berkovich e carga máxima aplicada de 400 mN . Para cada amostra, uma matriz de 25 indentações foi medida. Os valores de E e H foram calculados utilizando o método de Oliver e Pharr (1992). A calibração do indentador foi realizada utilizando amostra de sílica padrão.

2.3 RESULTADOS

A microestrutura das amostras preparadas é apresentada na Figura 2 para tamanhos de cristal de (a) $8\ \mu\text{m}$, (b) $13\ \mu\text{m}$ e (c) $34\ \mu\text{m}$, uniformemente distribuídos na matriz vítrea. A Figura 3 mostra o difratograma de raios X para amostra vitrocerâmica de LS_2 com tamanho de cristal de $8\ \mu\text{m}$. Os picos de difração são devidos à fase $Li_2Si_2O_5$, identificados de acordo com a ficha JCPDS 82-2396.

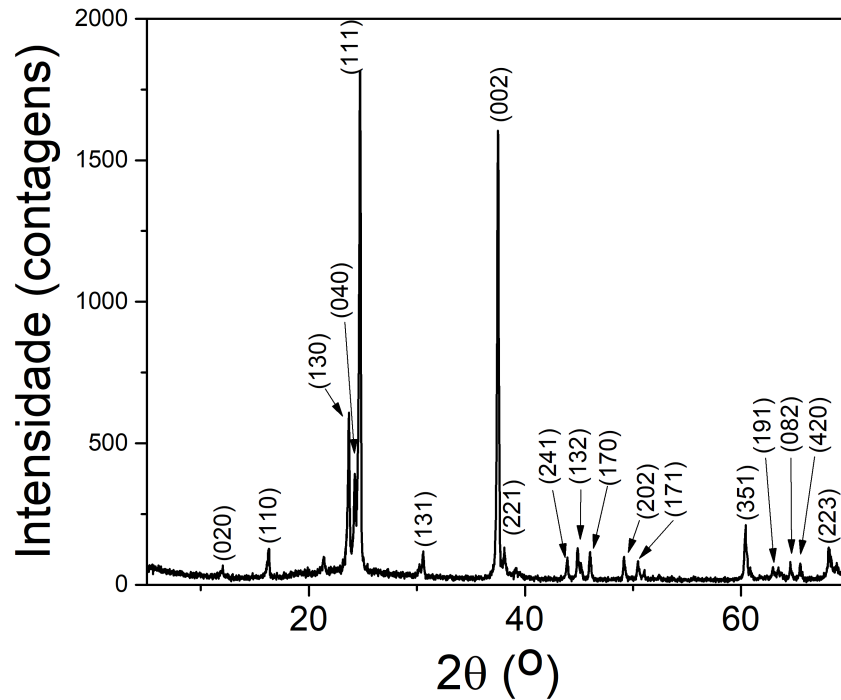
Figura 2: Microestrutura das amostras de LS_2 cristalizadas à temperatura de nucleação de $460\ ^\circ\text{C}$ por (a) 286,5 h, (b) 102 h e (c) 6,5 h e temperatura de crescimento de $538\ ^\circ\text{C}$ por (a) 0,9 h, (b) 2 h e (c) 4,5 h. O tamanho de cristal resultante foi de (a) $8\ \mu\text{m}$, (b) $13\ \mu\text{m}$ e (c) $34\ \mu\text{m}$ para aproximadamente 64% de fração volumétrica cristalizada.



Fonte: a autora.

A variação do COF em função número de ciclos, para esferas de alumina e WC, é apresentada na Figura 4 (a) e (b), respectivamente. Uma amostra de vidro de LS_2 é apresentada como referência. Para a esfera de alumina, todas as amostras apresentaram a mesma curva característica com muito ruído. O regime estacionário foi atingido em torno de 2.000 ciclos. Para a esfera de WC, as amostras com tamanho de cristal de 13 e $34\ \mu\text{m}$ atingiram o regime estacionário antes que a amostra vítrea, ao passo que a amostra de $8\ \mu\text{m}$ atingiu esse regime depois. Comparando as curvas de COF para ambas esferas, a alumina não apresentou o período de acomodação (*running-in*) entre a esfera e a superfície da amostra. A amostra de $8\ \mu\text{m}$ apresentou o valor mais alto para o COF médio no regime estacionário para ambas esferas, igual a $0,73 \pm 0,08$ para alumina e $0,71 \pm 0,02$ para WC. A Figura 4 mostra o COF médio medido depois de 10.000 ciclos de deslizamento, em função do tamanho de cristal para ambas esferas. As amostras vítrea e aquela com tamanho de cristal de $8\ \mu\text{m}$ apresentaram os maiores valores tanto para esfera de alumina, quanto para o WC. O uso da esfera de alumina aumentou o COF do vidro em 15 %, se comparado à esfera de WC. Para demais amostras, observou-se uma ligeira diminuição do COF quando as amostras foram testadas contra a esfera de alumina. Para a esfera de WC, as

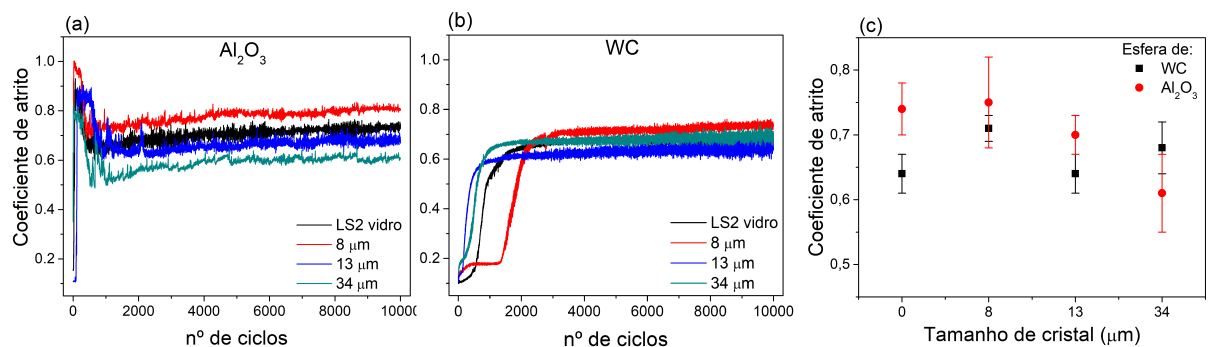
Figura 3: Difratoograma de raios X para amostra com 64 % de fração volumétrica cristalizada e tamanho de cristal de 8 μm .



Fonte: a autora.

amostras cristalizadas apresentaram COF ligeiramente maior que o da amostra vítrea, exceto a amostra com tamanho de cristal de 13 μm .

Figura 4: Variação do coeficiente de atrito em função do número de ciclos de deslizamento para amostra vítrea de LS_2 e vitrocerâmicas, como tamanho de cristal de 8, 13 e 34 μm , para esfera de (a) alumina e (b) carbeto de tungstênio (WC); (c) Coeficiente de atrito médio em função do tamanho de cristal medido contra alumina (círculos vermelhos) e WC (quadrados pretos).

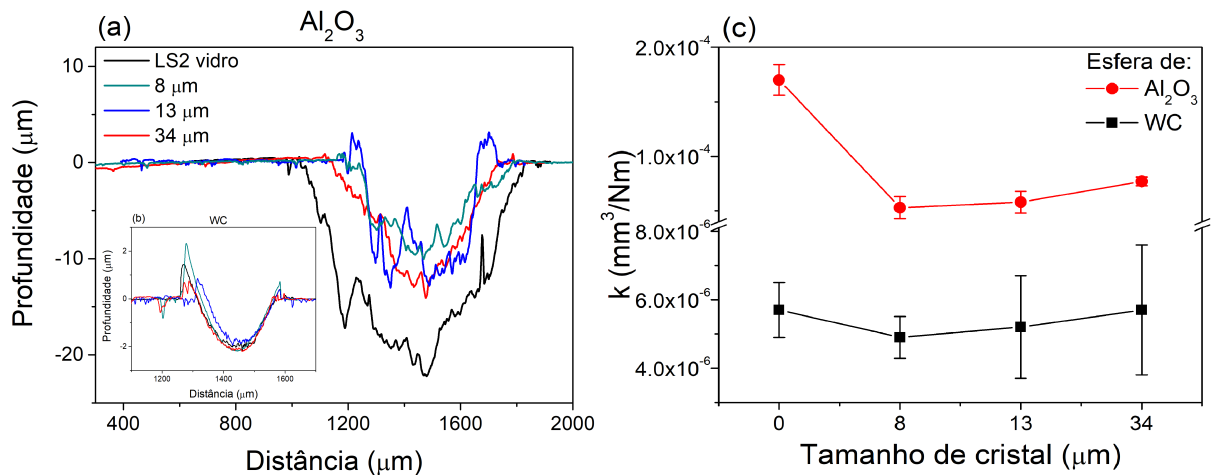


Fonte: a autora.

Os perfis das trilhas desgastadas são apresentados na Figura 5 (a) para esfera de alumina e (b) para WC. A cristalização reduziu a área desgastada, em comparação à amostra vítrea, apenas para esfera de alumina. A amostra com 8 μm de tamanho de cristal apresentou a menor

área desgastada para esfera de alumina, equivalente a 28 % da área desgastada na amostra vítrea. Porém, a amostra com maior tamanho de cristal ($34\ \mu\text{m}$) apresentou uma área desgastada equivalente a 41 % da área da amostra de vidro. Usando a esfera de WC, as trilhas apresentaram características similares. Comparando o perfil da trilha de desgaste para ambas esferas, a esfera de WC produz uma trilha mais lisa, estreita e rasa, enquanto que a esfera de alumina produz uma trilha mais rugosa, larga e profunda. A taxa de desgaste específico (k) é apresentada na Figura 5 (c). A taxa de desgaste específico medida usando a esfera de WC foi 20 vezes menor que a medida para esfera de alumina. O menor valor de k foi medido para amostra $8\ \mu\text{m}$ testada contra WC, igual a $(4,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}\ \text{mm}^3/\text{N.m}$. O maior valor foi de $(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}\ \text{mm}^3/\text{N.m}$, obtido para amostra vítrea testada contra alumina. A cristalização aumentou a resistência ao desgaste. Esse aumento foi maior para esfera de alumina do que para de WC, quando o vidro de LS_2 foi usado como referência. As amostras vitrocerâmicas testadas contra alumina mostraram uma pequena diminuição da resistência ao desgaste com o tamanho de cristal. Para esfera de WC, houve uma pequena diminuição em k quando comparada à amostra vítrea e a de tamanho de cristal de $8\ \mu\text{m}$. Porém, não houve variação de k com o tamanho de cristal significativo dentro do erro experimental.

Figura 5: Perfil da trilha desgastada para vidro e vitrocerâmicas de LS_2 , com tamanho de cristal de 8, 13 e $34\ \mu\text{m}$, depois de 10.000 ciclos de deslizamento para esfera de (a) alumina e (b) WC (inserido na Fig. 4(a)); Taxa de desgaste específico para vidro e vitrocerâmicas de LS_2 em função do tamanho de cristal, testado contra Al_2O_3 (círculos vermelhos) e WC (quadrados pretos).



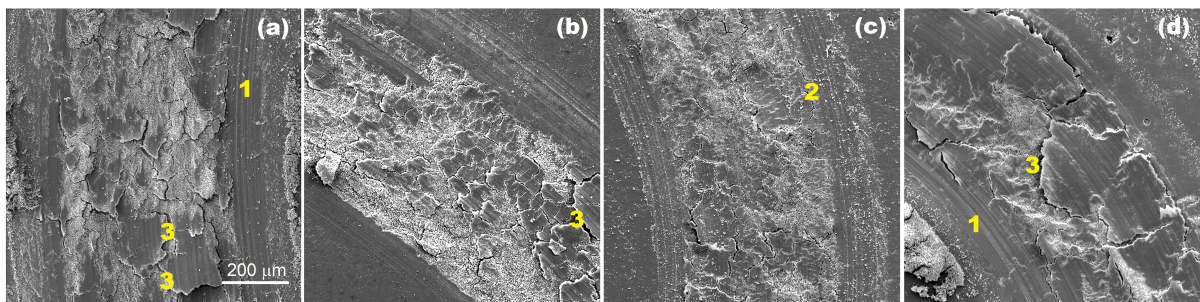
Fonte: a autora.

A Figura 6 mostra a morfologia da trilha desgastada produzida pelo deslizamento das esferas de alumina e WC. Todas as amostras apresentaram desgaste abrasivo, caracterizado por riscos paralelos na trilha desgastada (HUTCHINGS, 1992). Entretanto, as imagens da trilhas referentes aos testes realizados com a esfera de WC apresentaram mais riscos, enquanto as imagens para a esfera que alumina apresentaram mais material amorfisado na trilha de desgaste. Logo,

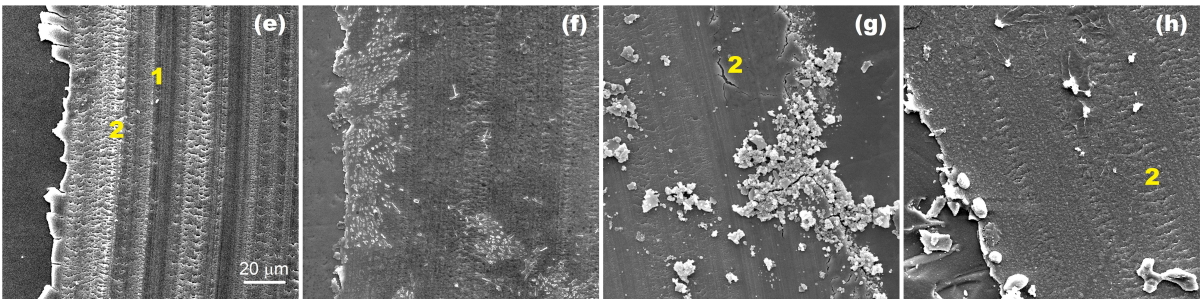
as imagens de MEV confirmaram o aspecto rugoso (alumina) e liso (WC) das trilhas inferido a partir dos perfis das trilhas de desgaste apresentados na Figura 5 (a). Uma grande quantidade de detritos foi produzida durante os testes para ambas as esferas.

Figura 6: Imagem de microscopia eletrônica de varredura, obtida com elétrons retroespalhados, das trilhas de desgaste para vidro (a) e (e) e vitrocerâmicas de LS_2 com 64 % de fração volumétrica cristalizada e tamanho de cristal de 8 μm (b) e (f), 13 μm (c) e (g) e 34 μm (d) e (h) depois de 10.000 ciclos de deslizamento. Para as imagens (a), (b), (c) e (d) utilizou-se uma esfera de alumina como contraface e para imagens (e), (f), (g) e (h) uma esfera de carbeto de tungtênio. Nas imagens os números 1, 2 e 3 exemplificam regiões com os riscos, os microtrincamentos e os lascamentos, respectivamente, das trilhas de desgaste.

Alumina:



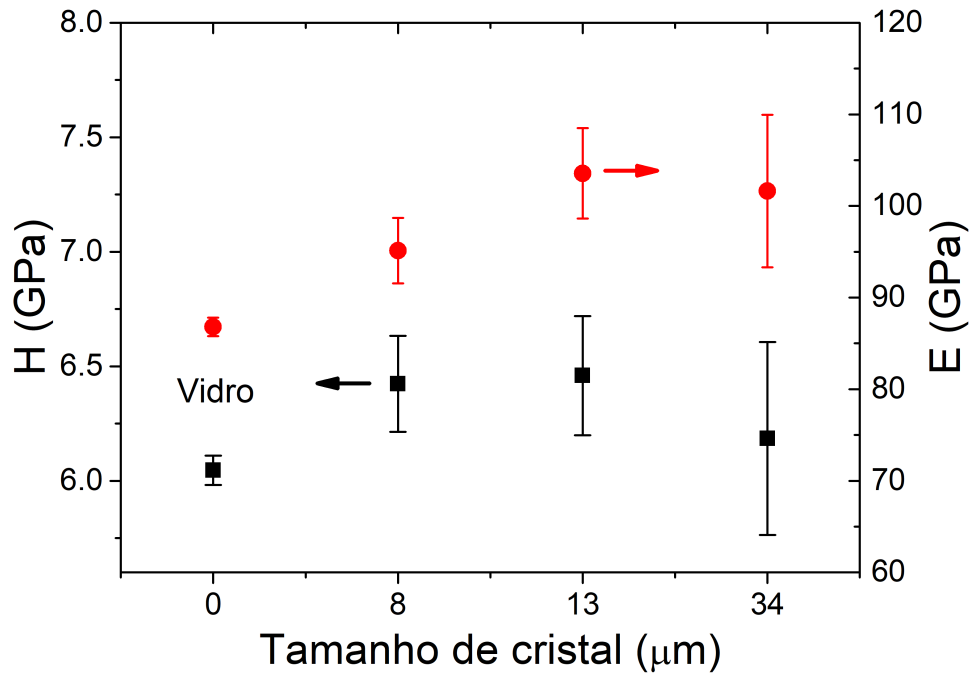
Carbeto de tungtênio:



Fonte: a autora.

A dureza (H) e o módulo de elasticidade (E) em função do tamanho de cristal são apresentados na Figura 7. A cristalização aumentou H e E das vitrocerâmicas de LS_2 em relação ao vidro, entretanto o tamanho de cristal não causou uma diferença significativa. Os valores médios de H e E foram $H = 6,05 \pm 0,06$ GPa e $E = 100 \pm 4$ GPa para amostras cristalizadas e $H = 6,4 \pm 0,1$ GPa e $E = 86 \pm 1$ GPa para amostra vítrea. A amostra de vidro apresentou a menor barra de erro e com o aumento do tamanho do cristal ocorreu um aumento da barra. Isso pode estar relacionado ao tamanho da microestrutura (tamanho do cristal) em relação ao tamanho da impressão do indentador na superfície da amostra. Para cristais menores, a superfície da amostra é mais homogênea em relação ao tamanho do indentador, resultando numa menor dispersão dos valores de H e E.

Figura 7: Dureza (H) (quadrados pretos) e módulo de elasticidade (E) (esferas vermelhas) em função do tamanho de cristal para o vidro e vitrocerâmicas de LS_2 .



Fonte: a autora.

2.4 DISCUSSÃO

A Figura 4(a) mostrou que todas as amostras apresentaram a mesma curva característica quando testadas contra alumina. No início dos testes, o COF cresceu continuamente até um valor entre 0,8 e 1,0. Depois de 200 a 600 ciclos de deslizamento, o COF diminuiu, atingindo um valor aproximadamente constante que se manteve até o fim do teste, caracterizando o regime estacionário. Esse valor variou entre 0,65 e 0,73. Entretanto, as curvas obtidas para esfera de WC apresentaram um comportamento diferente de acordo com a Figura 4(b). A curva do COF foi caracterizada por três estágios. O primeiro estágio, o regime de *running-in* (BUSHNER *et al.*, 2013; FOERSTER *et al.*, 2007; KATO; ADACHI, 2001; LUDEMA, 2001) variou com o tamanho de cristal. Esse regime foi menor para as amostras com tamanho de cristal de 13 e 34 μm .

O *running-in* está relacionado com a acomodação entre a esfera e a superfície da amostra (BUSHNER *et al.*, 2013; FOERSTER *et al.*, 2007; KATO; ADACHI, 2001; LUDEMA, 2001). Para a esfera de WC, esse regime ocorreu entre 100 e 1.200 ciclos. O segundo estágio da curva está relacionado a um regime de transição, onde um mecanismo complexo de fratura e deformação ocorreu (BUSHNER *et al.*, 2013). A duração dessas transições foi aproximadamente o mesmo número de ciclos para todas as amostras. A amostra com tamanho de cristal de 13 μm

atingiu o regime estacionário após 500 ciclos de deslizamento, aproximadamente, seguida pela amostra de 34 μm e o vidro. A amostra de 8 μm apresentou o maior regime de *running-in*, com o fim do regime transitório em, aproximadamente, 2.000 ciclos.

A partir da Figura 5 não se notou uma diferença significativa na variação do valor de k com o tamanho de cristal utilizando a esfera de WC. Portanto, o tamanho de cristal não influenciou a resistência ao desgaste nesse caso. Por outro lado, a cristalização reduziu o valor de k em 70 % para a esfera de alumina. O menor valor de k foi obtido para a amostra vitrocerâmica com tamanho de cristal de 8 μm . Para esfera de alumina, o valor de k cresce ligeiramente com o tamanho de cristal. De acordo com a Figura 4(a) para a esfera de alumina, no início dos testes, o COF variou entre 0,8 e 1,0, sugerindo que o desgaste foi mais severo (ADACHI; KATO; CHEN, 1997). A perda da severidade pode ser devida à formação de uma tribocamada, a qual protegeu a superfície contra o desgaste (MOLLA; KUMAR; BASU, 2009). Considerando a severidade no início do teste, k aumentou para $10^3 \text{ mm}^3/N.m$ para todas as amostras testadas contra a esfera de alumina. Tal fato não ocorreu para os testes usando a esfera de WC. Comparando a taxa de desgaste das duas esferas, o k foi uma ordem de grandeza maior para a esfera de alumina em relação a de WC. Para a amostra vítrea, essa diferença foi de duas ordens de grandeza. De maneira geral, o regime de desgaste foi moderado para esfera de WC e severo para a de alumina (ADACHI; KATO; CHEN, 1997; HUTCHINGS, 1992).

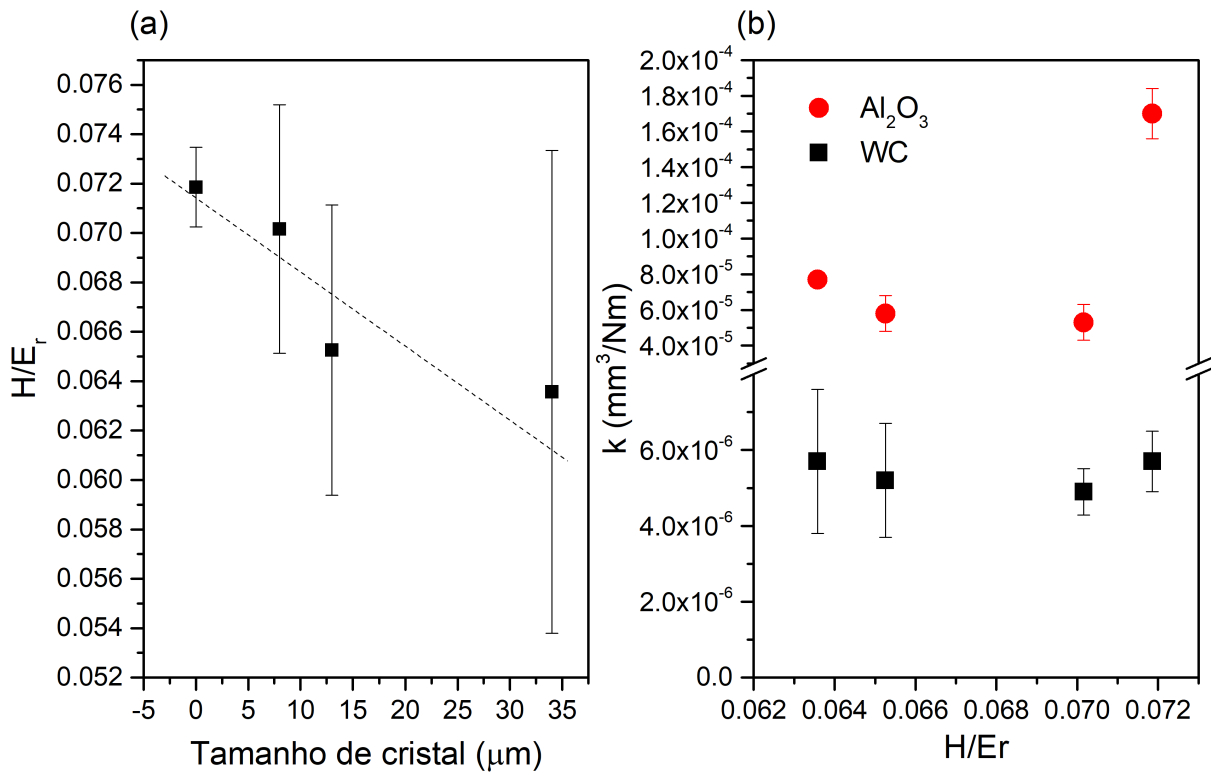
Duas questões surgem a partir desses resultados: como o tamanho de cristal influencia na abrasão e por que o material da contraface causa uma variação tão grande na taxa de desgaste? Em relação à primeira questão, como os mecanismos de desgaste dependem tanto da tensão elástica quanto da plástica, espera-se que a variação de k dependa da dureza e do módulo de elasticidade medidos. Tal dependência é apresentada na Figura 8. O índice de plasticidade H/E_r pode ser usada para investigar essa dependência, desde que o trabalho dissipado, como deformação plástica, diminua com o aumento do raio (CHENG; CHENG, 2004). Esse processo foi testado para um grande número de materiais de acordo com (PINTAUDE, 2013). Na relação, E_r é o módulo de elasticidade reduzido, dado por:

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

onde o primeiro termo do lado direito está relacionado à amostra e o segundo termo ao indentedor de diamante. A razão H/E_r calculada foi de torno de 0,07 para o vidro e 0,06 para as vitrocerâmicas. Esses valores estão próximos aos valores calculados para a safira e são maiores que os valores para metais dúcteis ($\approx 0,02$) e menores que os da sílica fundida ($\approx 0,14$) (CHENG; CHENG, 2004). Além disso, essa razão decresce com o tamanho de cristal (Fig. 8(a)). Entretanto, a diminuição da resistência à abrasão não foi verificada nesse estudo, como visto na

Figura 8(b). A razão para isso não ficou clara, talvez isso reflita a limitação do índice de plasticidade como parâmetro universal. Vitrocerâmicas são uma mistura de fases cristalinas e amorfas, na qual a correlação entre a abrasão e o tamanho de cristal envolve um complexo sistema onde a tenacidade à fratura é uma propriedade importante (SERBENA; ZANOTTO, 2012). Outro fator importante é a tensão residual, devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica da matriz vítrea e dos cristais, que surge do resfriamento a partir de T_g . Em vitrocerâmicas de LS_2 , a tensão residual nos cristais é compressiva, enquanto que na matriz vítrea, em média, é trativa. A tensão residual pode produzir microtrincamento (SERBENA; ZANOTTO, 2012). Como o principal mecanismo de remoção de material é por fratura, tensões trativas no vidro pode promover a fratura e aumentar a taxa de desgaste. Entretanto, mais investigações são necessárias para comprovar essa hipótese.

Figura 8: (a) Índice de plasticidade H/E_r calculada em relação ao tamanho de cristal. A linha é apenas uma guia para os olhos; (b) Taxa de desgaste específico em relação ao índice de plasticidade H/E_r para o vidro e vitrocerâmicas de LS_2 .



Fonte: a autora.

A influência do material da esfera em k pode ser entendido com base no contato mecânico. O raio de contato de Hertz e a pressão de contato calculados, o raio e a pressão de contato experimental no fim do teste são apresentados na Tabela 10. O raio de contato de Hertz (a) foi calculada considerando-se uma esfera sobre um carga normal (w) pressionada contra um plano, de acordo com:

$$a = \left(\frac{3wr}{4E_r} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

onde r é o radio da esfera e E_r , nesse caso, é o módulo de elasticidade efetivo, que depende da razão de Poisson e o módulo de elasticidade da esfera e do plano (HAMILTON, 1983; HUTCHINGS, 1992). O módulo de elasticidade e a razão de Poisson usados foram 416 GPa e 0,23 para alumina e 600 GPa (MUNRO, 1997) e 0,204 para WC (DOI *et al.*, 1970), respectivamente. Para o vidro e as vitrocerâmicas foram usados os valores de E da Fig. 7 e o ν de (GONZAGA *et al.* 2008). Para ambas esferas, o vidro apresentou os maiores valores do raio de contato Hertziano e experimental, consequentemente as menores pressões de contato. As pressões de contato Hertzianas calculadas foram entre 340 e 370 MPa e foram consideradas as pressões de contato do início dos testes. Com o decorrer dos testes, as amostras desgastaram e o raio de contato aumentou, diminuindo a pressão de contato. Exceto para amostra vítrea, o raio experimental foi, aproximadamente, quatro vezes maior que o raio Hertziano para a esfera de alumina no fim dos testes. Para a esfera de WC, o raio foi duas vezes maior. A Equação de Archard, para o desgaste por deslizamento, relaciona a taxa de desgaste (Q) com a dureza (H) e a carga aplicada (P) (HUTCHINGS, 1992):

$$Q = \frac{KP}{H}, \quad (3)$$

onde K é uma constante adimensional relacionada com a deformação das asperidades das superfícies durante o desgaste, isto é, com a severidade do teste (HUTCHINGS, 1992). Para ambas as esferas, a razão P/H foi aproximadamente constante. Portanto, a grande diferença entre os valores da taxa de desgaste específico $k (= K/H)$ apresentado na Figura 5 foi devido à variação de K . Consequentemente, a severidade do teste, usando diferentes esferas, pode estar relacionada com a natureza das superfícies de contato. Usando a esfera de alumina, o contato foi entre óxidos. Ao passo que, usando a esfera de WC, foi entre óxido e carbetto.

A morfologia das trilhas desgastadas (Figura 6) mostrou que todas as amostras apresentaram riscos paralelos à direção de deslizamento, o que caracteriza desgaste abrasivo. Os perfis da trilha de desgaste foram mais rugosas para a esfera de alumina do que os da esfera de WC. Em relação à esfera de WC, os riscos paralelos indicam que o mecanismo de desgaste predominante foi a abrasão. Além disso, todas as amostras apresentaram microtrincamento. O microtrincamento foi mais intenso na amostra vítrea do que nas vitrocerâmicas, revelando que a cristalização aumentou a resistência ao desgaste. Para amostras vitrocerâmicas, o microtrincamento aumentou com o tamanho de cristal. Para a esfera de alumina, todas as amostras apresentaram lascamento, de acordo com a morfologia da trilha desgastada. Provavelmente, o regime

de desgaste foi severo com extenso microtriticamento no estágio inicial dos testes. Com o prosseguir dos testes, o material removido caiu dentro da trilha de desgaste e formou uma camada de material deformado, que previniu a continuação do regime severo (MOLLA; KUMAR; BASU, 2009). O material dentro da trilha sofreu deformações cíclicas, em decorrência da passagem repetida da esfera no mesmo local, transformando o regime de severo para moderado. Todas as amostras apresentaram desgaste por fadiga, o qual ocorre quando trincas subsuperficiais encontram a superfície da amostra (ALBASHAIRECH *et al.*, 2010) removendo o material envolto a trinca (ALBASHAIRECH *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2014; NAGARAJAN; JAHANMIR, 1996). Tal comportamento é tipicamente observado em materiais frágeis quando submetidos à testes do tipo pino-sobre-disco.

Tabela 2: Raio de contato Hertziano calculado, pressão de contato Hertziano calculado, raio de contato experimental e pressão de contato experimental medidos ao final dos teste de vidro e vitrocerâmicas de LS2 deslizando com esferas de alumina e WC.

Tamanho de cristal (μm)	Tipo de esfera	Raio de contato Hertziano calculado (μm)	Pressão de contato Hertziano calculado (MPa)	Raio de contato experimental (μm)	Pressão de contato experimental (MPa)
Vidro	Al_2O_3	66,8	357	367	12
8	Al_2O_3	65,1	376	284	20
13	Al_2O_3	63,7	392	225	32
34	Al_2O_3	64,0	389	309	17
Vidro	WC	68,3	341	163	60
8	WC	66,7	358	139	82
13	WC	65,3	373	146	75
34	WC	65,7	370	138	84

Fonte: a autora.

2.5 CONCLUSÕES

A cristalização aumentou a resistência ao desgaste de vitrocerâmicas de LS_2 , quando comparada a vidros do mesmo material. Para a esfera de WC, nenhuma diferença significativa foi observada no comportamento tribológico quando se comparou vidro e vitrocerâmica. Por outro lado, uma grande diferença foi observada utilizando a esfera de alumina, que apresentou um regime de desgaste severo, com coeficiente de atrito variando entre 0,8 e 1 no início dos testes. Aumentando os ciclos de deslizamento, o coeficiente de atrito diminuiu para valores entre 0,65 e 0,73, devido à formação de uma tribocamada formada pelos detritos removidos plasticamente. Para esfera de WC, o coeficiente de atrito aumentou continuamente até um valor estacionário entre 0,65 e 0,71. A taxa de desgaste específico aumentou levemente com o tamanho de cris-

tal para esfera de alumina. Além disso, a cristalização diminuiu em uma ordem de grandeza a taxa de desgaste, passando de $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ (amostra vítrea) para, aproximadamente, $6 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ para as amostras cristalizadas. Não houve variação significativa no desgaste das amostras medido contra a esfera de WC. Os valores de taxa de desgaste específico calculados para essa esfera ficaram em torno de $5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. De maneira geral, o desgaste das amostras ocorreu devido à abrasão, independente a contraface utilizada. Entretanto, o desgaste foi mais severo no início dos testes utilizando a esfera de alumina como contraface. Ao passo que, para a esfera de WC, o desgaste se manteve em um regime moderado durante todos os testes.

REFERÊNCIAS

- ALBASHAIREH, Z. S. M. *et al.* Two-body wear of different ceramic materials opposed to zirconia ceramic, **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 104, p. 105-113, 2010.
- ADACHI, K., KATO, K. and CHEN, N. Wear map of ceramics, **Wear**, v. 203-204, p. 291-301, 1997.
- BUSHNER, S. *et al.* Comparison of the mechanical and tribological properties of a sintered low expansion $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ glass-ceramic and a commercial cooktop plate, **European Journal of Glass Science and Technology**, v. 54, p. 211-217, 2013.
- CHENG, Y.; CHENG, C. Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements, **Material Science Engineering R**, v. 44, p. 91-149, 2004.
- DOI, H.; FUJIWARA, Y.; MIYAKE, K.; OSAWA, Y. A systematic investigation of elastic moduli of WC-Co alloys, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 1, p. 1417-1425, 1970.
- FOERSTER, C. E. *et al.* Mechanical and tribological properties of AISI 304 stainless steel nitrided by glow discharge compared to ion implantation and plasma immersion ion implantation, **Nuclear Instruments and Methods and Physics Research B**, v. 257, p. 732-736, 2007.
- GONZAGA, C. C. *et al.* Mechanical properties and porosity of dental glass-ceramics hot-pressed at different temperatures, **Materials Research**, v. 11, p. 301-306, 2008.
- HAMILTON, H. Explicit equations for stresses beneath a sliding spherical contact, **Journal of Mechanical Engineering Science**, v. 197, p. 53-59, 1983.
- HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. Londres: Arnol, 1992.
- KATO, K. and ADACHI, K. (2001), "Wear mechanisms", in. BHUSHAN. B. (Ed.), **Modern tribology handbook, Volume one: Principles of tribology**, CRC Press, Boca Raton.
- LEE, A. *et al.* Wear behavior of human enamel against lithium disilicate glass ceramic and type III gold. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 112, p. 1399-1405, 2014.
- LEIN, W. *et al.* Microstructural evolution and physical behavior of a lithium disilicate glass-ceramic. **Dental Materials**, v. 31, p. 928-940, 2015.
- LUDEMA, K. Friction, in. BHUSHAN. B. (Ed.), **Modern tribology handbook, Volume one:**

Principles of tribology. Boca Ratón: CRC Press, 2001.

MOLLA, A. R.; KUMAR, B. V. M.; BASU, B. Friction and wear mechanisms of $K_2O - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - F$ glass ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 2481-2489, 2009.

MUNRO, R. G. Evaluated material properties for a sintered α -alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, p. 1919-1928, 1997.

NAGARAJAN, V. S.; JAHANMIR, S. The relationship between microstructure and wear of mica-containing glass-ceramics. **Wear**, v. 200, p. 176-185, 1996.

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

PENG, Z.; RAHMAN, M. I. A.; ZHANG, V.; YIN, L. Wear behavior of pressable lithium disilicate glass ceramic. **Journal of Biomedical Materials Research B**, v. 104B, p. 968-978, 2015.

PINTAUDE, Z. Introduction of the Ratio of the Hardness to the Reduced Elastic Modulus for Abrasion. In: J. Gegner (Ed.), **Tribology - Fundamentals and Advancements**, InTech, 2013.

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

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

SULONG, Z. A.; AZIZ, R. A. Wear of materials used in dentistry: a review of literature. **The Journal Prosthetic Dentistry**, v. 63, p. 342-349, 1990.

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

WANG, L. *et al.* Friction and wear behaviors of dental ceramics against natural tooth enamel. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 2599-2606, 2012.

ZHANG, Z. *et al.* Effects of crystal refining on wear behavior and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 81, p. 52-60, 2018.

3 INFLUÊNCIA DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA CRISTALIZADA E DO TAMANHO DE CRISTAL NO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE VITROCERÂMICAS DE DISSILICATO DE LÍTIO

3.1 INTRODUÇÃO

Vitrocerâmicas são uma mistura de cristais, nucleados e crescidos de maneira controlada, e uma matriz vítrea. Em relação ao material puramente cerâmico, o controle da cristalização nas vitrocerâmicas permite a produção de pequenos cristais aleatoriamente distribuídos, o que pode diminuir a formação de microtrincamento, vazios e, conseqüentemente, a porosidade (HÖLLAND; BEAL, 2012; ZANOTTO, 2012). Além disso, a cristalização do vidro permite o desenvolvimento de materiais com diversas características químicas e físicas. Por exemplo, é possível produzir cristais com coeficiente de dilatação térmica muito baixo ou mesmo negativo (HÖLLAND; BEAL, 2012). Alguns cristais possuem propriedades luminescentes, dielétricas, magnéticas ou semicondutoras, o que possibilita combinar diferentes características em uma única vitrocerâmica (HÖLLAND; BEAL, 2012). Outra vantagem é a presença de planos de clivagem e de contornos de grão que podem impedir a propagação de trincas, melhorando as propriedades mecânicas das vitrocerâmicas em relação aos materiais vítreos (HÖLLAND; BEAL, 2012). A cristalização do vidro pode ocorrer de forma homogênea através do tratamento térmico, ou necessitar de agentes que possibilitem a nucleação dos cristais (HÖLLAND; BEAL, 2012; ZANOTTO, 2012). As vitrocerâmicas são produzidas com duas etapas, uma de preparação do vidro e outra de cristalização, a partir do tratamento térmico do vidro (ZANOTTO, 2012). De maneira geral, o tratamento térmico também ocorre em duas etapas, uma de nucleação e outra de crescimento dos cristais (HÖLLAND; BEAL, 2012; ZANOTTO, 2012).

As primeiras vitrocerâmicas produzidas, acidentalmente, eram baseadas em cristais de dissilicato de lítio (HÖLLAND; BEAL, 2012; STOOKEY, 1959). Desde então, esse sistema é considerado um dos sistemas básicos para compreender esse tipo de material. Por isso, as vitrocerâmicas de dissilicato de lítio (LS_2) foram utilizadas para a verificação da teoria de nucleação clássica e cinética de crescimento dos cristais em vitrocerâmicas (FOKIN; ZANOTTO; SCHMELZER, 2003; FOKIN; YURITSYN; ZANOTTO, 2005; JAMES, 1985; ZANOTTO; JAMES, 1985). Além disso, nas vitrocerâmicas de LS_2 os cristais estão sob tensão residual compressiva, uma vez que o coeficiente de expansão térmica do vidro ($\simeq 12 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (SERBENA *et al.*, 2015)) é maior que o dos cristais ($\simeq 10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (SERBENA *et al.*, 2015)) (MASTELARO; ZANOTTO, 1999; PINTO *et al.*, 2007; SERBENA; ZANOTTO, 2012; SOARES; LEPIENSKI, 2004).

Como dito no Capítulo 1, uma das maiores aplicações das vitrocerâmicas de LS_2 é na

odontologia. Tais vitrocerâmicas apresentam boas propriedades mecânicas, durabilidade química e, principalmente, translucidez semelhante à apresentada pelos dentes, resultando em uma boa estética. Um estudo sobre a influência da adição de ZrO_2 sobre a microestrutura, translucidez e resistência à flexão em vitrocerâmicas de LS_2 foi realizado por Apel *et al.* (2007). Eles verificaram que o aumento de ZrO_2 diminuiu o tamanho de cristal e a razão de contraste (razão de contraste igual a 1 significa opacidade total e igual a 0 transparência total). Entretanto, o valor mais alto de resistência à flexão biaxial foi encontrada para as vitrocerâmicas sem ZrO_2 , igual a 828 ± 104 MPa, que apresentou uma razão de contraste igual a 0,83 (APEL *et al.*,). Wang *et al.* estudaram a relação entre a concentração de P_2O_5 , como agente nucleante, em vitrocerâmicas de LS_2 , a translucidez e a resistência à flexão. Os melhores resultados foram obtidos para 1% em mol de P_2O_5 . Nesse caso, as vitrocerâmicas apresentaram resistência à flexão igual a 312,5 MPa, cristais alongados, com $1-3 \mu m$ de tamanho, e razão de contraste igual a 0,51 (WANG *et al.*,). Um estudo da influência da adição de pigmentos baseados em ZrO_2 na translucidez de vitrocerâmicas de LS_2 foi realizado por Yuan *et al.* (2013). Os pigmentos estudados diminuíram a translucidez das vitrocerâmicas, exceto para o pigmento contendo praseodímio (YUAN *et al.*, 2013). Fonzar *et al.* estudaram a relação entre a resistência à flexão e a translucidez de duas vitrocerâmicas comerciais de LS_2 (IPS e.max CAD® e IPS e.max Press®) e verificaram que apenas para a IPS e.max CAD® existia relação entre essas propriedades (FONZAR *et al.*, 2016).

Em relação as propriedades mecânicas, dentro do nosso conhecimento, as vitrocerâmicas de LS_2 apresentam, de maneira geral, tenacidade à fratura (K_{IC}) em torno de $3,5 MPa.m^{0,5}$ (HUANG *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2017; SERBENA *et al.*, 2015). Entretanto, Lien *et al.* mediram K_{IC} igual a $4,07 MPa.m^{0,5}$, realizando medidas pelo método SENB (do inglês: *simple-edge notched-beam*) e testando diferentes tratamentos térmicos para vitrocerâmica comercial IPS e.max CAD® (LIEN *et al.*, 2015). Eles estudaram a cinética de crescimento e obtiveram amostras que também apresentaram resistência à flexão igual a 367 MPa, módulo de elasticidade de 99 GPa e dureza de 8,25 GPa (LIEN *et al.*, 2015). A resistência à flexão do LS_2 foi amplamente estudada, destacando-se os valores obtidos por Jung *et al.*, de 617,88 MPa, que também estudaram a variação da translucidez com o tamanho de cristal (JUNG *et al.*, 2021), e Huang *et al.* que obtiveram 526 ± 107 MPa para uma nova composição de vitrocerâmicas de LS_2 (HUANG *et al.*, 2017). De acordo com Huang *et al.*, o alto valor de K_{IC} e resistência à flexão das vitrocerâmicas de LS_2 resultam do crescimento dos cristais alongados de LS_2 que se entrelaçam entre si (HUANG *et al.*, 2017).

Dos estudos que relacionam as propriedades das vitrocerâmicas de LS_2 com a microestrutura, pode-se destacar o realizado por Freiman e Hench, onde verificaram que a resistência à tração aumenta com fração volumétrica cristalizada e o tamanho de cristal (FREIMAN;

HENCH, 1972). Enquanto, o módulo de elasticidade e o coeficiente de dilatação térmica variam apenas com a fração volumétrica. Borom, Turkalo e Doremus estudaram a relação entre os cristais de LS_2 e de metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) com a resistência mecânica das vitrocerâmicas resultantes (BOROM; TURKALO; DOREMUS, 1975). Eles concluíram que o metassilicato diminui a resistência mecânica, ao passo que o LS_2 aumenta, pois diminui o caminho da fratura. Serbena *et al.* realizaram um amplo estudo das propriedades mecânicas das vitrocerâmicas de LS_2 com a variação da fração volumétrica cristalizada (SERBENA *et al.*, 2015). Propriedades como dureza (H), módulo de elasticidade (E) e K_{IC} aumentaram 28 %, 60 % e 21 %, respectivamente, para a amostra 100 % cristalizada, em relação a amostra vítrea. Eles mediram H igual a $8,3 \pm 0,6$ GPa, E igual a 133 ± 5 GPa e K_{IC} de $3,50 \pm 0,05$ $MPa.m^{0,5}$, para a amostra totalmente cristalizada. Em relação à resistência à flexão, o aumento foi de 150 % entre o vidro e a amostra totalmente cristalizada. Para variação do tamanho de cristal, Li *et al.* verificaram que o aumento do tamanho de cristal diminuiu H e E das vitrocerâmicas de LS_2 com $66 \pm 3,5$ % de fração cristalina. A resistência à flexão, por sua vez, inicialmente, aumentou com o tamanho de cristal, mas depois diminuiu (LI *et al.*, 2016). Essa tendência da resistência à flexão também se repetiu nos estudos de Jung *et al.* Eles mediram 617 MPa de resistência à flexão e a variação da translucidez com o tamanho de cristal (JUNG *et al.*, 2021).

Visando a aplicação odontológica, o entendimento do comportamento tribológico dessas vitrocerâmicas é fundamental. A importância de medir essas propriedades encontra-se no fato que o desgaste e a dureza das próteses dentárias deve ser projetada de tal forma a diminuir o desgaste do antagonista, ou seja, do dente natural. Diversos estudos já foram realizados com esse objetivo (ALBASHAREICH *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2014; LIEN *et al.*, 2015; PENG, *et al.*, 2015; WNAG *et al.*,). Entretanto, dentro do nosso conhecimento, estudos sobre a relação entre a microestrutura e o comportamento tribológico dessas vitrocerâmicas são poucos. Utilizando um simulador de mastigação, Zhang *et al.* estudaram a resistência ao desgaste da vitrocerâmica de LS_2 comercial IPS e.max Press® variando o tamanho de cristal. Apesar da amostra com maior dureza apresentar menor desgaste, não foi possível relacionar o desgaste com a variação do tamanho de cristal (ZHANG *et al.*,). Utilizando um tribômetro pino-sobre-disco, Cruz *et al.* verificaram que o desgaste aumentou com o tamanho de cristal para vitrocerâmicas de LS_2 , testadas contra esfera de alumina (CRUZ *et al.*, 2020). Esse comportamento também foi verificado por Erol *et al.*, porém para vitrocerâmicas de dióxido de cálcio $[Ca(Mg, Al)(Si, Al)_2O_6]$ (EROL *et al.*, 2000).

Em relação ao desgaste, Archard foi um dos pioneiros a teorizar a taxa de desgaste utilizando uma relação simples entre as propriedades da superfície, a carga aplicada e dureza do material a ser estudado (ARCHARD, 1953; HUTCHINGS, 1992). Nesse caso, a taxa de desgaste Q , volume desgastado por unidade de distância, é dado por:

$$Q = \frac{KW}{H}, \quad (1)$$

onde K é uma constante adimensional e está relacionada à probabilidade de desgaste das asperezas, isto é, K é um indicativo da severidade do teste tribológico (HUTCHINGS, 1992); W é a carga aplicada e H é a dureza da superfície. Ainda, da equação de Archard é possível inferir a quantidade K/H , usualmente chamada de taxa de desgaste específico (k), com dimensões de $\text{mm}^3/\text{N.m}$. Essa constante provê um meio de comparação entre as taxas de desgaste para diferentes configurações de testes (HUTCHINGS, 1992). A relação de Archard descreve bem o comportamento do desgaste de metais (AECHARD, 1953; ARCHARD, 1956; LUDEMA, 1996; TOTTEN, 1992). Em relação a materiais cerâmicos, DeLong *et al.* verificaram que o material com maior dureza apresentou maior resistência ao desgaste, como sugerido pelo Equação de Archard, para cerâmicas com aplicação odontológica (Cerestore[®], Dicor[®] e Ceramco[®]) (DE-LONG *et al.*, 1989). Além disso, estudos foram realizados de modo a verificar a relação do desgaste com a carga aplicada e com a distância percorrida (BAYRAK, 2014; SHIPWAY; HODGE, 2000; VIJAND-DÍAZ *et al.*, 1991; YUAN *et al.*, 2013). Esses estudos serão melhor explorados nos Capítulos 4 e 5, dessa tese.

Para além da dureza, carga aplicada e distância percorrida, estudos foram realizados para modificar a Equação de Archard e incluir propriedades intrínsecas dos materiais (BAHADUR, 1978; TOTTEN, 1992). Meng e Ludema, em 1995, fizeram um levantamento dos diversos modelos que podem ser utilizados para inferir o desgaste (MENG; LUDEMA, 1995). Torrance utilizou a razão entre a dureza e o módulo de elasticidade para descrever a resistência ao desgaste de ligas metálicas, tratadas termicamente, em relação a um material de referência (TORRANCE, 1980). Entretanto, Pintaude demonstrou que a razão entre a dureza (H) e o módulo de elasticidade reduzido (E_r) descreve melhor o desgaste quando a partícula abrasiva possui propriedades mecânicas similares as da superfície desgastada (PINTAUDE, 2013). Essa razão H/E_r está relacionada com o índice de plasticidade do material. Greenwood e Williamson introduziram o conceito de índice de plasticidade como sendo dependente das propriedades dos materiais e da topografia das superfícies em contato (GREENWOOD; WILLIAMSON, 1966). O índice de plasticidade depende da razão H/E_r , bem como da densidade, do desvio das alturas e dos raios das asperezas da superfície (GREENWOOD; WILLIAMSON, 1966). Portanto, ele é um bom indicador da quantidade relativa entre deformações plásticas e elásticas do contato entre superfícies (ARNELL, 2010).

Para materiais frágeis, o desgaste pode ser gerado a partir da propagação de trincas. Portanto, a taxa de desgaste desses materiais está fortemente relacionada à tenacidade à fratura (KATO; ADACHI, 2000). Evans e Wilshaw deduziram que o volume desgastado (V) para es-

ses materias era proporcional à carga aplicada (W) e à distância percorrida (L) e inversamente proporcional à dureza (H) e a tenacidade à fratura (K_{IC}), tal que:

$$V = \alpha \frac{W^{5/4}}{K_{IC}^{3/4} H^{1/2}} L, \quad (2)$$

onde α é uma constante que depende da forma do material abrasivo (EVANS; WILSHAW, 1976). Posteriormente, juntamente com Marshal, Evans reformulou o desgaste de materias cerâmicos adicionando uma dependência com o módulo de elasticidade (KATO; ADACHI, 2000):

$$V = \alpha \frac{W^{9/8}}{K_{IC}^{1/2} H^{5/8}} \left(\frac{E}{H} \right)^{4/5} L. \quad (3)$$

Apesar dessas equações serem amplamente indicadas para a previsão do desgaste de materiais cerâmicos, pelos livros-texto de tribologia (BASU; KALIN, 2011; KATO; ADACHI, 2000; LUDEMA, 1996), elas não serão analisadas no decorrer dessa tese, devido às complexas relações entre os parâmetros envolvidos. Portanto, nesse capítulo analisaremos os resultados obtidos segundo os modelos que consideram as propriedades dos sistemas tribológicos de forma simples, tais como o modelo de Archard e a relação proposta por Pintaude, que considera o índice de plasticidade da superfície (PINTAUDE, 2013).

Buscando entender o comportamento tribológico de vitrocerâmicas baseadas em cristais de LS_2 , testes tribológicos foram realizados em amostras com dois tamanhos de cristais e fração volumétrica cristalizada variando de 16 a 100 %. Além disso, para verificar os efeitos da cristalização, testes também foram realizados em uma amostra vítrea. A fração volumétrica cristalizada e o tamanho de cristal foram variados com o intuito de elucidar a relação entre a microestrutura e o desgaste das vitrocerâmicas. Ademais, visou-se também verificar se as teorias que descrevem o desgaste se aplicam para esse tipo de vitrocerâmica pode elucidar o desgaste para sistemas vitrocerâmicos mais complexos.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A partir do vidro de dissilicato de lítio, (LS_2), obteve-se dois grupos de amostras com diferentes tamanhos de cristal. Tais grupos estão descritos na Tabela 7. As amostras de vidro de LS_2 estequiométrico com composição de 66,6 % mol de SiO_2 e 33,3 % mol de LiO_2 foram obtidas utilizando carbonato de lítio (Li_2CO_3 - Synth 99,0 %) e sílica (SiO_2 - EMRS: Empresa mineradora Santa Rosa (zetasil 2)) comerciais. Os óxidos precursores foram secados em estufa a 100 °C durante 8 horas, pesados e misturados em moinho de bolas por 2 h. A mistura obtida

foi fundida em forno elétrico. O primeiro grupo de amostras foi fundido em 1450 °C, durante 2 horas e vertido três vezes, nesse período, para homogeneização do vidro obtido (SENK, 2017). O segundo grupo foi fundido à 1400 °C durante 2 h e vertido duas vezes (MATHIAS, 2015). Todos os vidros foram fundidos utilizando cadinho de platina em atmosfera ambiente (ar) e vertidos entre placas maciças de aço inox. Os vidros obtidos foram recozidos em temperatura de 20 °C abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) e resfriados lentamente, para alívio das tensões geradas durante o processo de fabricação.

As amostras foram cortadas, polidas sobre lixas de carbetto de silício, até 1200 mesh, e o polimento foi finalizado com suspensão de óxido de cério. Posteriormente, as amostras foram submetidas a tratamento térmico duplo para nucleação e crescimento dos cristais, de acordo com a Tabela 3. Os nomes das amostras foram dados considerando-se a fração cristalina e o tamanho de cristal. Portanto, por exemplo, uma amostra com 56 % de fração cristalizada e 25 μm de tamanho de grão possui o nome 56% – 25. A fração volumétrica cristalizada e o tamanho de cristal foram medidos usando o *software ImageJ* (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012). As fases cristalinas foram verificadas através de difração de raios X (DRX) usando um difratômetro Rigaku IV na geometria Bragg-Brentano, usando tubo de cobre. As medidas foram realizadas usando varredura contínua de 5° a 70° a uma velocidade de 1°/min e passo de 0,02°.

Tabela 3: Descrição das amostras, das temperaturas e dos tempos de tratamento térmico. T_n e t_n são a temperatura e o tempo de nucleação, respectivamente; T_c e t_c são a temperatura e o tempo de crescimento, respectivamente. Na fração volumétrica cristalizada a % indica quantos por cento da amostra foi cristalizada.

Nome	T_n (° C)	t_n (h)	T_c (° C)	t_c (h)	Diâmetro de cristal (μm)	Fração cristalizada (%)
Vidro	-	-	-	-	0	0
Grupo 1						
32% - 8		207,5		0,9		32
64% - 8	460	286,5	538	0,9	$8,0 \pm 0,5$	64
98% - 8		457		0,9		98
Grupo 2						
16% - 12		6	535	0,9		16
32% - 12		12	535	0,9		32
45% - 12		98	555	1		45
65% - 12	455	120	555	1	12 ± 1	65
80% - 12		24	535	0,9		80
90% - 12		36	535	0,9		90
100% - 12		48	535	0,9		100

Fonte: a autora.

As medidas tribológicas foram realizadas usando um tribômetro do tipo pino-sobre-disco. Utilizou-se uma esfera de alumina como a ponta do pino e a amostra como disco. O tribô-

metro utilizado (*High-temperature tribometer - CSEM instruments*), pertencente ao Complexo de Laboratório Multi-Usuários (C-LABMU), mantém o pino fixo e o disco (amostra) rotaciona em torno de seu eixo.

Os parâmetros utilizados para as medidas no tribômetro, obtidos de testes preliminares, foram:

- Carga aplicada: 5 N;
- Velocidade linear de deslizamento: 5 cm/s;
- Número de voltas: 10.000;
- Raio da esfera: 3 mm.
- Raio da trilha: 2 mm.

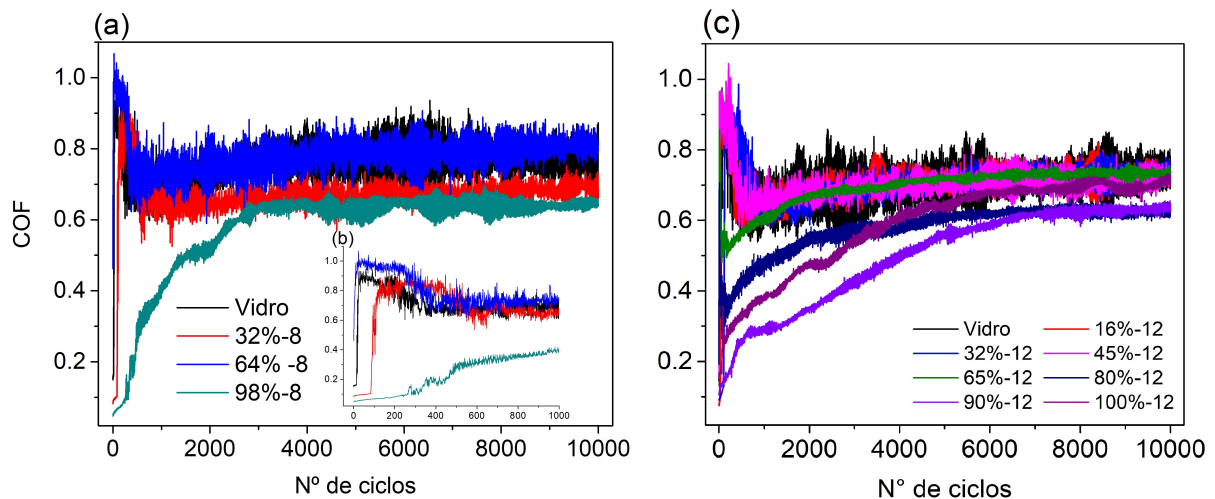
A umidade relativa do ar durante as medidas foi de $40 \pm 7\%$ e a temperatura foi de $23 \pm 1^\circ \text{C}$. As medidas foram realizadas sem lubrificação. O COF foi medido continuamente até 10.000 ciclos. Para ambas esferas, ao menos 3 testes foram realizados para cada amostra. A taxa de desgaste específico (k) foi calculado pelo programa TriboX 2.10 (programa de aquisição de dados do tribômetro), a partir da área da trilha desgastada. A área desgastada foi calculada a partir da média da área de 12 medidas de perfis e o desvio padrão do k foi calculado a partir da variação das áreas desgastadas. A área desgastada foi calculada a partir do perfil da seção transversal da trilha de desgaste, medido através de um indentador instrumentado (UNAT/Asmec) operando em condições de deslizamento sob carga aplicada de 2 mN, com uma ponta cônica de diamante de $5 \mu\text{m}$ de raio. Usando microscopia eletrônica de varredura (TESCAN-MIRA3), foi analisado a morfologia da trilha desgastada. A dureza (H) e o módulo de elasticidade (E) foram medidos através do mesmo indentador instrumentado, citado anteriormente, usando um indentador de diamante com geometria Berkovich. Para cada amostra, uma matriz de 25 indentações foi medida. A carga máxima aplicada foi de 400 mN usando o método QCSM (do inglês: *quasi-continuous stiffness method*). Os valores de E e H foram calculados através do método de Oliver e Pharr (1992). A calibração do indentador foi realizada utilizando amostra de sílica padrão.

3.3 RESULTADOS

A variação do coeficiente de atrito (COF) em relação ao número de ciclos é apresentada na Figura 9 (a) para o grupo 1 e (c) para o grupo 2. Para ambos os grupos, a amostra vítrea e as amostras com baixa fração volumétrica cristalizada (32 % e 45 % - grupo 2) apresentaram

o mesmo comportamento no início da curva, caracterizado por um aumento abrupto no COF, atingindo um valor alto de COF entre 0,8 e 1,0. Na Figura 9(b) é apresentada uma ampliação do início das curvas de COF para as amostras do grupo 1. Após, aproximadamente, 500 ciclos, o COF dessas amostras decresceu e atingiu o valor estacionário. Para o grupo 2, a amostra com 65 % de fração cristalizada apresentou uma transição mais suave, para o regime estacionário, se comparada a amostra com, aproximadamente, a mesma fração cristalizada (64 %) do grupo 1. As amostras com frações cristalizadas altas (≥ 80 %), de ambos os grupos, apresentaram transições suaves para o regime estacionário. Nesse caso, de acordo com o grupo 2, quanto maior a fração cristalizada mais suave foi a transição do COF para o regime estacionário.

Figura 9: Variação do coeficiente de atrito com relação ao número de ciclos para amostras com diâmetro dos cristais de 8 μm (a) e 12 μm (c). (b) é uma ampliação do início das curvas apresentadas em (a). A porcentagem na indicação das curvas está relacionada com a fração volumétrica cristalizada das amostras.



Fonte: a autora.

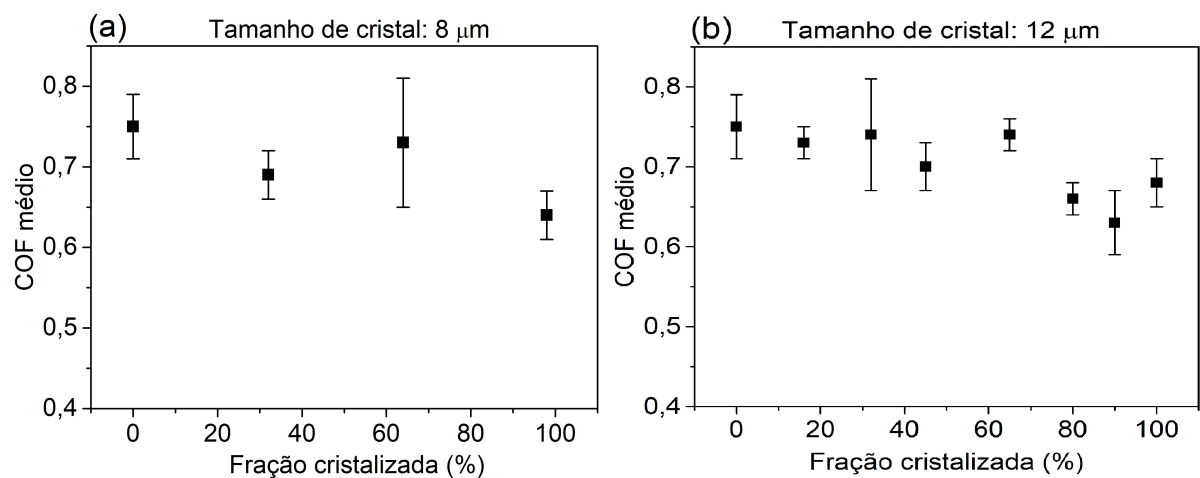
Os valores obtidos de COF médio, após 10.000 ciclos de deslizamento, são apresentados na Figura 10 (a) e (b) para os grupos 1 e 2, respectivamente. Para o grupo 1, apresentaram pouca variação do COF médio, dentro do erro experimento, exceto a amostra com 98 % de fração cristalizada que apresentou COF ligeiramente menor. Para o grupo 2, as amostras com fração menor que 70 % apresentaram COF médio em torno de 0,75. Ao passo que, nas amostras com frações altas (≥ 80 %) o COF médio foi em torno de 0,65.

A Figura 11 apresenta os perfis das trilhas desgastadas de cada amostra. É possível perceber que a área desgastada decresce com o aumento da fração volumétrica cristalizada. As amostras mais cristalizadas (98%-8, 80%-12, 90%-12 e 100%-12) apresentaram pouca profundidade da trilha desgastada, se comparada com as demais amostras.

A partir da área média desgastada, calculou-se a taxa de desgaste específico k de cada amostra, através do programa de aquisição de dados (TriboX 2.10C) do tribômetro. Os valo-

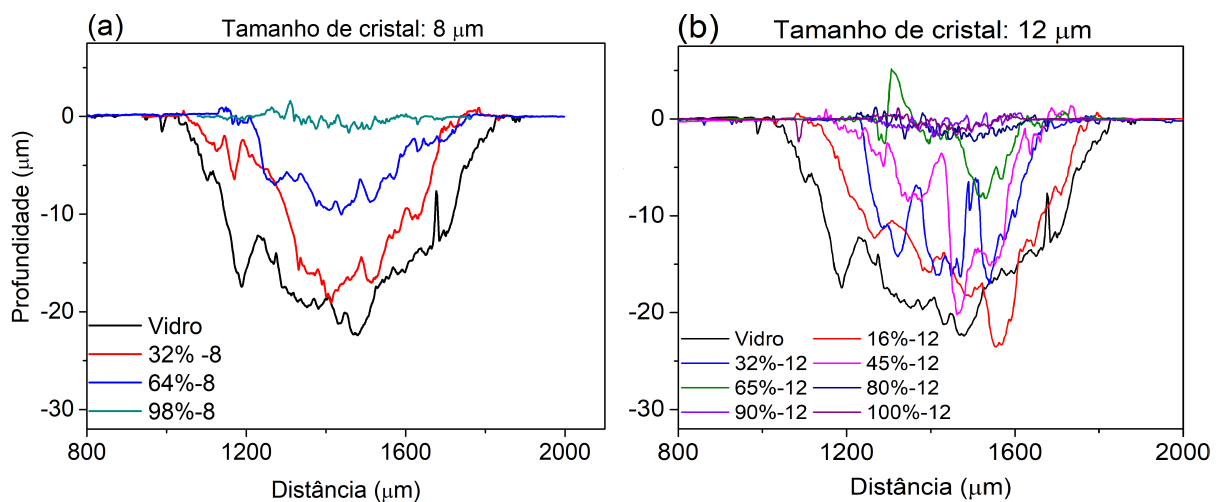
res calculados são apresentados na Tabela 4. Na Figura 12 tem-se a variação de k em relação à fração volumétrica cristalizada para cada amostra. O aumento da fração cristalizada aumentou a resistência ao desgaste dos dois grupos de amostras, de maneira geral. Entretanto, a amostra 16%-8 apresentou o maior valor de k igual a $(9,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Novamente, as amostras com maior fração (98%-8, 80%-12, 90%-12 e 100%-12) apresentaram k duas ordens de grandeza menor que as demais amostras. Portanto, pode haver ocorrido uma transição do regime severo de desgaste para o regime moderado com o aumento da fração cristalizada.

Figura 10: Valores do coeficiente de atrito (COF) médio com relação à fração volumétrica cristalizada para diâmetro de cristal de $8 \mu\text{m}$ (a) e $12 \mu\text{m}$ (b) após 10.000 ciclos de deslizamento.



Fonte: a autora.

Figura 11: Perfis da seção transversal da trilha desgastada, após 10.000 ciclos de deslizamento, para amostras com diâmetro de cristal de $8 \mu\text{m}$ (a) e $12 \mu\text{m}$ (b). A porcentagem na indicação das curvas está relacionada com a fração volumétrica cristalizada das amostras.



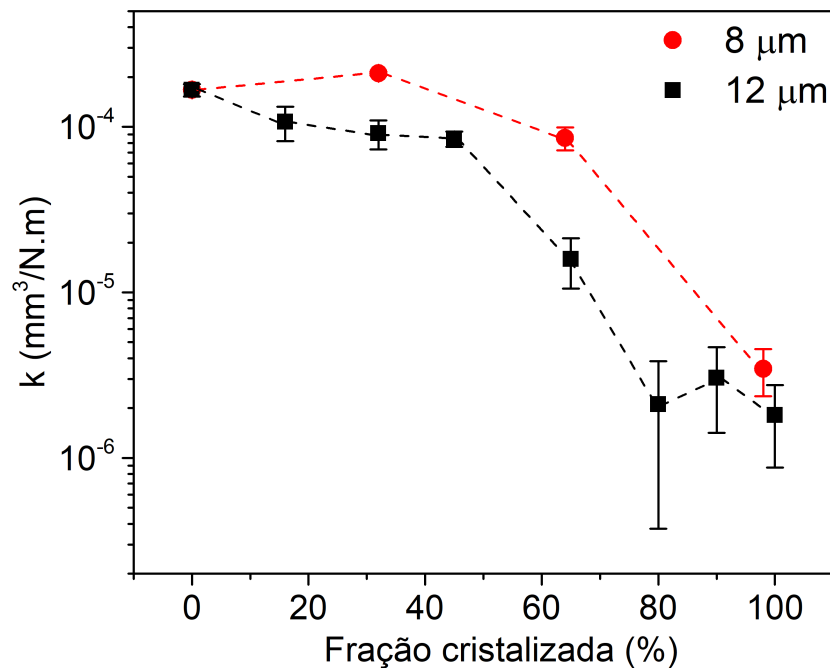
Fonte: a autora.

Tabela 4: Taxa de desgaste específico (k) calculada para amostras com diferentes frações volumétricas cristalizadas e tamanho de cristal de 8 e 12 μm . A porcentagem no nome da amostras está relacionada à sua fração volumétrica cristalizada.

Nome	k (mm^3/Nm)	Nome	k (mm^3/Nm)
LS2 vidro	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$		
32% - 8	$(2,10 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	16% - 12	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
64% - 8	$(8,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	32% - 12	$(9,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
98% - 8	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	45% - 12	$(8,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$
		65% - 12	$(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$
		80% - 12	$(2 \pm 2) \cdot 10^{-6}$
		90% - 12	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-6}$
		100% - 12	$(1,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$

Fonte: a autora.

Figura 12: Variação dos valores de k em relação à fração cristalina para amostras com diâmetro de cristal de 8 μm (quadrados pretos) e 12 μm (círculos vermelhos), após 10.000 ciclos de deslizamento. As linhas tracejadas são apenas uma guia para os olhos.

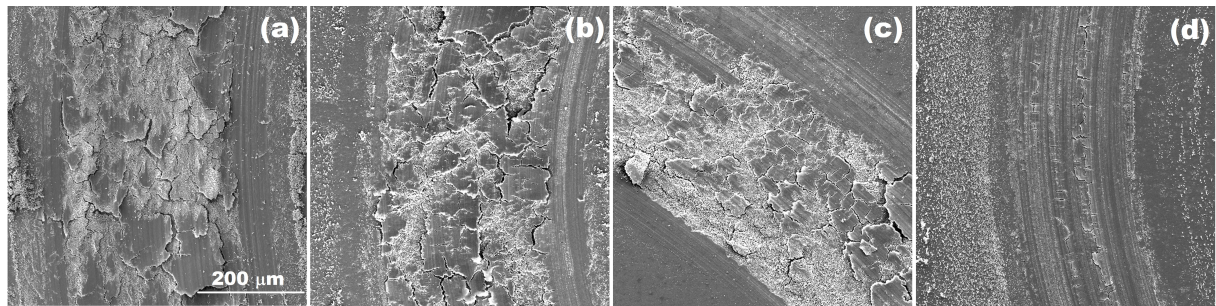


Fonte: a autora.

Na Figura 13 são apresentadas as morfologias das trilhas de desgaste para amostra vítrea (a) e as amostras com tamanho de cristal de 8 μm com fração volumétrica cristalizada de 32 % (b), 64 % (c) e 98 % (d). Todas amostras sofreram desgaste abrasivo, trincamento e formação de camada triboquímica. O mesmo foi observado para amostras do grupo 2 (Figura 14). Para ambos os grupos, as amostras com fração cristalizada menor (≤ 64 %) apresentaram trincamento severo e fratura da tribocamada. Por outro lado, nas amostras com fração cristalizada alta (≥ 80 %)

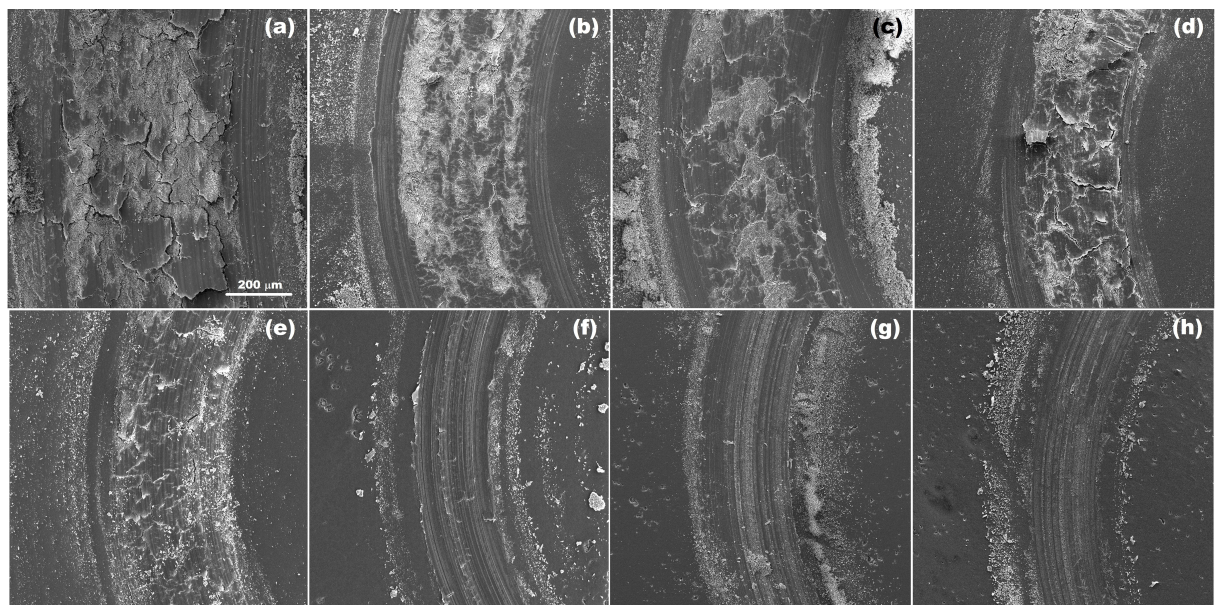
%) ocorreu apenas o trincamento da tribocamada. Foi possível perceber, ainda, que a amostra 65%-12 (Fig. 14 (e)) apresentou uma situação intermediária entre a fratura e o trincamento da tribocamada.

Figura 13: Imagens da morfologia das trilhas de desgaste, obtidas via microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados, para as amostras (a) LS2 vidro, (b) 32%-8, (c) 64%-8 e (d) 98%-8 após 10.000 ciclos de deslizamento.



Fonte: a autora.

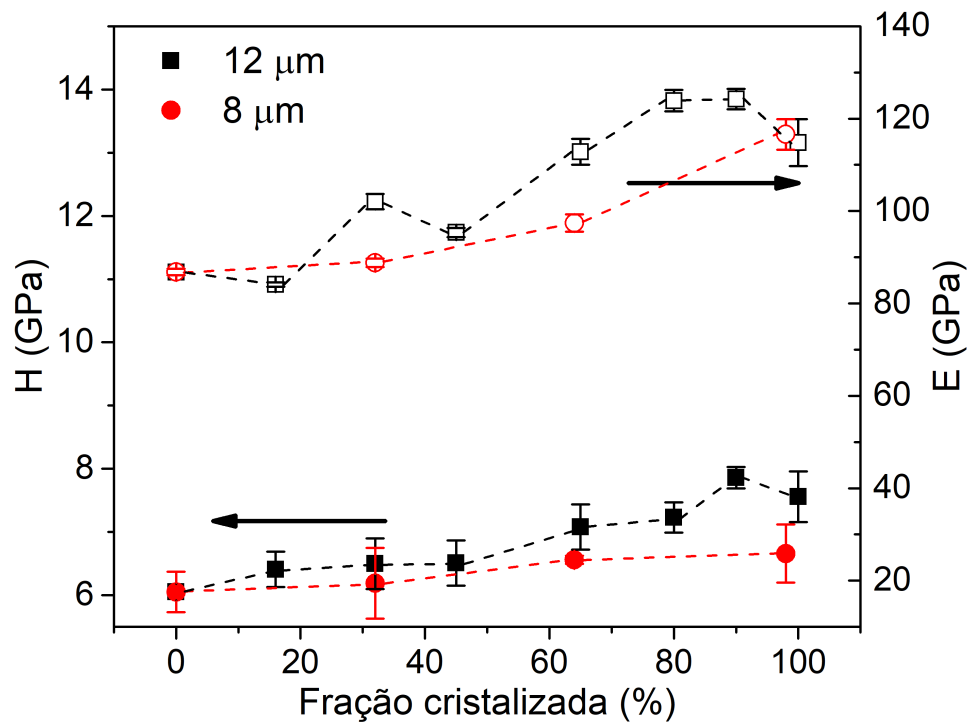
Figura 14: Imagens da morfologia das trilhas de desgaste, obtidas via microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados, para as amostras (a) LS2 vidro, (b) 16%-12, (c) 32%-12, (d) 45%-12, (e) 65%-12, (f) 80%-12, (g) 90%-12 e (h) 100%-12 após 10.000 ciclos de deslizamento.



Fonte: a autora.

Na Figura 15 são apresentados os valores de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) em função da fração cristalizada das amostras com tamanho de grão de $8 \mu m$ e $12 \mu m$. De maneira geral, H e E independem do tamanho de cristal e o aumento da fração volumétrica cristalizada aumentou os valores de H e E das amostras. Porém, para o grupo 2, a amostra 100% cristalizada apresentou E similar à amostra 65%-12 e inferior às amostras 90%-12 e 80%-12.

Figura 15: Variação do módulo de elasticidade (E) e a dureza (H) com a fração volumétrica cristalizada das amostras com tamanho de cristal de $8\ \mu\text{m}$ (círculos vermelhos) e $12\ \mu\text{m}$ (quadrados pretos). As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos.



Fonte: a autora.

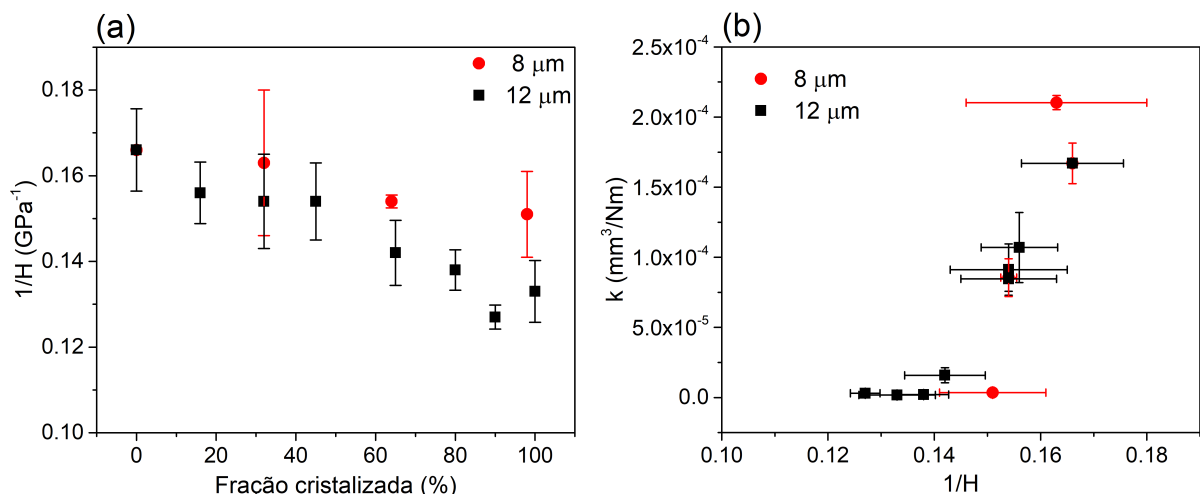
3.4 DISCUSSÃO

De acordo com a Figura 9, foi possível perceber que amostras com frações volumétricas cristalizadas altas ($\geq 80\%$) não apresentaram um aumento abrupto no COF, no início dos testes tribológicos. Isso pode estar relacionado à homogeneidade da superfície das amostras, bem como a dureza da superfície. Considerando a homogeneidade, materiais vitrocerâmicos são uma mistura de cristais e matriz vítrea. Como a amostra mais homogênea, a amostra vítrea, apresentou essa subida rápida do COF, pode-se concluir que a homogeneidade não deve ter sido um fator importante para ocorrência desse fenômeno. Para essa amostra, esse fenômeno pode estar relacionado à sua baixa dureza, se comparada com as demais. Por outro lado, as amostras com maiores frações cristalizadas possuem menos matriz vítrea, indicando, com isso, que o fenômeno de aumento do COF deve estar relacionado com a quantidade de matriz vítrea nas amostras. Para o grupo 2, foi possível perceber que a amostra com 65 % de fração cristalizada apresentou uma situação intermediária. O aumento do COF ocorreu, mas a curva permaneceu poucos ciclos nesse regime de COF alto. De acordo com Basu e Kali, o aumento abrupto do COF está associado com a acomodação entre duas superfícies duras que sofrem deformação

plástica, resultando na redução da rugosidade (*smoothing*) das superfícies (BASU; KALIN, 2011). Porém, além disso, o aumento da fração cristalizada também suavizou a transição para o regime estacionário das curvas do COF.

As amostras com fração volumétrica cristalizada maior que 70 % apresentaram desgaste no regime moderado, ao passo que as amostras com baixas frações apresentaram desgaste severo (Figura 12) (HUTCHINGS, 1992). Essa transição entre os regimes de desgaste pode estar relacionada às propriedades mecânicas das amostras. Novamente, a Equação de Archard relaciona a taxa de desgaste com a razão entre a carga aplicada e a dureza (H) das amostras. Como a carga aplicada foi constante durante os testes, a partir dos dados de dureza apresentados na Figura 15, calculou-se a variação do inverso da dureza em relação à fração cristalizada para ambos os grupos. Essa variação é apresentada na Figura 16 (a), juntamente com a variação da taxa de desgaste específico (k) em relação ao inverso da dureza (Figura 16 (b)).

Figura 16: (a) Variação do inverso da dureza (H) com a fração volumétrica cristalina para amostras com 8 μm (círculos vermelhos) e 12 μm (quadrados pretos) de tamanho de cristal. (b) Taxa de desgaste específico (k) em relação ao inverso da dureza.



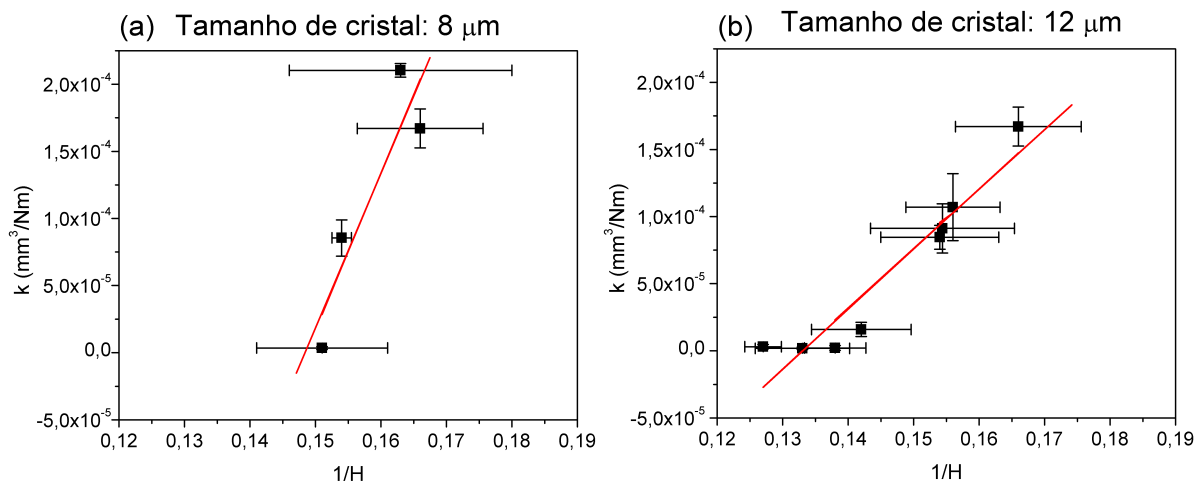
Fonte: a autora.

De acordo com a Figura 16 (a), $1/H$ diminuiu com o aumento da fração cristalizada. Entretanto, a amostra 90%-12 apresentou um valor ligeiramente menor que a amostra 100 % cristalizada, para o mesmo tamanho de cristal. Comparando os grupos de amostras, a diminuição do tamanho de cristal aumentou o valor de $1/H$ para amostras com valores de fração volumétrica cristalizada próximas (32%-8 e 32%-12, 64%-8 e 65%-12, 98%-8 e 100%-12). Devido à dispersão, não foi possível inferir com precisão se k varia linearmente com $1/H$ (Figura 16 (b)). Por isso, foi calculado o grau de correlação (R^2) entre k e $1/H$ utilizando o método de mínimos quadrados (RUGGIERO; LOPES, 1997). Os valores calculados foram iguais a 0,91 e 0,96 para o grupo 1 e 2, respectivamente. Portanto, existe um alto grau de correlação entre o desgaste

medido e o inverso da dureza das amostras. Além disso, na Figura 17 são apresentadas as retas (linhas vermelhas) correspondentes à regressão linear dos pontos para os grupos 1 (a) e 2 (b). A partir dos coeficientes linear e angular da reta calculada, foi possível inferir os valores de k , assumindo uma relação linear, conforme previsto pela equação de Archard.

As amostras do grupo 1 apresentaram valores de k mais próximos dos valores esperados (Fig 17 (a)), apesar de apresentarem menor grau de correlação. Isso pode ter acontecido devido ao pequeno número de amostras desse grupo. Ainda, para os maiores valores de fração cristalizada percebeu-se um aumento do erro relativo entre o valor esperado e o real. Essa mesma tendência também foi observada para as amostras do grupo 2 (Fig 17 (b)). O erro relativo aumentou para as frações acima de 65%, para ambos os grupos. Portanto, de acordo com esses resultados, a Equação de Archard descreveu bem o desgaste das vitrocerâmicas de LS_2 .

Figura 17: Variação do coeficiente de desgaste específico (k) com o inverso da dureza para (a) para amostras com $8\ \mu m$ e (b) $12\ \mu m$ de tamanho de cristal. A linha vermelha é a regressão linear dos dados apresentados no gráfico.



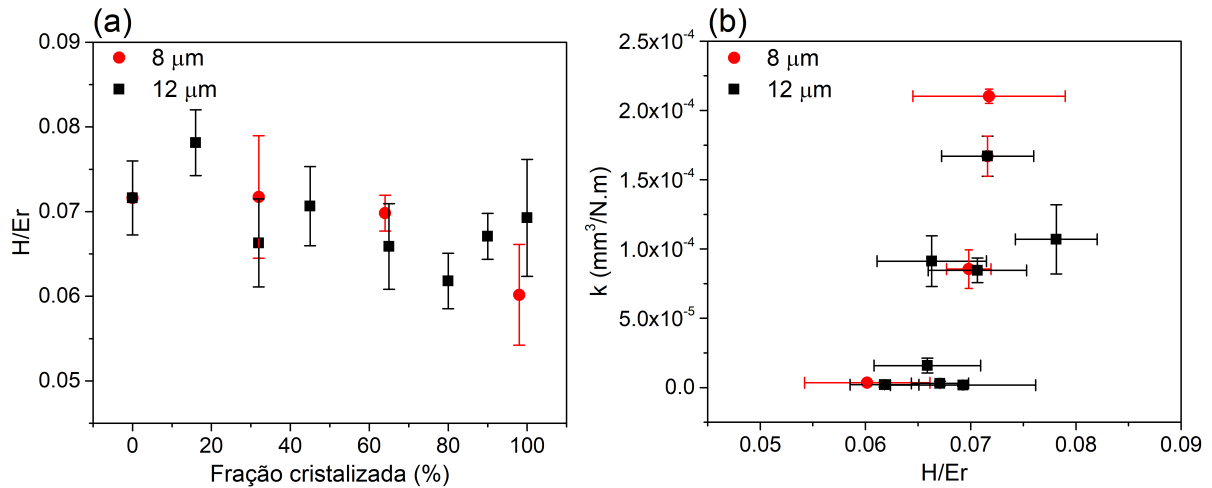
Fonte: a autora.

Uma hipótese a ser considerada para frações maiores que 50% é que o módulo de elasticidade pode tornar-se importante para inferir o desgaste dessas amostras. Portanto, o índice de plasticidade H/E_r foi calculado. A relação entre H/E_r e a fração cristalizada é apresentada na Figura 18 (a), bem como a variação entre k e H/E_r na Figura 18 (b).

De acordo com a Fig. 18 (a), para o grupo 1, o índice H/E_r manteve-se constante, dentro do erro experimental para as amostras de vidro e 32%-8 e diminuiu com o aumento da fração para as demais amostras. Para o grupo 2, ocorreu um ligeiro aumento de H/E_r para a amostra 16%-12, em relação à amostra vítrea. Entretanto, para as demais amostras não houve variação significativa entre H/E_r e fração cristalizada, dentro do erro experimental. Em relação ao desgaste (Fig. 18 (b)), para verificar a relação entre k e H/E_r , o grau de correlação linear

R^2 foi calculado, novamente. O valor de R^2 , para o ajuste linear, encontrado foi de 0,90, para o grupo 1, mostrando um alto grau de correlação entre as variáveis. Para o grupo 2, o valor calculado foi de 0,60. Portanto, o alto grau de correlação entre k e H/E_r do grupo 1 pode estar relacionado, apenas, ao pequeno número de amostras desse grupo.

Figura 18: (a) Variação do índice de plasticidade (H/E_r) com a fração volumétrica cristalizada para amostras com 8 μm (círculos vermelhos) e 12 μm (quadrados pretos) de tamanho de cristal. (b) Taxa de desgaste específico (k) em relação a H/E_r .



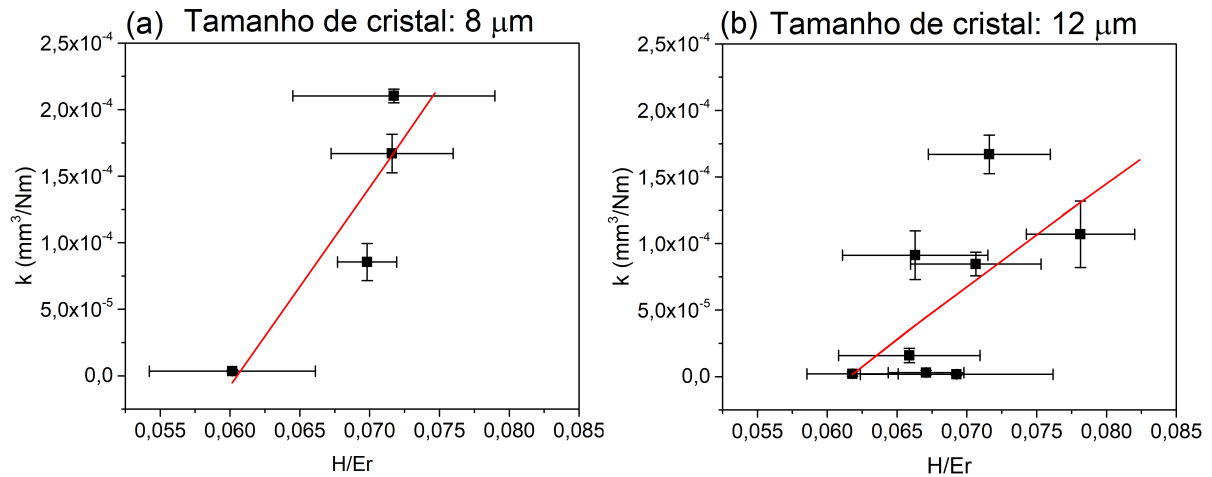
Fonte: a autora.

Apesar do baixo grau de correlação entre k e H/E_r apresentado para o grupo 2, novamente, a partir dos coeficientes angular e linear da reta obtida da regressão linear dos pontos (Figura 19), foi calculado o valores de k esperados para verificar a hipótese de que o índice de plasticidade descreve melhor o desgaste para altas frações cristalizadas. Pôde-se perceber que o erro relativo entre os valores de k medidos e os obtidos, a partir da reta da regressão linear dos dados, aumentou com o aumento da fração volumétrica cristalizada. Comparando-se os valores dos erros relativos obtidos para a regreção de $1/H$ e os de H/E_r notou-se que a quantidade $1/H$ previu melhor o desgaste das amostras de alta fração volumétrica cristalizada. Logo, de acordo com os valores dos erros relativos, o índice de plasticidade não foi um parâmetro adequado para inferir o desgaste das amostras com fração cristalizada alta.

De acordo com Arnell, o índice de plasticidade muda com o decorrer do teste de desgaste; por exemplo, durante o *running-in*, a rugosidade diminui e a dureza aumenta. Como resultado, o contato se torna quase que inteiramente elástico, com pouco desgaste (ARNELL, 2010). Então, uma possibilidade é que os detritos produzidos podem ter aumentado a rugosidade e diminuído a dureza, impossibilitando a entrada no regime de contato elástico, com baixo desgaste. Segundo Greenwood e Williamson, o contato repetitivo entre superfícies, como no deslizamento, tende a reduzir o índice de plasticidade. Entretanto, a produção de detritos, de-

vido ao desgaste, pode reverter essa tendência e o dano da superfície pode impedir que o índice de plasticidade atinja o regime elástico (GREENWOOD; WILLIAMSON, 1966). Esses fatores podem ter contribuído para a descrição insatisfatória do desgaste utilizando o índice de plasticidade.

Figura 19: Variação do coeficiente de desgaste específico (k) com o índice de plasticidade (H/E_r) para (a) para amostras com $8 \mu m$ e (b) $12 \mu m$ de tamanho de cristal. A linha vermelha é a regressão linear dos dados apresentados no gráfico.



Fonte: a autora.

Em relação ao mecanismos de desgaste observados nas morfologias das trilhas de desgaste (Figura 13 e 14), claramente observou-se desgaste abrasivo em todas as amostras de ambos os grupos. Houve também a formação de uma tribocamada e microtrincamento dessa camada. Nas amostras que sofreram desgaste severo, amostras com fração volumétrica cristalizada $\leq 65\%$, ocorreram fraturas na tribocamada, caracterizando desgaste por fadiga (ALBASHAI-RECH *et al.*, 2010). Esse mesmo comportamento foi verificado no Capítulo 1, onde manteve-se constante a fração cristalizada e variou-se o tamanho de cristal (CRUZ *et al.*, 2020). Isso não ocorreu para as amostras com fração $\geq 80 \%$. Nelas, a tribocamada protegeu a superfície e, possivelmente, a formação dessa camada foi diferente para essas amostras. Ainda, de acordo com a Figura 14, notou-se que as fraturas na tribocamada diminuem com o aumento da fração cristalizada. Portanto, o aumento da fração aumenta a resistência da superfície ao desgaste.

3.5 CONCLUSÕES

Amostras vitrocerâmicas de dissilicato de lítio foram produzidas, variando-se a fração volumétrica cristalizada de 16 a 100 % para dois tamanhos de cristais, 8 e $12 \mu m$, e testadas tribologicamente. Para os dois tamanhos de cristais, foi possível perceber que amostras com

frações cristalizadas mais baixas ($\leq 65\%$) apresentaram um aumento abrupto no coeficiente de atrito (COF) no início dos testes, atingindo valores entre 0,8 e 1. Passados, aproximadamente, 400 ciclos, o COF diminuiu, atingindo o valor estacionário. Para frações maiores que 80 %, a transição para o regime estacionário foi suave. A taxa de desgaste específico (k) diminuiu com o aumento da fração volumétrica cristalizada. Ocorreu uma transição de desgaste severo para moderado com aumento da fração cristalizada. Comparando as amostras com frações cristalizadas próximas (32 %, 64 e 65 %, 98 e 100 %) para os dois tamanhos de cristal disponíveis (8 e 12 μm), as amostras com menor tamanho de cristal desgastaram mais que as de maior cristal. Para as amostras que sofreram desgaste severo, o principal mecanismo de desgaste foi a formação de tribocamada e fratura dessa camada, caracterizando desgaste por fadiga. As demais amostras também apresentaram a formação de tribocamada e microtrincamento. Para inferir o comportamento das amostras em relação do desgaste, foram testados a Equação de Archard e o índice de plasticidade. Foi verificado uma variação linear de k com o inverso da dureza (Archard), mas não com o índice de plasticidade. Foi possível perceber que a Equação de Archard descreve bem o desgaste das amostras, principalmente para as amostras com fração cristalizada mais baixa ($\leq 65\%$), ou seja, as amostras que sofreram desgaste severo.

REFERÊNCIAS

- ALBASHAIREH, Z. S. M. *et al.* Two-body wear of different ceramic materials opposed to zirconia ceramic, **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 104, p. 105-113, 2010.
- ARCHARD, J. F. Contact and rubbing of flat surfaces. **Journal of applied physics**, v. 24, n. 8, p. 981-988, 1953.
- ARCHARD, J. F; HIRST, W. The wear of metals under unlubricated conditions. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 236, n. 1206, p. 397-410, 1956.
- ARSECULARATNE, J. A.; DINGELDEIN, J. P.; HOFFMAN, M. An in vitro study of the wear mechanism of a leucite glass dental ceramic. **Biosurface and Biotribology**, v. 1, n. 1, p. 50-61, 2015.
- APEL, E. *et al.* Influence of ZrO_2 on the crystallization and properties of lithium disilicate glass-ceramics derived from a multi-component system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2-3, p. 1571-1577, 2007.
- ARNELL, D. Mechanisms and laws of friction and wear. In: **Tribology and Dynamics of Engine and Powertrain**. Woodhead Publishing, 2010. p. 41-72.
- BAHADUR, S. Wear research and development. **Journal of Lubrication Tribology**, v. 100, p. 449-454, 1978.
- BASU, B.; KALIN, M. **Tribology of ceramics and composites: a materials science perspective**. John Wiley and Sons, 2011.

BAYRAK, G. Wear Properties of Gabbro Based Glass and Glass-Ceramic Materials. **Acta Physica Polonica A**, v. 125, n. 2, p. 615-617, 2014.

BOROM, P. B.; TURKALO, A. M.; DOREMUS, R. H. Strength and microstructure in lithium disilicate glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 58, p. 385-391, 1975.

CRUZ, C.; MATHIAS, I.; SENK. M. V.; SOUZA, G. B.; SERBENA, F. C. Effect of crystal size on the tribological properties of lithium disilicate glass-ceramics sliding against alumina and tungsten carbide spheres. **Industrial Lubrication and Tribology**, v. 72, n. 9, p. 1109-1116, 2020. <https://doi.org/10.1108/ILT-08-2019-0352>

DELONG, R.; SASIK, C.; PINTADO, M. R.; DOUGLAS, W. H. The wear of enamel when opposed by ceramic systems. **Dental Materials**, v. 5, p. 266-271, 1989.

EROL, M. *et al.* Characterization of a glass-ceramic produced from thermal power plant fly ashes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 2208-2214, 2000.

EVANS, A. G.; WILSHAW, T. R. Quasi-static solid particle damage in brittle solids—I. Observations analysis and implications. **Acta Metallurgica**, v. 24, n. 10, p. 939-956, 1976.

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, p. 52-65, 2003.

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**. Wiley, 2005. doi.org/10.1002/3527604790.ch4

FONZAR, R. F. *et al.* Flexural resistance of heat-pressed and CAD-CAM lithium disilicate with different translucencies. **Dental Materials**, v. 33, p. 63-7, 2017.

FREIMAN, S. W.; HENCH, L. L. Effect of crystallization on the mechanical properties of Li₂O-SiO₂ glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n. 2, p. 86-90, 1972.

GREENWOOD, J. A.; WILLIAMSON, J. P. Contact of nominally flat surfaces. **Proceedings of the royal society of London. Series A. Mathematical and physical sciences**, v. 295, n. 1442, p. 300-319, 1966.

HING, P.; MCMILLAN, P. W. The strength and fracture properties of glass-ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 8, p. 1041-1048, 1973.

HÖLAND, W.; BEALL, G. H. **Glass-Ceramic Technology**. Nova Jersey: Wiley, 2^a ed, 2012.

HUANG, X. *et al.* Microstructure and mechanical properties of zirconia-toughened lithium disilicate glass-ceramic composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, n. 2, p. 845-852, 2014.

HUANG, S. *et al.* A novel high-strength lithium disilicate glass-ceramic featuring a highly intertwined microstructure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 3, p. 1083-1094, 2017.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. Londres: Arnol, 1992.

JAMES, P. F. Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline**

Solids, v. 73, p. 517-540, 1985.

JUNG, S. *et al.* Modulation of lithium disilicate translucency through heat treatment. **Materials**, v. 14, n. 9, p. 2094, 2021.

KATO, K.; ADACHI, K. Wear mechanisms. In: **Modern Tribology Handbook: Volume One: Principles of Tribology**. CRC press, 2000. p. 273-300.

LEE, A. *et al.* Wear behavior of human enamel against lithium disilicate glass ceramic and type III gold. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 112, p. 1399-1405, 2014.

LI, D. *et al.* Effects of crystal size on the mechanical properties of a lithium disilicate glass-ceramic. **Materials Science and Engineering: A**, v. 669, p. 332-339, 2016.

LEIN, W. *et al.* Microstructural evolution and physical behavior of a lithium disilicate glass-ceramic. **Dental Materials**, v. 31, p. 928-940, 2015.

LIU, R.; LI, D. Y. Modification of Archard's equation by taking account of elastic/pseudoelastic properties of materials. **Wear**, v. 251, n. 1-12, p. 956-964, 2001.

LUDEMA, K. C. **Friction, Wear, Lubrication: a textbook in tribology**. Boca Ratón: CRC Press, 1996.

MASTELARO, V. R.; ZANOTTO, E. D. Anisotropic residual stresses in partially crystallized $Li_2O - 2SiO_2$ glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 247, p. 79-86, 1999.

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

MENG, H. C.; LUDEMA, K. C. Wear models and predictive equations: their form and content. **Wear**, v. 181, p. 443-457, 1995.

MONMATURAPOJ, N.; PORNCHANOK, L.; THEPSUWAN, W. Characterisation and properties of lithium disilicate glass ceramics in the $SiO_2 - Li_2O - K_2O - Al_2O_3$ system for dental applications. **Advanced Materials Science and Engineering**, v. 2013, p.1-12, 2013.

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

PENG, Z.; RAHMAN, M. I. A.; ZHANG, V.; YIN, L. Wear behavior of pressable lithium disilicate glass ceramic. **Journal of Biomedical Materials Research B**, v. 104B, p. 968-978, 2015.

PINTAUDE, G. Introduction of the Ratio of the Hardness to the Reduced Elastic Modulus for Abrasion. In: J. Gegner (Ed.), **Tribology - Fundamentals and Advancements**, InTech, 2013.

PINTO, H. *et al.* Surface and bulk residual stresses in $Li_2O - 2SiO_2$ glass-ceramics. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 353, p. 2307-2317, 2007.

RUGGIERO, M. A. G.; LOPES, V. L. R. **Cálculo numérico: aspectos teóricos e computacionais**. 2ª Ed. São Paulo: Makron Books do Brasil, 1997.

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

SENK, M. V. **Efeito da fração cristalina e tamanho de cristal na resistência mecânica e te-**

nacidade à fratura da vitrocerâmica dissilicato de lítio. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2017.

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

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

SHIPWAY, P. H.; HODGE, C. J. B. Microabrasion of glass—the critical role of ridge formation. **Wear**, v. 237, n. 1, p. 90-97, 2000.

SOARES Jr, P. C.; LEPIENSKI, C. M. Residual stress determination on lithium disilicate glass-ceramics by nanoindentation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, p. 139-143, 2004.

STOOKEY, S. D. Catalyzed crystallization of glass in theory and practice. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 805-808, 1959.

TORRANCE, A. A. The correlation of abrasive wear tests. **Wear**, v. 63, n. 2, p. 359-370, 1980.

TOTTEN, George E. **ASM handbook, Volume 18: friction, lubrication, and wear technology**. ASM international, Cleveland, 1992.

VIJANDE-DIAZ, R. *ET AL*. Wear and microstructure in fine ceramic coatings. **Wear**, v. 148, n. 2, p. 221-233, 1991.

WANG, F.; GAO, J.; WANG, H.; CHEN, J. Flexural strength and translucent characteristics of lithium disilicate glass ceramics with different P_2O_5 . **Materials and Design**, v. 31, p. 3270-3274, 2010.

WANG, L. *et al*. Friction and wear behaviors of dental ceramics against natural tooth enamel. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 2599-2606, 2012

YU, S. R. *et al*. The running-in tribological behavior of nano-SiO₂/Ni composite coatings. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 3, p. 1070-1076, 2012.

YUANG, K. *et al*. Effect of zircon-based tricolor pigments on the color, microstructure, flexural strength and translucency of a novel dental lithium disilicate glass-ceramic. **Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials**, v. 102b, p. 98-107, 2014.

ZANOTTO, E. D.; JAMS, P. F. Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 74, p. 373-394, 1985.

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

ZHANG, Z. *et al*. Effects of crystal refining on wear behavior and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 81, p. 52-60, 2018.

4 VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS DE VITROCERÂMICAS DE DISSILICATO DE LÍTIO COM O NÚMERO DE CICLOS: MECANISMOS DE DESGASTE

4.1 INTRODUÇÃO

Existem diversos mecanismos pelos quais uma superfície possa ser desgastada. Segundo Bhushan, desgaste é o dano ou a perda de material de uma ou ambas superfícies em contato, com movimento relativo entre si (BHUSHAN, 2013). Durante o movimento relativo, primeiramente, a região de contato pode sofrer alteração de propriedades, sem que haja perda de material. Posteriormente, com o decorrer do movimento, pode-se remover material da superfície. Entretanto, mesmo que não haja perdas de massa significativa das superfícies, o dano causado pelo movimento relativo deve ser considerado como desgaste (BHUSHAN, 2013).

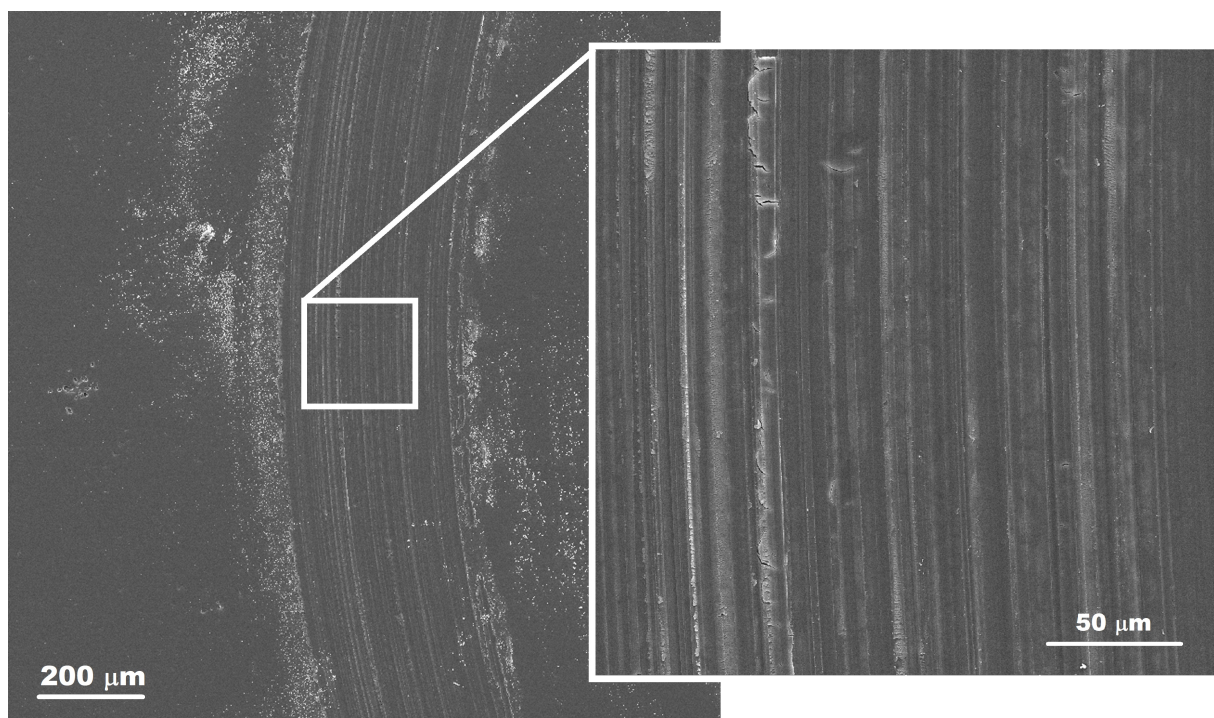
Considerando apenas o deslizamento, a perda de material pode ocorrer, principalmente, devido à adesão e à abrasão. No desgaste adesivo, pequenas partículas são removidas de uma superfície e incorporadas à outra. O deslizamento produz o cisalhamento das asperidades em contato, o que resulta no desprendimento de um fragmento de uma superfície e a adesão desse fragmento na outra superfície (BHUSHAN, 2013). Os fragmentos são irregulares e em formato de blocos. O desgaste adesivo produz detritos que são aglomerados grandes desses fragmentos e possuem as dimensões, aproximadamente, iguais (BHUSHAN, 2013).

Quando uma superfície - ou partículas duras - risca, durante o deslizamento, um material de dureza menor, tem-se o desgaste abrasivo. O mecanismo mais simples de remoção de material por abrasão envolve a deformação plástica da superfície e pode causar riscos característicos, formação de cunhas ou cortes (BHUSHAN, 2013; HUTCHINGS, 1992). De maneira geral, sob esse mecanismo, o desgaste decorrente encontra-se num regime moderado e finas partículas de detrito são desgastadas da superfície (HUTCHINGS, 1992). Exceto quando ocorre corte, nesse caso os detritos possuem formato de fita, isto é, uma dimensão é maior que as demais (BHUSHAN, 2013). Tal mecanismo foi observado anteriormente, como pode ser visto na Figura 47 (a) do capítulo anterior. Na Figura 20 são apresentadas micrografias da amostra 65%-12 testada tribologicamente utilizando 2 N de carga, com velocidade linear de 5 cms/s após 10.000 ciclos de deslizamento. Nessas imagens é possível identificar os riscos característicos desse tipo de desgaste, bem como o tamanho reduzido dos detritos. Além disso, a amostra apresentou microtrincamento na trilha de desgaste.

Outro mecanismo de desgaste abrasivo ocorre quando asperidades duras deslizam sobre um material frágil. Para baixas cargas, o deslizamento produzirá apenas deformação plástica e causará a remoção de material da superfície através do mecanismo citado anteriormente. Acima

da carga crítica, ocorrerá fratura frágil e o desgaste acontecerá através do crescimento rápido de trincas laterais para a superfície (BASU; KALIN, 2011; BHUSHAN, 2013; HUTCHINGS, 1992). Uma vez que os materiais frágeis não podem suportar grandes deformações plásticas, trincas se formam nas regiões superficiais (BASU; KALIN, 2011). Dependendo do grau de severidade do contato, a trinca pode caminhar para dentro da superfície (trinca mediana em 90°), caminhar lateralmente (trinca lateral abaixo de 30°) ou formar pequenas trincas locais orientadas em diversas direções (BASU; KALIN, 2011). Tal ação abrasiva pode causar grandes perdas de material e danificar uma grande extensão da superfície.

Figura 20: Micrografia da trilha de desgaste da amostra 65%-12 testada utilizando 2 N de carga a 5 cms/s após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



Fonte: a autora.

O desgaste por fadiga (*fatigue wear*) ou por delaminação (*delamination wear*) pode ocorrer como consequência de ciclos de carregamento e descarregamento em regiões que já sofreram ou não deformação plástica (BHUSHAN, 2013). Suh (1977) enumerou os eventos necessários para que ocorra esse tipo de desgaste: (1) Quando superfícies em contato deslizam uma sobre a outra, cargas normais e tangenciais são transmitidas através dos pontos em contato por ações adesivas e abrasivas. As asperidades da superfície menos dura são facilmente deformadas e algumas são fraturadas pela ação da carga repetitiva. Uma superfície relativamente lisa será gerada, tanto devido à deformação, quanto à remoção das asperidades. Uma vez que a superfície torna-se lisa, o contato não será apenas por asperidades-asperidades, mas por asperidade-

plano. Todos os pontos ao longo da superfície menos dura experimentam carregamentos cíclicos quando a aspereza mais dura passa pela superfície; (2) A pressão exercida pela aspereza dura sobre a superfície induz deformações plásticas cisalhantes que são acumuladas com a repetição do carregamento; (3) Com a continuação da deformação subsuperficial, trincas são nucleadas abaixo da superfície. A nucleação de trincas próximas à superfície não são favorecidas devido ao estado triaxial de alta tensão compressiva que existe abaixo da região de contato; (4) Uma vez que as trincas se formam (tanto no processo de nucleação de trincas, quanto nos vazios pré-existent), carregamentos e deformações futuras causarão o crescimento e a propagação, favorecendo a junção de trincas próximas. As trincas tendem a propagar-se paralelamente a superfície a uma profundidade determinada pelas propriedades do material e pelo coeficiente de atrito (COF - do inglês: *coefficient of friction*); (5) Quando essas trincas finalmente se propagam para a superfície, placas finas e longas de material são delaminadas (SUH, 1977).

O desgaste por fadiga produz detritos com formato de placas ou lâminas deixando buracos/vazios na trilha de desgaste (BHUSHAN, 2013; SUH, 1977). Essas características foram observadas nas micrografias das trilhas de desgaste apresentadas nos capítulos anteriores (Ver Figura 43 do Capítulo 5).

Tendo em vista os diferentes mecanismos de desgaste para o deslizamento, o objetivo desse capítulo é identificar como ocorre a perda de material das superfícies de vitrocerâmicas de LS_2 variando-se o número de ciclos de deslizamento, isto é, a distância percorrida. Para isso, variou-se o número de ciclos dos teste de 50 a 10.000 ciclos, nas amostras com fração cristalizada $\leq 65\%$ e com tamanho de cristal constante, igual a $12\ \mu m$. Os mecanismos de desgastes foram identificados utilizando Micrografia eletrônica de varredura (MEV) em diferentes etapas do desgaste. Espera-se identificar como ocorre a formação da tribocamada que, como visto anteriormente, protege a superfície do desgaste.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Amostras de vitrocerâmica de dissilicato de lítio (LS_2) foram preparadas através de duplo tratamento térmico, onde variou-se a fração volumétrica cristalizada e manteve-se o tamanho de cristal constante de $12\ \mu m$. A preparação do vidro precursor, os parâmetros dos tratamentos térmicos utilizados para a obtenção das vitrocerâmicas, bem como o preparo das amostras testadas foram apresentados no Capítulo 2.

As medidas tribológicas foram realizadas usando um tribômetro do tipo pino-sobre-disco (*High-temperature tribometer - CSEM instruments*), pertencente ao Complexo de Laboratório Multi-Usuários (C-LABMU) da UEPG. Utilizou-se uma esfera de alumina como a ponta do pino e a amostra como disco. As medidas foram realizadas utilizando 5 N de carga aplicada e

velocidade linear de 5 cm/s . A carga aplicada de 5 N foi escolhida por ser o valor intermediário das cargas utilizadas no capítulo anterior. Além disso, de acordo com a Figura 41 do Capítulo 4, para essa carga foi possível perceber uma transição evidente entre os regimes de desgaste severo e moderado com a variação da fração volumétrica cristalizada do LS_2 . Para verificar os mecanismos de desgaste do início dos testes apresentados nos capítulos anteriores, os ensaios tribológicos foram realizados variando-se os ciclos de deslizamento entre 50 e 10.000 voltas. Os resultados obtidos para 10.000 ciclos de deslizamento já foram apresentados nos capítulos anteriores, mas serão apresentados aqui, novamente, para comparação. Além disso, uma amostra de vidro foi testada para comparação. Nessa amostra foram realizados testes com 10, 20, 30 e 40 ciclos de deslizamento, além dos testes realizados entre 50 e 10.000 ciclos. Na Tabela 5 estão relacionadas as características das amostras, juntamente com os parâmetros utilizados nas medidas tribológicas.

Tabela 5: Descrição das amostras e dos parâmetros utilizados nos testes utilizando tribômetro pino-sobre-disco.

Nome	Fração cristalizada (%)	Diâmetro de cristal (μm)	Números de ciclos
Vidro	-	-	10, 20, 30, 40, 50, 100, 400, 500, 1.000 e 10.000
16% - 12	16	12 ± 1	50, 100, 400, 500, 1.000 e 10.000
32% - 12	32		50, 100, 400, 500, 1.000 e 10.000
45% - 12	45		50, 100, 400, 500, 1.000 e 10.000
65% - 12	65		50, 100, 400, 500, 1.000 e 10.000
80% - 12	80		10.000
90% - 12	90		10.000
100% - 12	100		10.000

Fonte: a autora.

Para calcular a taxa de desgaste, foi necessário medir o perfil da trilha desgastada e, a partir dele, calcular a área desgastada. As medidas do perfil da seção transversal da trilha foram realizadas utilizando o indentador instrumentado (UNAT/Asmec) do C-LABMU da UEPG. O perfil foi medido perpendicularmente à direção de deslizamento do pino, a carga aplicada sobre a ponta de diamante do indentador (cônica - 5 μm de diâmetro) foi de 2 mN e o comprimento do perfil variou entre 1 e 2 mm. Foram medidos, ao menos, quatro perfis para cada trilha. Calculou-se a área desgastada pela área da curva abaixo da superfície de cada perfil. Posteriormente, a área média desgastada foi calculada para cada amostra, a partir da média aritmética das áreas dos perfis.

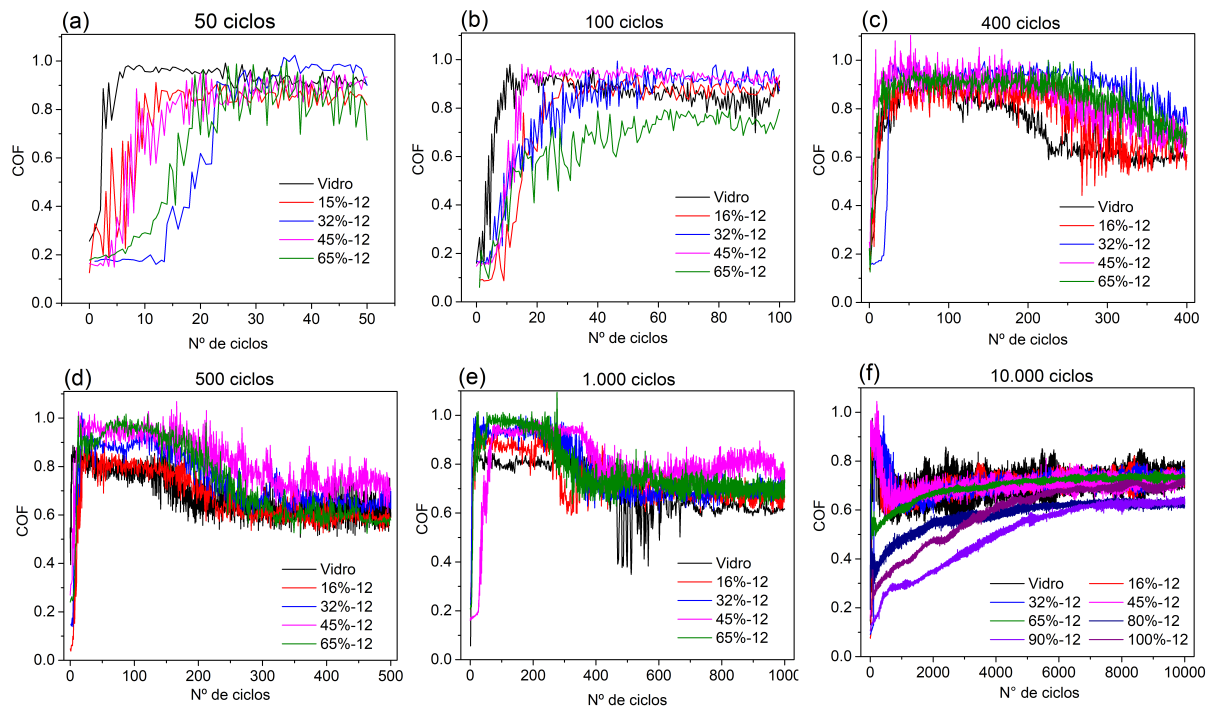
Para entender os mecanismos de desgaste, imagens da morfologia da trilha de desgaste foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura (TESCAN - modelo MIRA3) do

C-LABMU da UEPG.

4.3 RESULTADOS

Na Figura 21 são apresentadas as curvas de COF em função do número de ciclos de deslizamento. Como pode ser visto nas curvas da Fig 21, todas amostras com fração $\leq 65\%$ apresentaram um aumento abrupto do COF, já relatado nos capítulos anteriores, independente do número de ciclos de deslizamento. Isso mostra que tal fato é característico do sistema tribológico estudado. As amostras com fração cristalina $\geq 80\%$ também foram testadas para diferentes números de ciclos de deslizamento. Porém, não foi possível medir um desgaste significativo dessas amostras para esses casos. Logo, essas medidas não serão apresentadas nesse capítulo. Para discutir, novamente, os mecanismos de desgaste dessas amostras, apenas as medidas realizadas com 10.000 ciclos de deslizamento serão apresentadas.

Figura 21: Curvas do coeficiente de atrito em função de (a) 50, (b) 100, (c) 400, (d) 500, (e) 1.000 e (f) 10.000 ciclos de deslizamento para amostras de vitrocerâmica de LS_2 com diâmetro de grão de $12\mu m$.

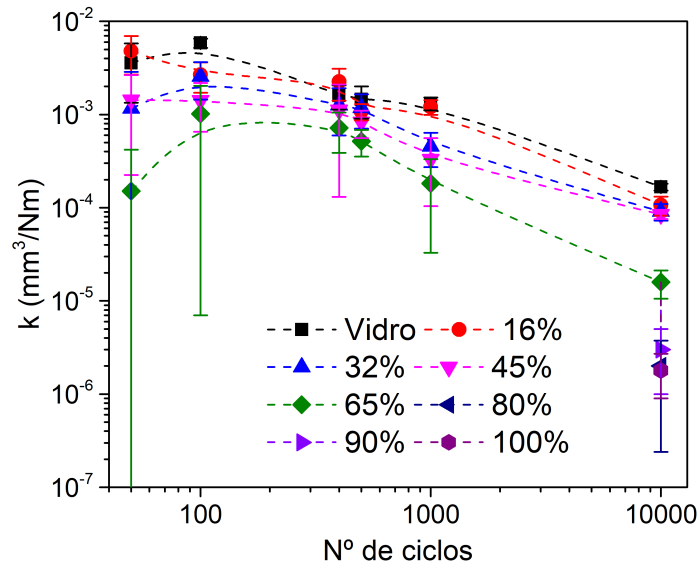


Fonte: a autora.

Na Figura 22 é apresentado o valor de k , a taxa de desgaste específico, em relação ao número de ciclos para as amostras com tamanho de cristal de $12\mu m$. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos. De acordo com a figura, o desgaste foi maior para poucos ciclos de deslizamento (50 e 100 ciclos) e diminuiu com o número de ciclos. Para amostras com fração $\leq 65\%$, a diminuição foi de uma ordem de grandeza entre 50 e 10.000 ciclos.

A Figura 23 apresenta os valores dos k medidos em relação à fração cristalizada, para cada número de ciclos de deslizamento. As amostras vítrea e com 16 % de fração cristalizada não apresentaram variação significativa no desgaste medido (Fig. 23 (a)), dentro do erro experimental, para 50 ciclos. A amostra vitrocerâmica apresentou k ligeiramente maior que a amostra vítrea, iguais a $(5 \pm 2) \cdot 10^{-3}$ e $(4 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, respectivamente. As demais amostras apresentaram diminuição do desgaste, porém não houve variação nos valores de k entre elas, dentro do erro experimental. Devido à variação da ordem de grandeza do desgaste sofrido pelas amostras, não foi possível colocar os gráficos apresentados na Figura 23 na mesma escala.

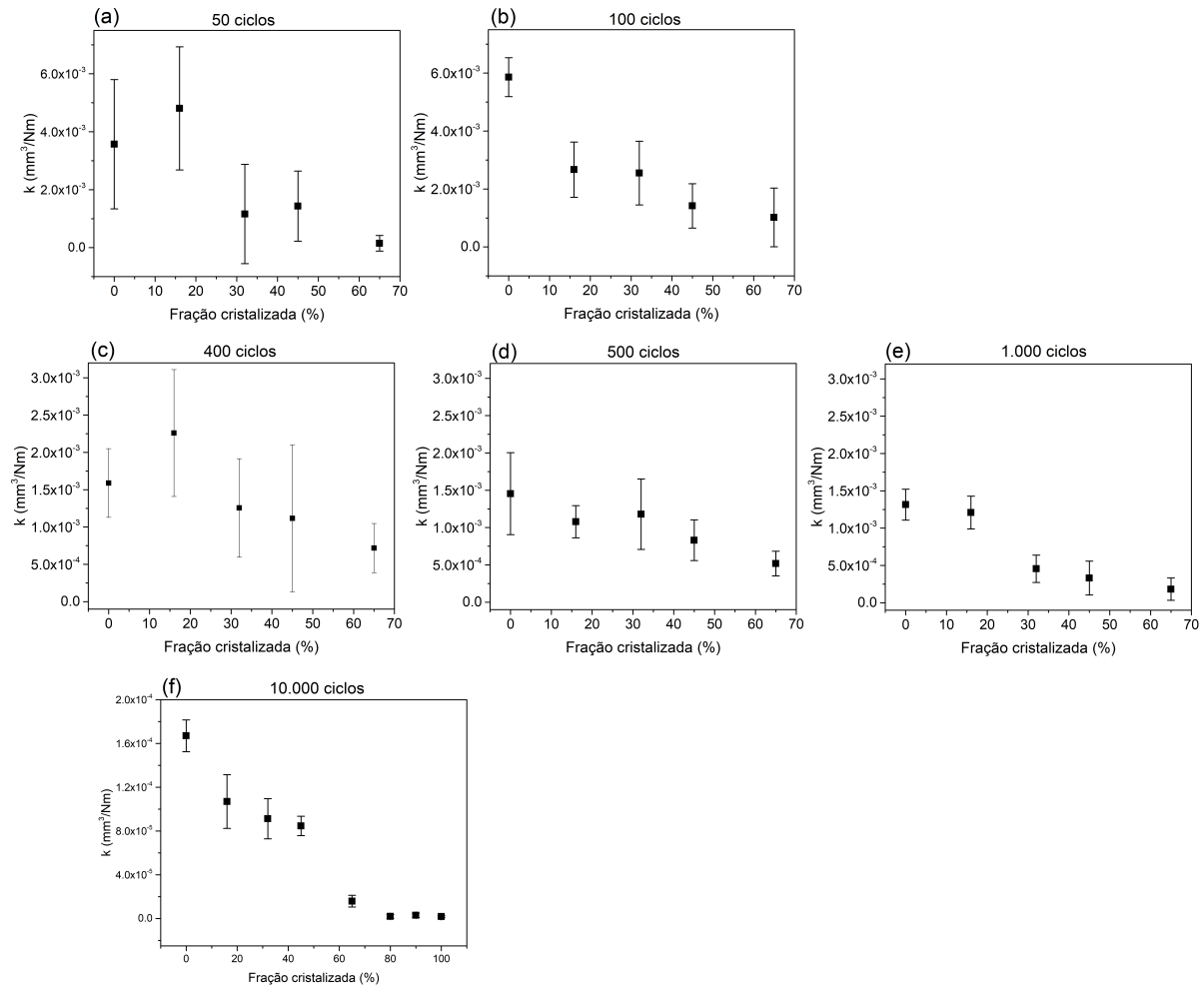
Figura 22: Variação da taxa de desgaste específico (k) em relação ao número de ciclos de deslizamento, para amostras vitrocerâmicas de LS_2 com tamanho de grão de $12 \mu\text{m}$ e para amostra de vidro de LS_2 . A porcentagem na identificação das amostras refere-se a fração volumétrica cristalizada.



Fonte: a autora.

Para 100 ciclos de deslizamento (Fig. 23 (b)), a cristalização aumentou a resistência ao desgaste das amostras analisadas. Além disso, notou-se uma ligeira diminuição de k com o aumento da fração cristalizada. A amostra vítrea apresentou o valor mais alto de k , de $(5,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. A cristalização reduziu k em, aproximadamente, 55 % para as amostras com 16 e 32 % de fração cristalizada e em 76 e 83 % para as amostras com 45 e 65 % de fração, respectivamente. De acordo com a ordem de grandeza do desgaste medido, essas amostras podem estar sofrendo desgaste severo. Em 400 ciclos, o comportamento das amostras foi parecido com o que ocorreu em 50 ciclos de deslizamento. Isto é, a amostra 16%-12 apresentou, novamente, desgaste maior que as demais amostras testadas (Fig. 23 (c)), seguida da amostra vítrea. As demais amostras não apresentaram variação de k entre si, dentro do erro

Figura 23: Variação da taxa de desgaste específico (k) com relação ao número de voltas, para amostras vitrocerâmicas de LS_2 com tamanho de grão de $12\ \mu m$.



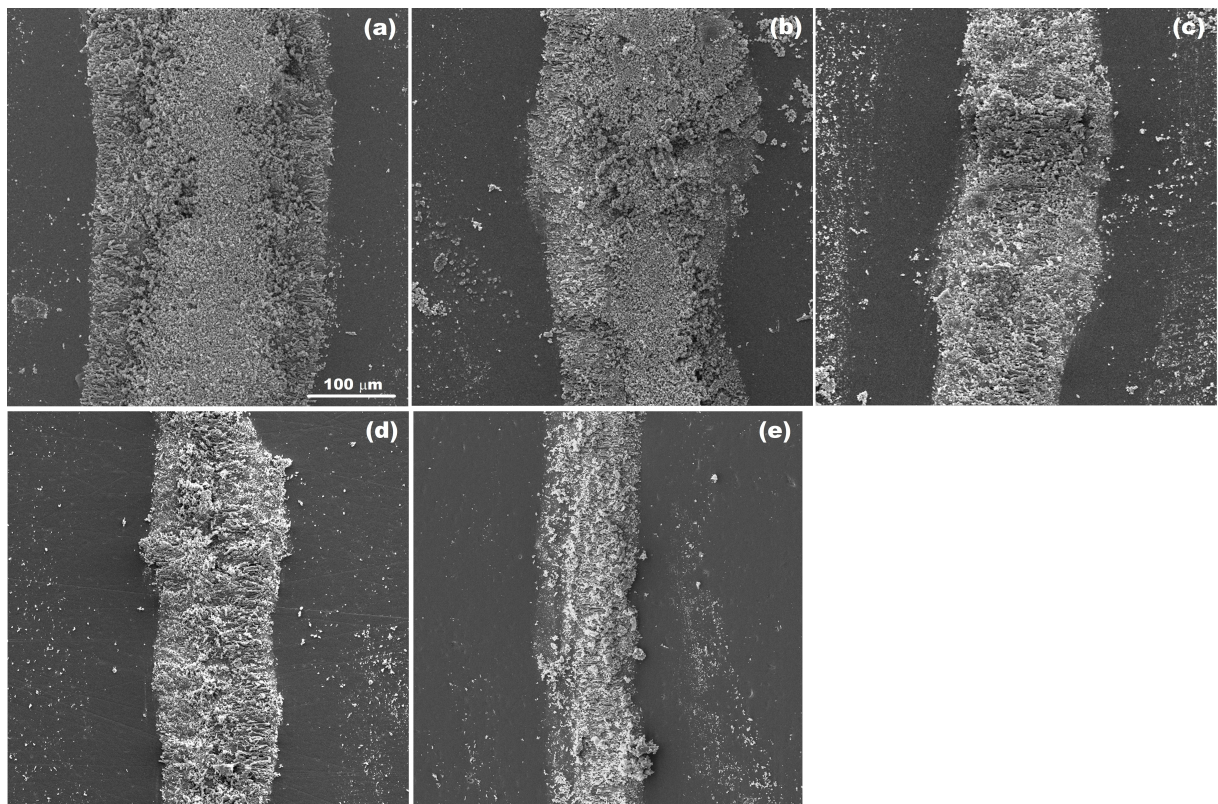
Fonte: a autora.

experimental. A repetição no comportamento das amostras pode indicar uma mudança nos mecanismos de desgaste das amostras, como um todo. Considerando-se o valor médio do desgaste, para 400 ciclos deslizamento, notou-se que a amostra com 65 % de fração cristalizada atingiu um desgaste na ordem de $10^{-4}\ mm^3/Nm$, enquanto as demais amostras apresentam desgaste na ordem de $10^{-3}\ mm^3/Nm$. Essa transição também ocorreu para as amostras com 30 e 45 % de fração cristalizada em 500 ciclos de deslizamento. Para 500 ciclos (Fig. 23 (d)), a resistência ao desgaste aumentou, ligeiramente, com a fração cristalizada. Esse aumento tornou-se mais evidente para as amostras com fração maiores que 30 %, quando testadas com 1.000 ciclos de deslizamento (Fig. 23 (e)). O valor mais alto medido foi igual a $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}\ mm^3/Nm$, para amostra vítrea, e o mais baixo foi de $(2 \pm 1) \cdot 10^{-4}\ mm^3/Nm$, para a amostra com 65 % de fração cristalizada. Como já foi visto nos capítulos 3 e 4, a cristalização aumentou a resistência ao desgaste das amostras, para 10.000 ciclos de deslizamento, significativamente. De acordo

com a Figura 23, k diminuiu em uma ordem grandeza para amostras com fração $\leq 65\%$ e duas ordens de grandeza para amostras com fração $\geq 80\%$, quando comparadas à amostra de vidro. Exceto para a amostra com 16 % de fração cristalizada, que apresentou desgaste na mesma ordem de grandeza que a amostra vítrea para 10.000 ciclos de deslizamento. Numa primeira observação, pode-se dizer que as amostras com fração $\leq 65\%$ sofreram desgaste severo, ao passo que as amostras com fração $\geq 80\%$ sofreram desgaste moderado. Para confirmar essa afirmação, faz-se necessário investigar os mecanismos de desgaste sofridos pelos materiais.

Na Figura 24 são apresentadas imagens das morfologias das trilhas de desgaste, para os testes realizados com 50 ciclos de deslizamento, para as amostras de (a) vidro, (b) 16 %, (c) 32 %, (d) 45 % e (e) 65 %. Foi possível perceber que o diâmetro da trilha de desgaste diminuiu com o aumento da fração cristalizada. Além disso, todas amostras apresentaram a mesma morfologia de material triturado ao longo de toda a trilha. A hipótese levantada foi de que, no início dos testes, ocorreu desgaste por fratura frágil na superfície das amostras em contato com a esfera. Posteriormente, o material fraturado foi triturado, no centro da trilha, onde a superfície foi submetida a maior pressão (HUTCHINGS, 1992).

Figura 24: Imagem de MEV, obtida com elétrons retroespalhados, da morfologia da trilha desgastada para (a) vidro, (b) 16 %, (c) 32 %, (d) 45 % e (e) 65 % após 50 ciclos.

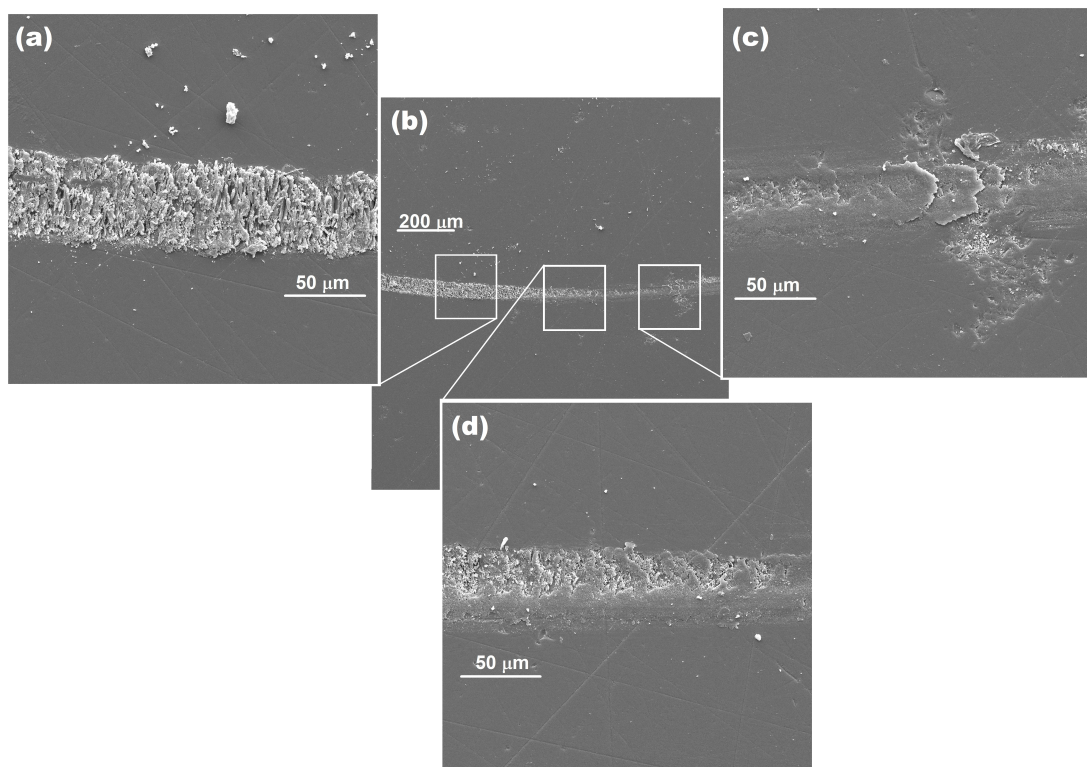


Fonte: a autora.

Como dito anteriormente, o desgaste por fratura frágil é um tipo de desgaste abrasivo

que ocorre em materiais frágeis, uma vez que esse tipo de material não suporta grandes deformações plásticas. Para verificar a ocorrência de tal mecanismo de desgaste, medidas tribológicas foram realizadas na amostra vítrea com 10, 20, 30 e 40 ciclos de deslizamento. Na Figura 25 são apresentadas imagens da morfologia da trilha de desgaste do vidro de LS_2 para 10 ciclos de deslizamento.

Figura 25: Micrografias da morfologia da trilha de desgaste para o vidro de LS_2 , para 10 ciclos de deslizamento. Na ampliação (a) nota-se características de desgaste por fratura frágil. Enquanto, em (c) nota-se a deformação plástica da superfície da trilha. Em (d) tem-se um regime de transição entre a deformação plástica e a fratura frágil da superfície. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



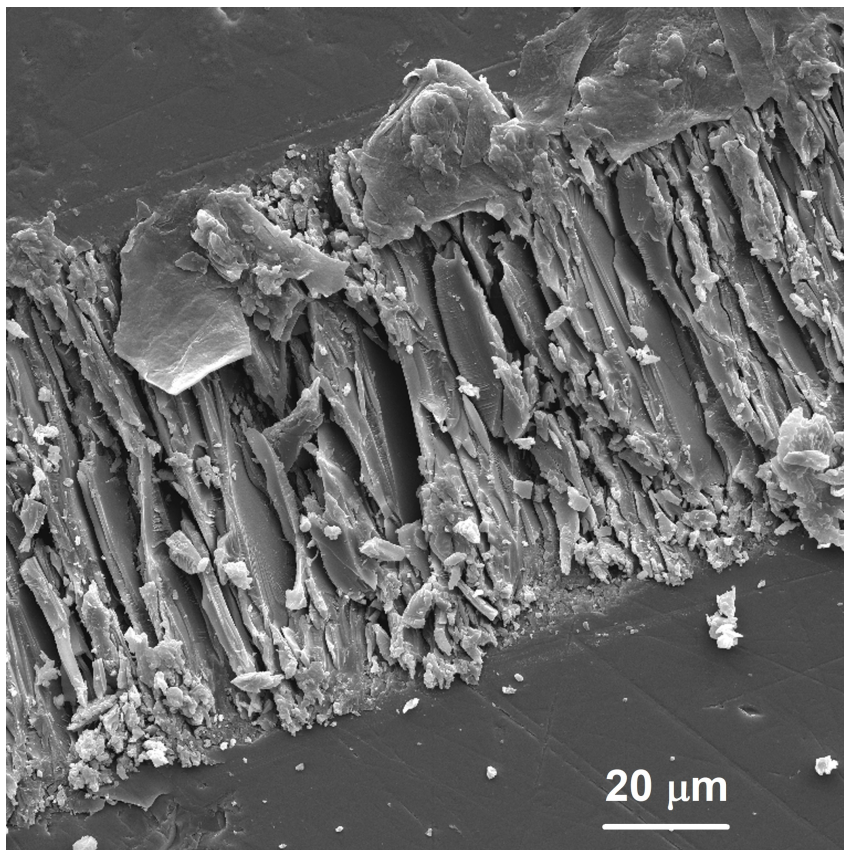
Fonte: a autora.

A morfologia do desgaste não foi homogênea ao longo da trilha para a amostra vítrea submetida a 10 ciclos de deslizamento. Na imagem (a) da Figura 25, a trilha apresentou características similares à apresentada pelas amostras testadas com 50 ciclos de deslizamento. Isto é, a presença de fratura e material triturado. Outras partes da trilha, entretanto, apresentaram uma morfologia de material deformado plasticamente, como pode ser visto na Fig. 25 (c). Possivelmente, a ocorrência dessas duas morfologias na trilha de desgaste deve estar relacionada à uma pequena inclinação da superfície da amostra. Logo, a parte mais alta da superfície sofreu desgaste por fratura frágil, enquanto a parte mais baixa apresentou apenas a deformação plástica. Na Figura 25 (d), a amostra apresentou características de um regime de transição entre a superfície fraturada e a superfície deformada plasticamente. Devido ao baixo número de ciclos

de deslizamento, não foi possível mensurar o desgaste da amostra, tampouco, para 20, 30 e 40 ciclos. No entanto, para 20 ciclos, o desgaste por fratura frágil tornou-se mais evidente, como pode ser visto na Figura 26.

Examinando a imagem nas bordas da trilha na amostra vítrea, após 50 ciclos de deslizamento, também identificou-se a ocorrência de fratura, como pode ser visto na Figura 27.

Figura 26: Micrografia da trilha apresentando desgaste por fratura frágil. Imagem obtida, via MEV com elétrons retroespalhados, para amostra de vidro de LS_2 após 20 ciclos.

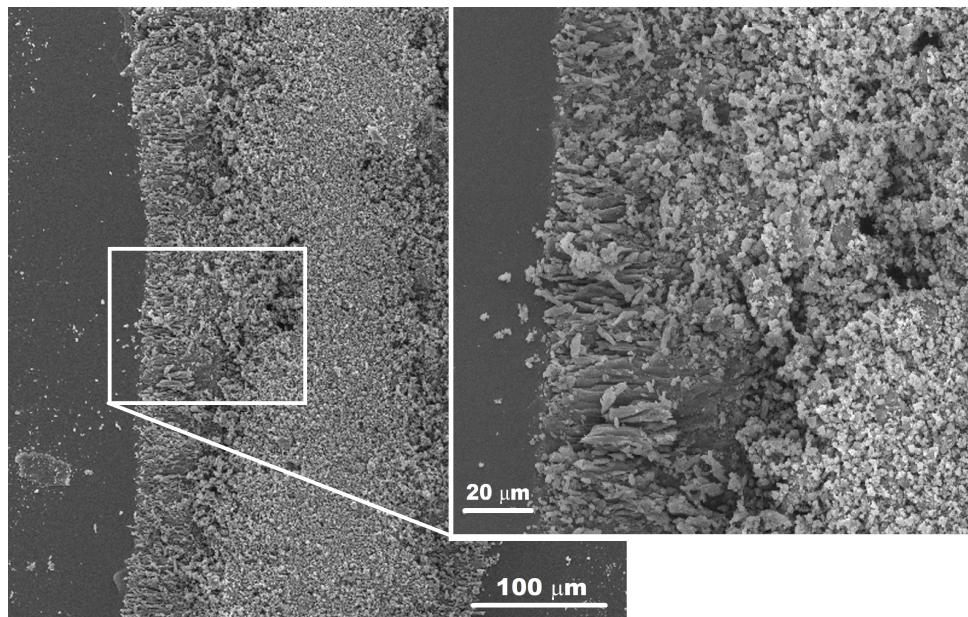


Fonte: a autora.

Além da presença de material triturado na trilha de desgaste, a amostra 65 %-12 também apresentou uma morfologia de formação de tribocamada em partes da trilha de desgaste, como pode ser vista na Figura 28 (b). Nas imagens de maior aumento da trilha (Fig. 28 (c) e (d)) é possível perceber que parte da tribocamada apresenta microtrincamento. Isso indica que em 50 ciclos, provavelmente, esse pedaço da trilha ainda não sofreu fratura. Novamente, a presença de dois mecanismos de desgaste na mesma trilha pode ser relacionada com uma pequena inclinação na superfície da amostra. Entretanto, notou-se que o mecanismo de desgaste da amostra 65 %-12, após 50 ciclos, foi distinto do apresentado pela amostra vítrea após 10 ciclos de deslizamento.

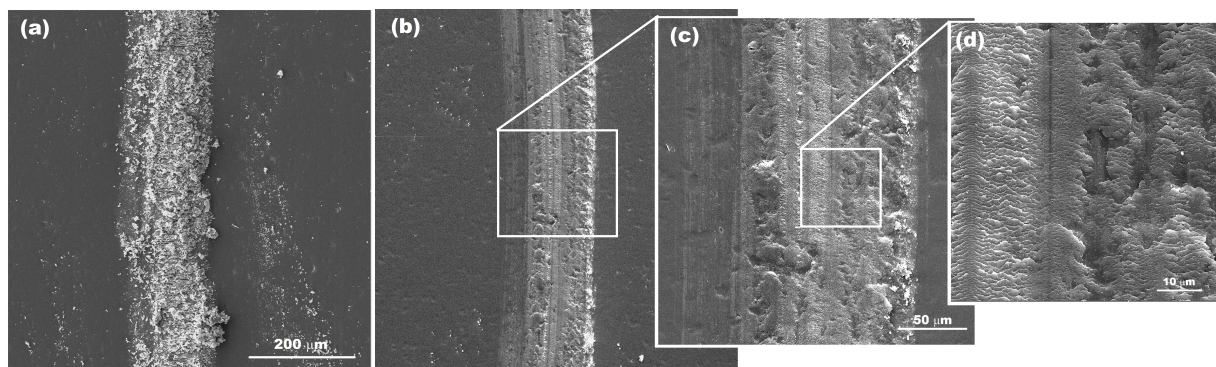
Na Figura 29 são apresentadas as micrografias das morfologias das trilhas de desgaste

Figura 27: Imagem da morfologia da trilha de desgaste da amostra vítrea, após 50 ciclos de deslizamento. A ampliação destaca a presença de fratura frágil na borda da trilha. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



Fonte: a autora.

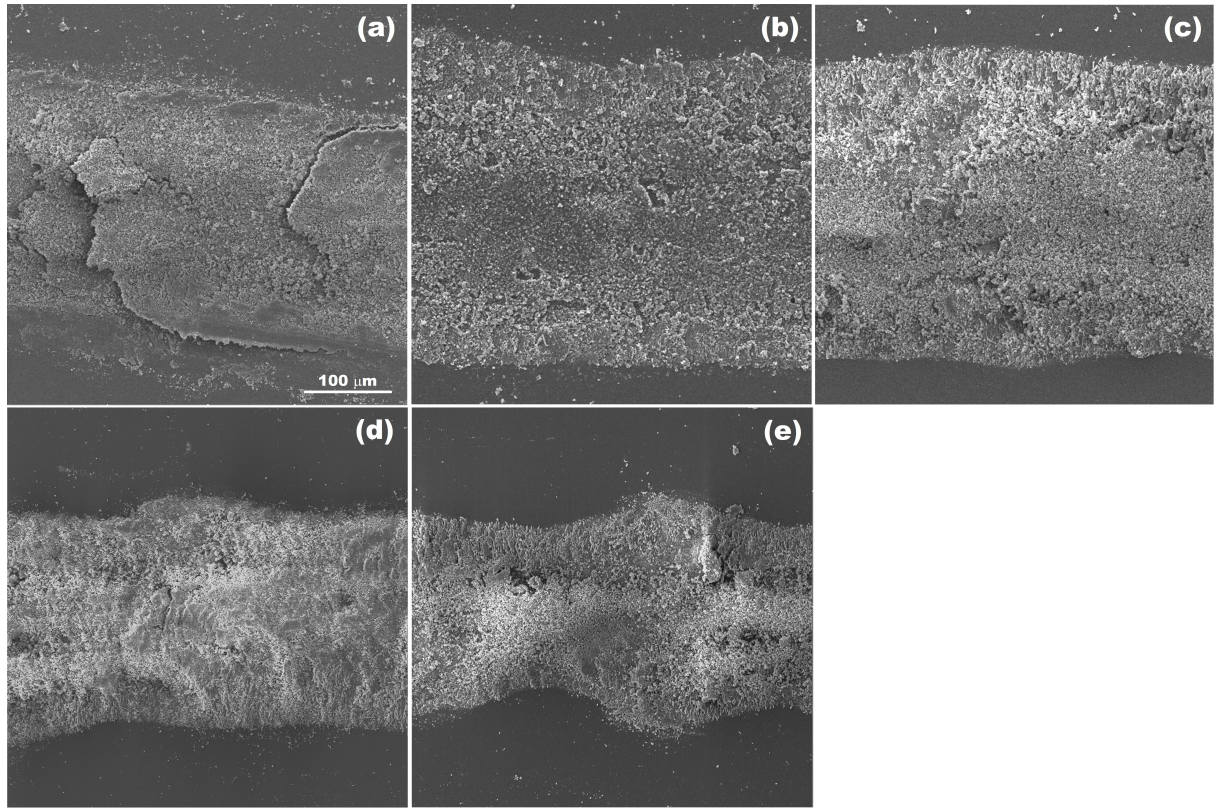
Figura 28: Imagem da morfologia da trilha do desgaste apresentada pela amostra 65%-12 após 50 ciclos de deslizamento. Duas morfologias foram observadas em (a) desgaste por fratura frágil e o acúmulo de material triturado na trilha e em (b) formação de tribocamada. As imagens (c) e (d) são, apenas, ampliações da imagem (b). Porém em (d) é possível perceber a presença de microtrincamento da tribocamada. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



Fonte: a autora.

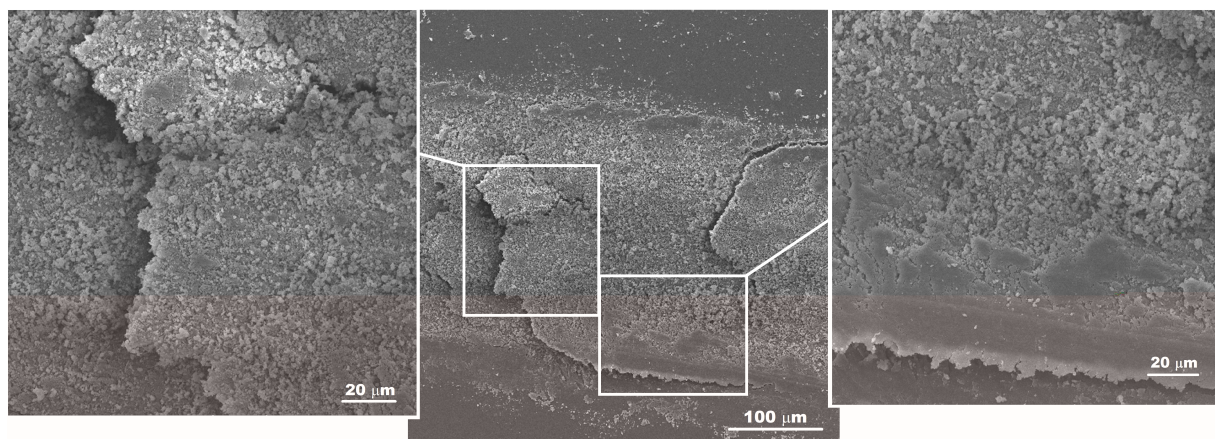
para os testes realizados com 100 ciclos de deslizamento. Novamente, o diâmetro da trilha diminuiu com a cristalização. As amostras vitrocerâmicas apresentaram as mesmas características de material triturado na trilha de desgaste. No entanto, além de material triturado, na amostra vítrea foi possível identificar o início da formação de tribocamada, como pode ser vista na Figura 29 (a). De acordo com as ampliações apresentadas na Figura 30, claramente, nota-se que a tribocamada foi formada pelos detritos localizados na trilha de desgaste que deformaram-se

Figura 29: Micrografias da morfologia da trilha de desgaste das amostras (a) vidro, (b) 16 %, (c) 32 %, (d) 45 % e (e) 65 % após 100 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



Fonte: a autora.

Figura 30: Morfologia da trilha de desgaste, obtida via MEV, da amostra vítrea após 100 ciclos de deslizamento. As imagens ampliadas destacam a formação de tribocamada, a partir dos detritos deformados plasticamente. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.

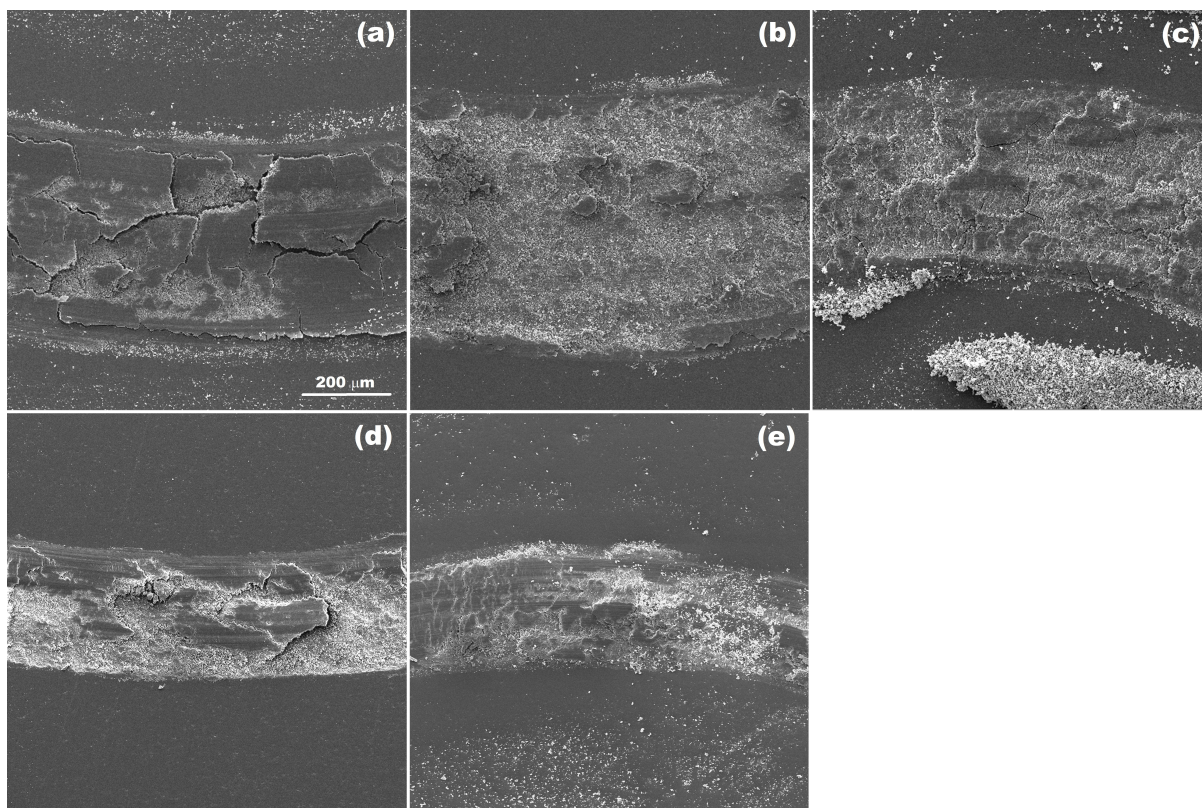


Fonte: a autora.

plasticamente. Diferentemente a tribocamada apresentada pela amostra 65% – 12 se formou a partir da deformação plástica da superfície da amostra e não da deformação dos detritos contido na trilha (Ver Fig. 28).

Na Figura 31 são apresentadas imagens das morfologias das trilhas de desgaste para as amostras (a) vítrea, (b) 16%-12, (c) 32%-12, (d) 45%-12 e (e) 65%-12 após 400 ciclos de deslizamento. De acordo com as imagens, todas as amostras apresentaram o início da formação de tribocamada. Exceto a amostra vítrea (Fig 31 (a)), na qual a tribocamada já está formada em toda a trilha de desgaste.

Figura 31: Imagens da morfologia da trilha de desgaste, após 400 ciclos de deslizamento, para (a) vidro, (b) 16%-12, (c) 32%-12, (d) 45%-12 e (e) 65%-12. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.

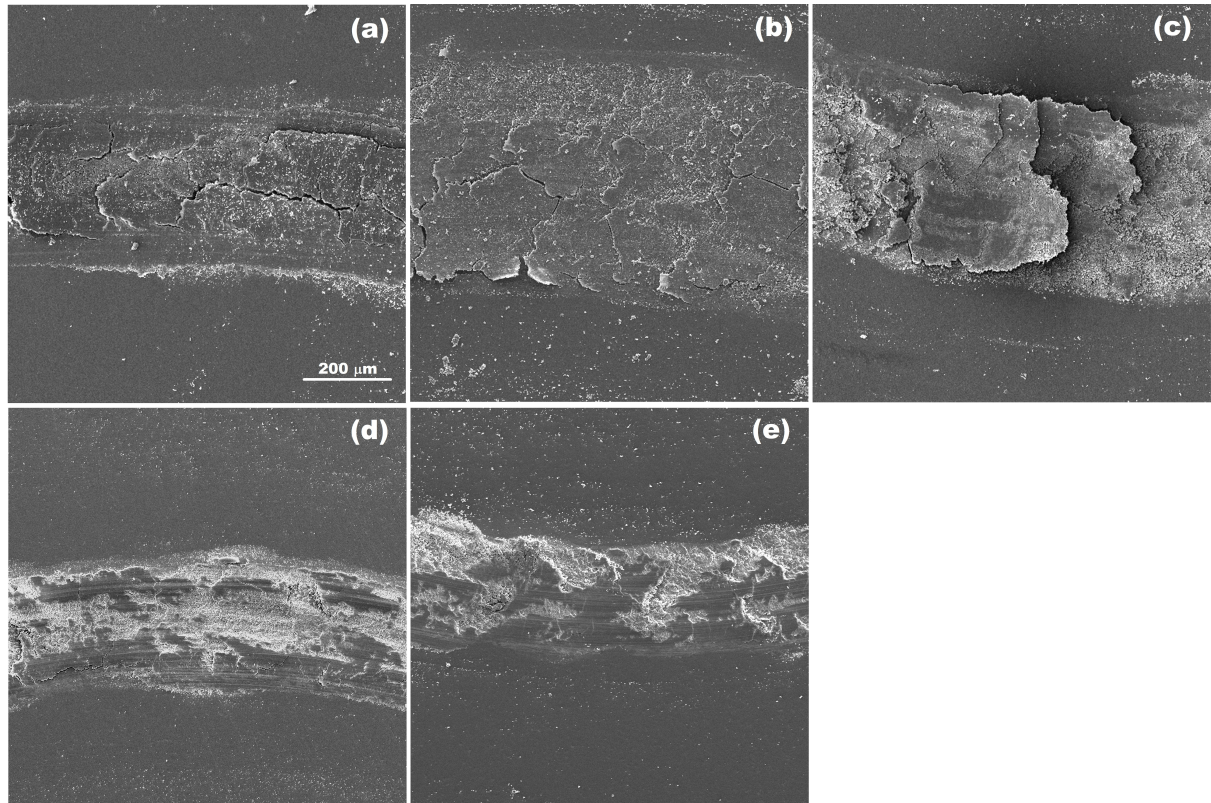


Fonte: a autora.

Para 500 ciclos (Figura 32), novamente a amostra vítrea apresentou formação de tribocamada. Como pode ser visto na Figura 32 (b), com o aumento do número de ciclos, a tribocamada formou-se completamente, também, na amostra 16%-12. As demais amostras apresentaram um misto entre tribocamada e detritos triturados na trilha de desgaste. Na Figura 33 é apresentada uma imagem ampliada da trilha de desgaste da amostra 65%-12. Riscos, característicos de desgaste abrasivo, foram observados na tribocamada, bem como a ocorrência de microtrincamento (Fig 33).

Na Figura 34 são apresentadas micrografias das trilhas de desgaste das amostras após 1.000 ciclos de deslizamento. Ocorreu a formação de tribocamada, porém, nas amostras com 32, 45 e 65 % de fração cristalizada, ela não estava completamente formada (Figs. 34 (c), (d) e (e), respectivamente). Por outro lado, a amostra vítrea já apresentava características de desgaste

Figura 32: Morfologia da trilha desgastada para (a) vidro, (b) 16%-12, (c) 32%-12, (d) 45%-12 e (e) 65%-12 após 500 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



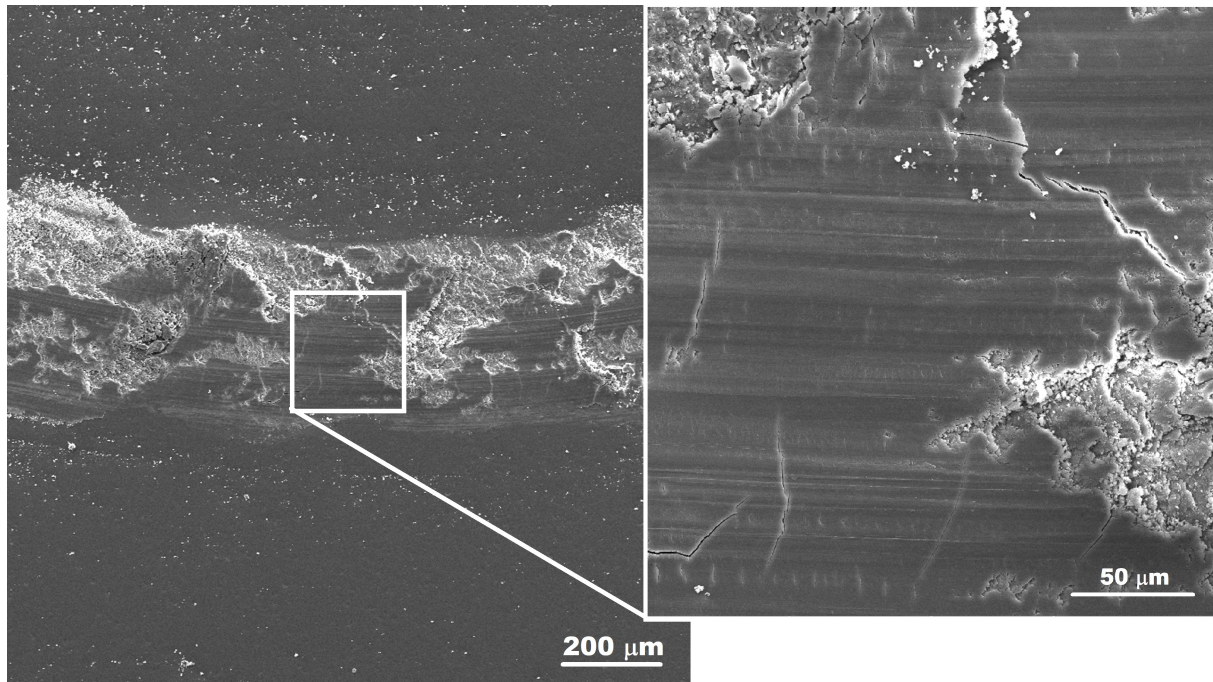
Fonte: a autora.

por fadiga. Na Figura 35 destaca-se uma região onde o vidro perdeu material por fadiga. Além disso, percebe-se o formato de folhas em partes da tribocamada envoltas por trincas. Como dito anteriormente, esse formato é característico do desgaste por fadiga.

Após 10.000 ciclos de deslizamento, como já mencionado nos capítulos anteriores, as amostras com fração cristalizada ≤ 65 % apresentaram formação de tribocamada, desgaste abrasivo e por fadiga (Figura 36 (a) a (e)). As amostras com fração ≥ 80 %, além da formação de tribocamada e desgaste abrasivo, apresentaram também microtrincamento da tribocamada, como pode ser visto na Figura 37 para as amostras com 90 e 100 % de fração cristalizada.

Em resumo, os mecanismos de desgaste predominantes nas amostras vitrocerâmicas de LS_2 foram a formação de tribocamada, desgaste abrasivo e por fadiga. De acordo com as micrografias já apresentadas, a tribocamada formou-se a partir da deformação plástica dos detritos contidos na trilha de desgaste para as amostras com fração cristalizada ≤ 65 %. Esses detritos foram produzidos no desgaste abrasivo por fratura frágil, que ocorreu com poucos ciclos de deslizamento. Isto é, no início dos testes das amostras com fração ≤ 65 %, o mecanismo de desgaste predominante foi o desgaste abrasivo por fratura frágil. Posteriormente, os detritos contidos na

Figura 33: Micrografias da morfologia da trilha desgastada para 65%-12 após 500 ciclos de deslizamento. Na ampliação nota-se características de desgaste abrasivo (riscos) e microtrincamento da tribocamada. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



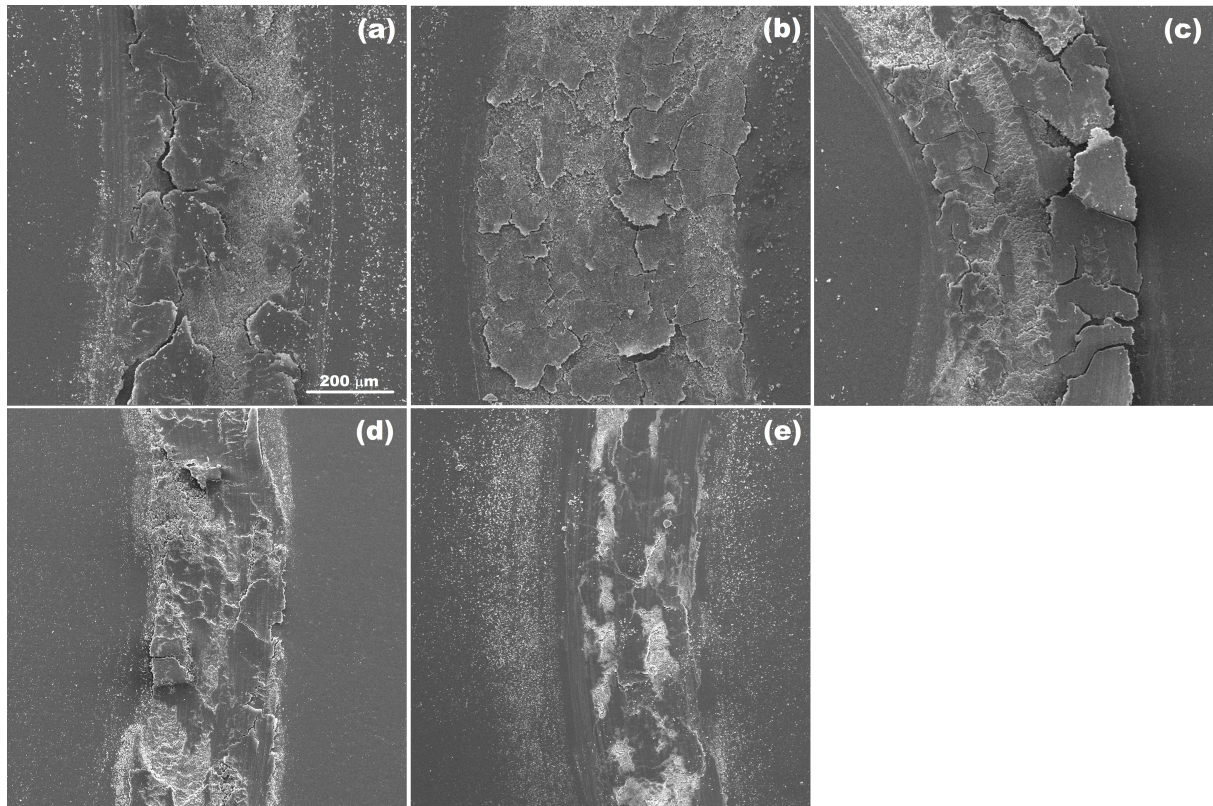
Fonte: a autora.

trilha foram triturados e sofreram deformação plástica, produzindo, com isso, a tribocamada. De acordo com os valores de k medidos, bem como com as características das morfologias das trilhas de desgaste e dos detritos produzidos, observou-se que o desgaste foi severo para as amostras com fração $\leq 65\%$, mesmo para poucos ciclos de deslizamento. Por outro lado, para amostras com fração $\geq 80\%$ o desgaste foi moderado. Para essas amostras, a tribocamada formou-se a partir da deformação plástica da superfície da amostra. Com o decorrer dos testes tribológicos, ou seja, com o aumento do número de ciclos de deslizamento, as tribocamadas sofreram desgaste abrasivo, microtrincamento e, para as amostras com fração cristalizada $\leq 65\%$, desgaste por fadiga.

4.4 DISCUSSÃO

Como dito no capítulo anterior, a taxa de desgaste (Q) é o volume desgastado pela distância percorrida. No próximo capítulo será mostrado que a taxa de desgaste é a razão entre a área desgastada e o número de ciclos. Usando aqui um conhecimento que será deduzido no cap. 5 (equação 4): a área desgastada (A) pode ser escrita através de Q e do número de ciclos (N). Portanto, verificou-se a variação de A com a distância percorrida, nesse caso representado pelo número de ciclos de deslizamento. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 38.

Figura 34: Micrograficas das trilhas de desgaste das amostras (a) vidro, (b) 16%-12, (c) 32%-12, (d) 45%-12 e (e) 65%-12 após 1.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.

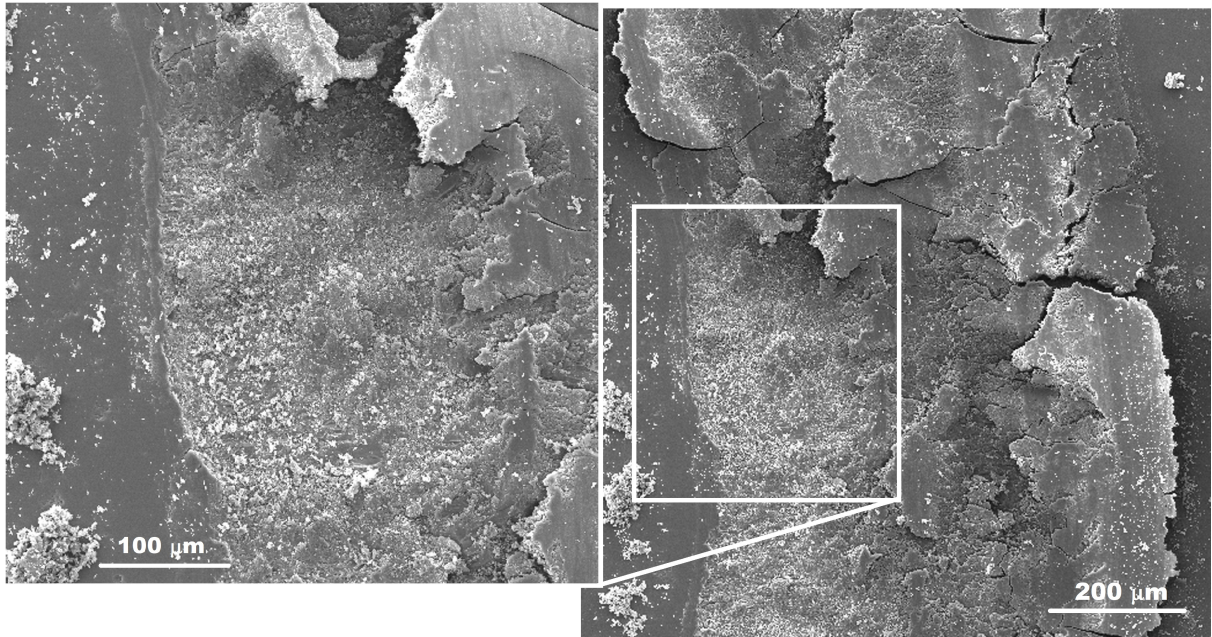


Fonte: a autora.

A formação da tribocamada diminuiu o desgaste das amostras, de acordo com a Figura 38 e as micrografias apresentadas, confirmando a hipótese levantada no Capítulo 2. Além disso, o valor do COF alto e o desgaste por fratura frágil, que ocorreu no início dos testes tribológicos das amostras com fração $\leq 65\%$, podem estar relacionados entre si, uma vez que o COF diminuiu com a formação das tribocamadas. Mais especificamente, para a amostra vítrea, a tribocamada já estava completamente formada em 400 ciclos (fig 31 (a)) e o COF também já tinha atingido o seu valor estacionário, como mostra a Figura 21 (c).

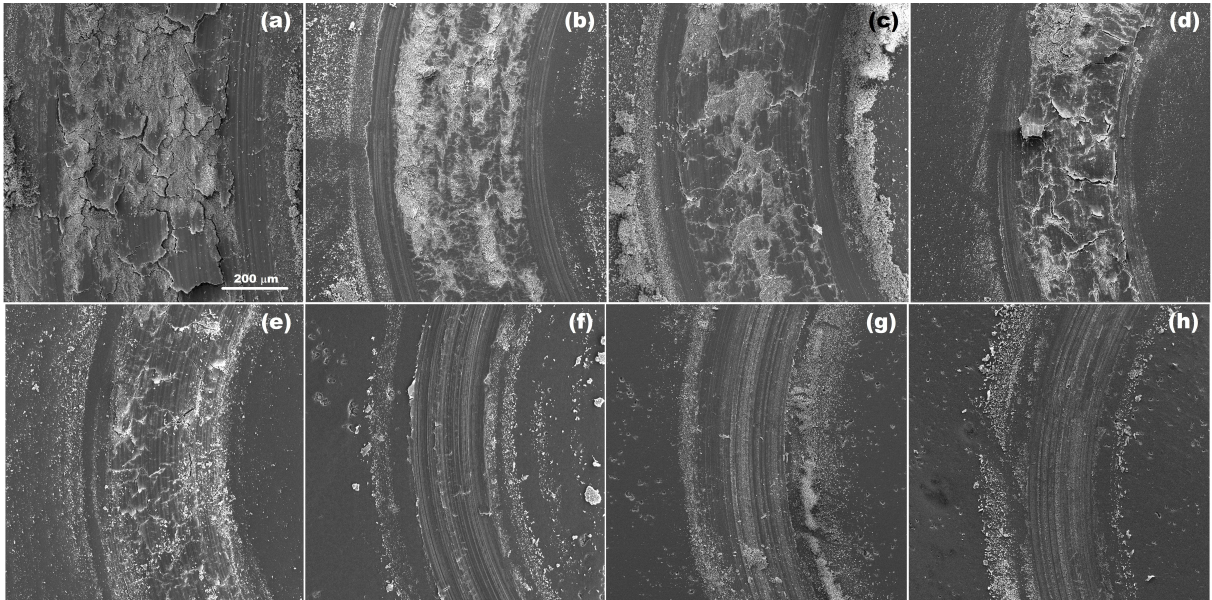
Com relação à fratura frágil apresentada pelas amostras, mesmo com poucos ciclos de deslizamento (Figura 24), a pressão crítica para que ocorra o trincamento pode ser calculada a partir da equação deduzida por Gahr (1996). Desconsiderando-se os efeitos térmicos, ou seja, para baixas velocidades de deslizamento, e considerando o contato entre uma asperidade esférica e uma superfície plana, a partir da tensão trativa sentida pela superfície, Gahr deduz a pressão crítica (P_{crit}) para que ocorra a fratura, dada por:

Figura 35: Micrografia da morfologia da trilha de desgaste da amostra vítrea após 1.000 ciclos de deslizamento. A ampliação destaca uma região que sofreu perda de material por fadiga. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



Fonte: a autora.

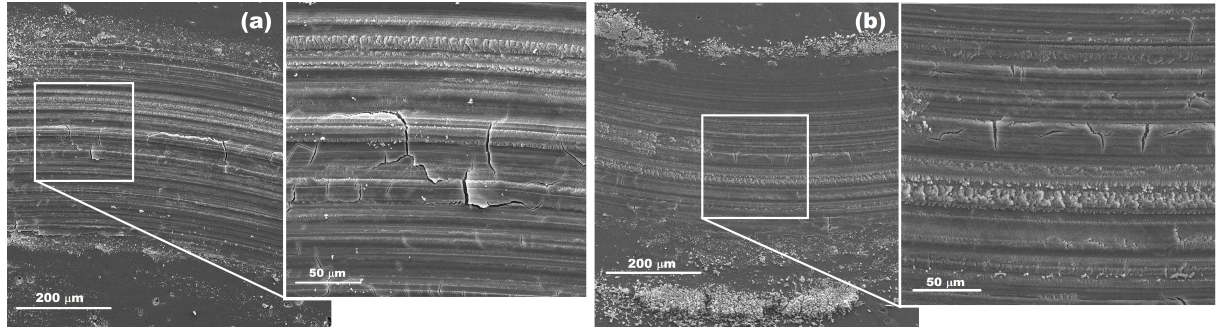
Figura 36: Morfologia da trilha desgastada para (a) vidro, (b) 16%-12, (c) 32%-12, (d) 45%-12, (e) 65%-12, (f) 80%-12, (g) 90%-12 e (h) 100%-12 após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



Fonte: a autora.

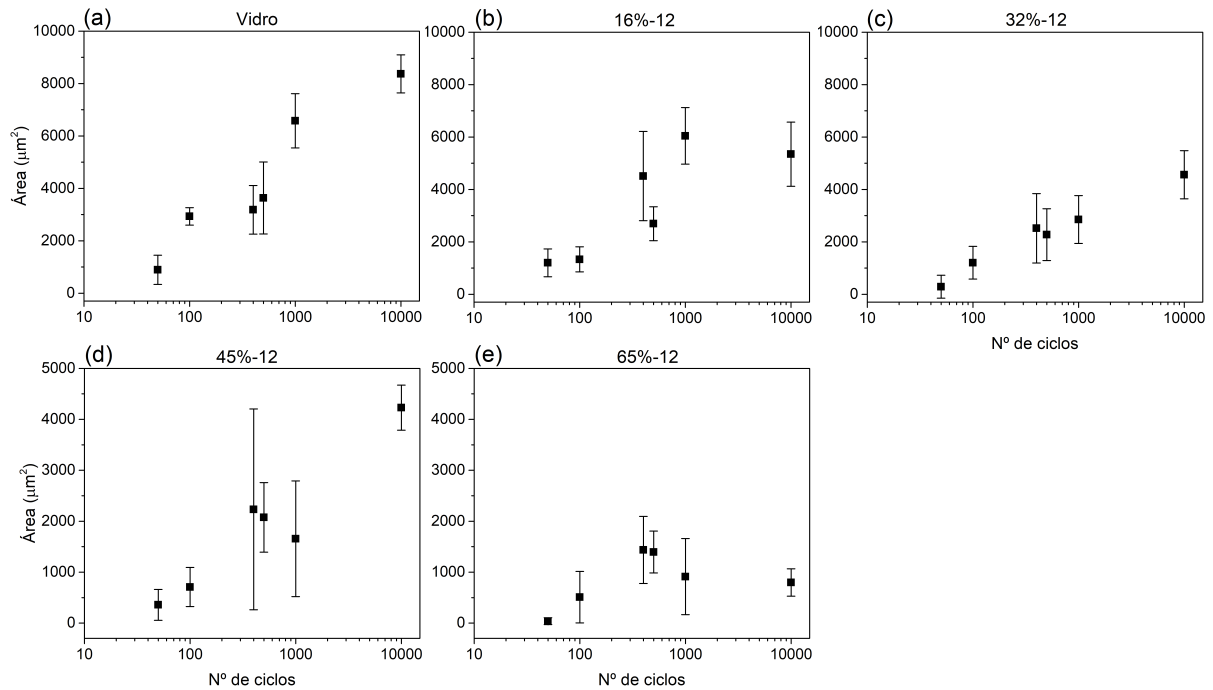
$$P_{crit} = \frac{1,1\pi^{7/2}}{(1-2\nu)^3} \frac{K_{IC}^3 R^{4/3}}{(1+C'\mu)^3 c^{3/2} F_N^{2/3} E^{4/3}}, \quad (1)$$

Figura 37: Morfologia da trilha desgastada para as amostras (a) 90%-12 e (b) 100%-12 após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



Fonte: a autora.

Figura 38: Área desgastada em relação ao número de ciclos de deslizamento, para as amostras (a) vítrea, (b) 16%-12, (c) 32%-12, (d) 45%-12 e (e) 65%-12.



Fonte: a autora.

onde, ν é a razão de Poisson, K_{IC} é a tenacidade à fratura, c é o tamanho de falha crítico e E é o módulo de elasticidade da superfície; R é o raio da esfera, μ é o COF, F_N é a carga aplicada e C' é uma constante que depende da razão de Poisson. A partir de dados de tamanho de falha crítico e tenacidade à fratura, já publicados para algumas amostras utilizadas nesse trabalho (SERBENA *et al.*, 2015), foi possível calcular P_{crit} , onde utilizou-se os valores de módulo de elasticidade apresentados no capítulo 3. Considerando-se $\nu = 0,22$ (GONZAGA *et al.*, 2008); $K_{IC} = 0,75 \text{ MPa.m}^{\frac{1}{2}}$ (SERBENA *et al.*, 2015); $c = 32 \text{ µm}$ (SERBENA *et al.*, 2015); $\mu = 0,87$ (COF médio

da amostra vítrea para 50 ciclos de deslizamento, Fig. 21); $R = 0,006$ m; $F_N = 5$ N; $E = 86,8$ GPa (de acordo com a medida apresentada na Fig. 15 do Cap. 3); o valor de P_{crit} calculado para a amostra vítrea foi igual a 1,17 MPa. A pressão de contato exercida pela esfera na superfície, de acordo com o diâmetro da trilha de desgaste, foi de 80 MPa. Isto é, mesmo para poucos ciclos, a pressão exercida pela esfera foi maior que a pressão crítica suportada pela superfície para que não ocorresse fratura. Da mesma forma, a amostra com 16 % de fração cristalizada apresentou P_{crit} de 23,7 MPa e pressão de contato de 101 MPa.

Por outro lado, um resultado interessante foi encontrado para a amostra 100 % cristalizada, considerando-se o COF médio para 10.000 ciclos de deslizamento igual a 0,51 (Fig. 21); $\nu = 0,22$ (GONZAGA *et al.*, 2008); $K_{IC} = 3,51 \text{ MPa.m}^{\frac{1}{2}}$ (SERBENA *et al.*, 2015); $c = 101 \text{ }\mu\text{m}$ (SERBENA *et al.*, 2015); $R = 0,006$ m; $F_N = 5$ N; $E = 115$ GPa (de acordo com a medida apresentada na Fig. 15 do Cap. 3). O valor de P_{crit} calculado foi de 57,5 MPa, enquanto que a pressão de contato experimental, de acordo com o diâmetro da trilha de desgaste, foi de 54,01 MPa. Isso mostra que a pressão exercida pela esfera não ultrapassou o valor da pressão crítica suportada pela superfície, de acordo com Gahr. No entanto, esses valores são aproximados, uma vez que foram calculados para 10.000 ciclos de deslizamento. Infelizmente, não foi possível realizar esses cálculos para as demais amostras, pois não há medidas disponíveis de K_{IC} e o tamanho de falha crítico (c).

4.5 CONCLUSÕES

Para identificar os mecanismos pelos quais amostras vitrocerâmicas de LS_2 foram desgastadas, testes tribológicos foram realizados, variando o número de ciclos de deslizamento. Observou-se que as amostras com fração cristalizada ≤ 65 % apresentaram um aumento abrupto do COF no início dos testes para todos os ciclos de deslizamentos testados. Indicando, com isso, que essa é uma característica do sistema tribológico estudado. Contraintuitivamente, os valores de k diminuíram com o aumento do número de ciclos. Com 50 ciclos de deslizamento, as amostras com fração cristalizada ≤ 65 % apresentaram desgaste abrasivo por fratura frágil. Com o aumento no número de ciclos, os detritos contidos nas trilhas de desgaste foram triturados e, posteriormente, deformados plasticamente. A partir da deformação plástica desses detritos, uma tribocamada formou-se na trilha diminuindo a taxa de desgaste. Com a formação da tribocamada o desgaste passou do regime severo para o moderado. O alto COF dessas amostras, no início dos testes, pode estar relacionado com o desgaste por fratura frágil, uma vez que o COF diminuiu com a mudança no mecanismo de desgaste. O desgaste passou a ser severo, novamente, para as amostras com fração cristalizada ≤ 65 %, quando ocorreu a fadiga da tribocamada. Observou-se uma tendência do aumento do número de ciclos de deslizamento necessários para a formação

da tribocamada, para as amostras com fração ≤ 65 %, com o aumento da fração cristalizada.

REFERÊNCIAS

- BASU, B.; KALIN, M. **Tribology of ceramics and composites: a materials science perspective**. John Wiley and Sons, 2011.
- BHUSHAN, B. **Introduction to tribology**. John Wiley and Sons, 2013.
- GAHR, K. H. Z. Modeling and microstructural modification of alumina ceramic for improved tribological properties. **Wear**, v. 200, n. 1-2, p. 215-224, 1996.
- GONZAGA, C. C. *et al.* Mechanical properties and porosity of dental glass-ceramics hot-pressed at different temperatures. **Materials Research**, v. 11, p. 301-306, 2008.
- HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. Londres: Arnol, 1992.
- SERBENA, F. C.; ZANOTTO, E. D. Internal residual stresses in glass-ceramics: A review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, p. 975–984, 2012.
- SERBENA, F. C.; MATHIAS, I.; FOERSTER, C. E.; ZANOTTO, E. D. Crystallization toughening of model glass-ceramic. **Acta Materialia**, v. 86, p. 216-228, 2015.
- SUH, N. P. An overview of the delamination theory of wear. *Wear*, v. 44, n. 1, p. 1-16, 1977.
- VILLAS-BOAS, M. O. C. *et al.* Residual stress effect on the fracture toughness of lithium disilicate glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, p. 465-479, 2019.

5 VARIAÇÃO DO DESGASTE EM RELAÇÃO À CARGA APLICADA PARA VITROCERÂMICAS DE DISSILICATO DE LÍTIO: VALIDAÇÃO DA EQUAÇÃO DE ARCHARD

5.1 INTRODUÇÃO

A Conferência Internacional de Desgaste de Materiais em 1977, hospedou um *workshop* sobre a pesquisa e o desenvolvimento em desgaste. Bahadur sintetizou as opiniões desse *workshop*, um ano depois, em um artigo intitulado *Wear Research and Development* (BAHADUR, 1978). Nesse artigo, Bahadur enumera as expressões analíticas disponíveis, até aquele momento, para se descrever o desgaste. Ele cita que Holm, em 1940, propôs um modelo que previa que o volume desgastado por unidade de distância era proporcional à carga aplicada e inversamente proporcional à dureza (BAHADUR, 1978), exatamente como expresso na Equação 1 do Capítulo 2 dessa tese. Anos depois, Archard propôs que a perda de material ocorria devido ao desgaste das protuberâncias da superfície e não da adesão das camadas atômicas, como proposto por Holm (BAHADUR, 1978). Por isso que algumas bibliografias de tribologia intitulam a Equação de Archard como a Equação de Holm-Archard.

Em seu artigo publicado em 1953, Archard estudava o contato elétrico e mecânico entre superfícies, buscando encontrar a relação entre a carga aplicada e a área de contato ou a condutância elétrica (ARCHARD, 1953). Do ponto de vista elétrico, a condutância dependia do modelo utilizado para descrever o contato entre as superfícies. Da mesma forma, de maneira geral, as propriedades mecânicas também dependiam da descrição do contato. Entretanto, isso não era verdadeiro para o desgaste. Segundo Archard, era possível demonstrar que a taxa de desgaste era proporcional à carga aplicada, quando considerava-se a deformação plástica das protuberâncias da superfície. Independente do modelo utilizado, para o contato entre as superfícies, a deformação das protuberâncias aumentava com a carga aplicada (ARCHARD, 1953).

Para descrever a taxa de desgaste, Archard fez quatro considerações em relação: (a) ao tamanho e a distribuição da área de contato total entre as superfícies; (b) à duração do contato; (c) à forma da partícula desgastada; e, (d) à probabilidade de uma dada partícula desgastar, isto é, se soltar da superfície de origem (ARCHARD, 1953). Por fim, ele constatou que, para a deformação plástica das superfícies, o desgaste ocorria pela remoção das protuberâncias das superfícies. Nesse caso, apenas a duração do contato e a forma da asperidade eram importantes (ARCHARD, 1953). Utilizando um tribômetro do tipo pino-sobre-anel, Archard verificou sua teoria para os pinos de latão e da liga stellite contra um anel de aço. Além disso, ele calculou o valor da constante κ , descrita abaixo, para diversos metais. Ele concluiu que: a taxa de desgaste era proporcional à carga aplicada; a taxa de desgaste independia da área de contato aparente; para

um dado valor de κ , a taxa de desgaste independia da velocidade de deslizamento; e, o valor teórico da taxa de desgaste independia do modelo para representar as superfícies (ARCHARD, 1953).

De maneira geral, assumindo que o desgaste ocorria devido à remoção das protuberâncias, que eram formadas pela deformação plástica das asperidades das superfícies em contato, e que apenas um contato de protuberâncias ocorria por vez, Archard deduziu que a taxa de desgaste Q , isto é, o volume desgastado por unidade de distância, dependia da carga aplicada W e do raio de contato a entre as protuberâncias semiesféricas, tal que:

$$Q = \frac{\kappa W}{3a}, \quad (1)$$

onde κ era uma constante adimensional relacionada com a probabilidade da protuberância sofrer desgaste (ARCHARD, 1953).

Se a é o raio de contato entre as protuberâncias deformadas plasticamente, quanto maior a pressão sobre as protuberâncias, maior o valor de a . Além disso, sabendo que a dureza H é a resistência à deformação plástica, pode-se considerar que a é proporcional à H (HUTCHINGS, 1992). Logo, como apresentada no Capítulo 3, a Equação 1 torna-se:

$$Q = \frac{KW}{H}, \quad (2)$$

onde $K = \frac{\kappa}{3}$.

Lancaster utilizou, a partir da Eq. 2, uma constante k chamada taxa de desgaste específico, para comparar o comportamento do desgaste de diferentes sistemas (LANCASTER, 1967). Além da forma apresentada no Cap. 3, segundo Basu e Kalin, essa constante pode ser escrita como (BASU; KALIN, 2011):

$$k = \frac{Q}{W}. \quad (3)$$

Em relação aos materiais cerâmicos, a Equação de Archard foi verificada principalmente de acordo com a variação da carga aplicada. Shipway e Hodge submeteram o vidro soda-lime a um teste de microabrasão, utilizando esferas de SiC e Al_2O_3 . Verificou-se que o desgaste do vidro era proporcional à carga, como previsto pela Equação de Archard, para cargas menores que 1 N (SHIPWAY; HODGE, 2000). Ademais, o vidro e a vitrocerâmica produzidos a partir da pedra vulcânica gabro com a adição de MgO e Al_2O_3 foram testados tribologicamente utilizando um tribômetro do tipo esfera-sobre-disco, variando-se a velocidade (0,2; 0,2 e 0,3 m/s) e a carga aplicada (2,5; 5 e 7,5 N) (BAYRAK, 2014). Obedecendo a Equação de Archard, o

desgaste aumentou com a carga aplicada, tanto para o vidro quanto para a vitrocerâmica. Ainda, a vitrocerâmica apresentou maior resistência ao desgaste (BAYRAK, 2014). Diaz *et al.* investigaram a relação entre a velocidade de deslizamento e a carga no desgaste de aços revestidos com Al_2O_3 e Cr_2O_3 , testados em um tribômetro do tipo bloco-sobre-anel utilizando aço como contraface. Primeiramente, verificou-se que as superfícies revestidas com materiais cerâmicos apresentaram maior resistência ao desgaste que as superfícies do aço (VIJANDE-DÍAZ *et al.*, 1991). Além disso, a Equação de Archard mostrou-se eficaz para elaboração de uma escala de desgaste relativa, quando se tomava um revestimento como referência (VIJANDE-DÍAZ *et al.*, 1991). Ligas de Mg revestidas com compósito de SiO_2/N foram testadas tribologicamente utilizando um tribômetro do tipo bloco-sobre-roda por Yu *et al.* As amostras com maior dureza apresentaram menor desgaste e o desgaste cresceu com o aumento da carga aplicada, que variou entre 10 e 30 N (YU *et al.*, 2012). Em contrapartida, a vitrocerâmica comercial IPS-Empress (cristais de leucita) não apresentou aumento do desgaste com a carga aplicada quando testada contra ela mesma, com diferentes finalizações da superfície, e contra esmalte dentária (ARSECULARTNE; DINGELDEIN; HOFFMAN, 2015). Porém, os testes foram realizados utilizando movimento recíproco, o que, em geral não se aplica à Equação de Archard, devido ao grande número de detritos que caem na trilha de desgaste e também à variação da velocidade de deslizamento durante as medidas.

De acordo com o Capítulo 3, existe um grau de correlação maior entre o desgaste e o inverso da dureza, como prevê a Eq. de Archard. Assim, a partir da Equação 3, neste capítulo explora-se a relação do desgaste com a carga aplicada, para diversas frações volumétricas cristalizadas entre 0 e 100 % e tamanho de cristal de $12\ \mu m$, testando com isso a relação de Archard para materiais vitrocerâmicas de dissilicato de lítio (LS_2).

5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Amostras de vitrocerâmicas de LS_2 com tamanho de cristal de $12\ \mu m$ e fração volumétrica cristalizada variando de 16 a 100 % foram preparadas a partir de vidros de dissilicato de lítio. A preparação do vidro, bem como das vitrocerâmicas e a finalização das amostras foram apresentadas na Seção 2 do Capítulo 3.

Testes tribológicos foram realizados utilizando um tribômetro do tipo pino-sobre-disco (*High temperature tribometer - CSEM instruments*) do Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU), utilizando-se uma esfera de alumina como a ponta do pino. A velocidade linear dos testes foi de 5 cm/s e o coeficiente de atrito (COF) foi medido continuamente até 10.000 ciclos de deslizamento.

Para testar a variação do comportamento tribológico em relação a carga aplicada, os tes-

tes foram realizados variando a carga de 2 a 15 N. Entretanto, a amostra com fração volumétrica cristalizada de 65 % não apresentou desgaste mensurável para carga aplicada de 2 N. Portanto, as amostras com fração maior que 80 % não foram testadas com 2 N de carga aplicada. Devido ao alto valor do COF apresentado no início dos testes das amostras com fração cristalizada ≤ 65 % (como mostrado nos Capítulos 2 e 3) e o máximo COF suportado pelo tribômetro utilizado, as amostras com fração ≤ 65 % não foram testadas para carga aplicada de 15 N. Além disso, uma amostra vítrea e uma amostra de vitrocerâmica baseada em cristais de LS_2 comercial (IPS e.max CAD[®], da Ivoclar Vivadent) foram utilizadas para comparação dos resultados. De acordo com a literatura, a vitrocerâmica comercial possui 70 % de fração volumétrica cristalizada e apresenta cristais alongados com dimensões de $5 \times 1 \mu m$ (DENRY; HOLLOWAY, 2010). Ambas amostras foram testadas com 2, 5 e 10 N de carga aplicada. A Tabela 6 resume os parâmetros utilizados para o teste tribológico de cada amostra, onde utilizou-se 5 cm/s de velocidade linear e 10.000 ciclos de deslizamento.

Tabela 6: Descrição das amostras e dos parâmetros utilizados nos testes utilizando tribômetro pino-sobre-disco.

Nome	Fração cristalizada (%)	Diâmetro de cristal (μm)	Cargas aplicadas (N)
Vidro	-	-	2, 5 e 10
16% - 12	16	12 ± 1	2, 5 e 10
32% - 12	32	12 ± 1	2, 5 e 10
45% - 12	45	12 ± 1	2, 5 e 10
65% - 12	65	12 ± 1	2, 5 e 10
e.max CAD [®]	$\approx 70^*$	$\approx 5^*$	2, 5 e 10
80% - 12	80	12 ± 1	5, 10 e 15
90% - 12	90	12 ± 1	5, 10 e 15
100% - 12	100	12 ± 1	5, 10 e 15

Fonte: a autora.

Nota: *(RICCO *et al.*, 2020).

Como descrito no Capítulo 3, ao menos três testes tribológicos foram realizados para cada amostra e para cada carga aplicada em ambiente seco. A umidade relativa do ar, durante as medidas, foi de $40 \pm 7\%$ e a temperatura foi de 23 ± 1 ° C.

Para calcular o desgaste, o perfil da trilha desgastada foi medido utilizando o indentador instrumentado (UNAT/Asmec), do C-LABMU, equipado com uma ponta cônica de diamante com diâmetro de $5 \mu m$. Os perfis foram medidos perpendicularmente à direção de deslizamento. Ao menos 12 perfis foram medidos para cada trilha de desgaste. A partir do perfis, calculou-se a área desgastada e com a área desgastada média, calculou-se o coeficiente de desgaste específico (k), através do programa de aquisição de dados do tribômetro (TriboX 2.10C).

As morfologias das trilhas de desgaste foram medidas através microscópio eletrônico de varredura (TESCAN - modelo MIRA3) do C-LABMU da UEPG.

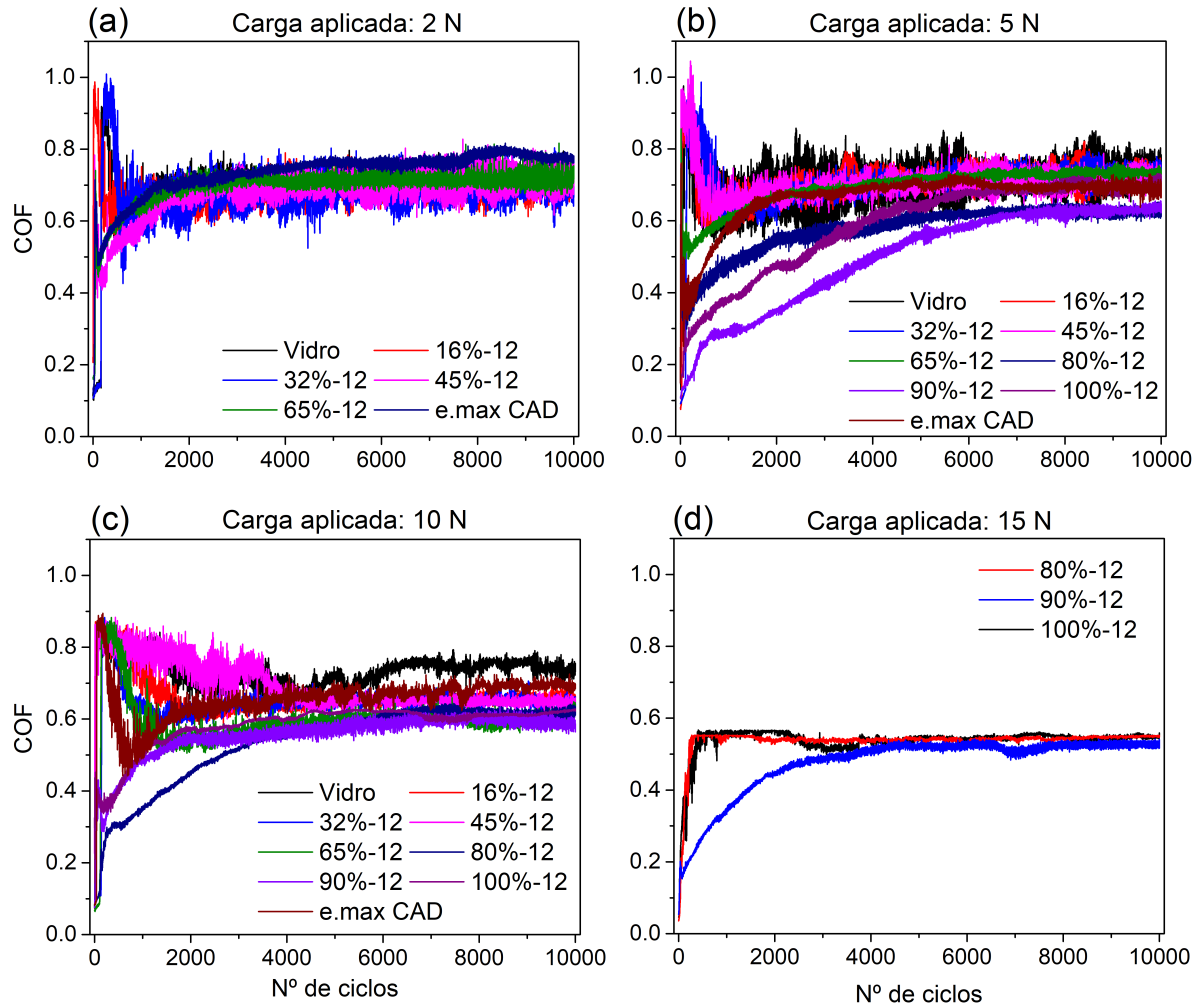
5.3 RESULTADOS

Na Figura 39 são apresentadas as curvas de COF para (a) 2, (b) 5, (c) 10 e (d) 15 N de carga aplicada. Foi possível perceber que as amostras de vidro, 16, 32 % de fração volumétrica cristalizada e e.max CAD[®] apresentaram um aumento abrupto no COF no início dos testes realizados com carga aplicada de 2 N. Esse comportamento já tinha sido verificado para os testes com carga aplicada de 5 N e também se repetiu para 10 N. Entretanto, a amostra com 65 % de fração não apresentou esse aumento no COF para 2 N de carga. O período em que as amostras permaneceram nesse regime, de alto COF, aumentou com o aumento da carga aplicada. Após esse regime, o COF diminuiu e atingiu o regime estacionário. Para todas as cargas testadas, as amostras com frações $\geq$ de 80 % de fração apresentaram uma transição relativamente suave para o regime estacionário.

Os valores médios dos COF medidos para cada amostra são apresentados na Figura 40 para (a) 2, (b) 5, (c) 10 e (d) 15 N de carga aplicada. Para os testes utilizando 2 N de carga, não houve variação significativa no valor médio do COF, dentro do erro experimental, para as amostras testadas (Vidro, 16%, 32%, 45%, 65% e e.max CAD[®]). Esse comportamento se repetiu para essas amostras nos testes realizados com 5 N. As amostras com fração cristalizada $\geq$ 80 % apresentaram uma ligeira diminuição no valor médio do COF, porém não apresentaram variação entre si, dentro do erro experimental. Para 10 N de carga aplicada, ambos os comportamentos se repetiram. Contudo, a amostra e.max CAD[®] apresentou uma ligeira diminuição no COF médio se comparado com as demais cargas. Para 15 N, não houve variação no COF médio das amostras testadas, dentro do erro experimental.

Em relação ao desgaste, as amostras de vidro e 16 % de fração cristalizada apresentaram o mesmo valor de taxa de desgaste específico (k), dentro do erro experimental, para carga aplicada de 2 N, igual a $(5 \pm 3) \cdot 10^{-5}$ e $(3 \pm 1) \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, respectivamente (Figura 41 (a)). Comparando-se com a amostra vítrea, ocorreu uma diminuição no valor médio de k de 75 % para as amostras com 32 e 45 % de fração e de 61 % para a amostra e.max CAD[®]. Porém, dentro do erro experimental, não houve variação de k entre elas. Não foi possível determinar o desgaste da amostra com fração de 65 % para carga de 2 N, pois a profundidade da trilha de desgaste não foi significativa, dentro da sensibilidade do equipamento utilizado para medi-la. Nesse caso, possivelmente, a passagem da esfera durante os testes tribológicos, apenas deformou a superfície plasticamente, sem que ocorresse a perda de material.

Figura 39: Curva do COF para (a) 2, (b) 5, (c) 10 e (d) 15 N de carga aplicada para amostras com tamanho de grão de $12\mu m$ e a amostra comercial e.max CAD®.

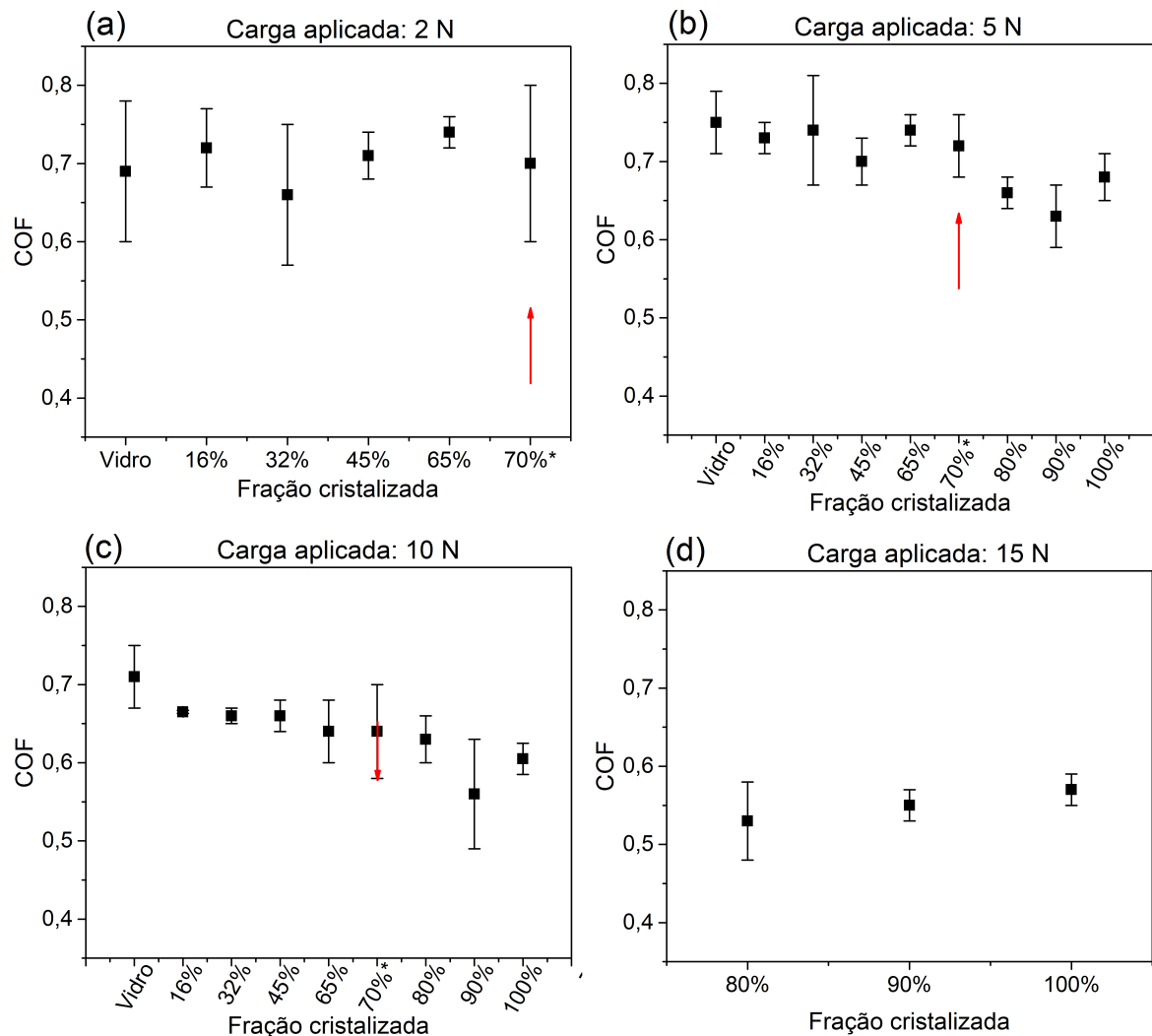


Fonte: a autora.

Para 5 N de carga aplicada (Figura 41 (b)), de maneira geral ocorreu uma diminuição do k com a fração cristalizada. No entanto, as amostras com fração $\geq 80\%$ não apresentaram variação no valor de k , dentro do erro experimental. Apesar disso, a amostra com 100 % de fração cristalizada apresentou o menor valor de k medido, igual à $(1,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. A amostra comercial e.max CAD® e a amostra com 65 % de fração apresentaram, praticamente, os mesmos valores de k , iguais a $(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ e $(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, respectivamente. Em relação ao desgaste medido para carga de 2 N, as amostras vítrea e de 16 % de fração cristalizada apresentaram aumento de uma ordem de grandeza no k medido para 5 N. Por sua vez, as amostras com 32 e 45 % de fração apresentaram 76 e 75 % de aumento de k , respectivamente, quando comparadas as medidas realizadas com 2 N de carga aplicada.

Para os testes com 10 N de carga aplicada (Figura 41 (c)), a amostra comercial apresentou o desgaste similar à amostra 100 % cristalizada e menor que a amostra com 65 % de fração.

Figura 40: COF médio para (a) 2, (b) 5, (c) 10 e (d) 15 N de carga aplicada para amostras com tamanho de grão de $12\mu m$ e a amostra comercial e.max CAD[®], identificada pela seta vermelha, após 10.000 ciclos de deslizamento.

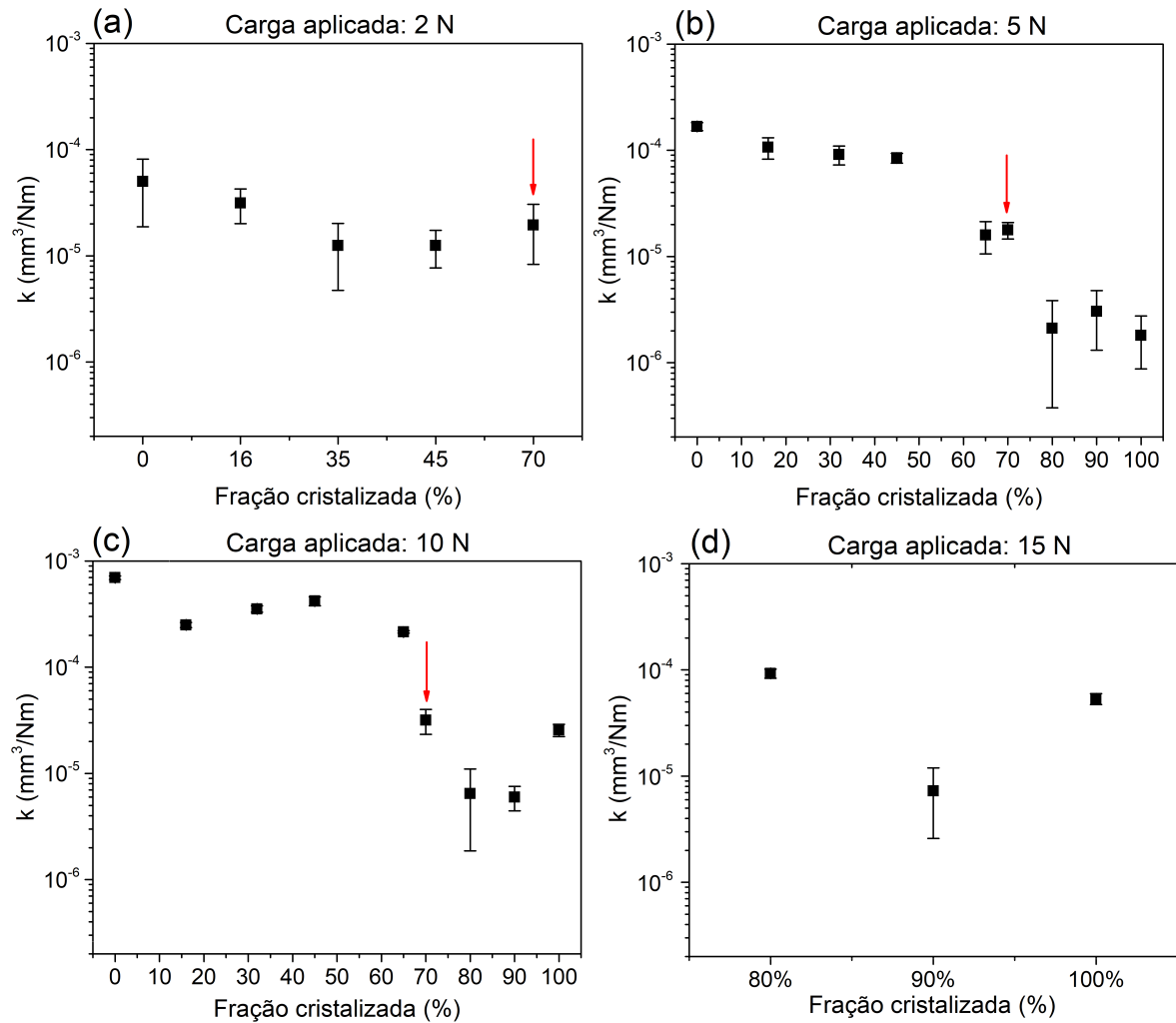


Fonte: a autora.

O desgaste da amostra 100 % foi uma ordem de grandeza maior que os testes realizados com 5 N, bem como para as amostras com 32, 45 e 65 % de fração. As amostras com fração ≤ 65 % apresentaram melhor resistência ao desgaste que a amostra vítrea. O aumento no desgaste da amostra vítrea foi de 76 % em relação aos testes utilizando 5 N. Para carga de 10 N, as amostras com 80 e 90 % de fração cristalizada apresentaram as melhores resistência ao desgaste. O k medido dessas amostras foram, respectivamente, de $(7 \pm 5) \cdot 10^{-6}$ e $(6 \pm 2) \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$.

De acordo com as figuras 41 (b) e (c), pôde-se perceber a ocorrência de uma transição entre a ordem de grandeza do desgaste medido para as amostras. As amostras com fração cristalizadas menor que 50 % sofreram desgaste na ordem de $10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, ao passo que as amostras com fração maior que 80 % apresentaram desgaste na ordem de 10^{-6} . Foi possí-

Figura 41: Taxa de desgaste específico k para (a) 2, (b) 5, (c) 10 e (d) 15 N de carga aplicada para amostras com tamanho de grão de $12\mu m$ e a amostra comercial e.max CAD[®], identificada pela seta vermelha, após 10.000 ciclos de deslizamento.



Fonte: a autora.

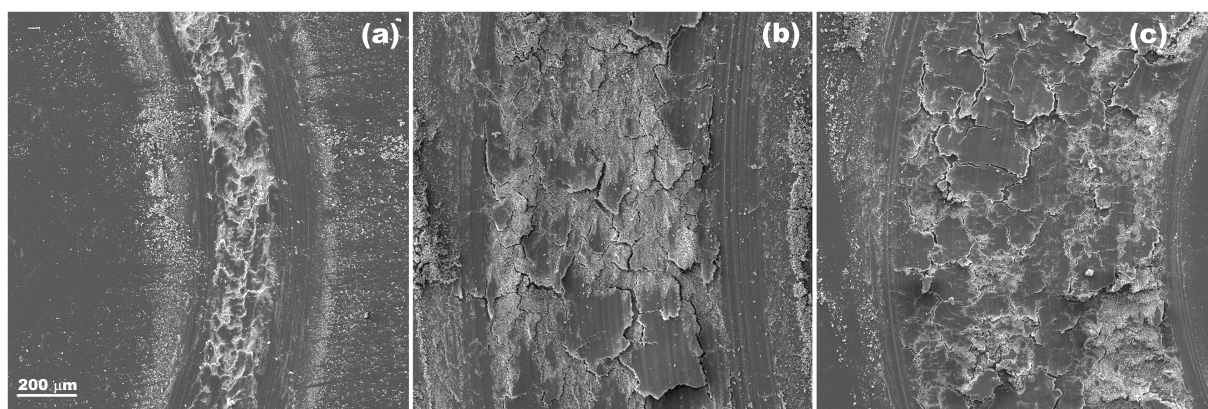
vel verificar que essa transição ocorreu para as frações em torno de 60-70 %. Isto é, para carga aplicada de 5 N, as amostras 65% – 12 e IPS e.max CAD[®] tiveram desgaste nesse regime de transição. No entanto, para carga de 10 N, apenas a amostra e.max CAD[®] estava no regime de transição.

A amostra com fração volumétrica cristalizada de 90 % apresentou o menor valor de k , seguida pela a amostra 100 % cristalizada, para os testes realizados com 15 N de carga aplicada. Exceto para 5 N de carga, a amostra 100%-12 apresentou maior desgaste que a amostra 90%-12, de acordo com a Figura 41 (c) e (d). Isso pode indicar que uma pequena quantidade de vidro pode contribuir para resistência ao desgaste de vitrocerâmicas de LS_2 para essas frações.

Quanto à morfologia das trilhas de desgaste, na Figura 42 são apresentadas as ima-

gens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra vítrea para (a) 2, (b) 5 e (c) 10 N de carga aplicada. Para as três cargas, as amostras apresentaram riscos na borda e trincamento na região central da trilha de desgaste. Além do desgaste abrasivo, ocorreu a formação de tribocamada. Na região de trincamento, ocorreu a laminação dessa tribocamada e material foi desgastado por fadiga. O desgaste por fadiga é caracterizado pela formação de trincas que posteriormente levam ao desgaste do material (BASU; KALIN, 2011). Ainda, nesse mecanismo de desgaste, as trincas se propagam paralelamente à superfície, produzindo destritos que se assemelham à folhas (Ver Figura 48) (BASU; KALIN, 2011). Nas Fig. 42 (b) e (c) é possível perceber que as trincas envolvem regiões com esse formato de folha (região 1 da Fig 43) e que essas folhas já se desprenderam da tribocamada em algumas regiões (região 2 da Fig 43). Portanto, além do desgaste abrasivo, essas amostras também sofreram desgaste por fadiga (*fatigue wear*). De acordo com as imagens, a largura da trilha de desgaste aumentou com a carga aplicada, bem como a extensão da trilha que apresentou trincas. Consequentemente, as regiões que apresentaram desgaste por fadiga aumentaram com a carga aplicada.

Figura 42: Fotografias das superfícies das trilhas de desgaste, obtidas após 10.000 ciclos de deslizamento, mostrando a morfologia das trilhas para amostra vítrea quando testado sob carga aplicada de (a) 2, (b) 5 e (c) 10 N. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.

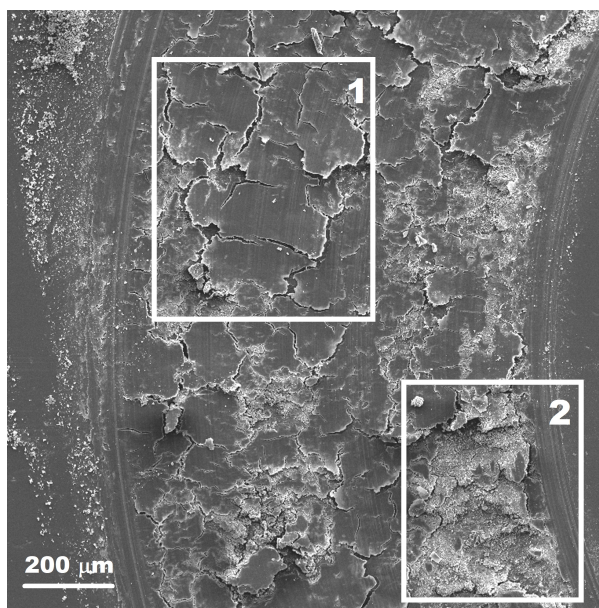


Fonte: a autora.

Para as amostras com 16 % e 32 % de fração volumétrica cristalizada (Figura 44) testadas com 2 N de carga aplicada, o mecanismo de desgaste predominante foi abrasivo, e ocorreu a formação de tribocamada. Porém, para a amostra 16%-12, a tribocamada não estava completamente formada. Para essa amostra, sobretudo, foi possível perceber que a tribocamada formou-se a partir de material desgastado que permaneceu na trilha e sofreu deformação plástica, como pode ser visto na ampliação da imagem (a) da Figura 44. A tribocamada da amostra 32%-12 apresentou microtrincamento também.

Para as demais cargas aplicadas, as imagens de MEV mostraram que as amostras 16%-12 e 32 %-12 também sofreram desgaste por abrasão e fadiga, além da formação de tribocamada,

Figura 43: Imagem da morfologia da trilha de desgaste da amostra vítrea testada com 10 N, após 10.000 ciclos de deslizamento. Na região 1 percebe-se regiões onde as trincas envolvem pedaços da tribocamda com aspecto de folha e a região 2 refere-se a um pedaço da tribocamada, com formato de folha, que já sofreu fadiga. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



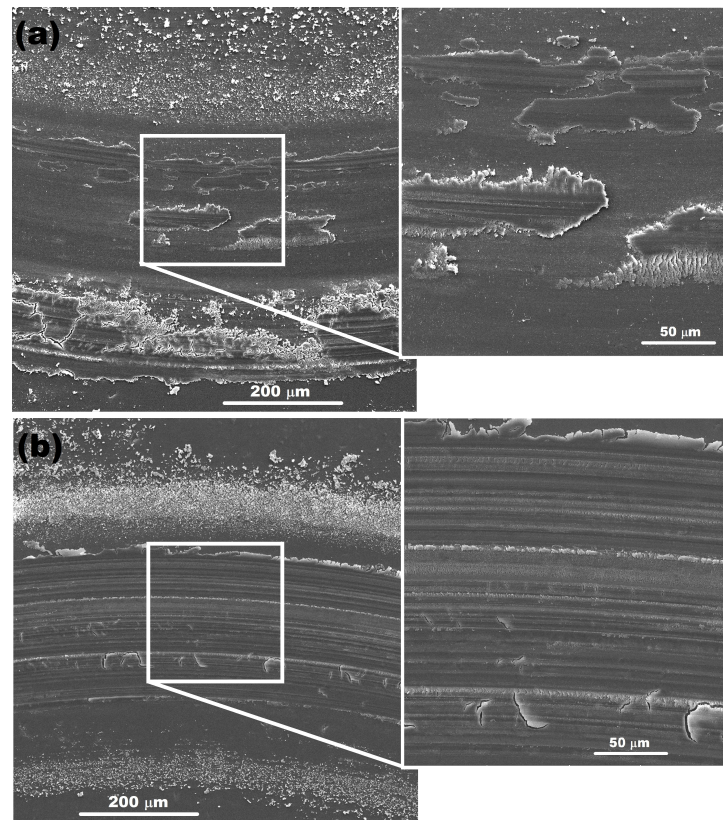
Fonte: a autora.

como pode ser visto nas Figuras 45 (a) e (c) para a amostra 16%-12 e (b) e (d) para a amostra 32%-12. Em relação às cargas aplicadas, na Figura 45 tem-se em (a) e (b) as imagens das amostras testadas com 5 N de carga e (c) e (d) as imagens para 10 N de carga.

Assim como a amostra vítrea, a amostra com 45 % de fração cristalizada também apresentou desgaste por fadiga, quando testada com 2 N de carga aplicada, como pode ser visto na Figura 46. Além do desgaste abrasivo, a amostra apresentou formação de tribocamada e desgaste por fadiga para todas as cargas testadas (Fig. 46). De acordo com a Figura 41, essa amostra sofreu maior desgaste que as amostras com 16 e 32 % de fração, quando testadas com 10 N. Isso pode ter ocorrido porque, de acordo com a morfologia das trilhas, essa amostra foi mais suscetível ao desgaste por fadiga. A Figura 46 (c) mostra que nessa amostra mais regiões da tribocamada sofreram fadiga, se comparada com as amostras 16%-12 e 32%-12 na Figura 45 (b) e (d), respectivamente.

A vitrocerâmica 65%-12 apresentou as mesmas características que as amostras com fração menores, quando testada utilizando 5 e 10 N de carga aplicada, como mostra as Figuras 47 (b) e (c), respectivamente. Isto é, formação de tribocamada e desgaste por abrasão e fadiga. Porém, quando testada contra 2 N de carga, essa amostra apresentou apenas desgaste abrasivo, como pode ver visto na Figura 47 (a). Além disso, ocorreu microtrincamento em algumas regiões da trilha. Apesar do desgaste abrasivo, não foi possível inferir a profundidade da trilha de

Figura 44: Imagens da morfologia da trilha de desgaste, obtidas por MEV, para amostra (a) 16%-12 e (b) 32%-12 para carga aplicada de 2 N, após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



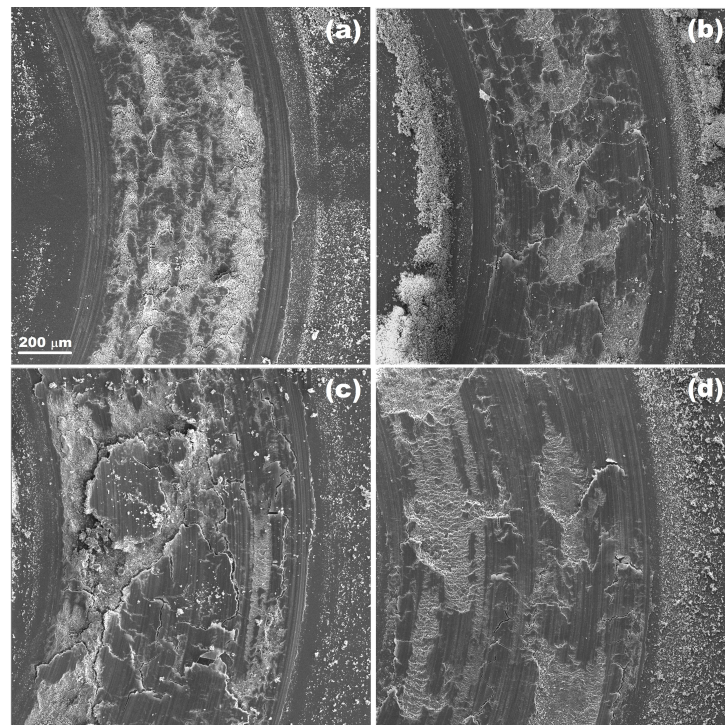
Fonte: a autora.

desgaste, bem como a taxa de desgaste específico dessa amostra, quando testada com 2 N de carga aplicada. Como dito anteriormente, pode-se perceber que, nesse caso, ocorreu apenas a deformação plástica da superfície sem que houvesse a perda de material.

O desgaste da amostra comercial IPS e.max CAD[®] foi mais abrasivo, se comparado às amostras com fração cristalizada de $\leq 65\%$, de acordo com a Figura 47. Para 2 N (Fig. 47 (d)) e 5 N (Fig. 47 (e)) de carga aplicada ocorreu desgaste abrasivo e microtrincamento da trilha de desgaste. Apenas para 10 N de carga, essa amostra perdeu material no centro da trilha, devido à fadiga, como mostra a Figura 47 (f). De acordo com a Figura 41 (b), a amostra e.max CAD[®] apresentou desgaste similar à amostra 65%-12 para carga de 5 N. Porém, através das morfologia das trilhas, observou-se que o mecanismo de desgaste de ambas foi distinto. Enquanto, a amostra comercial apresentou apenas desgaste abrasivo com microtrincamento (Fig. 47 (e)), a segunda amostra apresentou também desgaste por fadiga (Fig. 47 (b)). Quando essas amostras foram testadas com 10 N de carga, a amostra comercial apresentou desgaste uma ordem de grandeza menor que a 65%-12. As imagens de MEV para essa carga mostraram que a extensão do desgaste por fadiga foi menor para amostra comercial do que para 65%-12 (Fig. 47 (f) e (c)),

respectivamente). Segundo a literatura, o e.max CAD[®] cristaliza com fração volumétrica em torno de 70 %, apresenta cristais de LS_2 alongados com tamanho na ordem de $5\ \mu m$ (DENRY; HOLLOWAY, 2010; RICCO *et al.*, 2020; VILLAS-BOAS *et al.*, 2019). Uma vez que a fração cristalizada da amostra comercial e da amostra 65%-12 foram próximas, a diferença de mecanismo de desgaste pode estar relacionado, portanto, à diferença no tamanho e forma dos cristais de LS_2 e a cristalização de fases minoritárias na amostra comercial. De acordo com Villas-Boas (2019), a presença de fases minoritárias (5 % de Li_3PO_4) no e.max CAD[®] contribuem para a formação de uma rede entrelaçada, que embebida no vidro residual pode melhorar a resistência ao desgaste dessa amostra.

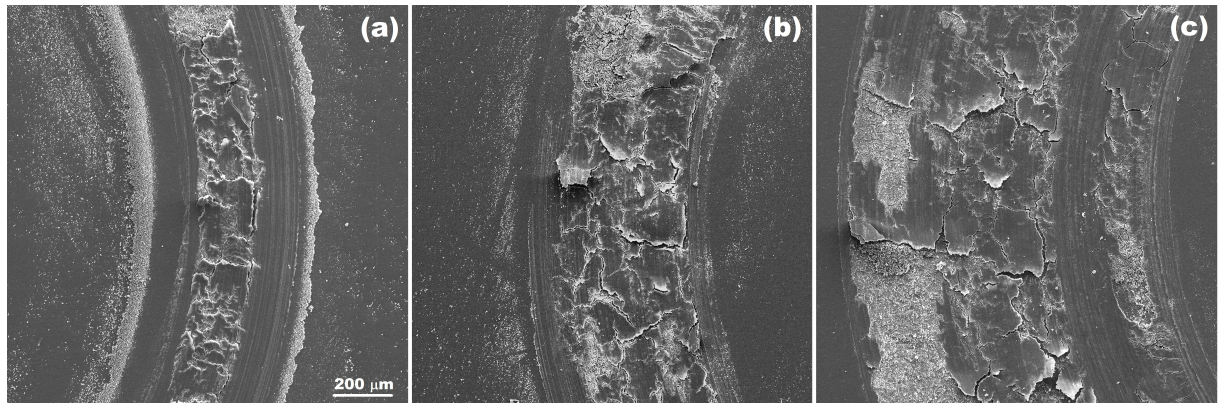
Figura 45: Imagens da morfologia da trilha de desgaste para amostra 16%-12 (a) e (c) e 32%-12 (b) e (d) para carga aplicada de (a) e (c) 5, (b) e (d) 10 N, após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



Fonte: a autora.

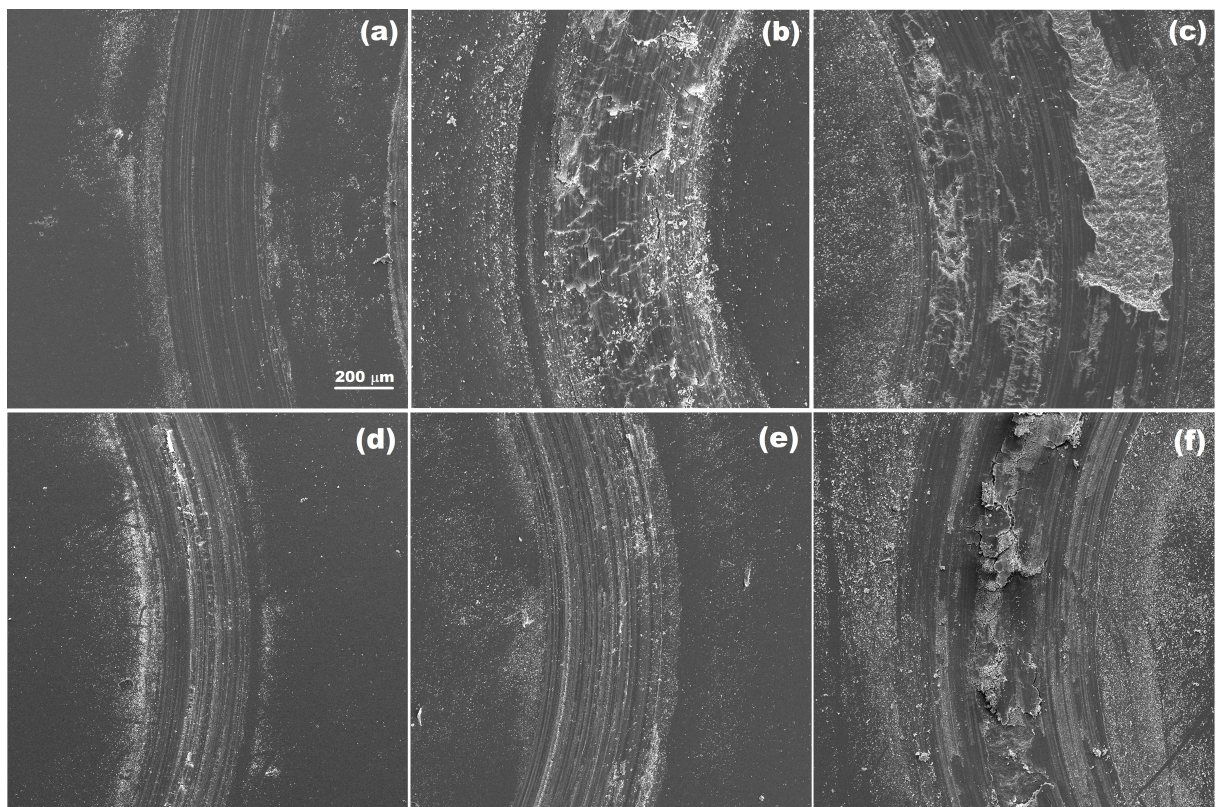
A partir das morfologias das trilhas desgastadas apresentadas nas Figuras 47 (b) e (e), notou-se que as amostras 65% – 12 e IPS e.max CAD[®] não apresentaram desgaste por fadiga quando testadas com 5 N de carga aplicada. Essa característica, possivelmente, justifica a transição na ordem de grandeza no desgaste observado anteriormente. Ainda, foi possível perceber que a amostra 65% – 12 apresentou fraturas na trilha de desgaste para 10 N de carga aplicada (Fig. 47 (c)). Enquanto, a amostra comercial apresentou apenas microtrincamento da trilha (Fig. 47 (f)). Portanto, o alto valor de desgaste medido das amostras com menor fração cristalizada deve estar relacionado à perda de material por fadiga da trilha desgastada.

Figura 46: Imagens da morfologia da trilha de desgaste, obtidas por MEV, para amostra 45%-12 para carga aplicada de (a) 2, (b) 5 e (c) 10 N, após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



Fonte: a autora.

Figura 47: Imagens das morfologias das trilhas de desgaste para amostra 65%-12 (a, b e c) e amostra comercial e.max CAD[®] (d, e e f) para carga aplicada de 2 (a, d), 5 (b, e) e 10 N (c, f). Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.

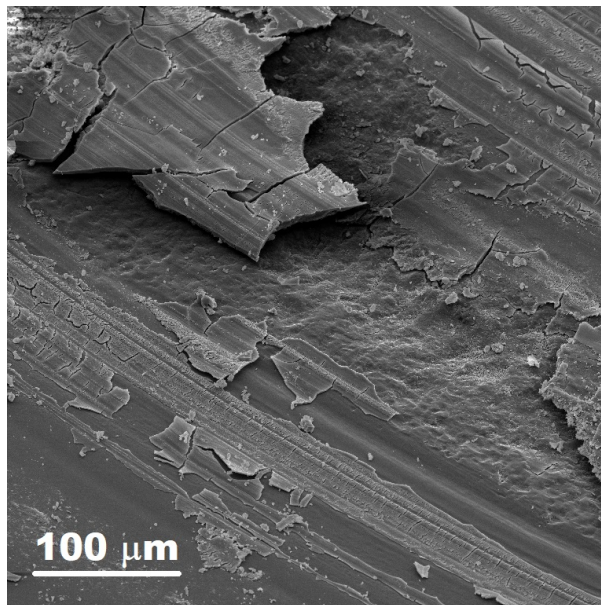


Fonte: a autora.

Na Figura 48 é apresentada uma imagem da micrografia da amostra e.max CAD[®] testada contra 10 N de carga. Essa imagem foi obtida com a amostra inclinada 40° para observação do relevo da trilha de desgaste. Como dito anteriormente, nessa imagem é possível perceber o

formato de folha do material circundado pelas trincas.

Figura 48: Imagem de micrografia mostrando a morfologia da trilha de desgaste para amostra de LS2 comercial e.max CAD® para carga aplicada de 10 N, após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.

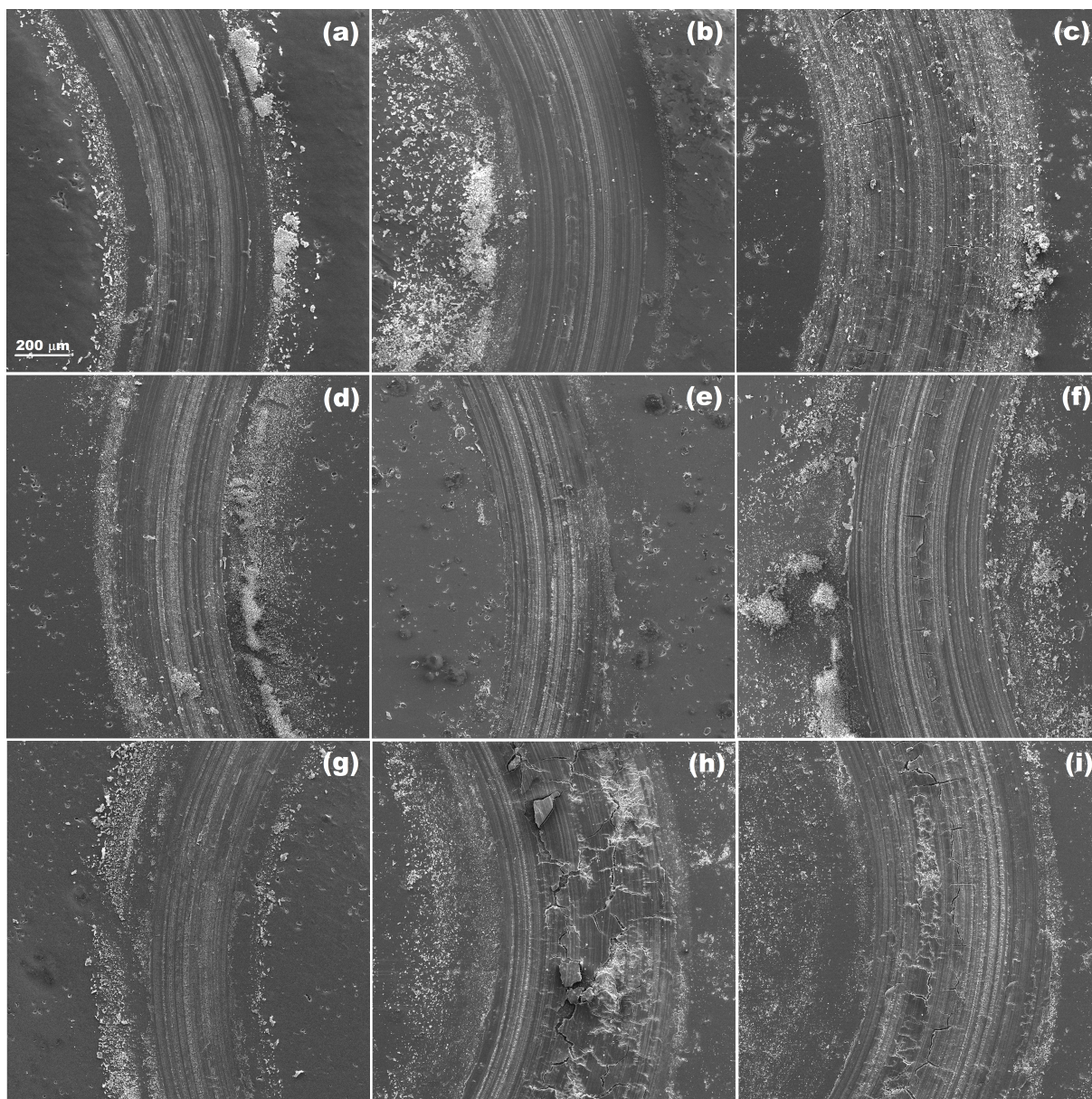


Fonte: a autora.

As imagens de micrografias das amostras com fração cristalizada $\geq 80\%$ são apresentadas na Figura 49. Desgaste abrasivo e microtrincamento foram predominantes nessas amostras para todas as cargas testadas. Apenas a amostra com 100 % de fração cristalizada apresentou desgaste por fadiga, quando testada contra 10 N de carga (Figura 49 (h)). Utilizando 15 N de carga, essa amostra apresentou mais trincamento que as demais amostras desse grupo de alta fração cristalizada (Fig. 49 (i)). Comparando as morfologias das trilhas de desgaste das amostras 90%-12 (Fig. 49 (e) e (f)) e 100%-12 (Fig. 49 (h) e (i)), percebeu-se que os testes foram mais severos para a amostra com 100 % de fração cristalizada. Isso mostra que uma pequena porcentagem de vidro residual pode aumentar a resistência ao desgaste das vitrocerâmicas.

De maneira geral, quando ocorre desgaste moderado, finas partículas de detritos são produzidas e a superfície da trilha desgastada é relativamente lisa, suave (*smooth*) (HUTCHINGS, 1992). Em contrapartida, o desgaste severo produz detritos de dimensões maiores e uma trilha de desgaste muito rugosa (HUTCHINGS, 1992). De acordo com as imagens de MEV já apresentadas, as amostras vítrea e com fração volumétrica cristalizada de 45 % sofreram desgaste no regime severo, quando testadas com 2 N de carga aplicada. Para essa carga, as demais amostras sofreram desgaste moderado. Todas as amostras com fração cristalizada $\leq 45\%$ sofreram desgaste severo para 5 N de carga aplicada. As amostras com fração cristalizada $\geq 80\%$ apresentaram desgaste moderado (Figura 49) para todas cargas testadas. Exceto a amostra 100%-12,

Figura 49: Imagens de MEV (elétrons retroespalhados) da morfologia da trilha de desgaste, obtidas após 10.000 ciclos de deslizamento, para amostra 80%-12 para carga aplicada de (a) 5, (b) 10 e (c) 15 N. As imagens (d), (e) e (f) foram obtidas para a amostra 90%-12 para carga de 5, 10 e 15 N, respectivamente. Da mesma forma, as imagens (g), (h) e (i) são da amostra 100%-12 para 5, 10 e 15 N, respectivamente.



Fonte: a autora.

que também apresentou desgaste intermediário quando testada com 10 e 15 N de carga aplicada.

De acordo com as figuras 41 (b) e (c) e as imagens de MEV apresentadas, pôde-se perceber a ocorrência de uma transição entre o regime de desgaste moderado e o severo. As amostras com fração cristalizadas menor que 50 % sofreram desgaste severo. As amostras com fração maior que 80 % apresentaram desgaste moderado. Ainda, percebeu-se que essa transição ocorreu para as frações em torno de 60-70 %. Isto é, para carga aplicada de 5 N, as amostras

65% – 12 e a e.max CAD[®] tiveram desgaste nesse regime de transição. A amostra 65%-12 apresentou características entre o regime severo e o moderado, já que k foi da ordem de $10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ e a rugosidade da trilha desgastada foi intermediária (Figura 47 (b)). Para carga de 10 N, apenas a amostra e.max CAD[®] ficou no regime de transição. Apresentando as mesmas características da trilha desgastada observadas para a amostra 65%-12 testada com 5 N (comparar Fig. 47 (b) e (d)).

5.4 DISCUSSÃO

Como dito anteriormente, da Equação de Archard é possível determinar uma constante k com dimensão de $\text{mm}^3/\text{N.m}$, chamada de taxa de desgaste específico. No capítulo 3 foi verificado a dependência de k com a dureza H das amostras testadas. Para verificar a relação entre essa constante e a carga aplicada W , considerou-se a taxa de desgaste (Q) constante para uma dada distância percorrida, já que o volume desgastado depende apenas da probabilidade κ (Equação 1) de desgastar as asperidades, que é constante (SASADA, 1983). Logo, k varia linearmente com o inverso da carga. Na Figura 50 são apresentados os valores de k de acordo com a carga aplicada para as amostras testadas.

Exceto para as amostras e.max CAD[®] e 90% – 12 (Fig. 50 (f) e (h), respectivamente), facilmente nota-se que k não variou linearmente com $1/W$, o que leva a questionar a hipótese inicial de que a taxa de desgaste é constante.

Para verificar a variação de Q com a carga aplicada, a partir da área desgastada pode-se calcular o volume desgastado. Dividindo esse volume pela distância percorrida, tem-se a taxa de desgaste. Porém, tanto o volume desgastado (V), quanto a distância percorrida (L) dependem do perímetro da circunferência da trilha de desgaste. Logo, a taxa de desgaste independe desse parâmetro, como pode ser visto na Equação 4.

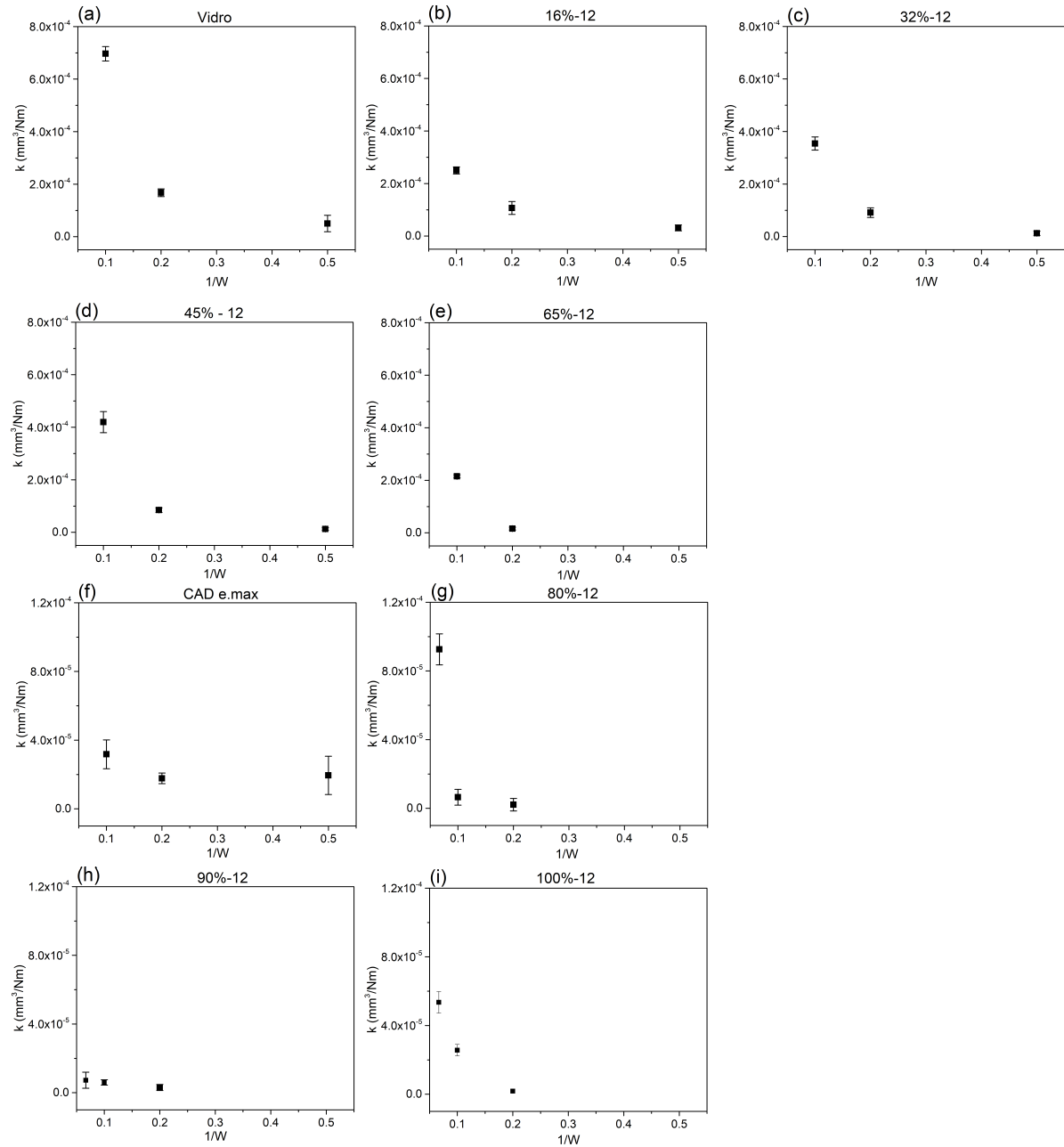
$$Q = \frac{V}{L} = \frac{A.P}{P.N} = \frac{A}{N}. \quad (4)$$

Como Q depende, apenas, da área desgastada (A) e do número de ciclos de deslizamento (N) é possível inferir o comportamento de Q a partir da área desgastada. Na Figura 51 são apresentadas as variações das áreas desgastadas com a carga aplicada para cada amostra testada.

De acordo com a Figura 51, todas as amostras não apresentaram variação linear da área desgastada com a carga aplicada, exceto a amostra 65%-12 que não possuía dados suficientes para tal análise. Para todas as amostras, a curva que melhor ajustou os dados experimentais foi a exponencial. Esse resultado mostrou que, **contrário à Equação de Archard, o desgaste não**

variou linearmente com a carga aplicada para o sistema vitrocerâmico de LS_2 .

Figura 50: Variação da taxa de desgaste específico k com variação da carga aplicada para amostras (a) vidro, (b) 16%-12, (c) 32%-12, (d) 45%-12, (e) 65%-12 e (f) e.max CAD (LS2 comercial).

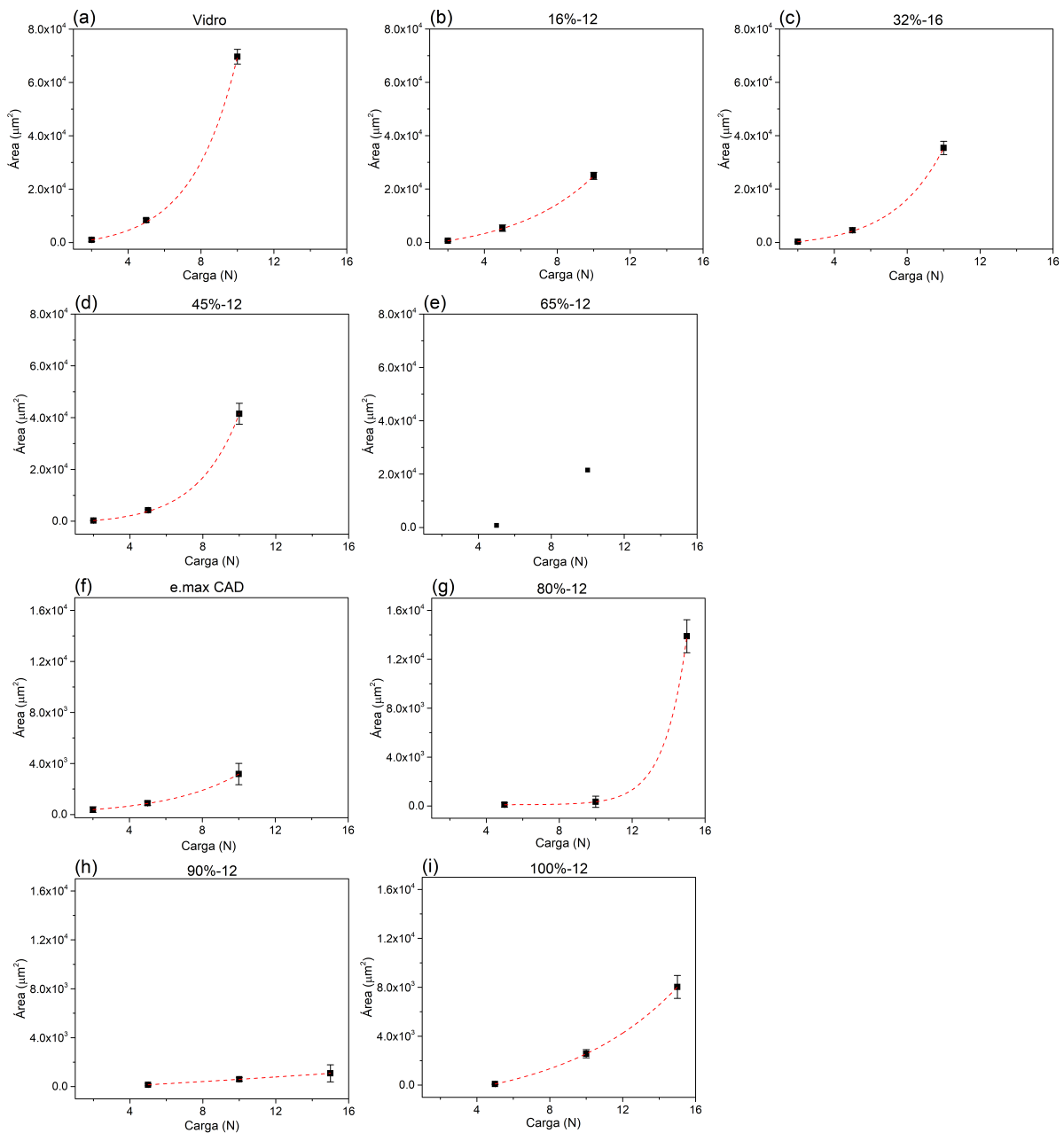


Fonte: a autora.

No entanto, de acordo com a morfologia das trilhas de desgaste apresentadas anteriormente, nas imagens de MEV, as amostras com fração cristalizada $\leq 45\%$ também sofreram desgaste por fadiga. De acordo com Rabinowicz, esse tipo de mecanismo de desgaste não obedece a Equação de Archard. Ademais, para materiais frágeis esse mecanismo produz desgaste na ordem de $10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ (RABINOWICZ, 1984), assim como foi observado para essas amostras. Logo, o des-

gaste por fadiga pode justificar o erro da previsão da Equação de Archard para essas amostras. No entanto, as amostras com fração cristalizada $\geq 80\%$ não sofreram desgaste por fadiga, de acordo com as micrografias, e, nesse caso, a Equação de Archard também se mostrou ineficaz para descrever a variação do desgaste com a carga aplicada, com exceção da amostra 90% – 12. Portanto, mais estudos são necessários para verificar se esse comportamento se repete e para determinar uma relação entre o desgaste e a carga aplicada para sistemas vitrocerâmicos.

Figura 51: Variação da área desgastada relação à carga aplicada para amostras (a) vidro, (b) 16%-12, (c) 32%-12, (d) 45%-12, (e) 65%-12, (f) e.max CAD (LS2 comercial), (g) 80%-12, (h) 90%-12 e (i) 100%-12.



Fonte: a autora.

5.5 CONCLUSÕES

Amostras vitrocerâmicas de dissilicato de lítio foram preparadas com a fração volumétrica cristalizada variando entre 16 e 100 % e tamanho de cristal de 12 μm . Além disso, uma amostra vítrea e uma amostra comercial IPS e.max CAD[®] foram utilizadas para comparação. As amostras foram testadas tribologicamente variando-se a carga aplicada entre 2 e 15 N. Não foi possível encontrar uma relação entre o COF e a variação da carga aplicada. Os maiores valores da taxa de desgaste específico (k) foram medidos para a amostra vítrea, que apresentou valores na ordem de $10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ para as cargas de 5 e 10 N e na ordem de $10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ para 2 N. De maneira geral a cristalização aumentou a resistência ao desgaste das vitrocerâmicas de LS_2 . O menor valor de k medido foi para a amostra 100 % cristalizada, igual à $(1,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, quando testada sob 5 N de carga. Quanto ao mecanismo de desgaste sofrido pelas amostras, todas elas apresentaram desgaste abrasivo e formação de tribocamada. A grande maioria das amostras também sofreram desgaste por fadiga, exceto quando testadas com 2 N de carga aplicada e as amostras com fração ≥ 80 %. A amostra comercial apresentou maior resistência ao desgaste por fadiga, se comparada à amostra com fração volumétrica próxima a da amostra comercial. Contrariando a Equação de Archard, a variação linear de k com o inverso da carga aplicado não foi observada, nas condições dos testes realizados. Ao invés disso, observou-se uma variação exponencial de k com a carga.

REFERÊNCIAS

- ARCHARD, J. F. Contact and rubbing of flat surfaces. **Journal of applied physics**, v. 24, n. 8, p. 981-988, 1953.
- ARSECULARATNE, J. A.; DINGELDEIN, J. P.; HOFFMAN, M. An in vitro study of the wear mechanism of a leucite glass dental ceramic. **Biosurface and Biotribology**, v. 1, n. 1, p. 50-61, 2015.
- BAHADUR, S. Wear research and development. **Journal of Lubrication Tribology**, v. 100, p. 449-454, 1978.
- BASU, B.; KALIN, M. **Tribology of ceramics and composites: a materials science perspective**. John Wiley and Sons, 2011.
- BAYRAK, G. Wear Properties of Gabbro Based Glass and Glass-Ceramic Materials. **Acta Physica Polonica A**, v. 125, n. 2, p. 615-617, 2014.
- DELONG, R.; SASIK, C.; PINTADO, M. R.; DOUGLAS, W. H. The wear of enamel when opposed by ceramic systems. **Dental Materials**, v. 5, p. 266-271, 1989.
- DENRY, I.; HOLLOWAY, J. A. Ceramics for dental applications: a review. **Materials**, v. 3, n. 1, p. 351-368, 2010.
- HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. Londres: Arnol,

1992.

LANCASTER, J. K. The influence of substrate hardness on the formation and endurance of molybdenum disulphide films. **Wear**, v. 10, n. 2, p. 103-117, 1967.

RABINOWICZ, E. The least wear. **Wear**, v. 100, n. 1-3, p. 533-541, 1984.

RICCO, P. *et al.* The roles of microstructure and surface energy on subcritical crack growth in glass-ceramics. **Ceramics International**, v. 47, n. 5, p. 6827-6833, 2021.

SASADA, T. Future direction in wear and wear resistance materials. In: **Metallic adhesion and bonding. Tribology in the 80's**, v. 1, p. 197-205, 1983.

SHIPWAY, P. H.; HODGE, C. J. B. Microabrasion of glass—the critical role of ridge formation. **Wear**, v. 237, n. 1, p. 90-97, 2000.

VILLAS-BOAS, M. O. C. *et al.* Residual stress effect on the fracture toughness of lithium disilicate glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 1, p. 465-479, 2020.

VIJANDE-DIAZ, R. *et al.* Wear and microstructure in fine ceramic coatings. **Wear**, v. 148, n. 2, p. 221-233, 1991.

YU, S. R. *et al.* The running-in tribological behavior of nano-SiO₂/Ni composite coatings. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 3, p. 1070-1076, 2012.

6 ESTUDO DO COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE VITROCERÂMICAS BASEADAS EM CRISTAIS DE META- E DISSILICATO DE LÍTIO

6.1 INTRODUÇÃO

Os materiais vitrocerâmicos são obtidos pela cristalização controlada de materiais vítreos, através de tratamentos térmicos (SOARES *et al.*, 2021a). O controle da cristalização faz com que esse tipo de material possa ser usado em inúmeras aplicações, tais como dispositivos eletrônicos, implantes médicos, proteção balística, espelhos de telescópio, entre outras (SOARES *et al.*, 2021a; SOARES *et al.*, 2021b).

Como dito nos capítulos anteriores, as maiores vantagens de vitrocerâmicas baseadas em cristais de dissilicato de lítio ($Li_2Si_2O_5$), para aplicações odontológicas, são a translucidez e o alto K_{IC} , que possibilita a construção de pontes de três dentes (HÖLLAND *et al.*, 2000). Holland *et al.* estudaram as vitrocerâmicas comerciais IPS EMPRESS® (leucita) e IPS EMPRESS® 2 (dissilicato de lítio) e verificaram que a vitrocerâmica baseada em cristais de dissilicato de lítio (EMPRESS 2) apresentou quatro vezes mais resistência à flexão que a vitrocerâmica baseada em cristais de leucita (EMPRESS). Isto é, a vitrocerâmica de dissilicato de lítio (DL) apresentou 400 MPa de resistência à flexão contra 112 MPa da vitrocerâmica de leucita. Da mesma maneira, a tenacidade à fratura (K_{IC}) foi maior para o DL, igual à $3,3 \text{ MPa.m}^{0,5}$, do que a apresentada pela leucita ($1,3 \text{ MPa.m}^{0,5}$) (HÖLLAND *et al.*, 2000). Em contrapartida, para a vitrocerâmica IPS e.max CAD®, também baseada em cristais de DL, Lien *et al.* mediram K_{IC} de $4,07 \text{ MPa.m}^{0,5}$ (LIEN *et al.*, 2015). Além disso, eles mediram o módulo de elasticidade igual a 99 GPa, dureza de 8,25 GPa, resistência à flexão de 367 MPa e estudaram a cinética de crescimento da IPS e.max CAD® (LIEN *et al.*, 2015). Villas-Boas *et al.* estudaram o efeito da tensão residual no K_{IC} da IPS e.max CAD®, bem como a estrutura cristalina dessa vitrocerâmica e suas propriedades mecânicas. Os valores mais altos de dureza Vickers, módulo de elasticidade e K_{IC} encontrados foram iguais a 6,12 GPa, 107 GPa e $2,2 \text{ MPa.m}^{0,5}$, respectivamente, para a estrutura cristalina com 56 % de fração volumétrica cristalizada e cristais alongados com $5 \times 1 \mu\text{m}$ de dimensões (VILLAS-BOAS *et al.*, 2019).

Para a preparação de próteses dentárias, as vitrocerâmicas podem ser projetadas e usadas de forma computadorizada utilizando as tecnologias CAD e CAM (do inglês: *computer aided design e manufacturing*, respectivamente), a partir de blocos sólidos da matéria prima (FASBINDER, 2013; SOARES *et al.*, 2021b). Para as vitrocerâmicas de dissilicato de lítio (DL), a manufatura das próteses é realizada em uma etapa intermediária. A usinagem é feita em blocos de vitrocerâmicas de metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) parcialmente cristalizados (SOARES *et al.*, 2021b). Posteriormente, a prótese é tratada termicamente para o crescimento de cristais de

DL, que proporcionam melhores propriedades mecânicas e boa estética (BICHOFF *et al.*, 2011; SOARES *et al.*, 2021b; VON CLAUSBRUCH *et al.*, 2000). Portanto, para próteses de DL são necessárias duas etapas de cristalização. A primeira para cristalização de metassilicato de lítio (ML) e a segunda, depois da usinagem da prótese, para a cristalização de DL. O desenvolvimento de uma vitrocerâmica dentária de ML dispensaria esse último tratamento térmico.

Uma nova vitrocerâmica baseada em cristais de ML, com possível aplicação odontológica, foi desenvolvida pela Prof^a. Dr^a. Viviane O. Soares, da Universidade Estadual de Maringá (UEM), no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). Diversos testes foram realizados e essa vitrocerâmica se mostrou promissora, uma vez que possui alto K_{IC} ($3,5 \text{ MPa.m}^{0,5}$) e resistência à fratura (450 MPa), pode ser manufaturada via CAD/CAM e não necessita de tratamento térmico para a cristalização de DL (SOARES *et al.*, 2021b). Essa vitrocerâmica, a partir daqui chamada de M3, possui 50 %vol de ML, com cristais no formato de placas, com dimensões entre 5 a 25 μm , distribuídas em uma estrutura do tipo "castelo de cartas (*house-of-cards*)", e 12 %vol de DL como fase secundária. Sua caracterização térmica, estrutural, mecânica, química e óptica está descrita em (SOARES *et al.*, 2021b). Neste capítulo, descreve-se suas propriedades tribológicas. Essas propriedades foram comparadas com as apresentadas pela vitrocerâmica comercial IPS e.max CAD[®] (Ivoclar Vivadent), bem como às propriedades de uma vitrocerâmica transparente, baseada em cristais de ML e DL, também desenvolvida pela Prof^a. Dr^a. Viviane O. Soares.

Para a produção de vitrocerâmicas transparentes é necessário que o tamanho dos cristais seja menor que o comprimento de onda da luz visível, isto é, os cristais devem ser menores que 550 nm (BAY; PENG; ZHU, 2017; SOARES *et al.*, 2021a). Além disso, a vitrocerâmica resultante deve apresentar baixo espalhamento e absorção da luz, bem como pequena diferença entre os índices de refração das fases cristalinas e a matriz vítrea (SOARES *et al.*, 2021a). Sistemas vitrocerâmicos transparentes baseadas em cristais de DL foram desenvolvidos para investigar a relação entre o tamanho de cristal e os agentes nucleantes (WANG *et al.*, 2010), tratamentos térmicos (BAY; PENG; ZHU, 2017; SOARES *et al.*, 2021a; ZHANG *et al.*, 2014) e a relação entre as propriedades mecânicas e as translucidez e transparência (SOARES *et al.*, 2021a; WANG *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2014).

Em relação à transmitância, Wang e seus colaboradores desenvolveram vitrocerâmicas de ML e DL com razão de contraste (RC) variando entre 0,31 a 0,5, onde RC igual a zero equivale à transparência. As vitrocerâmicas obtidas possuíam cristais alongados com comprimento variando entre 100 e 300 nm (WANG *et al.*, 2010). Para cristais de LD com 100 nm de tamanho, Bai *et al.* obtiveram 27,3% de transmissão para comprimento de onda de 550 nm e amostra com 2 mm de espessura (BAY; PENG; ZHU, 2017). Ademais, Zhang *et al.* obtiveram transmissão de 29 % para comprimento de onda de 650 nm e amostra com espessura de 1,45 mm. Essas vi-

trocerâmicas apresentaram 65 % de cristalinidade com tamanho de cristal de 500 nm (ZHANG *et al.*, 2014).

O sistema vitrocerâmico transparente no visível, desenvolvido pela Prof^a. Dr^a. Viviane, apresentou tamanho de cristal menor que 50 nm e uma combinação de 52 %vol de DL ($Li_2Si_2O_5$) e 26 %vol de ML (Li_2SiO_3). Essa vitrocerâmica será chamada de M2. Para o visível, o sistema desenvolvido apresentou 80 % de transmissão para amostra de 1,2 mm de espessura (SOARES *et al.*, 2021a). Além disso, a vitrocerâmica apresentou 8,7 GPa de dureza, 138 GPa de módulo de elasticidade e 350 MPa de resistência à flexão (SOARES *et al.*, 2021a). Telas de dispositivos eletrônicos pode ser um possível aplicação dessas vitrocerâmicas (SOARES *et al.*, 2021a). Outros detalhes da caracterização dessa vitrocerâmica foi publicado em (SOARES *et al.*, 2021a).

Como dito anteriormente, nesse capítulo estudou-se o comportamento tribológico de duas vitrocerâmicas de dissilicato e metassilicato de lítio (M2 e M3, respectivamente). Os resultados obtidos foram comparados às propriedades apresentadas pela vitrocerâmica comercial IPS e.max CAD[®]. As medidas realizadas na vitrocerâmica comercial foram feitas nos dois estágios de manufatura: antes e depois tratamento térmico para a cristalização de DL. Isto é, nas amostras comerciais, as medidas foram realizadas nas vitrocerâmicas baseadas em cristais de ML e de DL.

6.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A partir dos pós precursores, dois vidros multicomponentes (**M2**: $SiO_2-LiO_2-P_2O_5-TiO_2-CaO-ZnO-Al_2O_3$ (SOARES *et al.*, 2021a) e **M3**: $SiO_2-LiO_2-P_2O_5-TiO_2-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-ZrO_2-ZnO-SrO-BaO$ (SOARES *et al.*, 2021b)) foram preparados. Os pós precursores foram misturados e a mistura foi fundida, em um cadinho de platina a 1250 °C por 4 h, em um forno elétrico em atmosfera ambiente. Durante a fusão, os vidro foram vertidos entre placas de aço inox, a cada 1 h. O vidro obtido foi recozido em 400 °C durante 2 h, para alívio de tensões. Após a realização de medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC - do inglês: *differential scanning calorimetry*), descritas em (SOARES *et al.*, 2021a; SOARES *et al.*, 2021b), amostras de vidro foram submetidas a tratamento térmico duplo para a obtenção das vitrocerâmicas. A descrição dos tratamentos térmicos realizados, bem como da preparação das amostras e as medidas de caracterização estão relacionadas em (SOARES *et al.*, 2021a) e (SOARES *et al.*, 2021b).

Testes tribológicos foram realizados nas vitrocerâmicas e nos vidros precursores. Além disso, amostras comerciais (IPS e.max CAD[®], da Ivoclar Vivant) de ML e DL foram testadas, para comparação. A descrição das amostras estão relacionadas na Tabela 7.

As amostras foram preparadas no LAMAV da UFSCAR e testadas tribologicamente no Complexo de Laboratório Multi-Usuários (C-LABMU) da UEPG. Utilizou-se um tribômetro do tipo pino-sobre-disco, onde a esfera de alumina foi usada como ponta do pino e a amostra como disco. O tribômetro utilizado (*High-temperature tribometer - CSEM instruments*) mantém o pino fixo, enquanto que o disco (amostra) rotaciona em torno de seu eixo.

Os parâmetros utilizados para as medidas no tribômetro pino-sobre-disco, obtidos de testes preliminares, foram:

- Carga aplicada: 5 N;
- Velocidade linear de deslizamento: 5 cm/s;
- Número de voltas: 10.000;
- Diâmetro da esfera: 6 mm;
- Raio da trilha: 2 mm;
- Número de medidas por amostra: 3.

Tabela 7: Descrição das amostras utilizadas nos testes tribológicos.

Nome	Descrição	Fração volumétrica	Tamanho de cristal
M2 VD	vidro precursor	-	-
M2 VC	vitrocerâmica de ML	$26 \pm 2 \%$: Li_2SiO_3 $52 \pm 3 \%$: $Li_2Si_2O_5$	47 ± 7 nm
M3 VD	vidro precursor	-	-
M3 VC	vitrocerâmica de ML	50% : Li_2SiO_3 12% : $Li_2Si_2O_5$	$5-25$ μm
M e.max	Metassicato de lítio comercial	$\approx 40 \%$: Li_2SiO_3	
D e.max	Dissicato de lítio comercial	$\approx 70 \%$: $Li_2Si_2O_5$	≈ 5 μm

Fonte: a autora.

Para calcular a taxa de desgaste foi necessário medir o perfil da trilha desgastada e, a partir dele, calcular a área desgastada. A temperatura e a umidade relativa do ar médias foram de 23 ± 2 °C e $52 \pm 6\%$, respectivamente, durante a realização das medidas. As medidas do perfil da seção transversal das trilhas foram realizadas utilizando o indentador instrumentado (UNAT/Asmec) do Complexo de Laboratórios Multi-Usuários (C-LABMU) da UEPG. O perfil foi medido perpendicularmente à direção de deslizamento do pino, a carga aplicada sobre a

ponta do indentador (cônica - $5 \mu\text{m}$ de diâmetro) foi de 2 mN e o comprimento do perfil variou entre 1 e 2 mm. Foram medidos, ao menos, quatro perfis para cada trilha. Calculou-se a área desgastada pela área da curva abaixo da superfície de cada perfil. Posteriormente, a área média desgastada foi calculada para cada amostra, a partir da média aritmética das áreas dos perfis. A partir do cálculo da área média desgastada, o programa de aquisição de dados (TriboX 2.10C) do tribômetro calculou a taxa de desgaste específico k de cada amostra.

Para entender os mecanismos de desgaste, imagens da morfologia da trilha desgastada foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura (TESCAN - modelo MIRA3) do Complexo de Laboratórios Multi-Usuários (C-LABMU) da UEPG.

Medidas de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) foram realizadas usando o mesmo indentador instrumentado utilizado nas medidas de perfil. Cada amostra foi testada utilizando um indentador de diamante Berkovich e uma matriz de 25 indentações. A carga máxima aplicada foi de 400 mN , usando o método QCSM (do inglês: *quasi-continuous stiffness method*). Os valores de E e H foram calculados através do método de Oliver e Pharr (1992). A calibração do indentador foi realizada utilizando amostra de sílica padrão.

Além disso, a tenacidade à fratura por indentação (K_c) foi calculada utilizando o modelo de Niihara (NIIHARA; MORENA; HASSELMAN, 1982), de acordo com as seguintes equações:

- Para $0,25 \leq l/a \leq 2,5$:

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

- Para $c/a \geq 2,5$:

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

onde H é a dureza Vickers, E é o módulo de elasticidade, a é a metade da diagonal da impressão do indentador, c é o comprimento da trinca radial e ϕ é uma constante igual a 3. As dimensões das trincas estão relacionadas por $l = c - a$. Em alguns casos, as dimensões das trincas satisfizeram ambas as condições, quando isso ocorreu K_c foi calculado como o valor médio entre as duas equações.

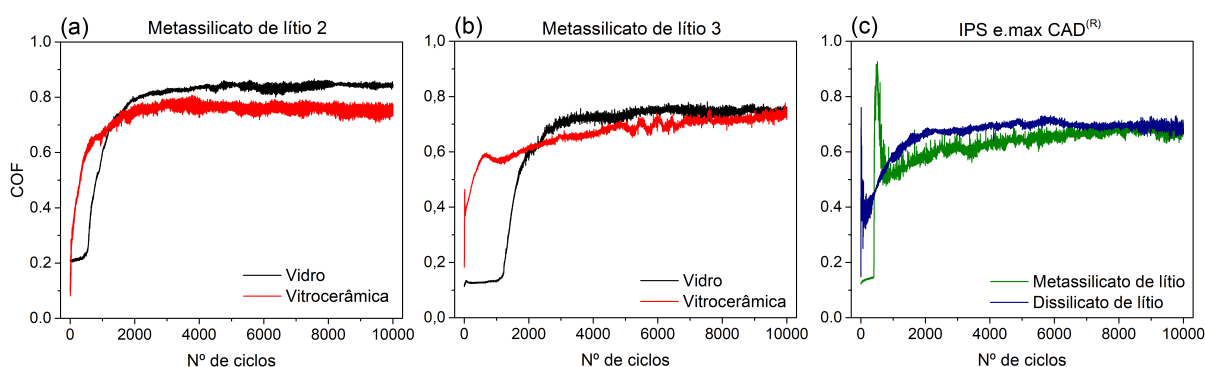
A dureza Vickers foi medida utilizando um microindentador (Leica VMHT MOT). Seis indentações foram feitas com 15 s de permanência do indentador sobre a amostra com carga aplicada de 5 N, em temperatura ambiente. A umidade relativa do ar foi de 68 %. As impressões deixadas pelo indentador foram medidas através de um microscópio óptico e as dimensões

das indentações, bem como o comprimento da trinca, foram calculados utilizando o software ImageJ®. Os valores de K_c foram obtidos a partir da média de todas as indentações.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A variação do coeficiente de atrito (COF) em relação ao número de ciclos de deslizamento para amostras de vidro (VD) e vitrocerâmica (VC) M2 (a) e M3 (b) são apresentadas na Figura 52, bem como para as amostras comerciais (c). Tanto para M2 quanto para M3, as amostras vítreas apresentaram um período de COF constante no início dos testes, atingindo o regime de transição em aproximadamente 500 e 1.000 ciclos, respectivamente. A amostra M2 VC com 1.000 ciclos de deslizamento transicionou para o regime estacionário. Para a amostra M3 VC, o COF subiu rapidamente para 0,5 e permaneceu subindo lentamente até o fim do teste. A amostra de vidro M2 apresentou COF maior que a amostra vitrocerâmica, enquanto as amostras M3 apresentaram, aproximadamente, o mesmo valor de COF (Ver Figura 53 (b)), dentro do erro experimental. Entretanto, de acordo com a Fig. 52, a cristalização diminuiu levemente o COF. A amostra comercial de metassilicato também apresentou um período de COF constante no início dos teste. Após 300 ciclos, o COF subiu abruptamente para um COF maior que 0,8 e tornou a baixar, atingindo o regime estacionário. Por outro lado, a amostra de dissilicato comercial apresentou uma transição mais suave para o regime estacionário.

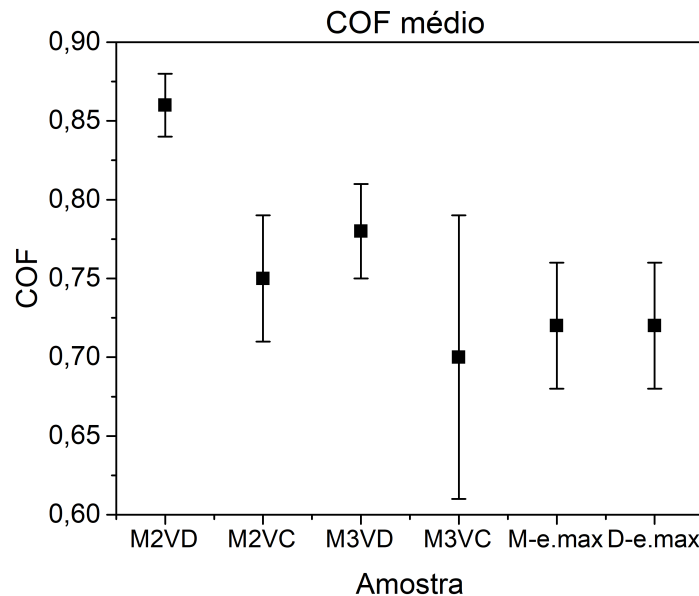
Figura 52: Variação do coeficiente de atrito (COF) com relação ao número de ciclos de deslizamento para amostras de meta- e dissilicato de lítio, após 10.000 ciclos de deslizamento.



Fonte: a autora.

Na Figura 53 são apresentados os valores dos COF médios calculados. O valor mais alto de COF calculado foi igual a $0,79 \pm 0,03$ para a amostra M2 VD. A cristalização reduziu o COF em 8 % para o M2. Dentro do erro experimental, as demais amostras praticamente não apresentaram variação do COF. A amostra M3 VC apresentou COF médio levemente inferior à amostra de DL comercial. Novos testes são necessários para verificar o comportamento dessas

Figura 53: Coeficiente de atrito médio (COF) para amostras de meta- e dissilicato de lítio após 10.000 ciclos de deslizamento, onde VC refere-se as vitrocerâmicas.



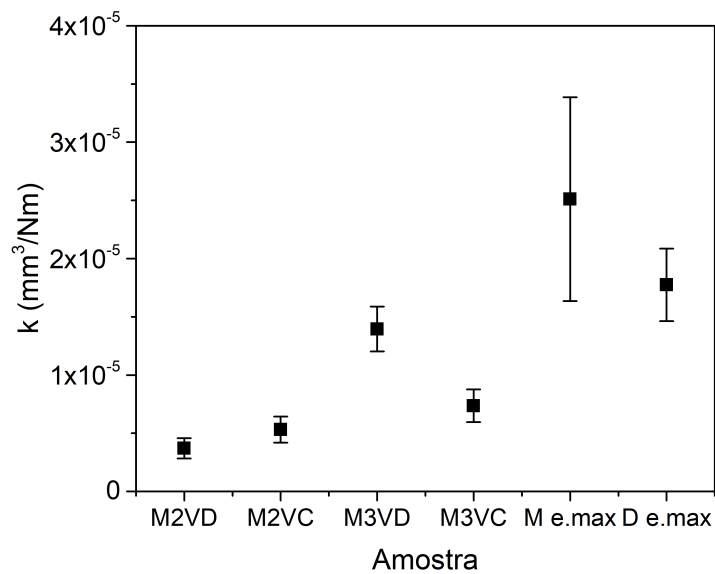
Fonte: a autora.

amostras em meio que simule o ambiente bucal.

Os valores da taxa de desgaste específico (k) medidos são apresentados na Figura 54. As amostras que apresentaram os menores valores de k foram as M2, seguidas das M3. Devido a ordem de grandeza das medidas de k , possivelmente, todas as amostras sofreram desgaste moderado. Contraintuitivamente, a amostra vítrea de M2 apresentou k menor que a respectiva amostra vitrocerâmica. Isto é, a cristalização diminuiu a resistência ao desgaste do M2. Isso não ocorreu para as amostras M3. Nesse caso, a cristalização aumentou a resistência ao desgaste. Comparando as amostras vitrocerâmicas, a amostra M2 sofreu menor desgaste. De acordo com Cho *et al.*, o tamanho de grão pode influenciar a resistência ao desgaste (CHO *et al.*, 1989). O aumento do tamanho de grão reduz a tensão trativa suportada pela amostra em teste tribológicos (CHO *et al.*, 1989). Logo, as amostras com menor tamanho de cristal possuem maior resistência ao desgaste. Tal fato pode explicar o maior desgaste da amostra M3 VC comparada à M2 VC. Como dito anteriormente, a amostra M2 VC possui uma estrutura nanométrica, enquanto a amostra M3 VC possui cristais micrométricos estruturados como um "castelo de cartas". Além disso, a resistência química também é menor na amostra M3 VC. Pois, a resistência química diminuiu com o aumento da quantidade de metassilicato de lítio (HÖLLAND; BEAL, 2012). De acordo com os artigos já publicados sobre essas amostras, a amostra M3 VC possui 50 % em volume de ML (SOARES *et al.*, 2021b), enquanto a amostra M2 VC possui 26 %vol de ML (SOARES *et al.*, 2021a). O menor valor de k medido foi de $(3,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$ para a amostra M2 VD. A cristalização de M2 aumentou k em 43 %. Para o M3, a redução de k foi de 53 %

para a amostra cristalizada. Comparando a amostra M3 VC com as amostras comerciais, a redução de k foi de 71 e 58 % para o meta- e o dissilicato, respectivamente. Portanto, além de alto K_{IC} (SOARES *et al.*, 2021b), essa amostra apresenta menor desgaste em ambiente seco do que as amostras comerciais. O valor mais alto de k medido foi de $(2,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ para a amostra M e.max, porém não ocorreu variação significativa entre as amostras de di- e metassilicato comercial, dentro do erro experimental.

Figura 54: Taxa de desgaste específico (k) para amostras de metassilicato de lítio calculada após 10.000 ciclos de deslizamento, onde VD e VC referem-se ao vidro e à vitrocerâmica.

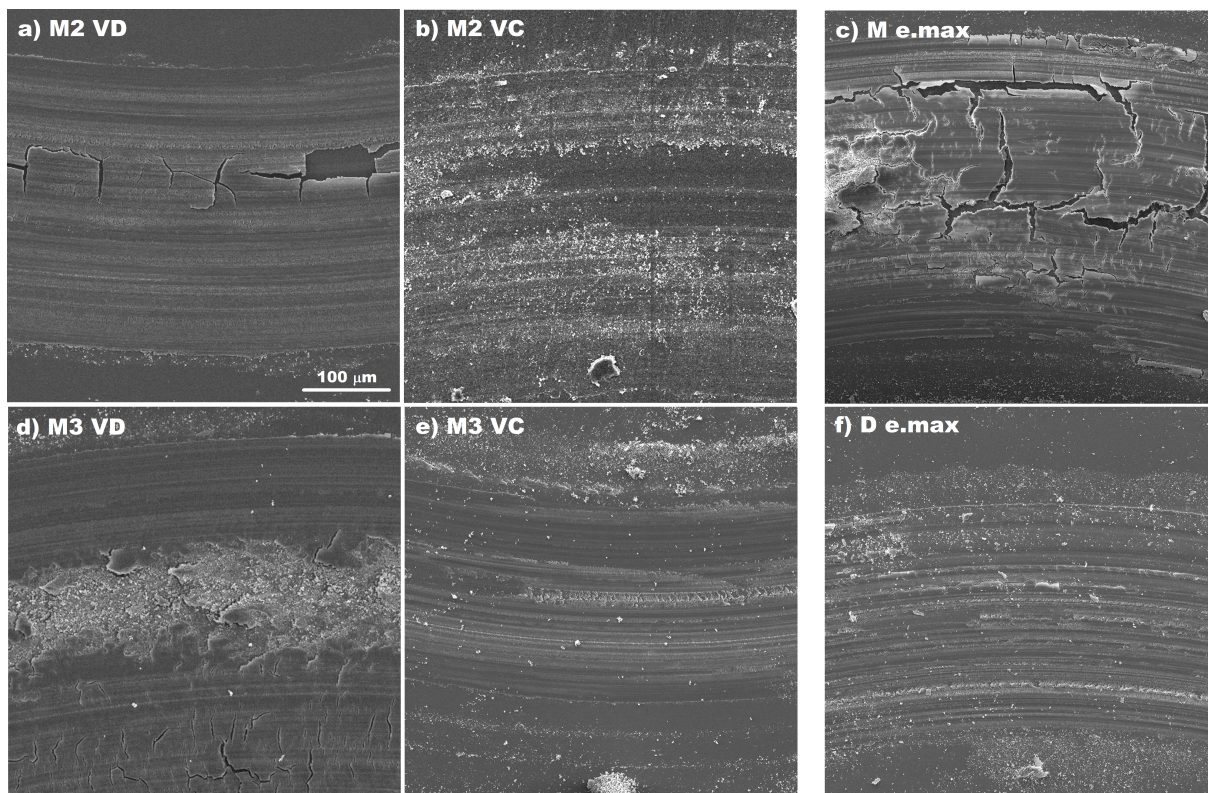


Fonte: a autora.

Na Figura 55 são apresentadas as imagens das morfologias das trilhas de desgaste para amostras (a) M2-vidro (VD), (b) M2-vitrocêrâmica (VC), (c) metassilicato de lítio e.max CAD[®] (M e.max), (d) M3-VD, (e) M3-VC e (f) dissilicato de lítio e.max CAD[®] (D e.max). Todas as amostras apresentaram desgaste abrasivo por deformação plástica, microtrincamento e formação de tribocamada. Além disso, as amostras apresentaram perda de material por fadiga, exceto as amostras M3 VC e D e.max. Entretanto, o desgaste por fadiga não foi tão severo quanto o apresentado pelas amostras de DL estudadas nos capítulos anteriores. Possivelmente, as amostras estudadas nesse capítulo não sofreram desgaste por fratura frágil no início dos testes tribológicos. Logo, a redução na severidade do desgaste pode estar relacionada, apenas, com a fadiga do material deformado plasticamente na tribocamada. A extensão do dano por fadiga aumentou com a cristalização do M2. Comparando-se as imagens relacionadas às amostras de M2 percebe-se que, novamente, a formação da tribocamada protegeu a superfície contra o desgaste, pois a amostra vítrea (Fig. 55 (a)) apresentou menor desgaste que a amostra vitrocerâmica (Fig. 55 (b)). O mesmo aconteceu para as amostras M3, porém a formação da tribocamada na amostra

vítrea sofreu desgaste por fadiga no centro da camada (Fig. 55 (d)), ao passo que a amostra vitrocerâmica apresentou apenas características de desgaste abrasivo (Fig. 55 (e)). De acordo com as morfologias e o desgaste apresentado pelas amostras, de maneira geral o regime de desgaste dessas amostras foi o moderado (HUTCHINGS, 1992).

Figura 55: Imagens das morfologia das trilhas de desgaste, obtidas por MEV com elétrons retroespalhados, para as amostras (a) M2 VD, (b) M2 VC, (c) M e.max, (d) M3 VD (e) M3 VC e (f) D e.max, após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



Fonte: a autora.

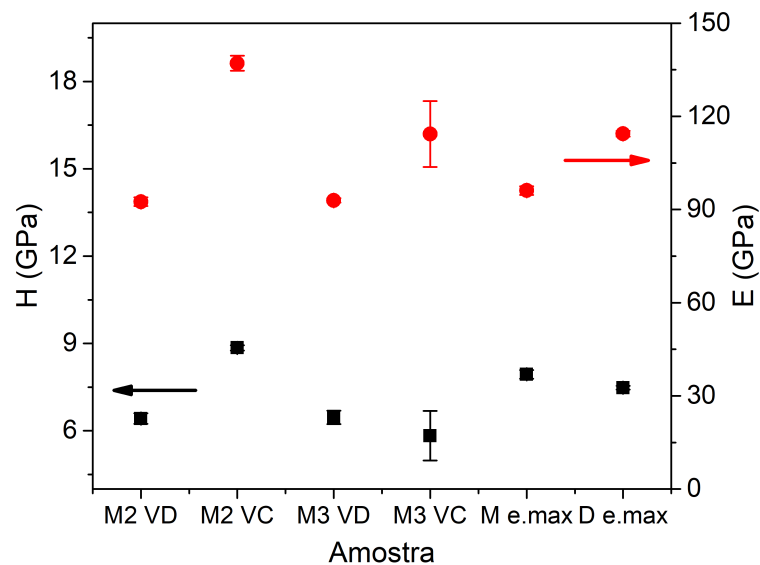
As amostras que apresentaram morfologia de desgaste abrasivo (risco na tribocamada) (Fig. 55 (e) e (f)) apresentaram menor desgaste que as amostras que também apresentaram desgaste por fadiga (Fig. 55 (b), (c) e (d)). A exceção foi a amostra M2-VD, que apresentou riscos, trincamento e fadiga, mas também apresentou o menor desgaste (Fig 54). Mais investigações devem ser realizadas para explicar a razão pela qual a amostra vítrea M2 foi mais resistente ao desgaste que a amostra vitrocerâmica, pois, intuitivamente, esperava-se que a cristalização diminuiria o desgaste.

Na Figura 55 (e), é possível perceber que a amostra M3 VC possui características morfológicas parecidas às apresentadas pela amostra comercial D e.max (imagem (f)), utilizada como implante odontológico. No entanto, a amostra M3 VC apresentou menor desgaste que a amostra comercial (Fig. 54) mostrando, com isso, grande potencial para esse tipo de aplicação.

Vale lembrar que essa amostra reduz uma etapa de cristalização no processo de fabricação de próteses odontológicas (SOARES *et al.*, 2021b).

Os valores medidos de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) das amostras são apresentados na Figura 56. Em oposição ao que ocorreu com o desgaste, a cristalização aumentou H e E , em 27 e 32 %, respectivamente, para a amostra M2 VC em relação à amostra vítrea. A amostra M2 VC apresentou os maiores valores de H e E , iguais a $8,85 \pm 0,09$ GPa e 137 ± 2 GPa, respectivamente. Para composição M3, a cristalização aumentou o módulo de elasticidade. Comparando-se as amostras comerciais com as de M3, para o módulo de elasticidade não houve variação significativa entre o vidro M3 e metassilicato comercial e entre a vitrocerâmica M3 e o dissilicato comercial. No entanto, as amostras comerciais apresentaram maior dureza que as amostras de M3. Comparando as vitrocerâmicas produzidas M2 e M3, a que apresentou a maior dureza, também apresentou o menor desgaste (Ver Fig. 54).

Figura 56: Dureza (H) e módulo de elasticidade (E) das amostras de vidro de metassilicato de lítio e vitrocerâmicas, onde VC refere-se as vitrocerâmicas.

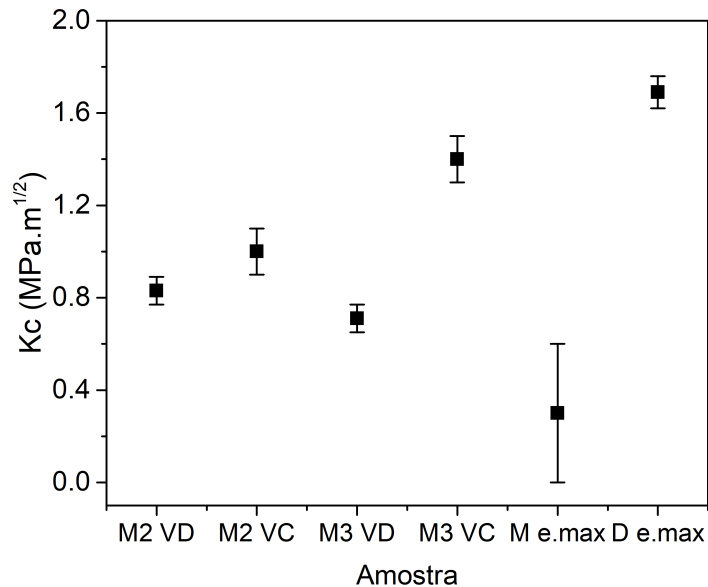


Fonte: a autora.

Em relação à tenacidade à fratura medida por indentação (K_C), a cristalização aumentou os valores de K_C das vitrocerâmicas produzidas em 21 % para o M2 e 97 % para o M3. O valor mais alto calculado foi de $1,69 \pm 0,07$ MPa.m^{1/2} para a amostra de dissilicato comercial, 17 % maior que o valor calculado para a amostra vitrocerâmica de M3. Entretanto, a amostra M3 VC apresentou K_{IC} maior que a amostra comercial (SOARES *et al.*, 2021b). Todos os metassilicatos produzidos, tanto vidro quanto vitrocerâmica, apresentaram K_C mais alto que o metassilicato comercial. Os valores de tenacidade à fratura medida por indentação (K_C),

calculadas pelo método de Niihara, das amostras de metassilicato, são apresentados na Figura 57.

Figura 57: Tenacidade à fratura por indentação (K_C) das amostras de vidro de metassilicato de lítio e vitrocerâmicas (VC).



Fonte: a autora.

Com o estudo aqui apresentado não foi possível encontrar uma tendência entre o desgaste e as propriedades mecânicas medidas (H , E e K_C). A diferença das composições das amostras pode estar relacionada a isso, apesar das fases cristalinas majoritárias serem as mesmas. Comparando as amostras com mesma fase cristalina majoritária, a amostra com maior dureza (M2 VC) apresentou menor desgaste que a amostra comercial de dissilicato de lítio (D e.max), como sugere a Equação de Archard (ARCHARD, 1953). Entretanto, isso não ocorreu quando a fase majoritária era o metassilicato de lítio. A amostra M3 VC apresentou menor desgaste que a amostra comercial M e.max, mesmo com a dureza menor. Essa amostra também apresentou maior E e K_C que a amostra comercial. Além da composição química, outros fatores podem influenciar a relação entre o desgaste e as propriedades mecânicas das amostras. Mais investigações devem ser realizadas para encontrar essa relação.

6.4 CONCLUSÕES

Testes tribológicos foram realizados em vitrocerâmicas de meta- e dissilicato de lítio com possível aplicação em telas de dispositivos eletrônicos e em implantes odontológicos. A amostra com estrutura cristalizada nanométrica apresentou melhor resistência ao desgaste que a com estrutura micrométrica. Porém, com maior coeficiente de atrito. Em relação à vitrocerâmica

com possível aplicação odontológica, a vitrocerâmica produzida apresentou redução de 58 % na taxa de desgaste se comparada à vitrocerâmica comercial IPS e.max CAD® (Ivoclar Vivadent) e coeficiente de atrito levemente inferior a amostra comercial. Quanto aos mecanismos de desgaste, ambas amostras apresentaram desgaste abrasivo, microtrincamento e formação de tribocamada.

REFERÊNCIAS

- ARCHARD, J. F. Contact and rubbing of flat surfaces. **Journal of applied physics**, v. 24, n. 8, p. 981-988, 1953.
- BAI, Y.; PENG, L.; ZHU, Q. The preparation of the lithium disilicate glass-ceramic with high translucency. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 457, p. 129-134, 2017.
- BISCHOFF, C. *et al.* Phase evolution in lithium disilicate glass-ceramics based on non-stoichiometric compositions of a multi-component system: structural studies by ²⁹Si single and double resonance solid state NMR. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 10, p. 4540-4551, 2011.
- CHO, S. *et al.* Grain-size and R-curve effects in the abrasive wear of alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 7, p. 1249-1252, 1989.
- FASBINDER, D. J. Computerized technology for restorative dentistry. **American Journal of Dentistry**, v. 26, n. 3, p. 115-20, 2013.
- HÖLAND, W.; BEALL, G. H. **Glass-Ceramic Technology**. Nova Jersey: Wiley, 2ª ed, 2012.
- 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: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials**, v. 53, n. 4, p. 297-303, 2000.
- HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. Londres: Arnol, 1992.
- LEIN, W. *et al.* Microstructural evolution and physical behavior of a lithium disilicate glass-ceramic. **Dental Materials**, v. 31, p. 928-940, 2015.
- MIYAZAKI, T.; HOTTA, Y. CAD/CAM systems available for the fabrication of crown and bridge restorations. **Australian dental journal**, v. 56, p. 97-106, 2011.
- NIIHARA, K.; MORENA, R.; HASSELMAN, D. P.H. Evaluation of K_{ic} of brittle solids by indentation method with low crack-to-indent ratios. **Journal of Materials Science Letters**, v.1, p. 13-16, 1982.
- OLIVER, W. C. and PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentations experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, p. 1564-1583, 1992.
- RICCO, P. *et al.* The roles of microstructure and surface energy on subcritical crack growth in glass-ceramics. **Ceramics International**, v. 47, n. 5, p. 6827-6833, 2021.
- SERBENA, F. C.; MATHIAS, I.; FOERSTER, C. E.; ZANOTTO, E. D. Crystallization tough-

nening of model glass-ceramic. **Acta Materialia**, v. 86, p. 216-228, 2015.

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

SOARES, V. O. *et al.* New, tough and strong lithium metasilicate dental glass-ceramic. **Ceramics International**, v. 47, n. 2, p. 2793-2801, 2021.

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

VON CLAUSBRUCH, S. C. *et al.* The effect of P₂O₅ on the crystallization and microstructure of glass-ceramics in the SiO₂–Li₂O–K₂O–ZnO–P₂O₅ system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 263, p. 388-394, 2000.

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, 2010.

ZHANG, P. *et al.* Effect of heat treatment on the microstructure and properties of lithium disilicate glass-ceramics. **Journal of non-crystalline solids**, v. 402, p. 101-105, 2014.

7 COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO DE COMPÓSITOS DE VIDRO-MINERAL

7.1 INTRODUÇÃO

Pedras naturais, tais como granito e mármore, são amplamente utilizadas na construção civil e na decoração de interiores. Porém, as dificuldades na extração e o impacto ambiental dessa extração possibilitam uma busca por alternativas tecnológicas, tais como as pedras chamadas de mármore sintético ou pedras artificiais. As pedras artificiais são constituídas pela dispersão de minerais (quartzo ou sobras da extração de pedras naturais) em uma matriz (SANTOS *et al.*, 2011), que pode ser de resina polimérica, cimento ou cerâmica, e podem apresentar diferentes composições, texturas e cores (SANTOS *et al.*, 2011). As propriedades mecânicas de pedras artificiais constituídas de mineral em uma matriz polimérica foram investigadas em (HAMMOUSH *et al.*, 2011; REIBEIRO; RODRIGUEZ; CARVALHO, 2017; SANTOS *et al.*, 2011). Entretanto, essa matriz apresenta desvantagens como baixa resistência química e ao desgaste e alta degradação quando em contato com superfícies quentes e por radiação UV (SANTOS *et al.*, 2019). Visando-se otimizar essas desvantagens, Santos *et al.* estudaram as propriedades físicas e químicas de pedras artificiais preparadas a partir de quatro minerais, albita, alumina, petalita e quartzo, imersos em uma matriz de vidro soda-lime-silica (SLS) reciclado (SANTOS *et al.*, 2019). Apesar da ampla utilização desses materiais, poucos estudos tribológicos são relatados na literatura, independente a matriz utilizada. Portanto, a proposta deste trabalho é o estudo do comportamento tribológico das pedras artificiais produzidas por (SANTOS *et al.*, 2019), as quais, como dito anteriormente, foram formadas pela mistura de minerais (albita, alumina, petalita e quartzo) com o vidro de janela reciclado (vidro SLS). Esses minerais foram escolhidos por possuírem coeficiente de dilatação térmica maior (quartzo), menor (petalita) e igual (albita e alumina) ao vidro SLS (SANTOS *et al.*, 2019).

Em relação ao estudo tribológico do vidro SLS diversas condições já foram testadas. A influência do nível de umidade (HOUÉROU *et al.*, 2003), da carga normal aplicada (ANH *et al.*, 2003; BANYOPADHYAY *et al.*, 2012a; BENSAD *et al.*, 2018; CHENG *et al.*, 1990; HOUÉROU *et al.*, 2003), da velocidade de deslizamento (BANYOPADHYAY *et al.*, 2012a) e da composição do vidro foram estudadas através de testes de risco. Com isso, três regimes de fratura foram identificados com o aumento linear da carga aplicada (BANYOPADHYAY *et al.*, 2012a; HOUÉROU *et al.*, 2003). O primeiro regime, chamado regime de micro-dúctil, foi associado à formação de uma ranhura permanente; o regime de microtrincamento é caracterizado pelo surgimento de trincas laterais e radiais que sobem para a superfície; o terceiro regime, chamado regime micro-abrasivo, é caracterizado pela produção de detritos e o surgimento de trincas laterais no interior da trilha de desgaste (BANYOPADHYAY *et al.*, 2012a; HOUÉROU

et al., 2003). A umidade apresentou relação importante com a propagação das trincas radiais no regime micro-abrasivo (HOUÉROU *et al.*, 2003). Ao passo que a composição do vidro influenciou a resistência ao trincamento em teste de risco, uma vez que vidros com maior quantidade de sílica são mais resistentes ao lascamento e ao trincamento (HOUÉROU *et al.*, 2003). Ademais, a implantação iônica foi utilizada para modificar a composição da superfície do vidro SLS e, com isso, modificar a resistência ao desgaste (BULL; PAGE, 1988). Íons de argônio foram implantados com objetivo de criar bolhas (argônio), enquanto íons de potássio foram implantados para serem incorporados à rede. A implantação iônica causou um aumento na dureza e a geração de uma tensão compressiva superficial, o que aumentou a resistência ao desgaste das amostras estudadas. Porém, Bull e Page verificaram que existe um valor ótimo no fluxo dos íons implantados, depois desse valor a dureza diminuiu e o desgaste aumentou (BULL; PAGE, 1988).

Utilizando movimento recíproco, as propriedades tribológicas do vidro SLS foram estudadas com relação à umidade (HE *et al.*, 2014; HE *et al.*, 2015; HE; KIM; QIAN, 2016), da carga normal aplicada (HE *et al.*, 2015) e diferentes contrafaces (HE *et al.*, 2014; HE *et al.*, 2015). He e seu colaboradores (HE *et al.*, 2014) verificaram que o desgaste do vidro soda-lime diminuiu com o aumento da umidade. Para níveis baixos a intermediários de umidade (ambiente seco, 20 e 40 % de umidade), o desgaste do vidro ocorreu por hidrólise da rede Si-O-Si, aumentando as ligações na superfície devido a tensão de cisalhamento aplicada (HE *et al.*, 2014). Para alta umidade (90 %), a resistência ao desgaste do vidro soda-lime pode ser atribuído à lixiviação dos íons de Na e à incorporação de íons de H na superfície (HE *et al.*, 2014). Em ambiente seco, o vidro SLS sofreu desgaste devido à adesão e abrasão mecânica (HE *et al.*, 2014). Novamente, He e seus colaboradores testaram a resistência ao desgaste do vidro soda-lime em diferente níveis de umidade, porém para diferentes contrafaces, sendo elas aço, nitreto de silício e alumina (HE *et al.*, 2015). Mais uma vez, o desgaste do vidro diminuiu com a umidade, independente da contraface (HE *et al.*, 2015).

Em testes de microabrasão, o vidro SLS foi testado utilizando diversas partículas abrasivas em função da carga aplicada e para diferentes contrafaces: polimérica, metálica e cerâmica (SHIPWAY, 1999; SHIPWAY; HODGE, 2000). Nesses casos, o mecanismo de desgaste dependeu da natureza da contraface. Para materiais metálicos e cerâmicos, ocorreu abrasão de três corpos, onde o vidro foi desgastado por lascamento e fratura. Por outro lado, utilizando-se contrafaces poliméricas, ocorreu corte dúctil do vidro (SHIPWAY, 1999).

Tendo em vista as propriedades tribológicas do vidro SLS, o objetivo desse trabalho é verificar como a adição dos minerais, acima citados, influenciam em tais propriedades. Para tanto, as amostras foram preparadas a partir de uma mistura de 10 ou 90 % em peso de mineral numa matriz de vidro SLS e testadas tribologicamente utilizando um tribômetro do tipo pino-sobre-disco em ambiente seco. Esses compósitos foram preparados pela Dr^a Gisele G. Santos,

durante seu doutorado no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) do Departamento de Eng. dos Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR).

7.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Placas de vidro soda-lime-silica (SLS) foram cortadas em pequenos pedaços usando uma caneta com ponta de diamante. Esses pedaços foram submetidos a choque térmico, através do aquecimento - por 10 min em 150°C - e resfriamento imediato em água em temperatura ambiente. Posteriormente, esses pedaços foram moídos em moinho planetário, tal que o pó obtido possuía tamanho de partícula médio de $30\ \mu\text{m}$. Os minerais utilizados também foram moídos, em moinho planetário, até que o tamanho de partícula médio fosse de $30\ \mu\text{m}$. Dois grupos de amostras foram preparados. No primeiro grupo, as amostras eram uma mistura de 90 % de vidro e 10 %, em peso, de mineral. No segundo grupo, uma mistura de 10 %, em peso, de vidro e 90 % de mineral. As misturas foram sinterizadas. Para estudo do efeito da adição de mineral, uma amostra contendo somente vidro também foi sinterizada. Além disso, foram realizadas testes em uma amostra de vidro *bulk*, para estudar o efeito da sinterização. Mais detalhes da produção e caracterização dessas amostras pode ser encontrado na Tese da Dr^a Gisele. G. Santos (SANTOS, 2017), bem como em (SANTOS *et al.*, 2019).

O comportamento tribológico foi investigado usando um tribômetro do tipo pino-sobre-disco (*High-temperature tribometer - CSEM instruments*) usando uma esfera de carbeto de tungstênio (WC), com diâmetro de 6 mm, em ambiente não lubrificado. A carga aplicada foi de 5 N, a velocidade linear de deslizamento de 5 cm/s e o raio da trilha de deslizamento variou de 2 a 4 mm. O coeficiente de atrito (COF - do inglês: *coefficient of friction*) foi medido continuamente até 10.000 ciclos de deslizamento. A umidade relativa do ar e a temperatura foram de $40 \pm 5\%$ e $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$, respectivamente, durante as medidas. Ao menos 3 testes foram realizados para cada composição (vidro + mineral). A taxa de desgaste específico (k) foi calculada a partir da área da seção transversal da trilha de desgaste. A área da seção transversal foi calculada a partir do perfil da seção transversal da trilha desgastada, que foi medido através de um indentador instrumentado (UNAT/Asmec). A trilha foi analisada através de microscópio eletrônico de varredura (TESCAN - MIRA3), equipado com um detector de energia dispersiva de raios X (EDS - do inglês: *energy-dispersive X-ray spectroscopy*), para estudar os mecanismos de desgaste, a morfologia da trilha de desgaste, bem como a análise química da trilha.

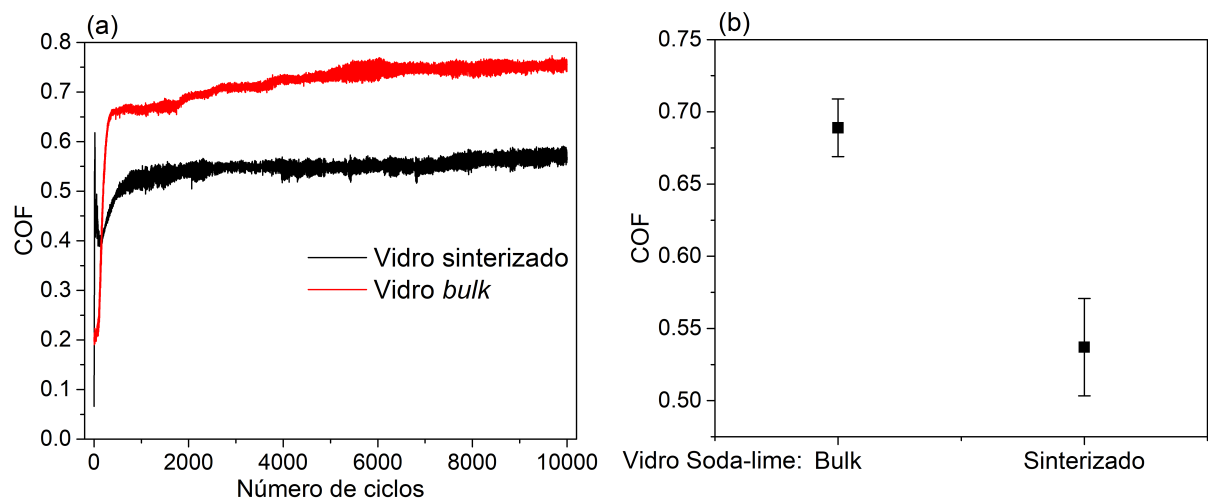
As amostras foram preparadas no LaMaV do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pela Dr^a Gisele G. Santos, e analisadas tribologicamente no Complexo de Laboratórios Multi-Usuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

7.3 RESULTADOS

7.3.1 COF - coeficiente de atrito

Na Figura 58 são apresentadas as curvas e o valor médio do COF das amostras de vidro *bulk* e vidro sinterizado. A sinterização reduziu em 33 % o COF médio, em relação ao vidro *bulk*.

Figura 58: (a) Curvas do coeficiente de atrito (COF) contra o número de ciclos para amostras de vidro de SLS na forma de *bulk* e sinterizado; (b) COF médio para amostra *bulk* e sinterizada de vidro soda-lime.



Fonte: a autora.

De maneira geral, a curva de variação do COF com o número de ciclos de deslizamento apresenta três regiões. A primeira região, chamada de regime de *running-in*, corresponde a um regime de acomodação entre a ponta do pino (esfera carbeto de tungstênio) e a superfície da amostra (BUSHNER *et al.*, 2013; LUDEMA, 2001). A segunda região, chamada de regime de transição, corresponde a um intervalo onde ocorre um mecanismo complexo de deformação e fratura na superfície da amostra (BUSHNER *et al.*, 2013; LUDEMA, 2001). Por fim, no regime estacionário ocorre a remoção de material da superfície a uma taxa constante (BUSHNER *et al.*, 2013; LUDEMA, 2001).

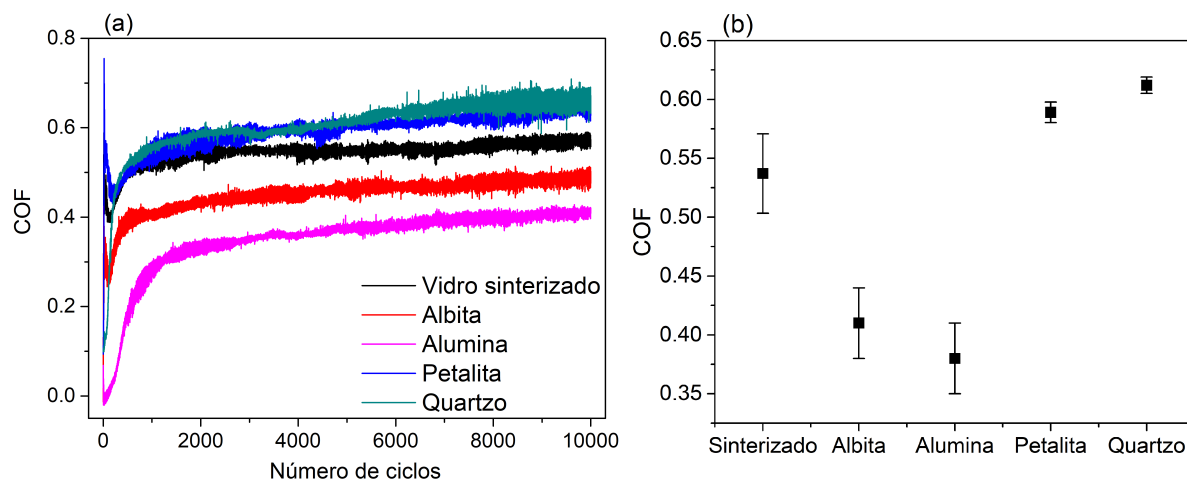
Comparando as curvas do COF para os vidros *bulk* e sinterizado pode-se perceber que ambos permaneceram, aproximadamente, o mesmo número de ciclos no regime de *running-in*, 100 voltas, porém com comportamentos diferentes. Na amostra *bulk*, a curva teve um comportamento aproximadamente estacionário em torno de 0,2, a amostra sinterizada apresentou um aumento rápido no COF de 0,05 para 0,6 e, posteriormente, uma diminuição no COF até 0,4, onde entrou no regime de transição. Essa diferença de comportamento pode ser atribuída aos diferentes valores de rugosidades das superfícies (GUO *et al.*, 2017). Devido à porosidade, a

amostra sinterizada tende a ser mais rugosa que a amostra *bulk* e, portanto, o período de acomodação entre a esfera e a superfície tende a ser menos suave. Em relação aos demais regimes das curvas do COF, a amostra sinterizada permaneceu no regime de transição por aproximadamente 800 ciclos e atingiu o regime estacionário com COF em torno de 0,5. A amostra *bulk* permaneceu 300 ciclos no regime de transição e, a princípio, atingiu o regime estacionário em torno de 0,65 para o COF. Entretanto, após 2.000 ciclos, o COF começou a subir novamente, até que atingiu um novo regime em torno de 0,7 com 5.000 ciclos.

Quando os vidros *bulk* e sinterizado são comparados, a porosidade, resultante da sinterização, diminuiu o valor médio do COF (Figura 58(b)). A diminuição do COF foi observada por Tu *et al.*, 2001; Wu *et al.*, 2012 e López *et al.*, 2016.

A variação do COF com o número de ciclos de deslizamento e o valor médio do COF para amostras contendo 10 % em peso de mineral são apresentados na Figura 59. A amostra de vidro sinterizado é apresentada para comparação. Nas amostras contendo albita e alumina houve uma redução de 24 e 29 % no COF, respectivamente, em relação à amostra de vidro sinterizado. A amostra contendo quartzo apresentou o maior valor do COF igual a $0,612 \pm 0,007$, seguido pela amostra contendo petalita com COF de $0,589 \pm 0,009$. A adição de quartzo e petalita aumentou o COF em 14 e 10 % em relação ao vidro sinterizado, respectivamente.

Figura 59: (a) Variação do COF com o número de voltas; (b) COF médio para amostras com 10 % de mineral.

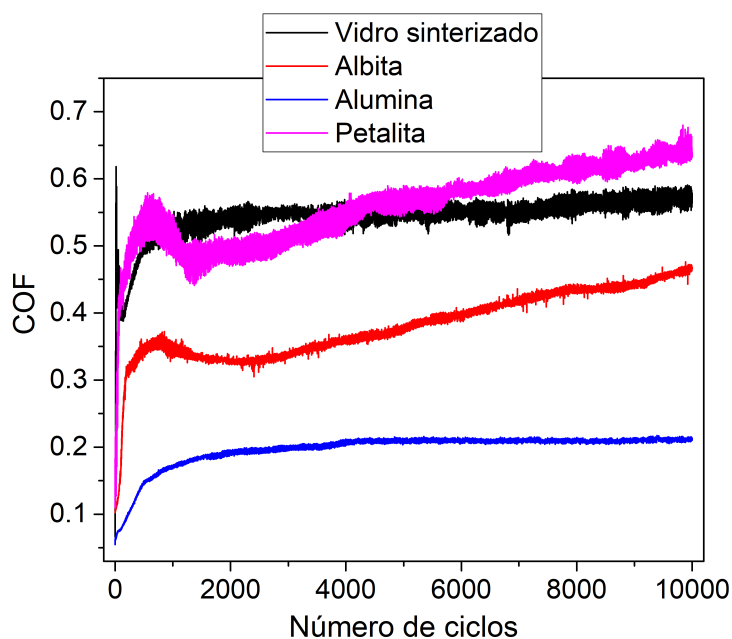


Fonte: a autora.

As amostras com albita e petalita apresentaram o mesmo comportamento do vidro sinterizado para o regime de *running-in*, ao passo que as amostras com alumina e quartzo apresentaram uma transição suave para o regime de transição. A amostra com albita foi a primeira a atingir o regime estacionário, em, aproximadamente, 700 ciclos, sendo a amostra com alumina a última a atingir esse regime com 1.500 voltas.

Na Figura 60 são apresentadas as curvas da variação do COF, para as amostras contendo 90 % de mineral, juntamente com a amostra de vidro sinterizado para a comparação. A amostra com 90 % de quartzo não foi produzida. De acordo com a Figura 60, as amostras com albita e petalita não atingiram o regime estacionário durante os 10.000 ciclos de deslizamento. Entretanto, o comportamento de subida e descida do COF no regime de *running-in* ficou mais evidente. A amostra contendo 90 % de alumina apresentou um *running-in* suave e atingiu o regime estacionário com 2.000 ciclos. O valor médio do COF obtido para amostras contendo alumina é comparável aos valores obtidos para os lubrificantes sólidos (BASU; KALIN, 2011; HUTCHINGS, 1992).

Figura 60: Variação do COF com o número de ciclos para amostras contendo 90 % de mineral.

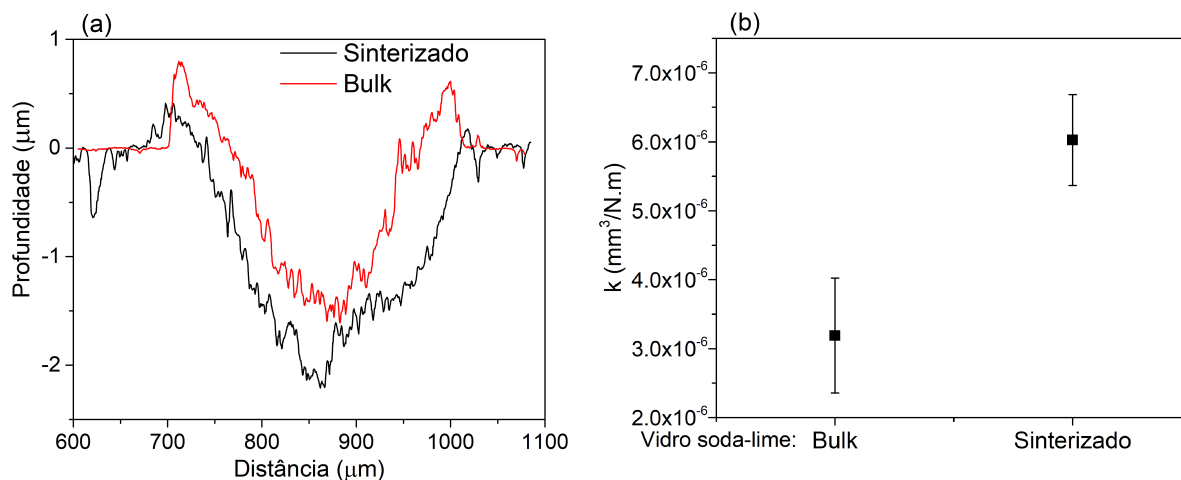


Fonte: a autora.

7.3.2 k - Taxa de desgaste específico

Os perfis da seção transversal da trilha desgastada e o valor da taxa de desgaste específico (k) para o vidro SLS *bulk* e sinterizado são apresentados na Figura 61(a) e (b), respectivamente. Ao contrário do COF, a sinterização aumentou a área desgastada e, consequentemente, reduziu a resistência ao desgaste. O vidro sinterizado apresentou k duas vezes maior que a amostra de vidro *bulk*. Esse aumento de k , devido à porosidade, já foi observado por (HE *et al.*, 1997; LÓPEZ-ROBLEDO *et al.*, 2016; WU; RICE, 1985). De acordo com Rice *et al.*, a porosidade pode ser vista como uma fonte de incompatibilidade que causa tensões e, nesse caso, aumentou o desgaste (RICE *et al.*, 1985).

Figura 61: (a) Perfil da trilha de desgaste; (b) taxa de desgaste específico (k) para amostras de vidro soda-lime na forma *bulk* e sinterizado.



Fonte: a autora.

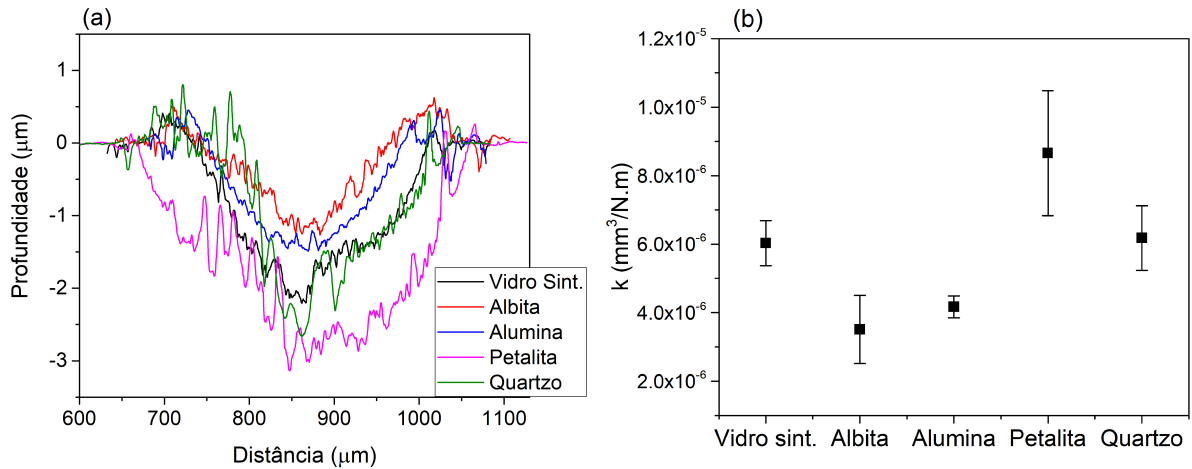
Na Figura 62 (a), são mostrados os perfis das trilhas desgastadas para amostras contendo 10 % de mineral, juntamente com a amostra de vidro sinterizado, para comparação. O valor de k obtido para cada amostra é apresentado na Fig. 62 (b). A adição de albita e alumina aumentaram a resistência ao desgaste, ao passo que a adição de petalita a reduziu. As amostras contendo albita e alumina apresentaram o mesmo valor do k , dentro do erro experimental, que foi, aproximadamente, 36 % menor que o da amostra de vidro sinterizado. A amostra contendo quartzo apresentou k próximo, dentro do erro experimental, ao do vidro sinterizado. O maior valor de k foi de $(8 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, medido para amostra contendo petalita.

Com relação à adição de mineral, percebeu-se que as amostras que apresentaram baixo COF (albita e alumina - Figuras 59 e 60) também apresentaram menor desgaste, quando comparadas à amostra de vidro sinterizado. Da mesma forma, a amostra com 10 % de petalita, que apresentou COF acima da amostra vítrea apresentou, também, maior desgaste. Entretanto, a amostra com quartzo apresentou desgaste comparável à amostra de vidro e COF levemente maior.

Uma comparação entre os perfis das seções transversais das trilhas de desgaste das amostras com 10 e 90 % de mineral é apresentada na Figura 63 (a) e a taxa de desgaste específico na Figura 63 (b). A amostra de vidro sinterizado é apresentada para comparação. O aumento na quantidade de mineral diminuiu a área desgastada e, conseqüentemente, o desgaste. A amostra contendo 90 % de albita apresentou a menor taxa de desgaste, igual a $(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. A adição de 90 % de petalita reduziu k em 33 %, comparado à amostra com 10 % de petalita. Nesse caso, o desgaste foi comparável ao desgaste apresentado pela amostra de vidro sinterizado.

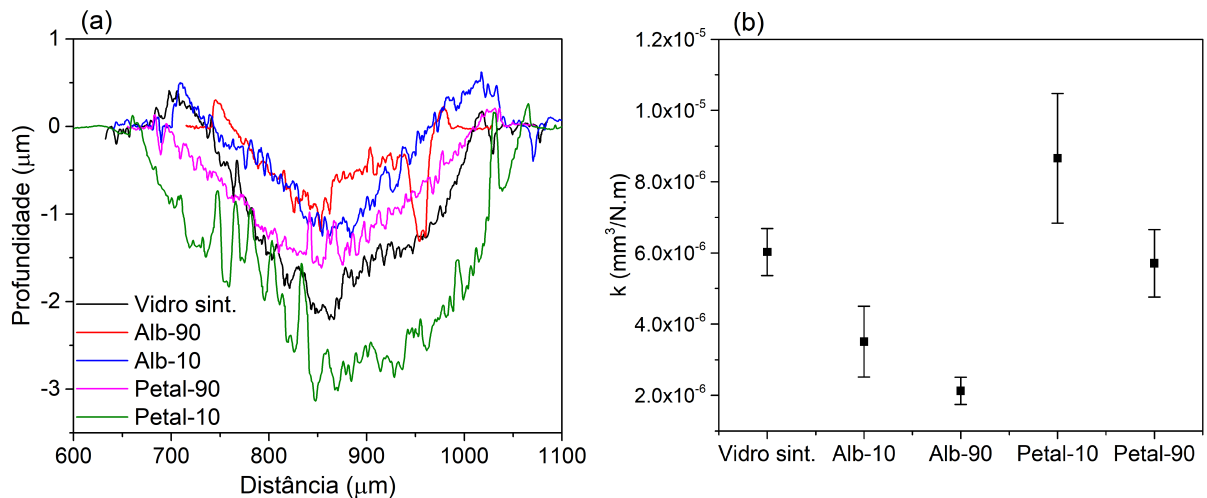
As Figuras 62 e 63 mostram que a adição de albita e alumina aumentaram a resistência

Figura 62: (a) Perfis das trilhas de desgaste; (b) taxa de desgaste específico (k) para amostras contendo 10 % de mineral.



Fonte: a autora.

Figura 63: (a) Perfis da trilha de desgasta; (b) taxa de desgaste específico (k), para amostras contendo 10 e 90 % de mineral.



Fonte: a autora.

ao desgaste do vidro SLS sinterizado. Em contrapartida, a adição de petalita e a sinterização diminuíram a resistência ao desgaste do vidro (Figuras 62 e 61). Não houve diferença significativa no desgaste para amostra com adição de 10 % de quartzo e 90 % de petalita (Figuras 62 e 63). Todas as amostras apresentaram um regime moderado de desgaste (HUTCHINGS, 1992).

Na amostra contendo 90 % de alumina, a profundidade da trilha não foi suficiente para que área desgastada pudesse ser calculada. O baixo desgaste dessa amostra pode estar relacionado com o baixo COF medido. De acordo com Gahr, o COF é fundamental para evitar mi-

crotrincamentos e, portanto, microfaturas no deslizamento (GAHR, 1996). Logo, o baixo COF dessa amostra pode ter evitado um desgaste mais severo da superfície da amostra.

A relação de Archard para desgaste por deslizamento prediz que a taxa de desgaste é menor para materiais com maior dureza (HE *et al.*, 2015; HUTCHINGS, 1992). Entretanto, de acordo com estudos preliminares realizados com as amostras utilizadas nesse trabalho (SANTOS, 2017), a amostra de vidro *bulk*, com menor valor de dureza (5,7 GPa), apresentou resistência ao desgaste maior que a amostra de vidro sinterizado, mais dura (5,9 GPa). O mesmo aconteceu para os compósitos de 10 % de mineral, a amostra menos dura - 10 % de albita - apresentou a maior resistência ao desgaste, enquanto a amostra mais dura - 10 % de quartzo - apresentou desgaste similar à amostra vítrea sinterizada. Portanto, nas composições estudadas, as amostras não obedeceram a relação de Archard. Esse resultado está de acordo com os resultados obtidos por He *et al.* que estudou o desgaste do vidro SLS em ambientes úmidos e verificou que a relação de Archard não explicava o comportamento de desgaste desse vidro (HE *et al.*, 2015). Os valores de dureza Vickers, medidos pela Dr^a Gisele (SANTOS, 2017; SANTOS *et al.*, 2019), estão apresentados na Tabela 8. Para as amostras com 90 % de mineral, o compósito mais duro, alumina+vidro, não apresentou um desgaste mensurável, possivelmente devido ao baixo COF. Novamente, a amostra com 90 % de albita, menos dura, apresentou menor desgaste que a amostra com 90 % de petalita e a amostra de vidro sinterizado (Figura 63(b)).

Tabela 8: Dureza Vickers das amostras de compósitos vidro SLS + mineral, medida pela Dra. Gisele (SANTOS, 2017).

Mineral	Dureza (GPa) 90 % de mineral	Dureza (GPa) 10 % de mineral
Albita	8,2 ± 0,3	5,6 ± 0,2
Alumina	9,8 ± 0,4	6,9 ± 0,1
Petalita	8,6 ± 0,8	5,8 ± 0,1
Quartzo	9,2 ± 0,7	6,9 ± 0,1
	Dureza (GPa) <i>bulk</i>	Dureza (GPa) sinterizado
Vidro	5,7 (MORRIS; COOK, 2004)	5,9 ± 0,1

Fonte: a autora.

O raio de contato Hertziano foi calculado considerando-se o contato entre a esfera de WC-Co e os minerais utilizados. O contato Hertziano é puramente elástico e foi calculado para uma esfera sob carga normal (w) pressionada contra um plano, onde o raio do contato é dado pela seguinte equação:

$$a = \left(\frac{3wr}{4E_r} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

onde r é o raio da esfera e E_r o módulo de elasticidade efetivo que depende da razão de Poisson e a módulo de elasticidade da esfera e do plano (HAMILTON, 1983; HUTCHINGS, 1992). Os valores dos raios de contato Hertziano calculados são apresentados na Tabela 9, juntamente com os valores de módulo de elasticidade (E) e razão de Poisson (ν) utilizados.

Tabela 9: Raio de contato Hertziano calculado, módulo de elasticidade e razão de Poisson dos minerais utilizados.

Mineral	Raio de contato Hertziano calculado (μm)	Módulo de elasticidade (GPa)	Razão de Poisson
Vidro	70	70	0,22
Albita (AHRENS, 1995)	68	74	0,28
Alumina (TOOD <i>et al.</i> , 199)	48	300	0,21
Petalita (HAUSSÜHL <i>et al.</i> , 2012)	64	99	0,14
Quartzo (VILLAS-BOAS <i>et al.</i> , 2019)	75	59	0,07
WC-Co (DOI <i>et al.</i> , 1970)	-	600	0,204

Fonte: a autora.

Os valores do raio de contato experimental e a pressão de contato estão relacionados na Tabela 10. Como esperado, todas amostras apresentaram o raio de contato experimental maior que o raio do contato elástico calculado. Desse modo, houve deformação plástica e desgaste durante os ensaios tribológicos. De acordo com valores de contato Hertziano, o contato entre a alumina e esfera de WC-CO apresentou o menor valor calculado. O mesmo aconteceu para o contato experimental entre as amostras contendo alumina e a esfera. Porém, os valores de contato medidos foram, aproximadamente, duas e três vezes maiores que o valor calculado, para as amostras com 10 e 90 % de mineral, respectivamente. Entre as amostras vítreas, a amostra sinterizada apresentou raio de contato maior que a amostra *bulk*. Ambas apresentaram contato, aproximadamente, duas vezes maior que o contato elástico. Com relação ao desgaste, esperava-se que o desgaste fosse menor nas amostras que apresentassem o menor raio de contato. Entretanto, nas amostras contendo 90 e 10 % de petalita foi medido o mesmo raio com diferentes valores de k .

7.3.3 Mecanismos de desgaste

Na Figura 64 são apresentadas as morfologias das trilhas de desgaste para a amostra de vidro *bulk* e sinterizada. Ambas amostras apresentaram a formação de uma camada triboquímica,

Tabela 10: Raio de contato experimental e pressão de contato experimental medidos ao final dos testes tribológicos.

Amostra	Raio de contato experimental (μm)	Pressão de contato experimental (MPa)
Vidro <i>bulk</i>	156 ± 12	66
Vidro sinterizado	179 ± 9	50
10 % albita/vidro	156 ± 12	65
10 % alumina/vidro	150 ± 5	71
10 % petalita/vidro	171 ± 18	54
10 % quartzo/vidro	177 ± 13	51
90 % albita/vidro	123 ± 7	106
90 % alumina/vidro	89 ± 11	200
90 % petalita/vidro	170 ± 7	55

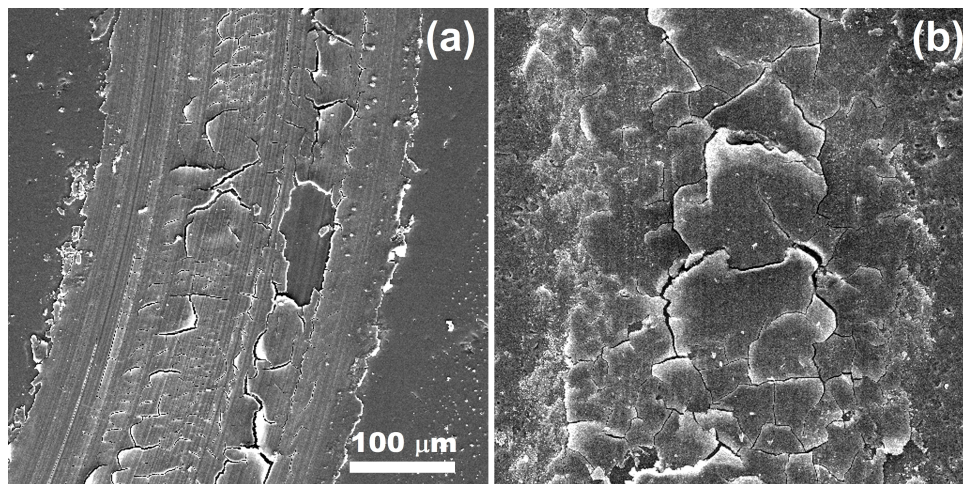
Fonte: a autora.

trincamento, desgaste abrasivo, caracterizado por riscos paralelos à direção de deslizamento ao longo da trilha, e remoção de material por fratura. A amostra de vidro sinterizado (Fig. 64(b)) apresentou a formação de uma tribocamada por toda a extensão da trilha. Ocorreu microtrin- camento na camada triboquímica e material foi removido por delaminação e lascamento. De acordo com Molla, Kumar e Basu, a abertura da trincas indicam a natureza higroscópica da tri- bocamada (MOLLA; KUMAR; BASU, 2009).

A morfologia das trilhas de desgaste para as amostras com 10 % de mineral são apre- sentadas na Figura 65. Para as amostras contendo 10 % de mineral, a formação da tribocamada foi pouco desenvolvida se comparadas às amostras de vidro, exceto para a amostra contendo petalita. Além disso, as amostras de albita e petalita apresentaram remoção de material devido à fadiga no centro da trilha. As demais amostras apresentaram trincamento. Nas amostras com petalita e quartzo, o trincamento proporcionou lascamento e remoção de material. Todas amos- tras apresentaram desgaste abrasivo.

Os compósitos de vidro-mineral apresentaram microtrincas ao longo de toda a trilha, exceto a amostra de alumina-vidro. Os compósitos de albita-, petalita- e quartzo-vidro também apresentaram desgaste por fadiga, caracterizado pela remoção de material por fratura da triboca- mada (ALBASHAIRECH *et al.*, 2010). De acordo com Ahn *et al.*, quando partículas abrasivas desgastam um material frágil, muitas trincas surgem abaixo da superfície desgastada (AHN *et al.*, 2003). Especificamente, a fadiga ocorre quando essas trincas crescem em direção à super-

Figura 64: Morfologia da trilha de desgaste para amostra de vidro (a) *bulk* e (b) sinterizada. As imagens foram obtidas após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



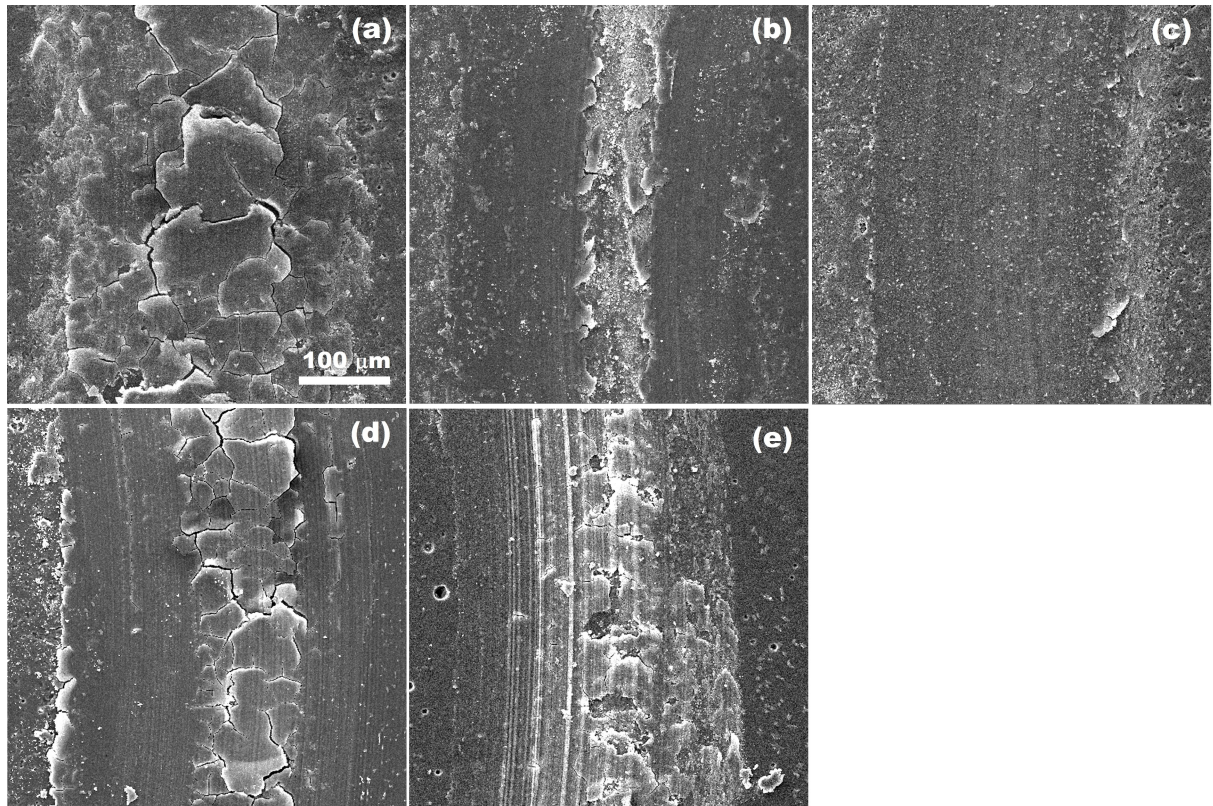
Fonte: a autora.

fície (ALBASHAIRECH *et al.*, 2010; AHN *et al.*, 2003). Isso pode explicar a existência de um sulco no meio da trilha da amostra contendo 10 % de albita (Figura 65 (b)), que também ocorreu em alguns pontos das trilhas das amostras contendo petalita e quartzo. Embora tenha apresentado desgaste por fratura, a amostra de 10 % de albita apresentou a menor taxa de desgaste específico entre as amostras com 10 % de mineral.

Além da morfologia, também foi realizada uma análise química por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS - do inglês: *energy dispersive X-ray spectroscopy*) da superfície para todas as amostras contendo 10 % de mineral. Entretanto, nenhum resultado significativo foi observado, exceto para amostra contendo alumina. Essa amostra apresentou trincas nas regiões com menor concentração de alumina, ou seja, na matriz vítrea, como pode ser visto na Figura 66. O surgimento dessas trincas na matriz vítrea ocorreu, provavelmente, devido à tensão residual.

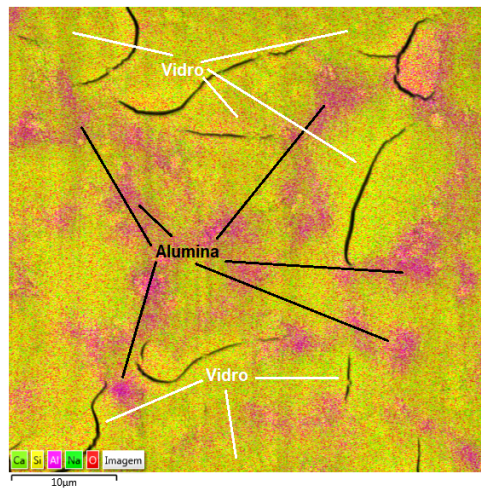
Na Figura 67 é apresentada a comparação entre as morfologias das amostras contendo 10 % de mineral (linha 1) e as amostras contendo 90 % (linha 2). Comparando-se as amostras com 90 % de albita (b) e petalita (d) com as amostras com 10 %, desses mesmos minerais (c e d, respectivamente), foi possível perceber que não ocorreu mais a fratura no centro da trilha das amostras com 90 %. A supressão desse desgaste por fadiga foi fundamental na diminuição do desgaste das amostras contendo 90 % de mineral, com relação às amostras com 10 %. Para amostras com petalita, o desgaste por fadiga justifica a diferença no desgaste, apesar do valor de raio de contato ser igual para ambas as quantidades de mineral (Tabela 10). Além disso, o desgaste abrasivo foi mais pronunciado nas amostras com 90 % de mineral, havendo lascamentos da tribocamada ao longo de toda a trilha e não somente no centro.

Figura 65: Morfologia da trilha de desgaste para amostra de vidro sinterizado (a) e amostras contendo 10 % de (b) albita, (c) alumina, (d) petalita e (e) quartzo. As imagens foram obtidas após 10.000 ciclos de deslizamento. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



Fonte: a autora.

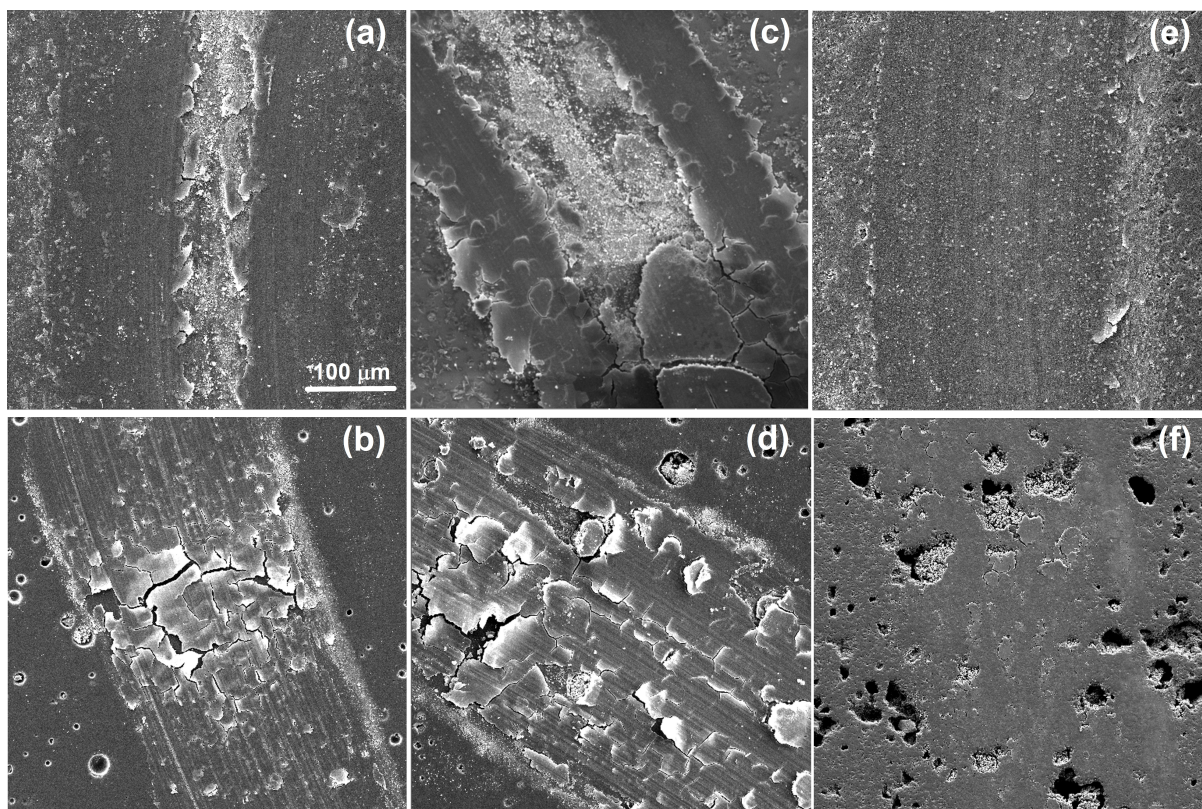
Figura 66: Análise química da superfície desgastada para amostra contendo 10 % de alumina.



Fonte: a autora.

De acordo com a morfologia da trilha de desgaste da amostra contendo 90 % de alumina (Fig. 67 (f)) é possível perceber que os detritos produzidos preencheram os poros da amostra,

Figura 67: Imagens da morfologia da trilha de desgaste para as amostras contendo 10 % de albita (a), petalita (c) e alumina (e). Bem como, para para as amostras com 90 % de (b) albita, (d) petalita e (f) alumina. As imagens foram obtidas após 10.000 ciclos de deslizamento. As imagens foram obtidas via MEV, por elétrons retroespalhados.



Fonte: a autora.

o que pode também justificar o baixo desgaste dessa amostra. O preenchimento dos poros faz com que, no geral, não haja desgaste mensurável na superfície. Tal preenchimento foi devido ao desgaste abrasivo, onde ocorreu abrasão do material da amostra pela esfera da ponta do pino, e o depósito desse material em outras regiões da trilha, principalmente nos poros (HUTCHINGS, 1992). Ainda, nessa amostra não foi possível perceber a formação de tribocamada.

7.4 CONCLUSÕES

Estudos tribológicos foram realizados em pedras artificiais compostas por diferentes minerais imersos numa matriz de vidro soda-lime-sílica reciclado. Os compósitos produzidos foram separados em dois grupos, um contendo 10 % em peso de mineral e outro com 90 %. Os minerais utilizados foram albita, alumina, petalita e quartzo. Os testes tribológicos mostraram que as amostras contendo 90 % de mineral possuem maior resistência ao desgaste, comparadas às amostras com 10 %. Os principais mecanismos de desgaste observados foram formação de camada triboquímica, desgaste abrasivo e por fadiga. De acordo com estudos preliminares

(publicados pela Dr^a Gisele G. Santos (SANTOS *et al.*, 2019)) e os testes tribológicos, a composição 90 % albita+vidro é a mais indicada na utilização em superfícies domésticas, tais como tampos de cozinha, em geral, e pias.

REFERÊNCIAS

AHN, Y.; CHO, N. G.; LEE, S. H.; LEE, D. Lateral crack in abrasive wear of brittle materials. **JSME International Journal**, v. 46, p. 140-144, 2003.

Ahrens T. J. **Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants**. 1^a Ed. Washington, DC, USA: American Geophysical Union; 1995.

ALBASHAIREH, Z. S. M.; *ET AL.* Two-body wear of different ceramic materials opposed to zirconia ceramic, **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 104, p. 105-113, 2010.

BANDYOPADHYAY, P. *et al.* Effect of load in scratch experiments on soda lime silica glass. *Journal of non-crystalline solids*, v. 358, n. 8, p. 1091-1103, 2012.

BANDYOPADHYAY, P.; DEY, A.; MUKHOPADHYAY, A. K. Novel combined scratch and nanoindentation experiments on soda-lime-silica glass. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 3, n. 2, p. 163-179, 2012.

BASU, B.; KALIN, M. **Tribology of ceramics and composites: a materials science perspective**. John Wiley and Sons, 2011.

BENSAID, N. *et al.* Influence of the normal load of scratching on cracking and mechanical strength of soda-lime-silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 483, p. 65-69, 2018.

BULL, S. J.; PAGE, T. F. High-dose ion implantation of ceramics: benefits and limitations for tribology. **Journal of materials science**, v. 23, n. 12, p. 4217-4230, 1988.

BUSHNER, S. *et al.* Comparison of the mechanical and tribological properties of a sintered low expansion $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ glass-ceramic and a commercial cooktop plate, **European Journal of Glass Science and Technology**, v. 54, p. 211-217, 2013.

CHENG, W.; LING, E.; FINNLE, I. Median cracking of brittle solids due to scribing with sharp indenters. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 3, p. 580-586, 1990.

COZZA, R. C. Third abrasive wear mode: is it possible? **Journal of Materials Research and Technology**, v. 3, p. 191-193, 2014.

DOI, H.; FUJIWARA, Y.; MIYAKE, K.; OSAWA, Y. A systematic investigation of elastic moduli of WC-Co alloys, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 1, p. 1417-1425, 1970.

GAHR, K. H. Z. Modeling and microstructural modification of alumina ceramic for improved tribological properties. **Wear**, v. 200, n. 1-2, p. 215-224, 1996.

GREEN, D. J. Stress-induced microcracking at second-phase inclusions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, p. 138-141, 1981.

GUO, J. *et al.* Effect of contact stress on cycle-dependent wear behavior of ceramic restoration. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 68, p. 16-25, 2017.

HAMILTON, H. Explicit equations for stresses beneath a sliding spherical contact, **Journal of**

Mechanical Engineering Science, v. 197, p. 53-59, 1983.

HAMOUSH, S. *et al.* Development of sustainable engineered stone cladding for toughness, durability, and energy conservation. **Construction and Building materials**, v. 25, n. 10, p. 4006-4016, 2011.

HAUSSÜHL, E. *et al.* Structure–property relations and thermodynamic properties of monoclinic petalite, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 34, p. 345402, 2012..

HE, Y. *et al.* Influence of porosity on friction and wear of tetragonal zirconia polycrystal. **Journal of American Ceramic Society**, v. 80, p. 377-380, 1997.

HE, H. *et al.* Mechanochemical wear of soda lime silica glass in humid environments. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 7, p. 2061-2068, 2014.

HE, H.; QIAN, L.; PANTANO, C. G.; KIM, S.H. Effects of humidity and counter-surface on tribochemical wear of soda-lime-silica glass. **Wear**: v. 342-343, p. 100-106, 2015.

HE, H.; KIM, S. H.; QIAN, L. Effects of contact pressure, counter-surface and humidity on wear of soda-lime-silica glass at nanoscale. **Tribology International**, v. 94, p. 675-681, 2016.

LE HOUÉROU, V. *et al.* Surface damage of soda–lime–silica glasses: indentation scratch behavior. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 316, n. 1, p. 54-63, 2003.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. Londres: Arnol, 1992.

LÓPEZ-ROBLEDO, M. J. *et al.* Sliding wear resistance of porous biomorphic SiC ceramics. **International Journal of Refractory Metas and Har Materials**, v. 59, p. 26-31, 2016.

LUDEMA, K. Friction, in. BHUSHAN. B. (Ed.), **Modern tribology handbook, Volume one: Principles of tribology**. Boca Ratón: CRC Press, 2001.

MOLLA, A. R.; KUMAR, B. V. M.; BASU, B. Friction and wear mechanisms of $K_2O - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - F$ glass ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 2481-2489, 2009.

MORRIS, D. J.; COOK, R. F. In Situ Cube-Corner Indentation of Soda–Lime Glass and Fused Silica. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 8, p. 1494-1501, 2004.

RIBEIRO, C. E. G.; RODRIGUEZ, R. J. S.; DE CARVALHO, E. A. Microstructure and mechanical properties of artificial marble. **Construction and Building Materials**, v. 149, p. 149-155, 2017.

RICE, R. W. Micromechanics of microstructural aspects of ceramic wear. **Proceedings of the 9th annual conference on composites and advanced ceramic materials: ceramic engineering and science proceedings**, v. 6, p. 940-958, 1985.

SANTOS, G. G.; CROVACE, M. C.; ZANOTTO, E. D. New engineered stone: development and characterization of mineral-glass composites. **Composites Part B** v. 167, pp. 556-565, 2019.

SANTOS, G. G. **Sinterização, caracterização e propriedades de compósitos vidro-mineral para uso como revestimento**. Tese (Doutorado em Ciências e Eng. dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017

SANTOS, J. P. L.; ROSA, L. G.; AMARAL, P. M. Temperature effects on mechanical behaviour of engineered stones. *Construction and Building Material*, v. 25, n. 1, p. 171-174, 2011.

SHIPWAY, P. H. The role of test conditions on the microabrasive wear behaviour of soda-lime glass. **Wear**, v. 233, p. 191-199, 1999.

SHIPWAY, P. H.; HODGE, C. J. B. Microabrasion of glass—the critical role of ridge formation. **Wear**, v. 237, n. 1, p. 90-97, 2000.

TODD, R. I. *et al.* Neutron diffraction measurements of residual stresses in alumina/SiC nanocomposites. **Acta materialia**, v. 45, n. 4, p. 1791-1800, 1997.

TU, J. P.; YANG, Y. Z.; WANG, L. Y.; MA, X. C.; ZHANG, X. B. Tribological properties of carbon-nanotube-reinforced copper composites. **Tribology Letters**, v.10, p. 225-228, 2001.

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

WU, C. C.; RICE, R. W. Porosity dependence of wear and other mechanical properties on fine-grain Al₂O₃ and B₄C. **Proceedings of the 9th annual conference on composites and advanced ceramic materials: ceramic engineering and science proceedings**, v. 6, p. 977-994, 1985.

WU, S. *et al.* Wear properties of porous NiTi orthopedic shape memory alloy. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 21, p.2622-2627, 2012.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em relação às contrafaces, os testes tribológicos mostraram que, quando testadas contra a esfera de WC, o coeficiente de atrito (COF) das amostras transicionam suavemente, depois do regime de *runnig-in*, para o regime estacionário. Em contrapartida, para a esfera de alumina, todas as amostras apresentaram uma subida abrupta do COF para valor entre 0,8 e 1, no início dos testes. A amostra com tamanho de cristal de $8\ \mu\text{m}$ apresentou os maiores valores de COF médio para ambas as esferas, iguais à $0,75 \pm 0,07$ e $0,64 \pm 0,03$ para o WC e para alumina, respectivamente. Da mesma forma, a resistência ao desgaste foi diferente para ambas as esferas. Para a amostra de WC, não houve variação significativa da taxa de desgaste específico (k) das amostras, dentro do erro experimental. No entanto, para a esfera de alumina, a cristalização diminuiu em 70 % o valor do desgaste das amostras cristalizadas, quando comparadas à amostra vítrea. Os mecanismos de desgaste também apresentaram diferenças significativas entre as duas esferas. Quando testada contra a esfera de WC, as amostras sofreram desgaste majoritariamente abrasivo, com a presença de microtrincamento da trilha de desgaste. O microtrincamento diminuiu com o tamanho de cristal nesse caso. Contra a alumina, as amostras também sofreram desgaste abrasivo com formação de tribocamada. Porém, as trilhas de desgaste apresentaram fraturas e lascamentos. A hipótese levantada foi que no início dos testes, as amostras sofreram desgaste severo devido a um forte processo de microtrincamento, que pode estar relacionado com o alto valor de COF. Posteriormente, o material desgastado permanece na trilha de desgaste formando uma tribocamada que protege a superfície da amostra contra o desgaste. Com o prosseguir dos testes, essa tribocamada sofreu desgaste por fadiga. De maneira geral, as amostras sofreram desgaste moderado e severo, quando testadas contra as esferas de WC e alumina, respectivamente.

Verificou-se um aumento no k com o aumento do tamanho de cristal, quando as amostras vitrocerâmicas de LS_2 , com fração volumétrica cristalizada igual à $64 \pm 4\%$, foram testadas utilizando uma esfera de alumina como contraface. Apesar da variação de k , os mecanismos de desgaste foram os mesmos para os diferentes tamanhos de cristais. Foram eles: desgaste abrasivo e por fadiga, com fratura e lascamento da trilha de desgaste. Porém, vale ressaltar que a cristalização aumentou a resistência ao desgaste das amostras. Em relação ao COF, nenhuma relação entre o tamanho de cristal e o COF foi encontrada.

Os testes realizados para verificar a variação do comportamento tribológico com a fração volumétrica cristalizada indicaram que as amostras com fração volumétrica cristalizada menor que 60 % apresentaram um aumento abrupto do COF, no início dos testes, para ambos tamanhos de cristal. As demais amostras apresentaram uma transição suave para o regime estacionário do COF em relação ao número de ciclos. Exceto a amostra de tamanho de cristal $12\ \mu\text{m}$ e fração

cristalina de 65 % que apresentou um comportamento intermediário. Em relação ao desgaste, claramente, a resistência ao desgaste aumentou com a fração volumétrica cristalizada, para ambos os tamanhos de cristal. O valor de k mais alto medido foi de $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ para a amostra com tamanho de cristal de $8 \mu\text{m}$ e fração de 32 %. Ao passo que, o menor valor medido foi de $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ para a amostra com tamanho de cristal de $12 \mu\text{m}$ totalmente cristalizada. As amostras com fração menor que 70 % de fração sofreram desgaste severo, onde os principais mecanismos de desgaste foram desgaste por fadiga e abrasivo. Por outro lado, as amostras com fração maior que 70 % sofreram desgaste moderado, com desgaste abrasivo como principal mecanismo de desgaste. Portanto, o aumento da fração cristalizada propiciou uma transição de desgaste severo para moderado nas amostras vitrocerâmicas de LS_2 estudadas. Foram testadas duas expressões matemáticas para inferir a taxa de desgaste das amostras: a Equação de Archard e o Índice de plasticidade. A Equação de Archard se mostrou mais eficaz para indicar a variação do desgaste com a fração volumétrica cristalizada que o índice de plasticidade.

Para diversas frações volumétricas cristalizadas e tamanho de cristal de $12 \mu\text{m}$, os testes tribológicos mostraram que a taxa de desgaste das amostras não variou linearmente com o inverso da carga aplicada, contrariando a Equação de Archard. A curva que melhor ajustou esse parâmetros foi a exponencial. Porém, não foi possível encontrar nenhuma relação entre as propriedades das amostras e os parâmetros das exponenciais utilizadas. Uma hipótese levantada sobre a ineficiência da previsão da Equação de Archard foi o desgaste por fadiga sofrido por algumas amostras, de acordo com a morfologia das trilhas de desgaste. Entretanto, a previsão de Archard também não foi verificada nas amostras que não sofreram desgaste por fadiga. Em relação a variação da taxa de desgaste com a carga aplicada, novos estudos devem ser realizados para verificar se os resultados obtidos se repetem para outros sistemas vitrocerâmicos.

Com a variação da distância percorrida, variação no número de ciclos de deslizamento, estudou-se os mecanismos de desgaste das vitrocerâmicas de LS_2 com diferentes frações cristalinhas e tamanho de $12 \mu\text{m}$ de cristais. Verificou-se que todas as amostras com fração volumétrica cristalizada menor que 65 % apresentaram um aumento abrupto no início dos testes tribológicos, independente do número de ciclos de deslizamento. Mostrando, com isso, que esse é um fenômeno associado com sistema tribológico estudado. Além disso, essas amostras sofreram desgaste abrasivo por fratura frágil para poucos ciclos de deslizamento (50 e 100 ciclos). Esse tipo de mecanismo de desgaste pode estar relacionada ao alto COF medido nessas amostras. Com fratura frágil, detritos contidos na trilha de desgaste foram triturados e sofreram deformação plásticos formando uma tribocamada, que, de acordo com o desgaste medido, protegeu a superfície desgastada, diminuindo a taxa de desgaste. Aumentando o número de ciclos, essa tribocamada sofreu abrasão e microtriticamento. Para valores mais altos de ciclos de deslizamento (maior que 1.000), a tribocamada sofreu desgaste por fadiga. Portanto, para poucos ciclos, as

amostras vitrocerâmicas de LS_2 sofreram desgaste severo por fratura frágil. O desgaste diminuiu com a formação da tribocamada, mas voltou a ser severo com a fadiga dessa tribocamada. De maneira geral, para essas amostras, a k diminuiu com o aumento do número de ciclos.

Em relação à Equação de Archard, por fim, verificou-se que ela pode ser utilizada como um indicativo da tendência do desgaste em relação à dureza dos materiais vitrocerâmicos de LS_2 . Entretanto, o sistema estudado não obedeceu a Equação de Archard quando variou-se a carga aplicada nos testes tribológicos. Em relação ao índice de plasticidade, logo nos primeiros testes, ele mostrou-se menos eficaz que a Equação de Archard para indicar a tendência dos desgaste dos materiais vitrocerâmicos de LS_2 . Portanto, das propriedades mecânicas verificadas, a dureza está mais relacionada ao desgaste, das vitrocerâmicas estudadas, que a razão entre a dureza e o módulo de elasticidade relativo.

Um estudo tribológico de vitrocerâmicas com cristais de metassilicato e dissilicato de lítio e para a vitrocerâmica comercial IPS e.max CAD® (Ivoclar Vivadent) com a cristalização de meta- e dissilicato de lítio. A amostra baseada em cristais de metassilicato apresenta grande potencial para aplicação odontológica, pois apresentou desgaste menor que a amostra comercial e alto K_{IC} . A redução no k foi de 58 % para a amostra de metassilicato de lítio se comparada à amostra comercial. Os mecanismo de desgaste sofridos pelas amostras foram desgaste abrasivo com formação de tribocamada, microtrincamento e, em alguns casos, desgaste por fadiga no centro da tribocamada.

Além das vitrocerâmicas com possível aplicação odontológica, compósitos de mineral em uma matriz vítrea de vidro soda-lime-sílica foram estudados tribologicamente. O COF da amostra de vidro sinterizado foi 33 % menor que o do vidro *bulk*. Entretanto, a taxa de desgaste específico da amostra sinterizada foi duas vezes maior que o vidro *bulk*. Em relação ao compósitos contendo 10 % de mineral, as amostras com albita e alumina apresentaram COF médio menor que a amostra de vidro sinterizado. Ao passo que, as amostras com petalita e quartzo apresentaram COF maior. Para as amostras com 90 % de mineral, as amostras com albita e petalita não atingiram o regime estacionário de COF com 10.000 ciclos de deslizamento. Da mesma forma, as amostras de albita e alumina com 10 % de mineral apresentaram desgaste menor que o vidro sinterizado. Com o aumento da concentração de mineral da amostra com albita diminuir a taxa de desgaste, atingindo o menor valor medido igual a $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. De maneira geral, as amostras sofreram desgaste abrasivo, formação de tribocamada e microtrincamento.

8.1 TRABALHOS FUTUROS

Dentre as possibilidades para a continuidade dos estudos iniciados nessa tese de doutoramento, destacam-se:

- Realizar testes tribológicos de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio:
 1. em diferentes ambientes, tais como imersão em água e em saliva artificial;
 2. identificar a composição dos detritos produzidos nos testes;
 3. verificar o possível desgaste da contraface;
 4. verificar a previsão do desgaste das vitrocerâmicas pelas equações de Evans-Wilshaw e Evans-Marchal.
- Realizar testes tribológicos nas vitrocerâmicas de metassilicato de lítio em ambiente com saliva artificial;
- Realizar testes tribológicos nos compósitos de vidro+mineral em ambiente com água;

APÊNDICE A – ESTÁGIO NO EXTERIOR

A.1 CRISTALIZAÇÃO DE CLINOENSTATITA EM VITROCERÂMICAS DO SISTEMA $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$

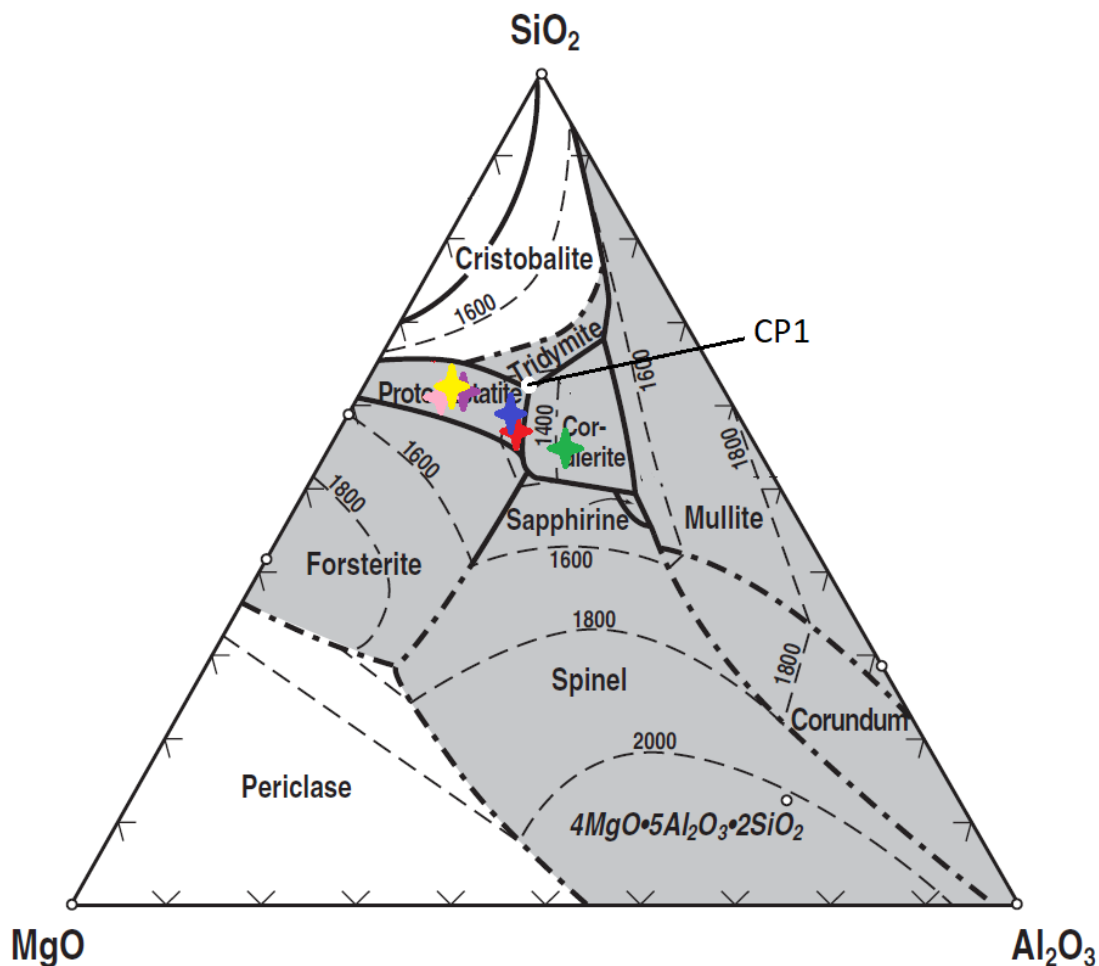
A.1.1 Introdução

Vitrocerâmicas baseadas no sistema vítreo $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (MAS) possuem grande apelo tecnológico, devido ao crescimento das diferentes fases cristalinas possíveis, como pode ser visto na Figura 68. Suas aplicações vão desde situações domésticas, como em próteses dentárias (DITTMER; RÜSSEL, 2012), até aplicações sofisticadas, como em proteção balística e em materiais utilizados na ponta de mísseis (GALLO *et al.*, 2017; BEALL, 2009). Entretanto, este sistema apresenta cristalização superficial, necessitando de agentes nucleantes para que ocorra a cristalização volumétrica (HÖLLAND; BEALL, 2012; FOKIN; ZANOTTO, 1999; PATZIG *et al.*, 2014). Entre as fases possíveis, destacam-se as vitrocerâmicas baseadas em cristais de cordierita, solução sólida de quartzo e enstatita.

Em relação às soluções sólidas (s.s.) de quartzo, a s.s. de α -quartzo propicia vitrocerâmicas com resistência mecânica acima de 450 MPa (HUNGER *et al.*, 2008; PATZIG *et al.*, 2014) dureza maior que 13 GPa (PATZIG *et al.*, 2014; WANGE *et al.*, 2002) e módulo de elasticidade maior que 140 GPa (HUNGER *et al.*, 2010; PATZIG *et al.*, 2014). Para a s.s. de β -quartzo, as vitrocerâmicas são transparentes (DITTMER; RÜSSEL, 2012; SEIDEL *et al.*, 2016; SEIDEL *et al.*, 2017) e apresentam boas propriedades mecânicas, tais como resistência à flexão de 475 GPa, dureza de 13,3 GPa e K_{IC} de $2,7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$ (DITTMER; RÜSSEL, 2012). De maneira geral, as vitrocerâmicas desse grupo são obtidas utilizando ZrO_2 como agente nucleante (DITTMER; RÜSSEL, 2012; DITTMER *et al.*, 2010; PATZIG *et al.*, 2014; SEIDEL *et al.*, 2016; SEIDEL *et al.*, 2017). Dittmer *et al.* (2010) estudaram a transformação de α - em β -quartzo. Eles concluíram que o aumento na temperatura e do tempo de cristalização propicia a formação de α -quartzo, aumentando, com isso, a formação da fase spinel ($MgAl_2O_4$), pois a fase α -quartzo deplete a alumina e o óxido de magnésio. Por outro lado, Patzig *et al.* (2014) estudaram a microestrutura de vitrocerâmicas de MAS contendo 4 % em mol de ZrO_2 . Eles verificaram apenas a formação da fase de s.s. de β -quartzo independente do tempo e da temperatura de tratamento térmico. Vitrocerâmicas formadas pela combinação entre os cristais de s.s. de β -quartzo e cordierita foram obtidas por Seidel *et al.* e apresentaram transparência à luz visível, módulo de elasticidade igual à 127 GPa e resistência à flexão de 500 GPa (SEIDEL *et al.*, 2016).

A fase cordierita ($Mg_2Al_4Si_5O_8$) possui estrutura cristalina ortorrômbica (BEALL, 2009; BEALL; HÖLLAND, 2012), mas pode apresentar uma estrutura hexagonal modificada, uma fase polimorfa de alta temperatura chamada de indialita (BEALL, 2009).

Figura 68: Diagrama de fase do sistema ternário $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. As estrelas apresentadas na figura correspondem às composições preparadas nesse estudo. Composições dos vidros preparados, de acordo com a Tabela 11: estrela amarela - composição A17; estrela rosa - composição A15; estrela roxa - composição (BEALL, 1991); estrela azul - composição A115; estrela vermelha - composição A117 (DECHANDT *et al.*, 2020) e estrela verde - composição A125. Adaptado de (BEALL, 1991).



Fonte: a autora.

Vitrocerâmicas baseadas em cristais de cordierita apresentam alta resistência mecânica, boas propriedades dielétricas, boa estabilidade térmica e resistência ao choque térmico, devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica que pode variar entre 2,3 a $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (BEALL, 2009; CHENG; LIU, 2007; HÖLLAND; BEAL, 2012; MARGHUSSIAN *et al.*, 2009; SOHN *et al.*, 2000). De acordo com o diagrama ternário do sistema MAS (Fig. 68), pode-se obter vitrocerâmicas de cordierita em uma larga região de concentração (HÖLLAND; BEAL, 2012). Além disso, sua cinética de crescimento foi amplamente estudada (AMISTA *et al.*, 1995; FOKIN; ZANOTTO, 1999; SHAO *et al.*, 2004). Em relação às suas aplicações pode-se destacar a utilização em cooktops (MARGHUSSIAN *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2011) e como substrato

em dispositivos eletrônicos (CHENG; LIU, 2007; SEIDEL *et al.*, 2017).

Dechandt *et al.* (2020) estudaram a sinterabilidade e as propriedades mecânicas de vitrocerâmicas do sistema MAS. Duas composições foram escolhidas nas fronteiras entre as fases tridimita-enstatita-cordierita (CP1 - indicada na Fig. 68) e enstatita-forsterita-cordierita (CP2 - indicada na Fig. 68 como uma estrela vermelha) no diagrama de fase. Além disso, foi adicionado ZnO na composição CP2. Vitrocerâmicas foram obtidas a partir de tratamentos térmicos de amostras *bulk* e sinterizadas. As composições cristalizaram, majoritariamente, as fases cordierita e enstatita. A adição de ZnO suprimiu a cristalização da fase cordierita na amostra sinterizada. Entretanto, favoreceu o crescimento de outras fases, como cristobalita e ganita (DECHANDT *et al.*, 2020). Com relação as propriedades mecânicas, a adição de ZnO diminui o módulo de elasticidade e dureza das amostras, ao passo que aumentou a resistência ao desgaste.

As vitrocerâmicas de MAS com o crescimento da fase enstatita apresentam boas propriedades mecânicas, tais como módulo de elasticidade igual à 149 GPa (MAEDA *et al.*, 2016), dureza de 7 GPa (MONTAZERIAN; ZANOTTO, 2020), resistência à flexão de 200 MPa (BEALL, 1991) e K_{IC} em torno de $2,5 \text{ MPa.m}^{\frac{1}{2}}$ (HÖLLAND; BEALL, 2012; MAEDA *et al.*, 2016; MONTAZERIAN; ZANOTTO, 2020; MCCOY;). Entretanto, a composição estequiométrica de enstatita não permite a formação de vidro (HÖLLAND; BEALL, 2012) e, conseqüentemente, as vitrocerâmicas são preparadas usando ZrO_2 , TiO_2 , MgF_2 como agentes nucleantes (DARGAUD *et al.*, 2010; EL-MELIEGY; HAMEED, 2005; GOSWAMI *et al.*, 2000; HÖLLAND; BEALL, 2012). Utilizando ZrO_2 , Beal obteve vitrocerâmicas com alto valor de K_{IC} , igual à $4,6 \text{ MPa.m}^{\frac{1}{2}}$, módulo de elasticidade de 140 GPa e resistência a flexão de 200 MPa (BEALL, 1991). Posteriormente, ele atribuiu o alto K_{IC} desse sistema à fase clinoenstatita (BEALL, 1991).

A enstatita ($MgSiO_3$) apresenta polimorfismo, onde a orto- e a protoenstatita possuem estrutura cristalina ortorrômbica e a fase clinoenstatita apresenta estrutura monoclinica (BROWN *et al.*, 1961; FOESTER, 1951; LEE; HEUER, 1987; SMYTH, 1974). A protoenstatita é a fase de alta temperatura ($> 1000^\circ$) do sistema enstatita, enquanto a clinoenstatita é a fase de baixa temperatura ($< 600^\circ$) (LEE; HEUER, 1987). A ortoenstatita é a fase mais abundante e por isso, em geral, quando refere-se apenas à enstatita fala-se da ortoenstatita (LEE; HEUER, 1987). A partir da difração de raios X, os picos de difração que caracterizam as fases menos abundantes são $2\theta = 30,0^\circ$, para a clino-, e $2\theta = 30,7^\circ$, para a protoenstatita (LEE; HEUER, 1987). A transformação de uma fase para outra ocorre por transformação martensítica da proto- para clino- (BEALL, 2009; GOEURIOT *et al.*, 1998), ordem-desordem da proto- para orto- (GOEURIOT *et al.*, 1998) e por cisalhamento da orto- para a clinoenstatita (COE, 1970; COE; KIRBY, 1975). A fase clinoenstatita é a responsável pela alta tenacidade à fratura (K_{IC}) do sistema enstatita, devido à capacidade de absorção de energia dos planos de clivagem duplos, os quais tendem a defletir e ramificar as trincas (BEALL, 2009). Os planos de clivagem surgem da transformação

martensítica da fase protoenstatita para a clinoenstatita, que pode ocorrer espontaneamente durante o resfriamento lento (BEALL, 2009; GOEURIOT *et al.*, 1998).

Apesar de a clinoenstatita ser uma fase de baixa temperatura, a produção de vitrocerâmicas com clinoenstatita como fase cristalina principal é pouco reportada na literatura, devido a dificuldade de produção de vidros estequiométricos de enstatita. Por isso, o objetivo deste capítulo é obter vitrocerâmicas do sistema MAS que cristalizem clinoenstatita como fase principal. De acordo com as composições estudadas por Dechandt, a que apresentou a maior quantidade de crescimento de enstatita foi a CP2, na forma *bulk* (DECHANDT *et al.*, 2020). Tal composição foi utilizada como parâmetro inicial para a preparação dos vidros aqui estudados. Além disso, houve uma tentativa de obter vitrocerâmicas próximas à composição preparada por Beal (1991). Portanto, esse trabalho foi dividido em três etapas. Na primeira etapa, vidros de MAS foram fundidos, baseados nos resultados de Beal (1991) e na diminuição de Al_2O_3 na composição CP2 estudada por Dechant *et al.* (2020). De acordo com Holland e Beal, para o crescimento de enstatita nas vitrocerâmicas de cordierita é necessário aumentar a concentração de MgO e diminuir a de Al_2O_3 (HÖLLAND; BEALL, 2012). Na segunda etapa, a partir dos vidros obtidos na Etapa 1 e seus resultados de difração de raios X, novos vidros foram fundidos acrescentando 1, 3 e 5 % em peso de zircônia, de acordo com os resultados de (MCCOY; HEUER, 1998), com o objetivo de nuclear enstatita. Por fim, na terceira etapa, alguns tratamentos térmicos foram testados, visando aumentar o crescimento de clinoenstatita na composição da etapa 2 que apresentou a maior cristalização dessa fase.

A.1.2 Procedimento Experimental

Para preparação dos vidros, primeiramente, foi calcinado $Al(OH)_3$ (pureza de 99,9%, Alfa Aesar) à $800^\circ C$ durante 12 h com uma taxa de aquecimento e resfriamento de temperatura de $10^\circ C/min$. Após a calcinação, os pós precursores (Al_2O_3 : 98,0%, PanReac; SiO_2 : 99,6%, Saint-Gobain; B_2O_3 : 99,0%, Alfa Aesar) foram pesados e misturados em misturador mecânico por 20 minutos. A mistura foi calcinada em cadinho de platina (Pt-Rh), fundida em forno elétrico e vertida duas vezes para melhor homogeneização do vidro resultante. As temperaturas e tempos de calcinação e fusão estão apresentadas na Tabela 12. Os vidros obtidos foram aquecidos à temperatura próxima à T_g por 2 horas e resfriados lentamente, para alívio de tensão. Para todas as composições preparadas, 5 g de B_2O_3 foi adicionado, substituindo 5 g de SiO_2 da composição, buscando a diminuição do fluxo viscoso e das temperaturas de fusão e sinterização dos vidros preparados (DECHANDT, 2021).

Pedaços dos vidros obtidos foram moídos e os pós foram separados em duas granulometria: entre 1,5 a 1 mm e $\leq 40 \mu m$. A granulometria maior simula o vidro bulk, enquanto a ga-

nulometria menor fornece resultados sobre o comportamento do vidro como pó (DECHANDT, 2021). Ambas granulometrias foram submetidas à medidas de análise térmica diferencial (ATD) (equipamento: Setsys Evolution da Setaram) utilizando uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Para realização de medidas de dilatometria, pedaços dos vidros obtidos foram desgastados de forma a se obter duas faces paralelas. Um pedaço de cada composição foi submetido à dilatometria térmica (equipamento: Netzch Gerätebau 402). O comprimento das amostras foi de $13 \pm 1\text{ mm}$. A taxa de aquecimento foi de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 30 a 800°C . O coeficiente de dilatação térmico foi obtido a partir do coeficiente linear da curva obtida entre 200 e 600°C .

A.1.2.1 Etapa 1: Seleção de composições de vidro para a nucleação da enstatita

Baseado nos trabalhos (BEALL, 1991) e (DECHANDT *et al.*, 2020), as composições desejadas dos vidros do sistema MAS são apresentadas na Tabela 11, tendo em vista o crescimento da fase enstatita. Tais composições estão identificadas no diagrama ternário $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_2\text{O}$, apresentado na Figura 68, onde as estrelas rosa, amarela, roxa, azul, vermelha e verde representam as composições Al5, Al7, (BEALL, 1991), Al15, Al17 (DECHANDT *et al.*, 2020) e Al25, respectivamente. A composição AL17 é a composição CP2 obtida por Dechant *et al.* (2020). A composição AL25 foi preparada, visando o crescimento da fase cordierita, utilizada para ocasionais comparações entre as fases enstatita e cordierita.

Tabela 11: Composição dos vidros preparados em porcentagem em peso (%wt).

Nome	Al_2O_3	SiO_2	MgO	B_2O_3^*
Al5	5	57	33	5
Al7	7	57	31	5
Al15	15	55	25	5
Al25	25	55	20	5
Al17	17	58	25	5

Fonte: a autora.

Os valores da temperatura (T_c) e tempo de calcinação (t_c), temperatura (T_f) e tempo de fusão (t_f) e temperatura de recozimento (T_r), para os vidros preparados na Etapa 1, são apresentados na Tabela 12.

A partir de dados obtidos das medidas de ATD, pedaços dos vidros fundidos foram submetidos à tratamento térmico de cristalização à 1000°C por 1, 10, 20 e 40 horas. O vidro tratado foi dividido em duas partes. Uma parte foi submetida à microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS - do inglês: *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) (equipamento: TESCAN MIRA3 equipado com um detector EDS Oxford

Instruments) para identificação da microestrutura e análise química das fases cristalizadas, respectivamente. A outra parte foi moída e submetida à difração de raios X (DRX) para identificação das fases cristalizadas. As medidas foram realizadas utilizando radiação Cu/K_{α} na geometria Bragg-Brentano, com taxa de varredura de $2^{\circ}/\text{min}$ para 0.02° de passo em 2θ de 10 a 70° (equipamento: Bruker D8).

Tabela 12: Temperaturas e tempos de calcinação e fusão e temperatura de recozimento.

Nome	temp. de calcinação ($^{\circ}\text{C}$)	tempo de calcinação (h)	temp. de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	tempo de fusão (h)	temp. de recozimento ($^{\circ}\text{C}$)
Al5	1500	5	1650 - (1700)	$1^I + (5 \text{ min})$	-
Al7	1350 - (1550)	$5^{II} + (20\text{min})$	1670	1	-
Al15	1350	4	1650	2	771
Al25	1350	2	1650	2	792
Al17 [?]	1350	4	1650	2,5	772

Fonte: a autora.

Nota: I o vidro não verteu a 1650°C . II não foi possível calcinar todo o pó à 1350°C .

A.1.2.2 Etapa 2: Adição de zircônia na composição de vidro Al15

De acordo com os resultados de DRX, que serão apresentados na Seção 3, o vidro que cristalizou a maior quantidade de enstatita foi a composição AL15. Portanto, adicionou-se a essa composição 1, 3 e 5 % em peso de zircônia (ZrO_2 : Sigma-Aldrich 99,0%), visando a supressão do crescimento da fase cordierita e o aumento da fase enstatita. As composições dos vidros preparados, acrescidos de zircônia, são apresentadas na Tabela 13. Esses vidros foram preparados de acordo com a descrição apresentada anteriormente. Os vidros obtidos foram recozidos com as temperaturas apresentadas na Tabela 14, durante 2 horas com resfriamento lento, para alívio das tensões produzidas no processo de fabricação do vidro.

Novamente, os vidros obtidos foram submetido à medidas de ATD e dilatometria térmica. A partir dos dados obtidos através das medidas de ATD, pedaços desses vidros foram tratados termicamente à 1000°C durante 20 horas. Após a cristalização, foram realizadas medidas de MEV e DRX dos vidros cristalizados.

Visando entender a evolução da cristalização, o vidro da composição AL15+5Zr foi submetido à medidas de DRX em alta temperatura (difratômetro equipado com um forno Anton-Paar). Uma amostra em pó do vidro foi aquecida, com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e analisada a cada 50°C , a partir de 700°C até 1002°C . Durante a medida, a temperatura foi mantida

constante. As medidas foram realizadas a uma taxa de varredura constante de $0,5^\circ/\text{min}$ entre 2θ de 5 e 70° , com passo de $0,02^\circ$. Ao atingir a temperatura de $1000 \pm 2^\circ\text{C}$, o forno foi mantido à temperatura constante e novas medidas de DRX foram realizadas, entre os intervalos de 6, 12 e 18 h para 1000°C . Posteriormente, a amostra foi resfriada com taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 40° e uma nova medida de DRX foi realizada.

Tabela 13: Composição dos vidros preparados em porcentagem em peso (%wt).

Nome	Al_2O_3	SiO_2	MgO	B_2O_3	ZrO_2
Al15+1Z	14,9	54,4	24,8	5	1
Al15+3Z	14,5	53,4	24,3	4,85	3
Al15+5Z	14,3	53,1	23,8	4,76	5

Fonte: a autora.

Tabela 14: Temperaturas e tempos de recozimento dos vidros preparados na segunda etapa.

Nome	Temperatura de recozimento ($^\circ\text{C}$)	Tempo de recozimento (h)
Al15+1Z	735	2
Al15+3Z	760	2
Al15+5Z	780	2

Fonte: a autora.

A.1.2.3 Etapa 3: Tratamentos térmicos da composição Al15+5Zr

Nessa última etapa o vidro Al15+5Zr foi submetido à diferentes tratamentos térmicos visando possibilitar o crescimento da fase clinoenstatita. Os tratamentos foram realizados à 900 e 1000°C com diferentes tempos de permanência e diferentes formas de aquecimento e resfriamento. Chamou-se de resfriamento rápido a retirada da amostra do forno para que fosse resfriada no ar. Da mesma forma, o aquecimento rápido ocorreu quando a amostra foi colocada diretamente na temperatura de tratamento. Além disso, um pedaço desse vidro foi moído, com granulometria menor que $63\ \mu\text{m}$, pastilhado e tratado termicamente, para verificar a cristalização da sinterização desse vidro. Para pastilhamento, 2 g de pó foram submetidas à pressão de 1 tonelada durante 30 segundos, em seguida foi submetida à 1,5 ton, durante 1 minuto. A pastilha obtida era cilíndrica com dimensões de, aproximadamente, 6,6 mm de raio e 2 cm de altura. Essa amostra pastilhada foi tratada à 1000°C durante 20 h com aquecimento de $10^\circ/\text{min}$ e resfriamento de $10^\circ/\text{min}$. Os tratamentos térmicos realizados nos vidros AL15+5Zr estão relacionados na Tabela 15.

Tabela 15: Tratamentos térmicos do vidro Al15+5Zr.

Aquecimento	Temperatura de tratamento ($^{\circ}C$)	Tempo de tratamento (h)	resfriamento
Rápido*	900	20	Rápido*
$10^{\circ}/min$	900	20	Rápido*
$10^{\circ}/min$	1000	10	$10^{\circ}/min$
Rápido*	1000	20	Rápido*
$10^{\circ}/min$	1000	20	$10^{\circ}/min$
$10^{\circ}/min$	1000	40	$10^{\circ}/min$

Fonte: a autora.

Nota: *chamou-se aquecimento ou resfriamento rápido, quando a amostra foi colocada no forno na temperatura de tratamento ou foi retirada para ser resfriada no ar, respectivamente.

Após o tratamento térmico, as amostras foram polidas, para descartar a cristalização superficial, e submetidas à DRX, para identificação das fases cristalinas cristalizadas, nas condições descritas na Seção 2.1. Entretanto, também foi realizado DRX na amostra tratada à $900^{\circ}C/20$ h com aquecimento e resfriamento rápido sem o polimento da superfície, para verificar a cristalização superficial.

A.1.3 Resultados e Discussões

A.1.3.1 Etapa 1: Seleção de composições de vidro para a nucleação da enstatita

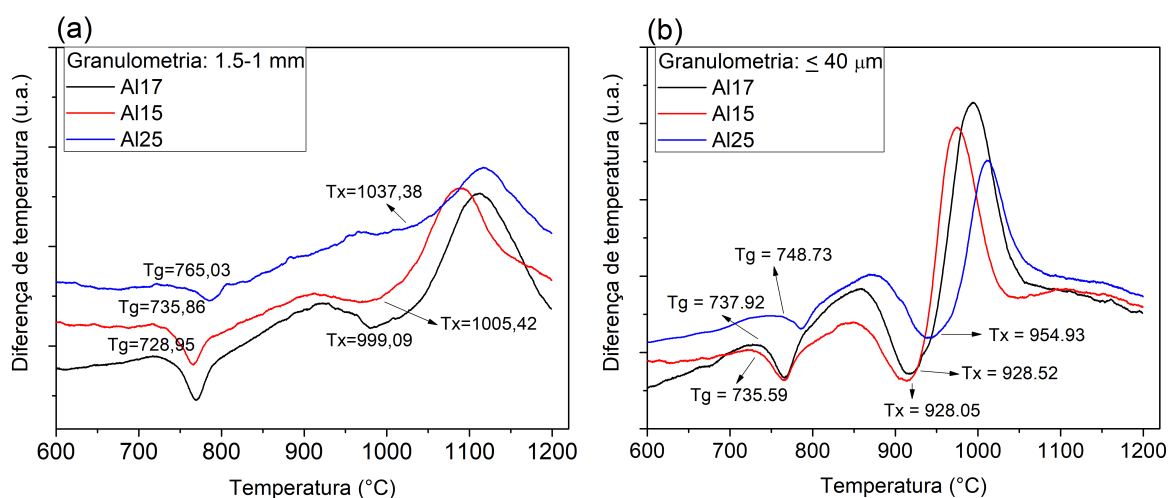
Foram obtidos vidros para as composições Al15, Al17 e Al25. Os vidros com as composições próximas à obtida por Beal cristalizaram na segunda vertida (BEALL, 1991). Isto é, com aparato experimental disponível, não foi possível obter vidros das composições Al5 e Al7.

Na Figura 69 (a) são apresentadas as curvas de ATD obtidas para os vidros Al15, Al17 e Al25 com tamanho de grão de 1,5-1 mm. Na Figura 69 (b) são apresentadas as curvas para granulometria $\leq 40 \mu m$. Para maior granulometria, o vidro Al17 apresentou os menores valores de T_g e T_x , seguido pelos vidros Al15 e AL25. Para menor granulometria, os vidros apresentaram um aumento de T_g e T_x com o aumento da concentração de alumina em sua composição. Comparando as intensidades dos picos de cristalização de (a) e (b), nota-se que a menor granulometria apresentou maior intensidade, indicando, como isso, a cristalização superficial dos vidros.

Dechant *et al.* (2021) obtiveram T_g e T_x iguais à $724^{\circ}C$ e $921^{\circ}C$, respectivamente, para a composição CP2 nas medidas realizadas com granulometria menor que $40 \mu m$. Comparando aos resultados obtidos para o vidro Al17, de mesma composição, notou-se um aumento de 2 % de T_g e 0,8 % de T_x , mostrando uma boa concordância entre os valores medidos. Além disso, eles relacionaram o pico mais intenso de cristalização à cordierita. Entretanto, conside-

rando que a composição Al25 está no meio da área da cordierita no diagrama de fases do sistema MAS, apresentado na Figura 68, possivelmente, é mais correto afirmar que o pico apresentado por essa composição esteja relacionado à cristalização da cordierita. Comparando os gráficos aqui apresentados, percebeu-se que ocorre um deslocamento dos picos de cristalização com a diminuição da concentração de Al_2O_3 nos vidros preparados. Uma vez que a diminuição da concentração de alumina favorece o crescimento de entatita (BEALL, 1991; HÖLLAND; BEALL, 2012), a diminuição do valor de T_x pode estar relacionado com a cristalização de enstatita.

Figura 69: Curvas de ATD para os vidros Al15, Al17 e Al25 para granulometria (a) 1,5-1 mm e (b) $\leq 40 \mu m$, onde T_g e T_x são as temperaturas de transição vítrea e cristalização, respectivamente.



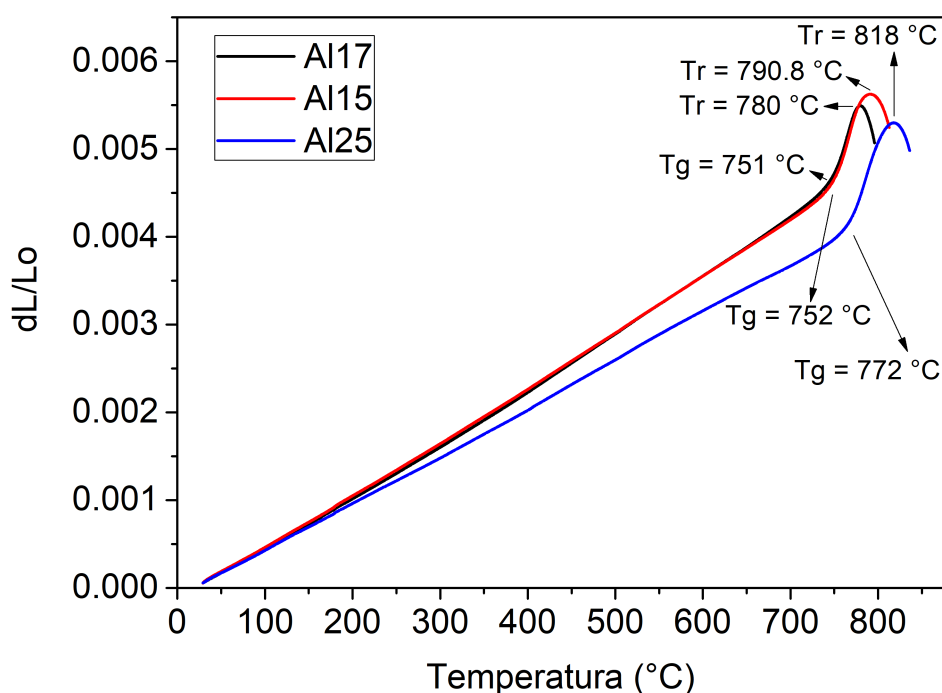
Fonte: a autora.

As curvas de dilatação dos vidros obtidos são apresentadas na Figura 70. Os valores de T_g , temperatura de amolecimento dilatométrico (T_r) e coeficiente de dilatação térmica (α) obtidos, através das medidas de dilatometria, são apresentados na Tabela 16, bem como o comprimento das amostras submetidas à dilatometria. A composição Al17 apresentou o menor valor de T_r , seguida pelas composições Al15 e Al25. Por outro lado, T_g aumentou com o aumento de alumina na composição dos vidros, enquanto os coeficientes de dilatação térmica diminuíram. Novamente, a composição AL17 apresentou um aumento de 7 e 4 % dos valores de T_g e T_r quando comparado os resultados obtidos por Dechant et al. para CP2 (DECHANDT, 2021).

De acordo com os valores de T_x , obtidos das medidas de ATD (Figura 69), pedaços dos vidros Al15, Al17 e Al25 foram cristalizados à 1000 °C durante 1, 10, 20 e 40 horas. Posteriormente, pedaços das vitrocerâmicas obtidas foram moídos e submetidos à medidas de DRX, para identificação da fases cristalizadas. Na Figura 71 são apresentados os resultados de DRX obtidos para a amostra AL15 para 1, 20 e 40 h de cristalização. Os picos foram indexados como enstatita ou cordierita. Em relação à enstatita foi possível indexar picos referentes às diferentes

morfologias, orto- (JCPDS: 19-768), clino- (JCPDS: 35-610) e protoenstatita (JCPDS: 3-523). Como dito anteriormente, a fase clinoenstatita é a fase de baixa temperatura e está relacionada com o alto K_{IC} da enstatita (BEALL, 1991; HÖLLAND; BEALL, 2012; LEE; HEUER, 1987). Ao passo que, a fase protoenstatita é a fase de alta temperatura e a ortoenstatita é a fase de temperatura intermediária e mais abundante (LEE; HEUER, 1987). Para 1 h de tratamento térmico, a amostra apresentou uma grande quantidade de fase amorfa e um início de cristalização de enstatita. Posteriormente, verificou-se que a cristalização em 1 h de tratamento foi superficial. Com o aumento no tempo de tratamento térmico, notou-se a presença de cordierita (JCPDS: 85-1722). Porém, a fase enstatita continuou sendo a marjoritária, devido a intensidade dos picos de difração mais intensos. Para 40 h, o pico mais intenso da cordierita ($2\theta = 10,455^\circ$) aumentou significativamente, ultrapassado o pico mais intenso da enstatita ($2\theta = 31,139^\circ$). Além disso, pode-se notar que a intensidades dos picos referentes à protoenstatita também se tornaram mais intensos ($2\theta = 28,13^\circ$; $30,7^\circ$; $35,165^\circ$). O pico mais intenso do difratograma ($2\theta = 28,1^\circ$) é uma sobreposição de picos de todas as fases cristalinas presentes na amostra.

Figura 70: Dilatometria dos vidros AL15, AL17 e AL25, onde T_g e T_r referem-se à temperatura de transição vítrea e temperatura de amolecimento dilatométrico, respectivamente.



Fonte: a autora.

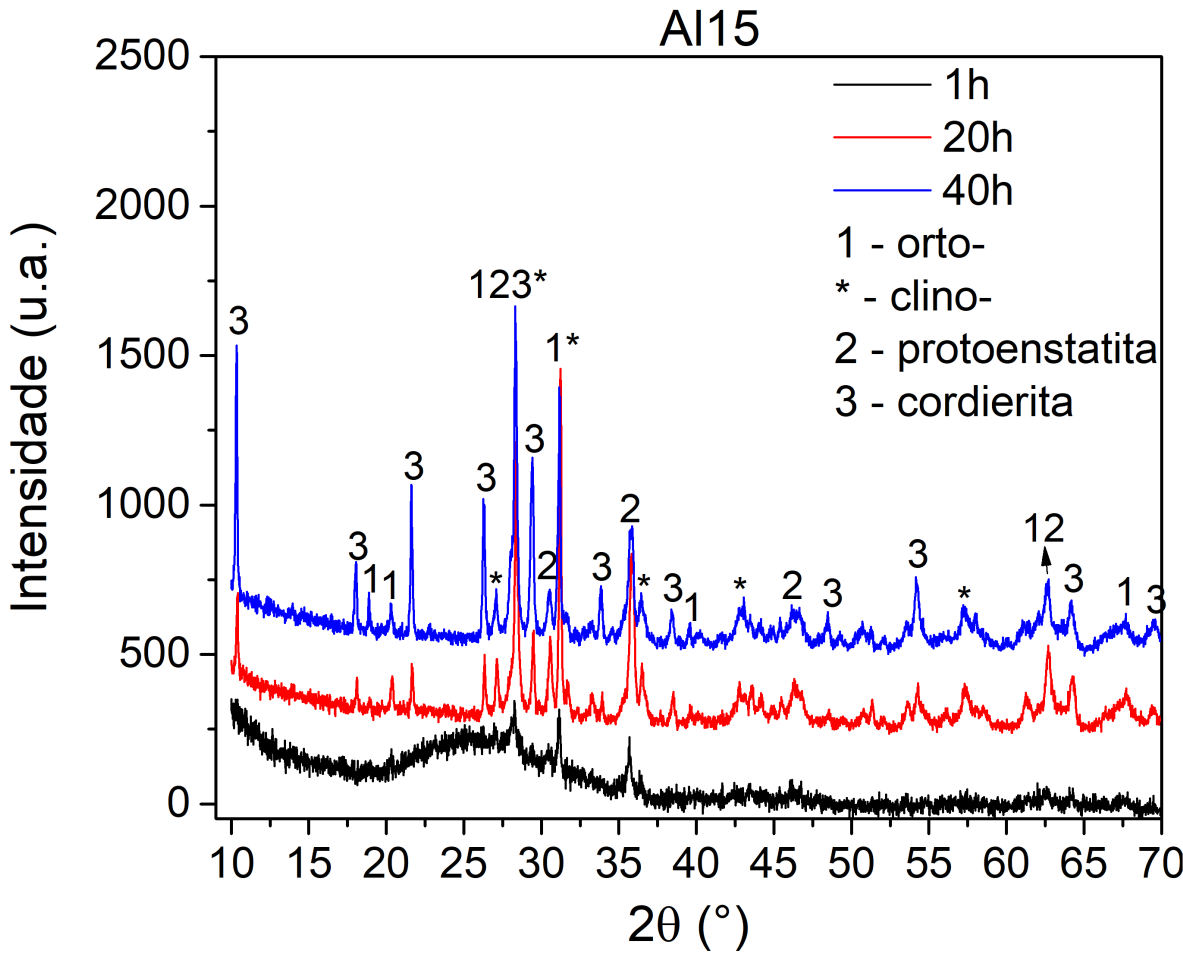
A comparação entre os difratogramas das amostras AL15, AL17 e AL25, tratadas à 1000°C durante 20 h, é apresentado na Figura 72. A amostra AL25 apresentou apenas picos de difração da cordierita (JCPDS: 85-1722). A amostra AL17 apresentou tanto picos da cordierita quanto da

Tabela 16: Dados da dilatometria.

Amostra	T _g (°C)	Tr (°C)	α_{300} ($\cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	α_{400} ($\cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	α_{500} ($\cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
Al15	751	790,8	5,92	6,06	6,17
Al17	752	780	5,7	5,9	6,02
Al25	772	818	5,17	5,38	5,54

Fonte: a autora.

Figura 71: Difratograma de raios X para a composição Al15 tratada termicamente à 1000° durante 1 h (linha preta), 20 h (linha vermelha) e 40 h (linha azul). As fichas utilizadas para indexação dos picos foram JCPDS 19-768, 35-610, 3-523 e 85-1722 para orto-, clino-, protoenstatita e cordierita, respectivamente.

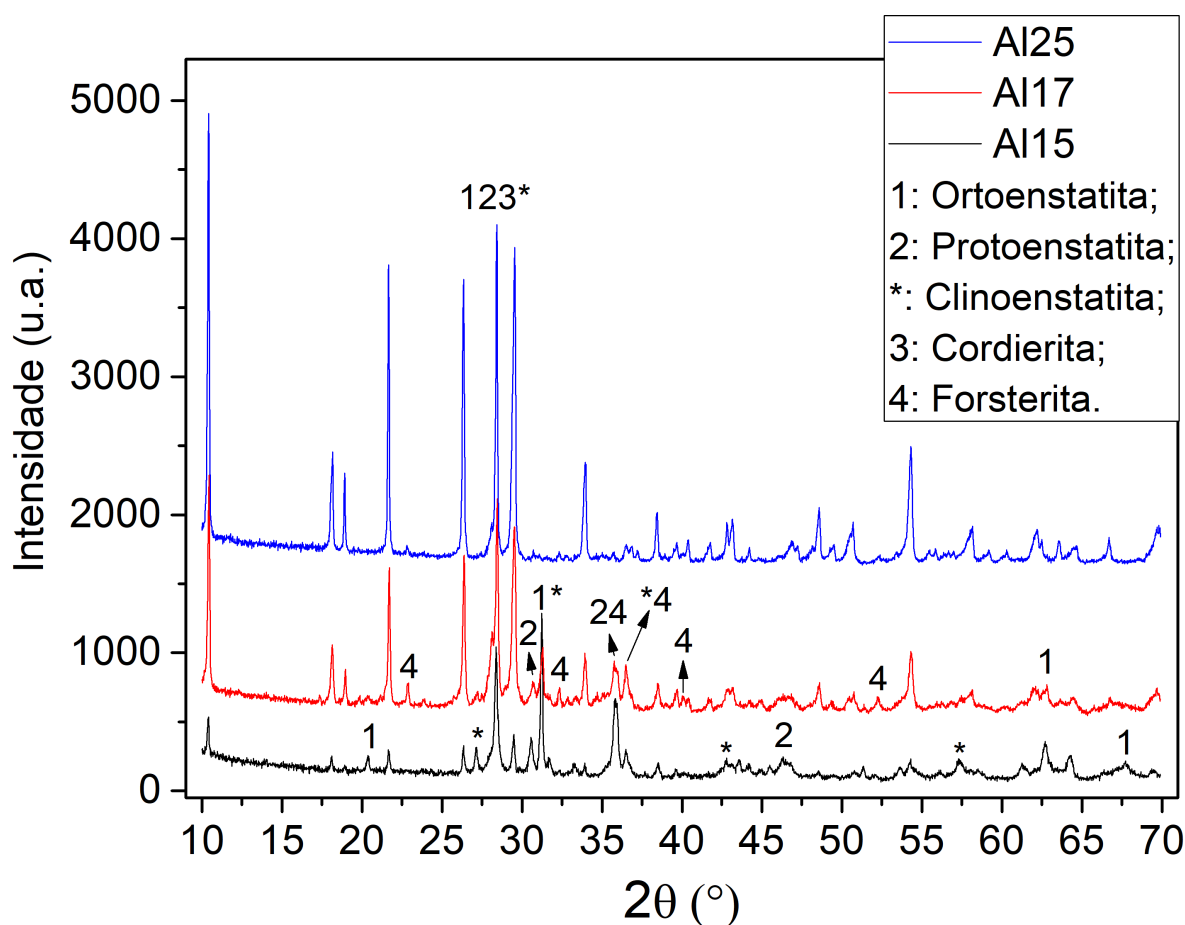


Fonte: a autora.

enstatita e, também, picos referentes à difração da forsterita (Mg_2SiO_4) (JCPDS: 34,189). De acordo com McCoy, Heuer e Lee (1986), a cristalização da cordierita expõe o excesso de MgO e SiO_2 para a interface entre o cristal e a matriz vítrea, levando a formação de forsterita, o que pode ter ocorrido nessa amostra. Como o pico de difração mais intenso foi em ($2\theta = 10,46^\circ$), essa amostra cristalizou mais cordierita (JCPDS: 85-1722) que enstatita (pico mais intenso em

$2\theta = 31,14^\circ$ (JCPDS: 19-768)). Na amostra AL15-20h, a fase majoritária, de acordo com o DRX, é a enstatita, já que o pico 100 % da cordierita tem baixa intensidade se comparado com o pico mais intenso da enstatita. Comparando as amostras Al15 e Al17, verificou-se que uma pequena diminuição da porcentagem de Al_2O_3 (2% em peso) foi suficiente para inibir a cristalização da forsterita e diminuir a cristalização da cordierita. Portanto, de acordo com esses resultados de DRX, a composição que mais favoreceu o crescimento da enstatita foi a Al15.

Figura 72: Difratoograma de raios X para composições Al15, Al17 e Al25 cristalizadas à $1000^\circ C$. durante 20 h. As fichas utilizadas para indexação dos picos foram JCPDS 19-768, 35-610, 3-523, 85-1722 e 34-189 para orto-, clino-, protoenstatita, cordierita e forsterita, respectivamente.

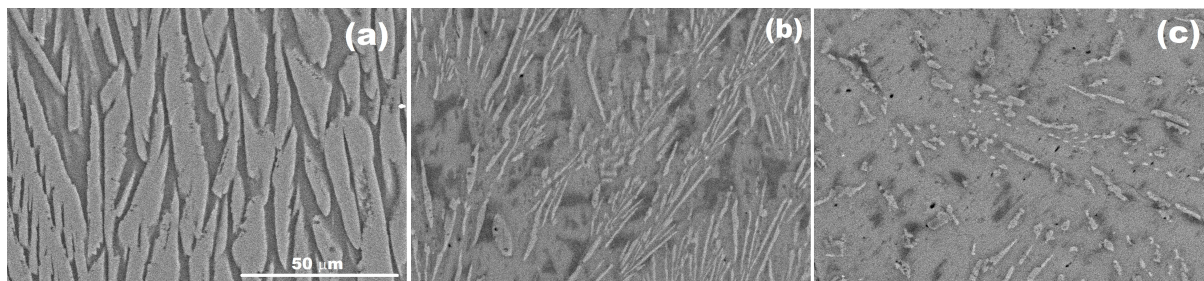


Fonte: a autora.

As imagens de MEV da amostra Al15-20h mostraram o crescimento superficial de uma fase de morfologia dendrítica (estrutura clara) imersa em uma matriz de contraste mais escuro, como mostra a Figura 73 (a). Possivelmente, a estrutura dendrítica observada na amostra AL15-20h, de acordo com os resultados de DRX, está relacionada com o crescimento da enstatita (MCCOY; HEUER, 1988). Ao passo que a estrutura de constraste intermediário pode estar relacionado com o crescimento de cordierita. A proporção dessa estrutura dendrítica diminui na amostra AL17-20h (Fig. 73 (b)) e duas novas estruturas são identificas - uma de constraste in-

intermediário e outra mais escura. Na imagem da amostra AL25-20h (Fig. 73 (c)) percebe-se três contrastes, onde o contraste intermediário é o majoritário.

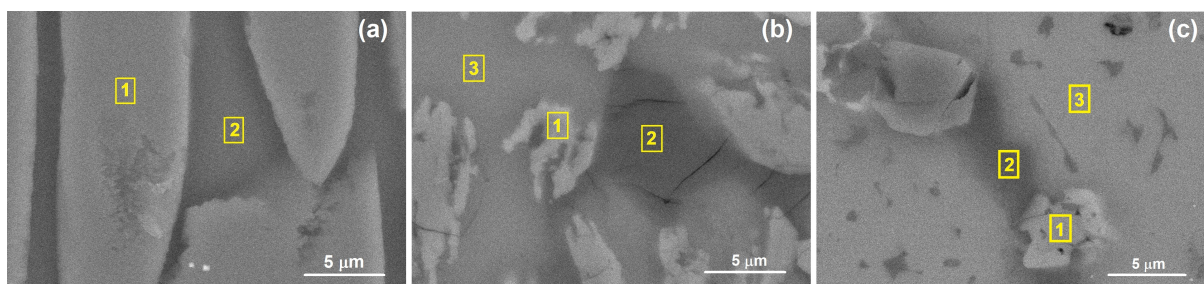
Figura 73: Microscopia eletrônica de varredura para composições A115, A117 e A125 cristalizadas à 1000 °C. durante 20 h. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



Fonte: a autora.

A análise química puntual das estruturas mostradas nas imagens de MEV (Fig. 73) revelou que a estrutura dentrítica (Ponto 1, Figura 74 (a)) é formada por MgO e SiO_2 em proporção 1:1 at.%, sugerindo a formação da fase enstatita ($MgSiO_3$). Essa estrutura está imersa, na amostra A15-20h, numa matriz composta por MgO Al_2O_3 SiO_2 , em proporção 2:1:4, respectivamente (Ponto 2, Figura 74(a)).

Figura 74: Análise química puntual, via EDS, das amostras (a) A115-20h, (b) A117-20h e (c) A125-20h. As estruturas identificadas como (1), nas imagens (a) e (b) referem-se a estrutura da enstatita, ao passo que (2) está relacionado à forsterita e (3) à cordierita, nas imagens (b) e (c).



Fonte: a autora.

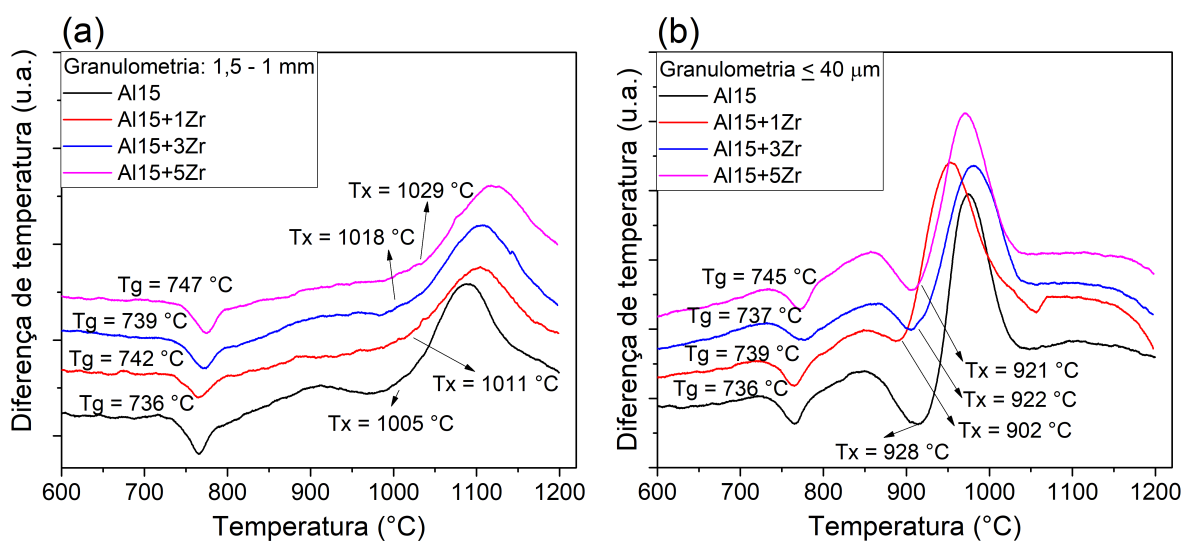
Para a amostra A117-20h, a estrutura clara (Ponto 1) também apresentou um proporção de 1:1 para MgO e SiO_2 , relacionada, portanto, à enstatita. A estrutura mais escura (Ponto 2) mostrou-se rica em MgO , podendo estar relacionada com a forsterita, de acordo com o DRX. Para as amostras A117-20h e A125-20h (Figura 74 (b) e (c), respectivamente), a fase majoritária é composta, possivelmente, por cordierita ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$), identificada como o ponto 3 em ambas imagens. Entretanto, a amostra A125-20h apresentou essa fase pobre em SiO_2 , se comparada à amostra AL17-20h. Pois as proporções de MgO , Al_2O_3 e SiO_2 foi igual à 1:1:3 para A125-20h e igual à 1:1:4 para A117-20h. É possível que a cordierita, na amostra A125-20h, esteja

perdendo SiO_2 para a formação das demais estruturas presentes na amostra, de acordo com as imagens de MEV. A estrutura mais escura da Fig. 74 (c) (Ponto 2) apresentou proporção de 2:1 para MgO e SiO_2 , podendo estar relacionada à forsterita. Enquanto, a estrutura clara (Ponto 1) apresentou-se rica em MgO . Logo, essa estrutura não está relacionada com a enstatita.

A.1.3.2 Etapa 2: Adição de zircônia na composição de vidro Al15

A partir dos resultados de DRX, que indicaram que a composição Al15 cristalizou mais enstatita que cordierita. Tendo em vista, também, os resultados apresentados por McCoy, Lee e Heuer (1986), decidiu-se acrescentar 1, 3 e 5 % em peso de zircônia, buscando suprimir o crescimento da fase cordierita e potencializar o crescimento de enstatita na composição Al15. Nos vidros, com acréscimo de ZrO_2 , realizou-se medidas de ATD para identificar T_g e T_x . Os resultados obtidos são apresentados na Figura 75. A curva do vidro Al15 também é apresentada para comparação. Os valores obtidos para T_g e T_x são apresentados na Tabela 17. Todos os vidros com adição de ZrO_2 apresentaram ambos T_g e T_x maiores que a composição AL15, para medidas com granulometria entre 1,5 e 1 mm. Para as medidas utilizando pó, o vidro AL15+1Zr apresentou o menor valor de T_x , seguido pelos vidros AL15+35Zr, Al15+3Zr e Al15. Com relação à T_g , houve um crescimento de T_g com o aumento da concentração de ZrO_2 . Novamente, os picos de cristalização foram mais intensos para as medidas realizadas com a menor granulometria, indicando a cristalização superficial dos vidros.

Figura 75: Curvas de ATD para os vidros Al15+XZr para granulometria (a) 1,5-1 mm e (b) $\leq 40\mu m$, onde T_g e T_x são as temperaturas de transição vítrea e cristalização, respectivamente.



Fonte: a autora.

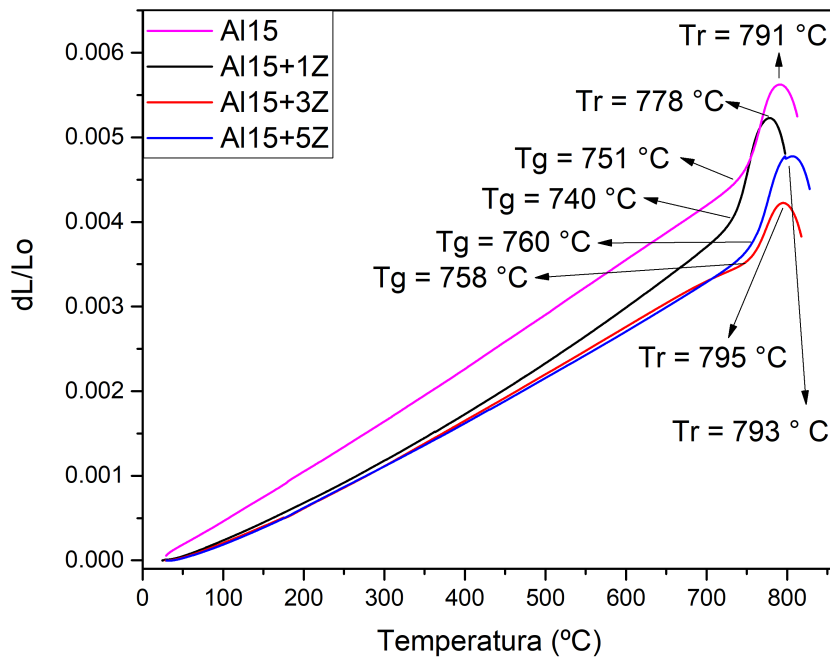
Tabela 17: Temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização (T_x) dos vidros preparados, obtidas do ATD

Nome	T_g ($^{\circ}C$)	T_x ($^{\circ}C$)	granulometria
Al15	736	1005	1,5-1 mm
Al15+1Zr	742	1011	1,5-1 mm
AL15+3Zr	739	1018	1,5-1 mm
Al15+5Zr	747	1029	1,5-1 mm
Al15	736	928	$\leq 40\mu m$
Al15+1Zr	739	902	$\leq 40\mu m$
AL15+3Zr	737	922	$\leq 40\mu m$
Al15+5Zr	745	921	$\leq 40\mu m$

Fonte: a autora.

Na Figura 76 são apresentadas as curvas de dilatométrica para as amostras com adição de ZrO_2 . Os valores de T_g , T_r e α são apresentados na Tabela 18. A adição de 1 % de ZrO_2 diminuiu T_g e T_r comparado ao vidro Al15. Aumentando a concentração de ZrO_2 , aumentou-se T_g e T_r .

Figura 76: Dilatometria dos vidros AL15, AL15+1Z, AL15+3Z e Al15+5z, onde T_g e T_r refere-se à temperatura de transição vítrea e temperatura de amolecimento dilatométrico, respectivamente.



Fonte: a autora.

As amostras com adição de ZrO_2 foram tratadas termicamente à $1000^{\circ}C$ por 20 h [com resfriamento lento ($10^{\circ}/min$)]. Na Figura 77 são apresentados os difratogramas das amostras Al15+XZr, juntamente com a amostra Al15. De maneira geral, cordierita e enstatita cristalizaram

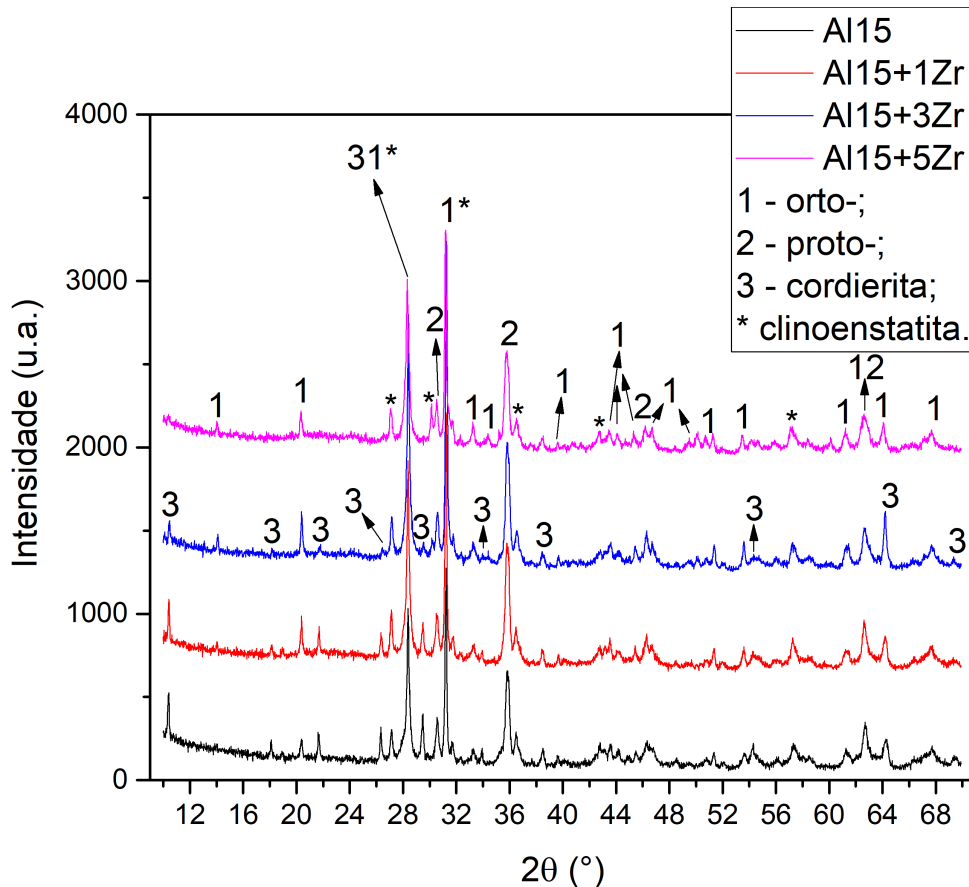
Tabela 18: Dados da dilatometria.

Amostra	T _g (°C)	Tr (°C)	α_{300} ($\cdot 10^{-6}$ °C)	α_{400} ($\cdot 10^{-6}$ °C)	α_{500} ($\cdot 10^{-6}$ °C)
Al15	751	791	5,9	6,1	6,2
Al15+1Zr	740	778	5,0	5,2	5,8
Al15+3Zr	758	795	5,0	5,2	5,3
Al15+5Zr	760	792	5,4	5,5	5,6

Fonte: a autora.

nas amostras. Comparando as amostras Al15 e Al15+1Zr, notou-se uma pequena diminuição na intensidade da fase cordierita. Para amostra Al15+5Zr, a fase cordierita foi suprimida. Além disso, foi possível indexar o pico característico da clinoenstatita em $2\theta = 30^\circ$ (LEE; HEUER, 1987), indicando o crescimento dessa fase.

Figura 77: DRX das amostras AL150+XZr tratadas à 1000°C durante 20 h. As fichas utilizadas para indexação dos picos foram JCPDS 19-768, 35-610, 3-523 e 85-1722 para orto-, clino-, protoenstatita e cordierita, respectivamente.

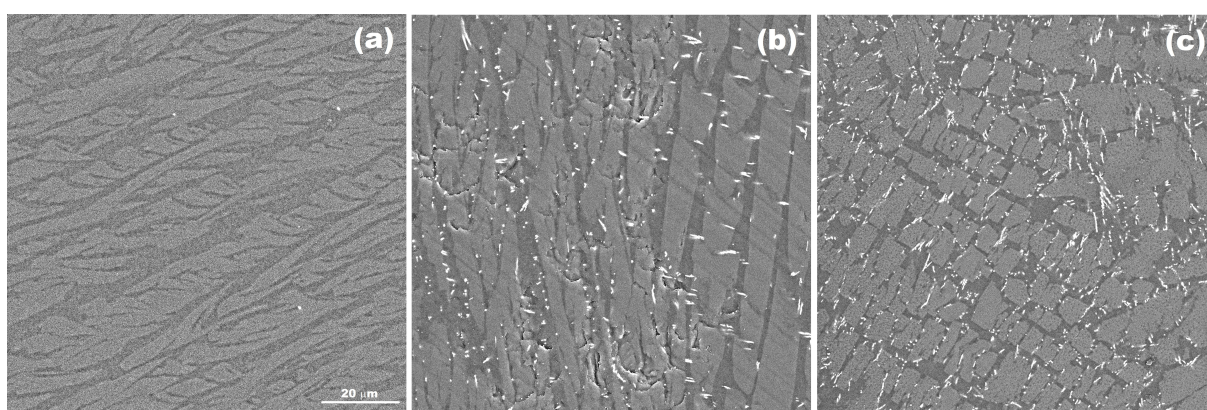


Fonte: a autora.

Imagens de MEV mostraram que a cristalização ocorreu a partir da superfície no vidro

AL15. Com a adição de 5 % de ZrO_2 , o crescimento superficial foi suprimido e se obteve crescimento volumétrico dos cristais. A Figura 78 mostra as morfologia dos cristais dos vidros com ZrO_2 tratados à 1000 ° por 20 h. É possível perceber que a estrutura dentrítica observada na amostra AL15 (Figura 73 (a)) também é observada nas amostras com 1 e 3 % ZrO_2 (Figura 78 (a) e (b)), indicando o crescimento superficial desses cristais. Na amostra AL15+5Zr (Figura 78 (c)), a estrutura dentrítica é substituída por cristais com uma estrutura mais retangular, indicando o crescimento volumétrico dos cristais.

Figura 78: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras AL15+XZr tratadas à 1000 ° durante 20 h, (a) refere-se à amostra AL15+1Zr, (b) à AL15+3Zr e (c) à AL15+5Zr. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



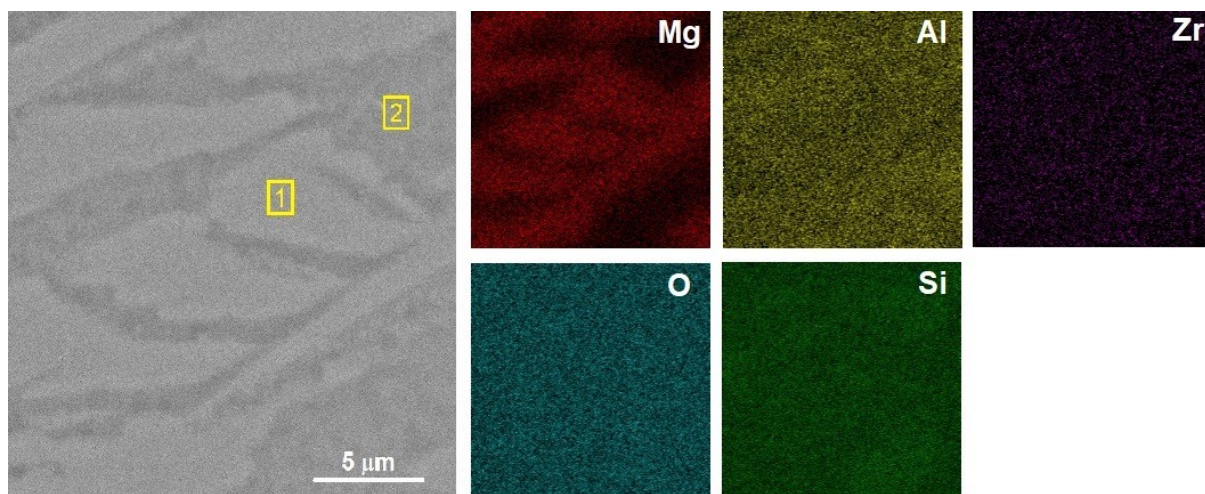
Fonte: a autora.

Para a amostra AL15+1Zr, as medidas de EDS (Figura 79) mostraram que a estrutura dentrítica possui alta concentração de magnésio. Esta estrutura está relacionada à enstatita, pois apresentou uma proporção de 1 para 1 em relação aos óxidos de magnésio e silício (ponto 1 da Fig. 79). De acordo com Dechant *et al.*, a enstatita cresce envolta por uma matriz de cordierita (DECHANDT *et al.*, 2020). A estrutura dentrítica estava envolta em uma estrutura rica em SiO_2 , representada pelo ponto 2 da Fig. 79, que pode estar relacionada com a cordierita, de acordo com o DRX (fig. 77). Porém, nesse caso, a cordierita seria pobre em Al_2O_3 e rica em SiO_2 , a proporção dos óxidos medida foi de 2:1:6 referentes à MgO , Al_2O_3 e SiO_2 , respectivamente.

Na Figura 80, para a amostra AL15+3Zr, devido ao alto peso molecular, os pontos brancos (Ponto 3) da imagem de MEV estão relacionados com uma fase contendo Zr. Possivelmente, ZrO_2 , que foi utilizado como agente nucleante no vidro AL15 (PATZIG *et al.*, 2014). Novamente, a estrutura dentrítica (ponto 1) apresentou proporção 1:1 de MgO e SiO_2 , caracterizando a enstatita. Ao passo que a estrutura de contraste mais escuro (ponto 2) estava relacionada a uma estrutura rica em SiO_2 , nas mesmas proporções apresentadas pelo ponto 2 da amostra AL15+1Zr (fig 79)

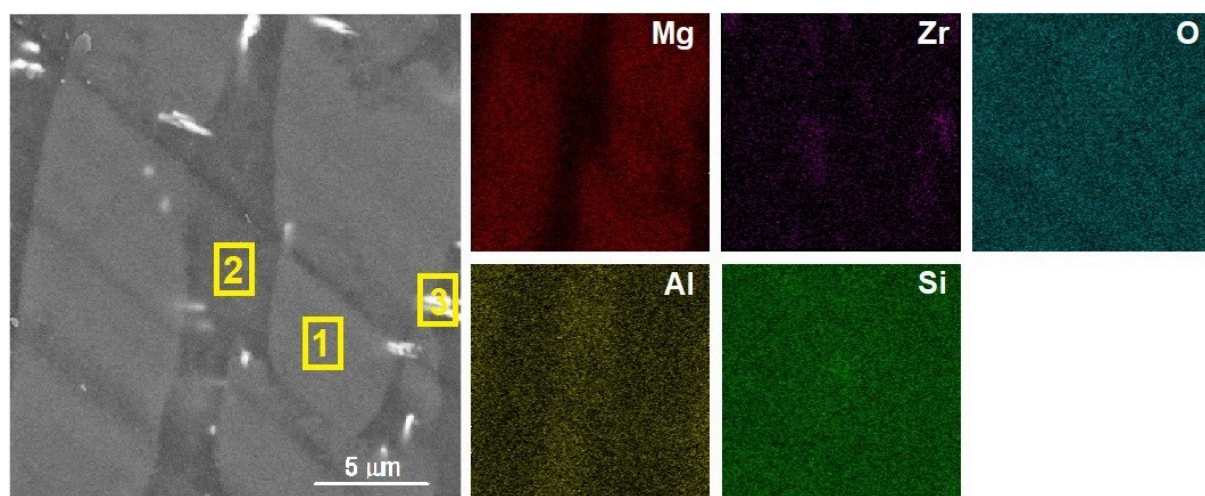
De acordo com as medidas de EDS da amostra AL15+5Zr, a estrutura retangular, repre-

Figura 79: Imagem de MEV e mapas de análise química da amostra Al15+1Zr tratadas à 1000 ° durante 20 h. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



Fonte: a autora.

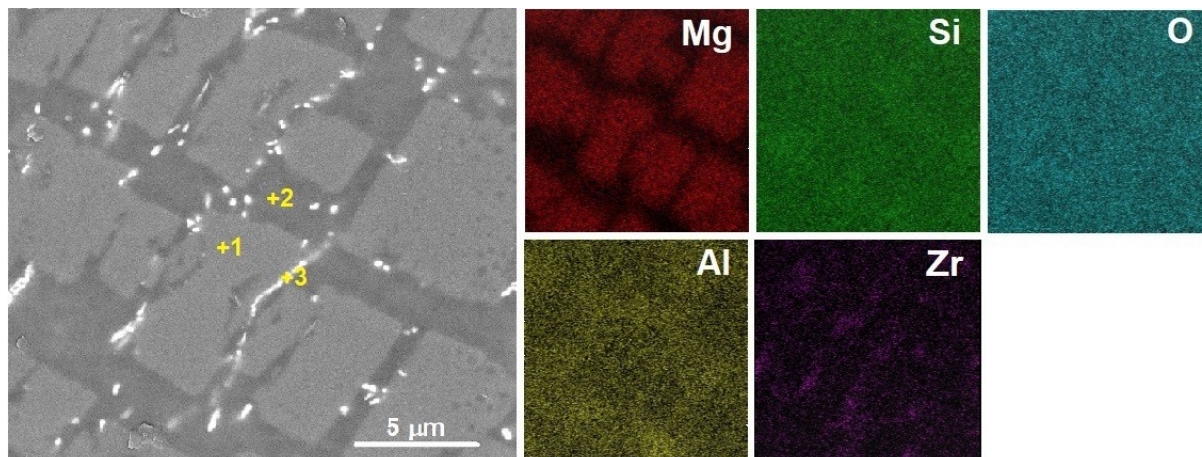
Figura 80: Imagem de MEV e mapas de análise química da amostra Al15+3Zr tratadas à 1000 ° durante 20 h. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



Fonte: a autora.

sentada pelo ponto 1 na Figura 81, também está relacionada ao crescimento de enstatita. Porém, nesse caso, a enstatita é rica SiO_2 , uma vez que as proporções entre os óxidos foi 1:1,1 para MgO e SiO_2 , respectivamente. A estrutura representada pelo ponto 2, que envolve as estruturas retangulares, apresentou as mesmas proporções dos óxidos já apresentadas pelas amostras Al15+1Zr e Al15+3Zr. Entretanto, de acordo com as medidas de DRX, a amostra Al15+5ZR não apresentou o crescimento da cordierita. Portanto, essa estrutura, de contraste mais escuro, não está relacionado a essa fase. Logo, provavelmente, essa estrutura pode estar relacionada ao vidro residual. Novamente, a estrutura mais clara, ponto 3, está relacionada ao ZrO_2 .

Figura 81: Imagem de MEV e mapas de análise química da amostra Al15+3Zr tratadas à 1000 ° durante 20 h. Imagem de MEV obtida com elétrons retroespalhados.



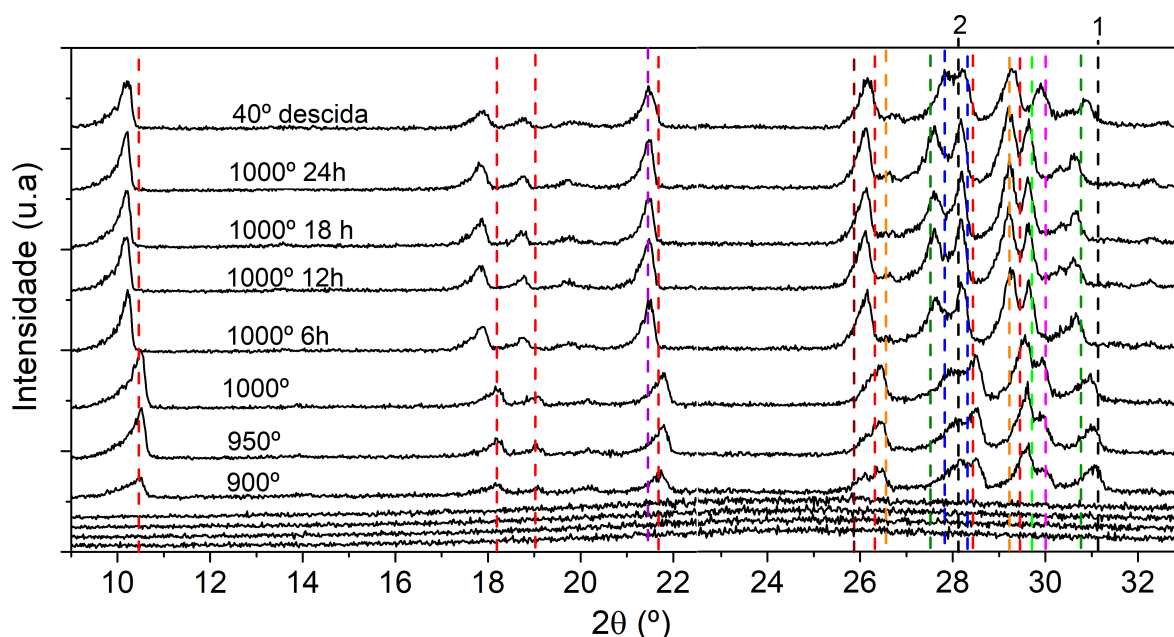
Fonte: a autora.

De acordo com Lee e Heuer (1987), a clinoenstatita é uma fase de baixa temperatura do sistema enstatita. Com objetivo de verificar se essa fase cresce para temperaturas mais baixas, medidas de DRX com variação de temperatura foram realizadas no vidro Al15+5Zr em pó. A amostra permaneceu amorfa para temperaturas menores que 900° C. A Figura 82 mostra os difratogramas obtidos, destacando com linhas tracejadas os valores de 2θ das fases cristalinas indexadas, sendo as linhas vermelhas referentes às difrações da cordierita; as linhas azuis à orto-enstatita; as linhas magentas à clinoenstatita; as verdes escuras à protoenstatita; as verdes claras à SiO_2 ; as bordôs à solução sólida de β -quartzo; as laranjas à coesita e a roxa à cristobalita. As linhas tracejadas pretas, enumeradas como 1 e 2, representam os valores de 2θ onde ocorrem difrações de duas ou três formas da enstatita. A linha enumerada como 1 ($2\theta = 31,14^\circ$) corresponde à difração mais intensa da orto- e da clinoenstatita. Ao passo que a linha 2 ($2\theta = 28,13^\circ$) corresponde à difração mais intensa da protoenstatita, a segunda mais intensa da ortoenstatita e a terceira mais intensa da clinoenstatita.

Em 900° C, a amostra apresentou picos de difrações referentes à cordierita, orto- e clinoenstatita. A presença da cordierita desde o início da cristalização mostra que ela cresceu superficialmente no vidro AL15+5Zr, assim como foi observado por McCoy, Lee e Heuer (1986). Uma vez que no DRX anterior (fig. 77) essa amostra não apresentou o crescimento da cordierita para a tratamento realizado no vidro *bulk*, possivelmente as difrações apresentadas na fig. 77 da amostra AL15+5Zr estão relacionadas ao crescimento volumétrico das fases cristalinas indexadas. À 950 e 1000° C não ocorreu mudança significativa nos picos já apresentados em 900 °. Foi possível identificar os três picos mais intensos da clinoenstatita ($2\theta = 31,095^\circ$, $30,000^\circ$ e $28,125^\circ$ (JCPDS: 35-610)) no início da cristalização, isto é, para medidas realizadas à 900,

950 e 1000° C. Passadas 6 h de cristalização a fase clinoenstatita é suprimida, bem como a orto-enstatita. Notou-se um pequeno deslocamento para a esquerda do pico mais intenso dessas duas fases, caracterizando o crescimento da protoenstatita, que é a fase de alta temperatura da enstatita (LEE; HEUER, 1987). Porém, esse deslocamento pode estar relacionado a uma deslocamento da amostra, uma vez que o pico mais intenso da cordierita sofreu um deslocamento para esquerda também. Ocorreu a cristalização de óxidos de silício (JCPDS: 76-931), possivelmente da coesita (JCPDS: 83-1833) e da cristobalita (JCPDS: 76-934). Não ocorreu variação dos picos para as medidas à 1000° C com o passar do tempo (6, 12, 18, e 24 h). Após o resfriamento da amostra, ocorreram pequenos deslocamentos dos picos da protoenstatita ($2\theta = 28,13^\circ$ e $30,7^\circ$ (JCPDS: 3-523)), possivelmente indicando a transformação dessa fase em orto- e clinoenstatita. O pico característico da clinoenstatita está sinalizado pela linha tracejada magenta e ocorre em $2\theta = 30,0^\circ$ (LEE; HEUER, 1987; JCPDS: 35-610). Além disso, o pico do óxido de silício é suprimido. Portanto, à 40°C, após o resfriamento da amostra, as fases cristalinas que permaneceram na amostra Al15+5Zr foram: cordierita, cristobalita, coesita e as três formas da enstatita.

Figura 82: DRX com temperatura da amostra Al15+5Zr. As quatro primeiras linhas estão relacionados a difração da amostra medidas à 700, 750, 800 e 850 °C, respectivamente. As linhas tracejadas na vertical representam o 2θ de difração para as composições cordierita (linha vermelha), orto-enstatita (azul), clinoenstatita (magenta), protoenstatita (verde escuro), SiO_2 (verde claro), solução sólida de β -quartzo (bordô), coesita (laranja) e cristobalita (roxo). As linhas tracejadas preta, enumeradas como 1 e 2, representam os valores de 2θ onde ocorrem difrações de duas ou três formas da enstatita. A linha enumerado como 1 ($2\theta = 31,14^\circ$) corresponde à difração mais intensa da orto- e da clinoenstatita. Ao passo que a linha 2 ($2\theta = 28,13^\circ$) corresponde à difração mais intensa da protoenstatita, a segunda mais intensa da ortoenstatita e a terceira mais intensa da clinoenstatita.

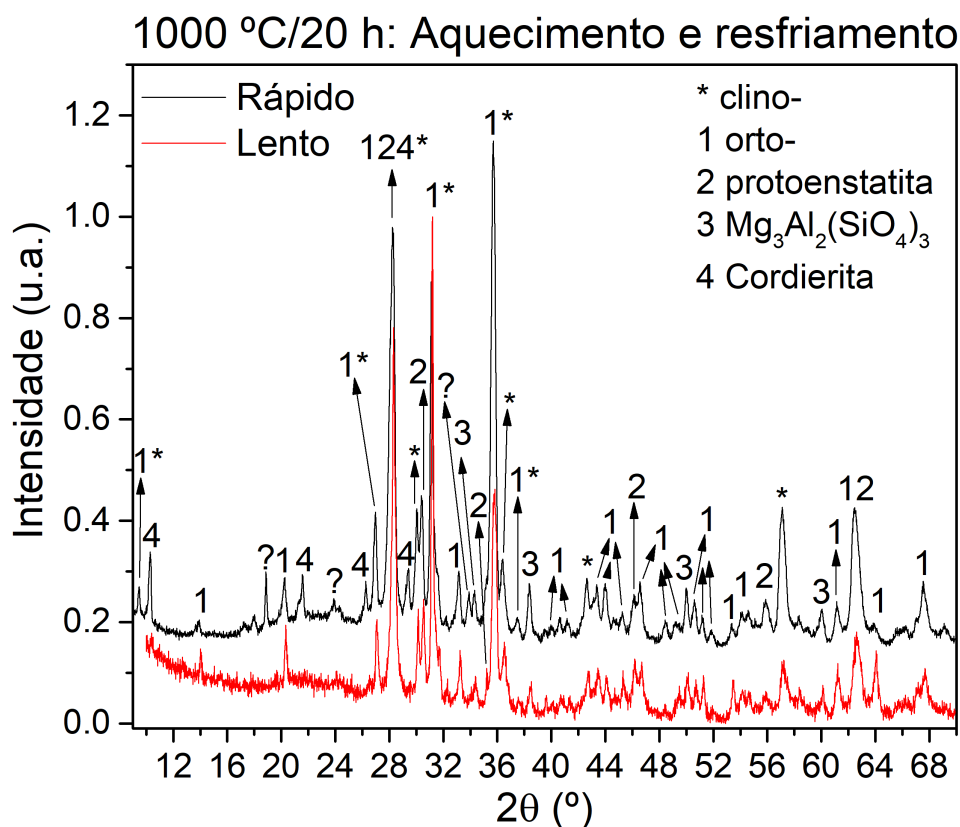


Fonte: a autora.

clinoenstatita ocorreu na direção $[03\bar{1}]$ (JCPDS: 35-610). Diaz-Mora *et al.* (2000) também observaram crescimento superficial texturizado de cristais de cordierita em vidros do sistema MAS. A amostra tratada durante 40 h também apresentou as difrações referentes as três fases da enstatita e o crescimento texturizado. Porém, uma fase relacionada ao óxido de silício também foi indexada. Não foi possível identificar alguns picos de difração.

Para testar a influência do aquecimento e do resfriamento, o vidro AL15+5Zr foi submetido a tratamento térmico à 1000° C durante 20 h, onde se aqueceu e resfriou a amostra rapidamente. Isto é, a amostra foi colocada no forno à temperatura de 1000° C, permanecendo lá por 20 h e foi retirada do forno para resfriar no ar. Posteriormente, essa amostra foi submetida à DRX. Os resultados obtidos para a amostra tratada nessas condições são apresentados na Figura 84, juntamente com a amostra que foi tratada com aquecimento e resfriamento lento, ou seja, aquecimento e resfriamento a uma taxa de 10° C/min.

Figura 84: DRX vidro AL15+5Zr tratado à 1000 ° durante 20 h, com aquecimento e resfriamento rápido e lento.



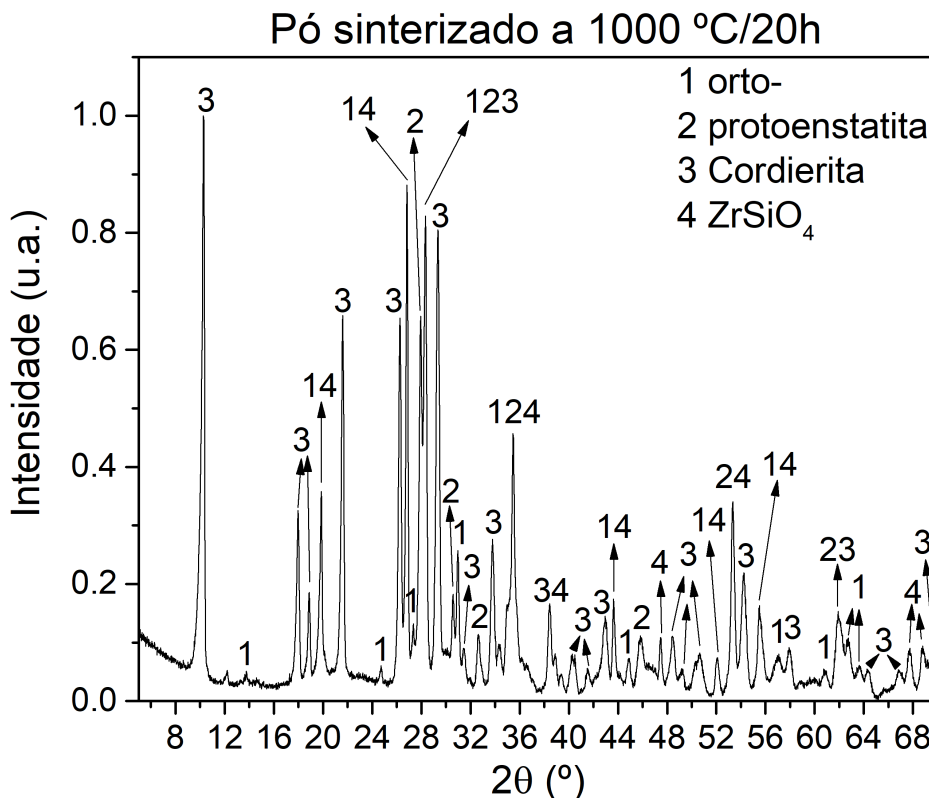
Fonte: a autora.

Além do crescimento das fases da enstatita, a amostra submetida a aquecimento e resfriamento rápido também cristalizou cordierita e piropo ($Mg_3Al_2(SiO_4)_3$) (JCPDS: 73-2369). Esse tratamento também favoreceu o crescimento texturizado da enstatita, assim como ocorreu

para as amostras tratadas à 1000° durante 10 e 40 h. Não foi possível indexar alguns picos de difração. De acordo com Lee e Heuer, a clinoenstatita pode ser produzida a partir do resfriamento rápido de protoenstatita (LEE; HEUER, 1987). Entretanto, com o aquecimento e resfriamento rápido, não houve mudança de intensidade significativa nos picos que caracterizam as duas fases, se comparado ao difratograma referente ao aquecimento e resfriamento lento.

Ainda para o tratamento à 1000° durante 20 h, uma amostra em pó do vidro AL15+5Zr foi pastilhada e sinterizada para verificar as fases que cristalizavam nessas condições. Nesse caso, a amostra não cristalizou a clinoenstatita. Como pode ser visto na Figura 85 não ocorreu difração em $2\theta = 30,0^\circ$, característico da clinoenstatita (JCPDS: 35-610). As demais fases da enstatita, orto e protoenstatita cristalizaram, bem como a cordierita. A sinterização favoreceu o crescimento da cordierita, uma vez que o pico mais intenso do gráfico está relacionada a essa fase. Além de cordierita e enstatita, a sinterização proporcionou o crescimento de $ZrSiO_4$. McCoy e Heuer (1988) também cristalizaram esse composto quando estudavam a sinterização de vidros de MAS.

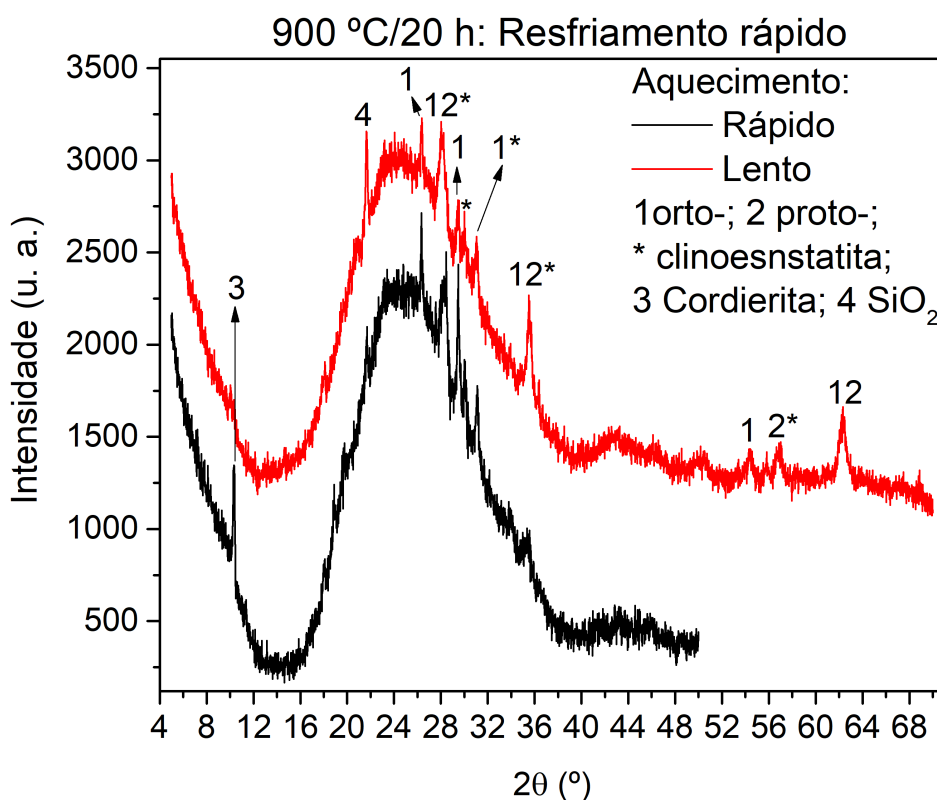
Figura 85: DRX do pó de vidro AL15+5Zr tratado à 1000 ° durante 20 h, com aquecimento e resfriamento lento.



Fonte: a autora.

Para o tratamento à 900 °C durante 20 h com resfriamento rápido, o aquecimento lento favoreceu o crescimento de SiO_2 (JCPDS:76-931), ao passo que no aquecimento rápido ocorreu o crescimento de cordierita. Entretanto, foi possível perceber que grande parte da amostra encontrava-se em estado amorfo (Figura 86). Comparando os difratogramas para os tratamentos à 900° e 1000° C, Figuras 86 e 84, respectivamente, verificou-se que apenas o aquecimento rápido favorece o crescimento da cordierita. A amostra tratada com aquecimento lento e resfriamento rápido (Figura 86) não apresentou picos de difração da cordierita. Como dito anteriormente, de acordo com Lee e Heuer, a clinoenstatita é a fase de baixa temperatura da enstatita (LEE; HEUER, 1987). Porém, não foi possível verificar o favorecimento do crescimento dessa fase com a diminuição de temperatura de tratamento. Verificou-se que em alguns condições de tratamento, a enstatita cresceu texturizada.

Figura 86: DRX vidro AL15+5Zr tratado à 900 ° durante 20 h, com aquecimento lento e rápido e resfriamento rápido.

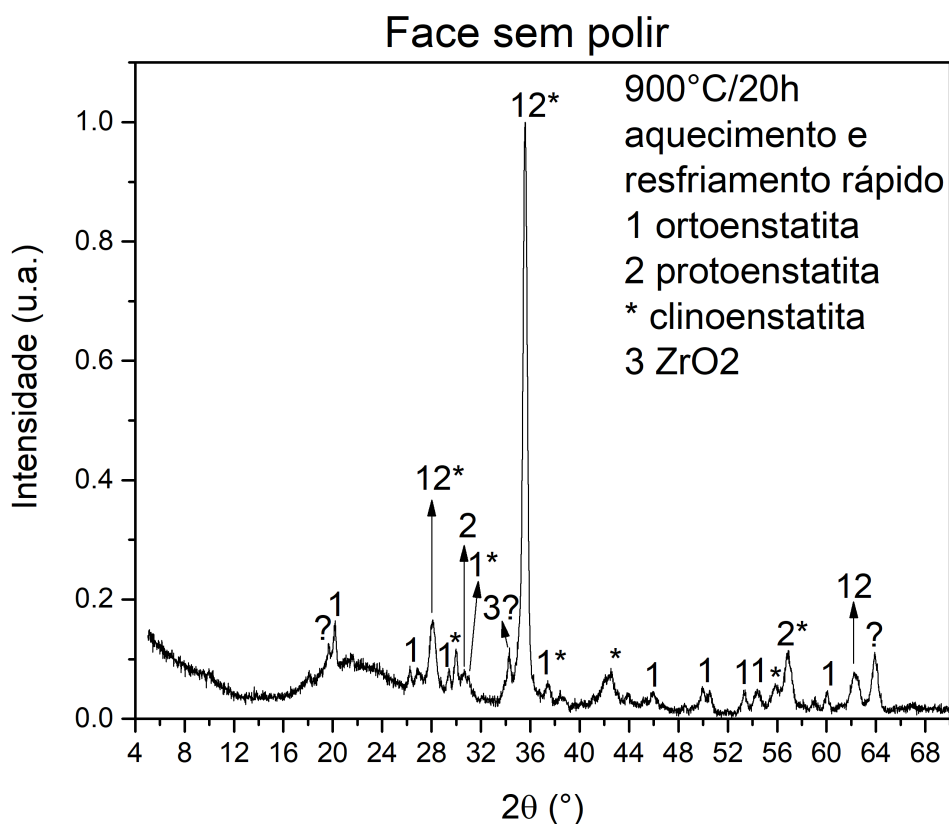


Fonte: a autora.

Todos os difratogramas apresentados anteriormente foram realizados na superfície desbastada das amostras, ou seja, a cristalização superficial foi descartada. A menos que a figura descreva uma configuração diferente, como a cristalização do pó, por exemplo. Para verificar a cristalização superficial, foi realizado uma medida de DRX na superfície da uma amostra sem

polimento. Essa amostra foi submetida ao tratamento à 900° C com resfriamento rápido. O difratograma obtido é apresentado na Figura 87. Nesse caso, a amostra apresentou uma menor proporção de material amorfo e a cristalização das fases orto-, proto- e clinoenstatita. Foi identificado também o cristalização de zircônia. Não foi possível indexar alguns picos. Assim como nas amostras tratadas à 1000 ° por 10 e 40 h, o crescimento da enstatita foi texturizado. Comparando os difratogramas da amostra com e sem polimento, (Fig. 86 e 87, respectivamente), notou-se que, para esse tratamento, ocorreu mais cristalização superficial.

Figura 87: DRX vidro AL15+5Zr tratado à 900 ° durante 20 h, com aquecimento e resfriamento rápido.



Fonte: a autora.

A.1.4 Conclusões

Vidros dos sistema $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ com diferentes composições foram preparados visando a cristalização da fase enstatita. De maneira geral, após os tratamentos térmicos, as amostras cristalizaram cordierita e as três diferentes formas da enstatita: orto-, proto- e clinoenstatita. Utilizando ZrO_2 como agente nucleante, a composição que mais cristalizou enstatita foi a com 15 % em peso de Al_2O_3 e 5 % de ZrO_2 . Diferentes tratamentos térmicos foram realizados no vidro com 15 e 5 % em peso de Al_2O_3 e ZrO_2 , respectivamente. O aquecimento

rápido favoreceu o crescimento de cordierita. Ao passo que, a sinterização do vidro Al₁₅+5Zr favoreceu o crescimento da cordierita e desfavoreceu o crescimento da clinoenstatita. A composição que possibilitou o maior crescimento da fase clinoenstatita foi a AL15+5Zr, porém não foi possível identificar um tratamento térmico que aumentasse o crescimento dessa fase.

REFERÊNCIAS

- AMISTA, P. *et al.* Crystallization behaviour in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂. **Journal of non-crystalline solids**, v. 192, p. 529-533, 1995.
- BEALL, G. H. Chain silicate glass-ceramics. **Journal of non-crystalline solids**, v. 129, n. 1-3, p. 163-173, 1991.
- BEALL, G. H. Refractory glass-ceramics based on alkaline earth aluminosilicates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 7, p. 1211-1219, 2009.
- BROWN, W. L.; MORIMOTO, N.; SMITH, J. V. A Structural Explanation of the Polymorphism and Transitions of MgSiO₃. **The Journal of Geology**, v. 69, n. 5, p. 609-616, 1961.
- CHEN, G.; LIU, X. Sintering, crystallization and properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂ system glass-ceramics containing ZnO. **Journal of alloys and compounds**, v. 431, n. 1-2, p. 282-286, 2007.
- COE, R. S. The thermodynamic effect of shear stress on the ortho-clino inversion in enstatite and other coherent phase transitions characterized by a finite simple shear. **Contributions to mineralogy and petrology**, v. 26, n. 3, p. 247-264, 1970.
- COE, R. S.; KIRBY, S. H. The orthoenstatite to clinoenstatite transformation by shearing and reversion by annealing: Mechanism and potential applications. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 52, n. 1, p. 29-55, 1975.
- DARGAUD, O. *et al.* In situ study of nucleation of zirconia in an MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 2, p. 342-344, 2010.
- DECHANDT, I. C. J. *et al.* Sinterability and mechanical properties of glass-ceramics in the system SiO₂-Al₂O₃-MgO/ZnO. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 15, p. 6002-6013, 2020.
- DECHANDT, I. C. J. **Fadiga e viscosidade de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio e propriedades mecânicas de vitrocerâmicas do sistema MgO-Al₂O₃-SiO₂/ZnO**. Tese (Doutorado em Ciências/Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2021.
- DIAZ-MORA, N. *et al.* Surface crystallization and texture in cordierite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, n. 1-3, p. 81-93, 2000.
- DITTMER, M.; MÜLLER, M.; RÜSSEL, C. Self-organized nanocrystallinity in MgO-Al₂O₃-SiO₂ glasses with ZrO₂ as nucleating agent. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 2-3, p. 1083-1088, 2010.
- DITTMER, M.; RÜSSEL, C.. Colorless and high strength MgO/Al₂O₃/SiO₂ glass-ceramic dental material using zirconia as nucleating agent. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 100, n. 2, p. 463-470, 2012.
- EL-MELIEGY, E. A. M.; ABDEL-HAMEED, S. A. M. Enstatite-celsian glass ceramics. **Mate-**

rials characterization, v. 55, n. 1, p. 28-34, 2005.

FOKIN, V. M.; ZANOTTO, E. D. Surface and volume nucleation and growth in TiO₂–cordierite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 246, n. 1-2, p. 115-127, 1999.

FOSTER, W. R. High-temperature x-ray diffraction study of the polymorphism of MgSiO₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 34, n. 9, p. 255-259, 1951.

GALLO, L. S. *et al.* In situ crystallization and elastic properties of transparent MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 5, p. 2166-2175, 2017.

GOEURLOT, D. *et al.* Enstatite based ceramics for machinable prosthesis applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 14, p. 2045-2056, 1998.

GOSWAMI, M. *et al.* Preparation and characterization of magnesium-aluminium-silicate glass ceramics. **Bulletin of Materials Science**, v. 23, n. 5, p. 377-382, 2000.

HÖLAND, W.; BEALL, G. H. **Glass-Ceramic Technology**. Nova Jersey: Wiley, 2^a ed, 2012.

HUNGER, A. *et al.* Ultra-high thermal expansion glass–ceramics in the system MgO/Al₂O₃/TiO₂/ZrO₂/SiO₂ by volume crystallization of cristobalite. **Journal of non-crystalline solids**, v. 354, n. 52-54, p. 5402-5407, 2008.

HUNGER, A.; CARL, G.; RÜSSEL, C. Crystallization of ZnO/MgO/Al₂O₃/TiO₂/ZrO₂/SiO₂-glasses. **Solid State Sci**, v. 12, p. 1570-1574, 2010.

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Ficha nº: 3-523.

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Ficha nº: 19-768.

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Ficha nº: 34-189.

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Ficha nº: 35-610.

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Ficha nº: 73-2369.

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Ficha nº: 76-931.

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Ficha nº: 76-934.

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Ficha nº: 83-1833.

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Ficha nº: 85-1722.

LEE, W. E.; HEUER, A. H. On the polymorphism of enstatite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 5, p. 349-360, 1987.

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

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

MCCOY, M. A.; HEUER, A. H. Microstructural Characterization and Fracture Toughness of Cordierite-ZrO₂ Glass-Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 71, n. 8, p. 673-677, 1988.

MCCOY, M.; LEE, W. E.; HEUER, A. H. Crystallization of MgO-Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 3, p. 292-296, 1986.

MONTAZERIAN, M.; ZANOTTO, E. D. Tough, strong, hard, and chemically durable enstatite-zirconia glass-ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 9, p. 5036-5049, 2020.

PATZIG, C. *et al.* Crystallization of ZrO₂-nucleated MgO/Al₂O₃/SiO₂ glasses—a TEM study. **CrystEngComm**, v. 16, n. 29, p. 6578-6587, 2014.

SEIDEL, S. *et al.* Effect of the ZrO₂ concentration on the crystallization behavior and the mechanical properties of high-strength MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass–ceramics. **Journal of materials science**, v. 52, n. 4, p. 1955-1968, 2017.

SEIDEL, S. *et al.* High-strength, translucent glass-ceramics in the system MgO–ZnO–Al₂O₃–SiO₂–ZrO₂. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 7, p. 2685-2694, 2017.

SHAO, H.; LIANG, K.; PENG, F. Crystallization kinetics of MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics. **Ceramics International**, v. 30, n. 6, p. 927-930, 2004.

SMYTH, J. R. Experimental study on the polymorphism of enstatite. **American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials**, v. 59, n. 3-4, p. 345-352, 1974.

SOHN, S.; CHOI, S.; LEE, Y. Controlled crystallization and characterization of cordierite glass-ceramics for magnetic memory disk substrate. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 19, p. 4815-4821, 2000.

WANG, S. *et al.* Crystallization and infrared radiation properties of iron ion doped cordierite glass-ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 6, p. 2819-2823, 2011.

WANG, P. *et al.* Microstructure-property relationship in high-strength MgO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂ glass-ceramics. **Journal of non-crystalline solids**, v. 298, n. 2-3, p. 137-145, 2002.