CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Vidros são definidos como sólidos amorfos, não cristalinos, obtidos a partir de líquidos superesfriados. Quando submetidos a tratamentos térmicos adequados os vidros podem sofrer uma cristalização parcial ou total, sendo chamados então de vitrocerâmicos. Vitrocerâmicos são sólidos policristalinos obtidos a partir da cristalização controlada de vidros. O controle da cristalização envolve dois estágios de tratamento, conhecidos como estágio de nucleação e estágio de cristalização. No estágio de nucleação, um pequeno núcleo é formado na matriz vítrea. Após a formação do núcleo estável, a cristalização ocorre por crescimento dessas fases cristalinas. É importante determinar os parâmetros de nucleação e cristalização na preparação do vitrocerâmicos para obter a desejada microestrutura e com as melhores propriedades. O vidro pode ter suas propriedades (mecânicas, químicas ou elétricas) melhoradas quando submetidos a um processo de tratamento térmico.

Os vidros são considerados materiais frágeis e os defeitos existentes na superfície são precursores de trincas resultando em baixa resistência mecânica. Os defeitos podem surgir devido à exposição dos vidros à umidade atmosférica ou a danos mecânicos [1]. Assim os tratamentos térmicos que promovem a cristalização constituem-se de poderosos métodos para aumentar a resistência mecânica desses materiais frágeis. O tratamento térmico para cristalização pode deixar a superfície do vitrocerâmico sob compressão após resfriamento, se o coeficiente de expansão térmica da camada cristalina for menor que o da matriz vítrea conseguindo-se propriedades mecânicas superiores a dos vidros convencionais. No tratamento térmico para cristalização podem atuar também mecanismos de aprisionamento e eliminação de trincas superficiais, em conseqüência da alteração da superfície e dos defeitos gerados pelo crescimento dos cristais. Na maioria dos casos, o cristal possui dureza maior que o da camada vítrea e assim, o material cristalino é menos susceptível ao aparecimento de defeitos durante seu uso, obtendo-se assim um acréscimo

no tempo de vida útil do material vitrocerâmico [2]. Neste trabalho estes defeitos serão simulados através da penetração de pontas com diferentes geometrias na superfície do material. A evolução das trincas foi investigada em função da microestrutura após os tratamentos térmicos.

Os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos, não metálicos, formados por elementos metálicos e não metálicos, ligados quimicamente entre si fundamentalmente por ligações iônicas e/ou covalentes. Como exemplo destes materiais podem ser citados os: vidros, tijolos e pedras. Os materiais cerâmicos possuem algumas características tais como: alta temperatura de fusão, excelente estabilidade química (ligações fortes), usualmente isolantes elétricos e térmicos. Os materiais cerâmicos possuem propriedades tais como a facilidade de conformação, baixo custo e densidade, resistência à corrosão e a temperaturas elevadas, fizeram com que os materiais cerâmicos conquistassem posições de relevo em diferentes setores industriais e artísticos. Algumas destas propriedades, nomeadamente, a resistência à corrosão e a temperaturas elevadas, cedo fascinaram muitos industriais, no sentido de produzirem peças técnicas nestes materiais. Contudo, todos os esforços desenvolvidos sempre depararam com o mesmo problema, a fragilidade destes materiais. Isto originou uma movimentação em nível mundial no sentido de melhorar as propriedades mecânicas destes materiais.

Muitos materiais cerâmicos têm estruturas do tipo silicato, as quais consistem em átomos de silício e oxigênio, ligados entre si de várias maneiras. Muitos minerais que aparecem na natureza, tais como argilas, os feldspatos e as micas, também são silicatos, uma vez que o silício e o oxigênio são os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre. Muitos silicatos têm utilização como materiais de engenharia, devido ao seu baixo custo, disponibilidade e propriedades especiais. Os silicatos são particularmente importantes nos materiais de construção, como o vidro, o cimento portland e o tijolo. Muitos materiais que são usados como isoladores elétricos também são constituídos por silicatos.

Os materiais vitrocerâmicos surgiram há pouco mais de 40 anos. Eles são produzidos a partir da cristalização controlada de materiais vítreos. Os materiais vitrocerâmicos são lisos e muito mais resistentes do que o vidro. Além disso, eles podem ter baixa condutividade elétrica e dilatação térmica próxima ao zero. As vantagens dessas

qualidades são que esses materiais funcionam como isolantes elétricos, característica necessária aos substratos de discos rígidos, por exemplo, e podem ser usados em situações onde a dilatação do vidro provoca prejuízos ao bom funcionamento do equipamento, como no caso dos telescópios ou placas de fogões. Uma vitrocerâmica muito parecida com o mármore e o granito poderá ser usada na fabricação de vários produtos que compõem uma casa: pisos, azulejos e lavatórios.

Os materiais vitrocerâmicos foram descobertos por acaso. No final dos anos 50, o pesquisador norte-americano Donald Stookey, da empresa Corning Glass, conduzia pesquisas com vidros fotocromáticos, que escurecem com a luz pois têm minúsculos cristais de prata dispersos, quando percebeu que havia deixado, por esquecimento, um par de lentes de óculos durante toda a noite num forno aquecido. Essas lentes ficaram opacas, completamente cristalizadas, pois haviam se transformado em outro material, muito mais resistente, que ele acabou chamando de vitrocerâmica. De lá para cá, dezenas de empresas e laboratórios espalhados pelo planeta vêm estudando novas composições e formas de produção desses materiais, que se mostraram úteis em diversas aplicações. Os espelhos dos telescópios Gemini (Chile e Havaí, EUA) são feitos de vitrocerâmica, assim como a superfície de modernos fogões elétricos, que não têm chama e nem fogo, apenas resistências elétricas onde são colocadas as panelas ou o próprio alimento. Fogões desse tipo já são fabricados pelas empresas Bosch, Siemens e Jung, de Blumenau (SC), que importa o material vitrocerâmico.

Outra linha de estudo tem como objetivo o de desenvolver peças vitrocerâmicas que possam substituir ossos humanos. O primeiro exemplar de uma biovitrocerâmica foi criado em meados dos anos 90. Trata-se de um material empregado na fabricação de dentes artificiais e pequenos ossos do ouvido, como o martelo, o estribo e a bigorna. Em pó, ele pode ser usado para recompor cavidades dentárias.

Neste trabalho o efeito dos tempos de nucleação e cristalização sobre as propriedades mecânicas (dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura) do dissilicato de lítio ($Li_2O\ 2SiO_2$) foi investigado por técnica de indentação (microindentação e nanoindentação). Os testes de indentação instrumentada foram realizados utilizando a ponta Berkovich enquanto que os testes de microdureza foram realizados utilizando pontas do tipo Vickers e Knoop.

Um vidro com a composição dissilicato de lítio ($Li_2O.2SiO_2$) possui vários aspectos interessantes. Constitui um dos mais importantes sistemas vitrocerâmicos, pois foi extensamente investigado, possuindo excelente durabilidade térmica e física, além disso, sua cristalização ocorre homogeneamente no volume e cristaliza-se mais facilmente que outros vidros alcalinos servindo como modelo para o estudo de sistemas vitrocerâmicos mais complexos. Como vitrocerâmico, ele é utilizado comercialmente, por exemplo, em próteses dentárias, devido a sua boa biocompatibilidade, resistência à compressão, condutibilidade térmica semelhante aos tecidos dentais, estabilidade de cor e, principalmente, elevado potencial para simular a aparência dos dentes.

O objetivo do presente trabalho foi investigar as propriedades mecânicas do vitrocerâmico dissilicato de lítio e a morfologia das trincas geradas por testes de penetração em amostras com diferentes graus de cristalização. Para isso, foram medidos os níveis de cristalização e correlacionados com a dureza, módulo de elasticidade e a tenacidade à fratura. Estudos de fractografia foram realizados para investigar os padrões de trincas gerados em função do grau de cristalização para os diferentes tratamentos térmicos. Essa evolução dos padrões de trinca foi utilizada para análise da variação da tenacidade à fratura.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O comportamento de materiais frágeis como vidros e vitrocerâmicos é dependente da existência de trincas fissuras e defeitos nesses materiais [01]. Por exemplo, estrias, sulcos, trincas etc. atuam como concentradores de tensões nas superfícies aparentemente perfeitas. Os danos causados na superfície dos vidros e vitrocerâmicos durante seu uso são gerados por contato de micro-partículas ou outros materiais. A nucleação de trincas ocorrerá nos defeitos em que as condições são as mais favoráveis. Uma das formas de estudar o efeito esses danos é por testes de indentação com pontas de diferentes geometrias.

Em um material frágil a ductilidade local é baixa, e não é capaz de relaxar as altas tensões que se concentram nas extremidades das falhas. Portanto, a fratura se propaga rapidamente com muito pouca ou nenhuma deformação plástica nas regiões adjacentes à superfície da trinca. Esse tipo de fratura é chamado fratura frágil. A propagação repentina e instável da trinca é uma outra característica da fratura frágil.

Materiais vitrocerâmicos são formados a partir da cristalização controlada dos vidros. O comportamento frágil desses materiais é modificado em função da fração cristalina no vitrocerâmico.

Neste capítulo serão apresentados resumidamente uma revisão dos principais resultados de trabalhos da literatura sobre os processos de formação de materiais vitrocerâmico e a utilização de técnicas de penetração com penetradores piramidais para o estudo da tenacidade à fratura de materiais frágeis. Serão também relatados trabalhos existentes para a avaliação de materiais vitrocerâmicos com a utilização de testes de indentação com penetradores de diferentes geometrias.

2.1 MATERIAIS CRISTALINOS E AMORFOS

Os materiais podem ser classificados em cristalinos ou amorfos dependendo da forma como os átomos estão distribuídos ao longo da estrutura.

Os *materiais cristalinos* possuem um conjunto de átomos distribuídos periodicamente e regularmente no espaço, formando uma rede de pontos. Os materiais cristalinos são anisotrópicos, ou seja, suas propriedades dependem fortemente da orientação cristalográfica e variam sensivelmente ao longo das diferentes orientações possíveis [02].

Os *materiais amorfos* possuem um conjunto de átomos distribuídos aleatoriamente no espaço. Os materiais amorfos são isotrópicos, ou seja, suas propriedades independem da orientação cristalográfica. Como um exemplo de material amorfo, podemos citar os vidros [02].

Na fig.2.1 podemos ver um esquema bidimensional para os dois tipos de rede: (a) cristalina e (b) amorfa.

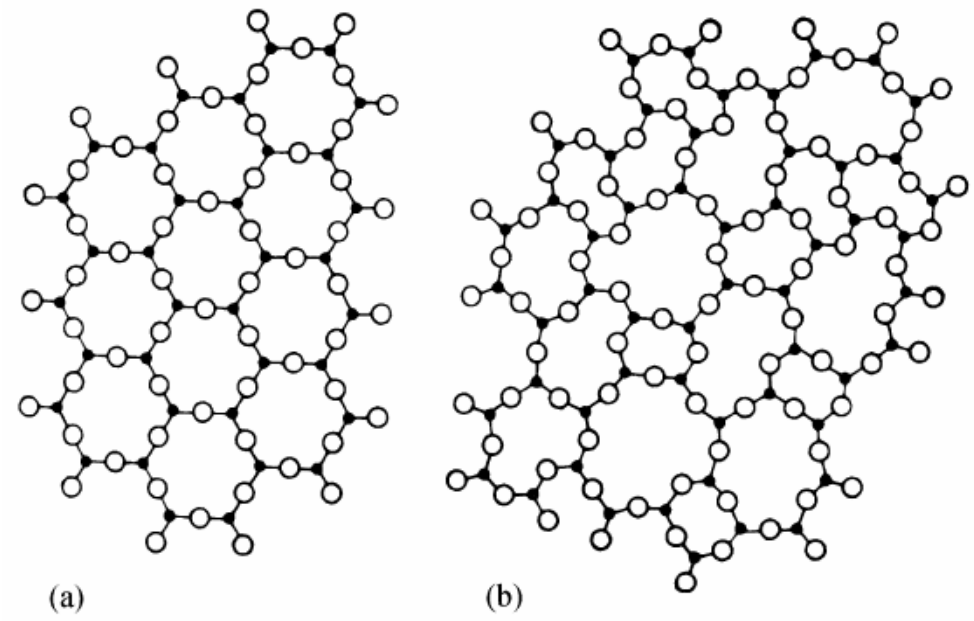


Figura 2.1 – Esquema para os dois tipos de rede: (a) cristalina (b) amorfa [02].

A formação de um material cristalino ou amorfo está relacionada ao ordenamento atômico de um líquido no momento que este passa pelo processo de solidificação.

2.2 CRISTALIZAÇÃO CONTROLADA DE VIDROS

2.2.1. Processo de Solidificação

No resfriamento de vidros a partir do material fundido ocorre um outro fenômeno conhecido como transição vítrea. Ela tem grande importância assim como a temperatura de fusão. Na transição vítrea, uma fase líquida apresenta mudanças nas propriedades físicas e termodinâmicas a uma determinada temperatura.

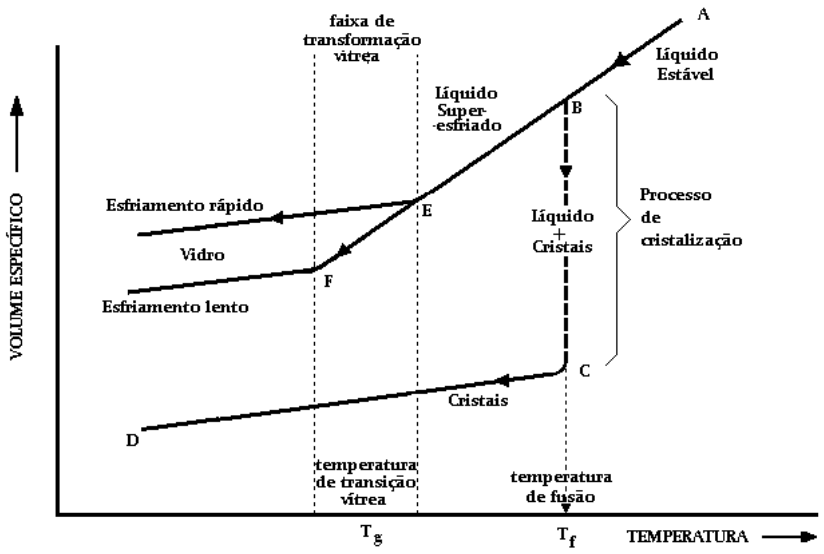


Figura 2.2 – Representação esquemática da variação do volume específico em função da temperatura para um processo de solidificação de um líquido estável mostrando a temperatura de transição vítrea T_g e fusão T_f.

Na figura 2.2 está mostrada uma representação esquemática da variação do volume específico em função da temperatura, para o resfriamento de vidros e materiais cristalinos. No ponto A o material é um líquido estável. No intervalo de A até B ocorre um decréscimo no volume específico do líquido com a redução da temperatura devido a menor agitação de suas moléculas. O ponto B é onde a temperatura é igual à temperatura de fusão T_f. Em materiais cristalinos acima da temperatura de fusão T_f o estado do material é líquido e abaixo é sólido. Na temperatura de fusão ocorre enorme redução no volume e as moléculas passam a se ordenar na forma de cristais. No intervalo de B até C ocorre o processo de cristalização do material. O material apresenta brusca redução do seu volume específico até

o ponto C. A partir do ponto C, a fase cristalina está em equilíbrio estável. Continuando o resfriamento, ocorre a contração molecular com taxa menor.

Supondo que no ponto B o resfriamento a partir da fase líquida transcorre rapidamente, evitando a formação de cristais em T_f, pois não houve tempo para que as moléculas se deslocassem uma em relação às outras para constituir os cristais, obtendo-se um líquido super-resfriado no intervalo de B-E.

No ponto E temos a temperatura igual à temperatura de transição vítrea. No ponto E a viscosidade do líquido é tão alta que impossibilita qualquer movimentação das moléculas, umas em relação às outras. Abaixo do ponto E o comportamento é semelhante a um sólido cristalino. No ponto E não houve uma transformação como ocorre na temperatura de fusão, mas sim, uma grande alteração da viscosidade com a mudança da temperatura. Abaixo do ponto E temos a faixa de temperatura de transição vítrea (T_g), e dentro desta faixa T_g pode assumir diversos valores de acordo com a velocidade de resfriamento.

Observamos na Fig. 2.2 que, para um resfriamento rápido a massa de vidro ocupa um volume maior do que para o caso de resfriamento lento, pois as moléculas tiveram menos chance de se rearranjar. Já no caso do resfriamento lento, a massa de vidro ocupa um volume menor, pois as moléculas tiveram mais chance de se rearranjar.

Uma substância vítrea possui energia interna mais elevada que no estado cristalino e por isso está em desequilíbrio termodinâmico, mas a baixa mobilidade dos átomos representa uma barreira para a formação de cristais. Se esta barreira puder ser ultrapassada, um cristal da fase de equilíbrio é formado. Para que o material passe para o estado de mínima energia, que possibilita a formação de cristais, é necessário aquecê-lo numa temperatura, T, entre T_g e T_f.

2.2.2 Vidros

Um processo de solidificação com resfriamento rápido até temperaturas inferiores à temperatura de fusão, favorece a formação de um sólido amorfo ou um vidro. A definição mais usada sugere que o vidro é um material amorfo que exibe uma transição vítrea [03]. A transição vítrea pode variar de acordo com a velocidade que o material é resfriado. Todavia se esfriado muito lentamente poderá haver cristalização.

Um material amorfo ou um vidro podem adquirir uma estrutura atômica ordenada através de sucessivos tratamentos térmicos. Um tratamento térmico controlado pode resultar na cristalização do vidro. A cristalização controlada de vidros envolve duas etapas: nucleação e crescimento cristalino. Na nucleação pequenos núcleos cristalinos são formados, enquanto que no processo de crescimento, que pode ocorrer em outra temperatura, esses núcleos crescem. Assim controlando o tempo na temperatura de nucleação pode-se controlar o número de cristais. Já controlando o tempo de tratamento na temperatura de crescimento pode-se controlar o tamanho dos grãos cristalinos e a fração da fase cristalina.

2.2.3 Processos de nucleação

Dependendo de como os núcleos se formam e se distribuem na matriz vítrea, a nucleação se divide em duas: homogênea e heterogênea.

2.2.3.1 Nucleação Homogênea

A nucleação é homogênea quando não existem locais preferenciais para a formação de núcleos [04]. Ela ocorre quando a matriz da fase amorfa for homogênea tanto quimicamente, estruturalmente e energeticamente.

A taxa de nucleação homogênea é dada por [04]:

$$I = \left(\frac{n_v . \nu . h}{3 . \pi . \lambda^3 . \eta} \right) . \exp\left(\frac{-W^*}{K.T} \right) \tag{1}$$

onde n_v é o número de núcleos por volume, ν é o coeficiente de Poisson igual a KT/h, h é a constante de Planck, λ é a distância do salto atômico, η é a viscosidade, W^* é a barreira de energia livre, K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

A equação (2) pode ser reescrita da relação da taxa de nucleação homogênea conforme sugerida por Zanotto e James [04]:

$$I = n_v . \nu . \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{K.T} \right) . \exp\left(-\frac{W^*}{K.T} \right) \tag{2}$$

onde ΔG_D é a barreira de ativação para o transporte através da interface vidro/núcleo relacionado com o coeficiente de difusão:

$$D = \left(\frac{K.T.\lambda^2}{h} \right).\exp\left(-\frac{\Delta G_D}{K.T} \right) = \frac{K.T}{3.\pi.\lambda.\eta} \tag{3}$$

Manipulando-se a equação (3), obtém-se que:

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_D}{K.T} \right) = \frac{h}{3.\pi.\lambda^3.\eta} \tag{4}$$

2.2.3.2 Nucleação Heterogênea

A nucleação heterogênea ocorre quando superfícies estranhas presentes nos vidros têm grande probabilidade de desenvolver um núcleo com raio acima do tamanho crítico. As superfícies estranhas podem ser: contornos de grãos, discordâncias, bolhas ou partículas de impurezas presentes nos vidros. As superfícies estranhas também podem ser chamadas de agentes nucleantes. Os agentes nucleantes reduzem a barreira termodinâmica crítica de energia livre para formar o núcleo, ocorre decréscimo da energia de superfície do núcleo formado, e a taxa de nucleação é maior [05].

Zanotto [06] estudou a cinética de cristalização em vidros comerciais. O estudo indicou que a taxa de nucleação superficial foi muito alta e que a cristalização surge de um número fixo de sítios ativos. O autor observou também que a condição da superfície e a natureza da fase cristalina influenciam fortemente no número de cristais nucleados. Tabata [07] também chegou a resultados em que a cristalização está fortemente relacionado com os defeitos superficiais.

A taxa de nucleação heterogênea por unidade de área é:

$$I_{het.} = K_S.\exp\left[-\frac{(G^*_{het.} + \Delta G_D)}{K.T} \right] \tag{5}$$

onde:

$$K_S \cong n_s\left(\frac{K.T}{h}\right) \tag{6}$$

n_s é o número de átomos do líquido em contato com a superfície de um sólido estranho, h é a constante de Planck, $G^*_{het.}$ é a barreira de energia livre para nucleação heterogênea, ΔG_D é denominada como a barreira de ativação para o transporte através da interface liquido/núcleo, K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

2.2.4 Processos de crescimento cristalino

O núcleo estável formado por nucleação homogênea ou heterogênea pode eventualmente crescer por adições sucessivas de átomos precedentes da fase líquida, o que conduz à formação de cristais que crescem com certa velocidade dependendo da fase. Os modelos teóricos de crescimento de cristais são diferenciados pelas características da interface cristal-vidro. Os três modelos para descrever o crescimento de cristais em vidros são: crescimento normal, em espiral e controlado por nucleação superficial [08].

2.2.4.1 Crescimento Normal

O crescimento normal ocorre, quando os átomos são distribuídos uniformemente, e onde se assume que a superfície vidro/cristal é rugosa em escala atômica. A velocidade de crescimento (U) é dada por [08]:

$$U = \frac{f.D}{a_0}\left[1-\exp\left(-\frac{\Delta G}{K.T}\right)\right] \tag{7}$$

onde f é a fração de locais de captura, D é o coeficiente cinético que governa a taxa de transporte na interface liquido/cristal, a_0 é a distância do salto, ΔG é a variação da energia livre com a transformação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta em que ocorre a transformação [08].

2.2.4.2 Crescimento em Espiral

O crescimento em espiral ocorre quando os átomos são distribuídos em espiral onde se assume que a superfície é lisa, mas imperfeita em escala atômica. A velocidade de crescimento U é dada pela equação (7) e a fração de locais de captura f é dada por:

$$f = \frac{a_0 \Delta H_f}{4.\pi.\sigma_E.T_f} \Delta T \tag{8}$$

onde ΔH_f é a entalpia de fusão por unidade de volume, σ_E é a energia da superfície na interface cristal-vidro [08].

2.2.4.3 Crescimento Controlado por Nucleação Superficial Secundária

O crescimento controlado por nucleação superficial secundária ocorre quando os átomos são distribuídos formando um núcleo bidimensional na interface lisa e perfeita em escala atômica. A velocidade de crescimento é dada por:

$$U = C.D.\exp\left(\frac{-C}{T.\Delta T}\right) \tag{9}$$

onde C e D são constantes que dependem do tempo de nucleação e do tempo de propagação dos núcleos através da interface [09].

2.3 DISSILICATO DE LÍTIO E SUA CRISTALIZAÇÃO

O vidro dissilicato de lítio tem a composição estequiométrica Li_2O-$2SiO_2$ (33,33% mol Li_2O) De acordo com a literatura este vidro cristaliza como $Li_2Si_2O_5$ abaixo de 1033 °C [10]. Também se cristaliza na fase metassilicato de lítio Li_2SiO_3 quando ocorre um aumento na concentração de Li_2O [11].

A cristalização do vidro dissilicato de lítio $Li_2Si_2O_5$ (LS_2), ocorre homogeneamente no volume e cristaliza-se mais facilmente que outros vidros dissilicatos alcalinos [12]. A cristalização do vidro dissilicato de lítio serve como modelo para o estudo de sistemas vitrocerâmicos mais complexos.

O cristal de dissilicato de lítio apresenta uma estrutura do tipo camadas com os tetraedros silicatos [SiO_4] ligados formando placas onduladas paralelas aos planos (010). Nos primeiros estágios de cristalização, os cristais de dissilicato de lítio (LS_2) internamente nucleados, têm morfologia tipo placa, com cristais alongados na direção [001] e o plano da placa é paralelo aos planos (010). Estas placas estão ligadas por íons Li^+, que ocupam as posições entre as placas e estão coordenadas com oxigeneis ligantes e/ou não ligantes [13]. A temperatura de cristalização do LS_2 onde ocorre à máxima taxa de nucleação é de 454 °C [14].

Ralf Müller, entre outros [15], dando ênfase à cinética de cristalização superficial, discute a influência da qualidade da superfície, pontas, rachaduras e fraturas, partículas estranhas e atmosfera de preparação na cristalização. Eles Apresentaram um resumo das equações com relação aos diferentes mecanismos de cristalização: superficial e volumétrico, nos casos: homogêneo e heterogêneo. Com respeito à influência de danos mecânicos na superfície eles citam a alta dependência da nucleação com a rugosidade da superfície. Valores muito baixos de nucleação, abaixo de $5x10^{-8}$ μm^{-2} freqüentemente ocorrem para superfícies lisas. Valores baixos de nucleação ocorrem tipicamente para superfícies de vidros polidas a fogo. Valores médios de nucleação, entre 10^{-3} e 10^{-6} μm^{-2} são evidentes em superfícies mecanicamente polidas em ambiente de laboratório.

2.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE MATERIAIS FRÁGEIS

Materiais vítreos e cerâmicos possuem um comportamento mecânico onde a formação das trincas é regulada pelos campos de tensão elasto/plásticos. A formação das trincas no vidro depende do material, meio ambiente, temperatura, geometria do material em contato e da força de contato.

O conhecimento da dureza e do módulo de elasticidade do material é de fundamental importância para a aplicação dos modelos de medida da tenacidade à fratura. Assim vamos apresentar as definições e as técnicas de medidas da dureza e do módulo de elasticidade utilizando técnicas de penetração e de indentação instrumentada.

São apresentados também os modelos de determinação da tenacidade à fratura utilizando as técnicas de penetração de pontas piramidais em materiais frágeis.

Finalmente resultados da aplicação dessa técnica para materiais vitrocerâmicas encontrados na literatura são relatados.

As trincas são geradas nos cantos da impressão de contato, formado por um penetrador piramidal de diamante, onde existe concentração de tensão. Existe também concentração de tensão em falhas pré-existentes no material, e trincas podem ser nucleadas no material. As trincas podem ser formadas a partir da separação de bandas de deslizamento, onde é localizada a deformação plástica. A seguir é apresentado um modelo para o início de uma trinca a partir da impressão residual de um indentador [16].

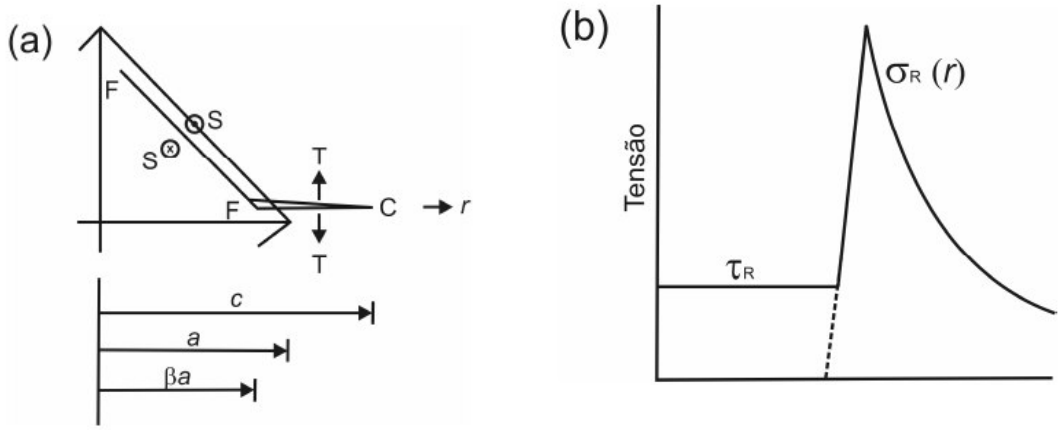


Figura 2.3 – Modelo para o início de uma trinca. (a) Quadrante da indentação, com a variação da tensão (T) ao longo da extensão da microtrinca FC formada pela interseção das bandas de deslizamento FF. (b) Tensão residual de cisalhamento τ_R=const. no interior da impressão, e σ_R(r) é a tensão ao longo da microtrinca [30].

Na figura 2.3 (a), (FF) indica a linha de separação das bandas de deslizamento, na impressão de contato, quando ocorre a formação da trinca radial. Na figura 2.3 (b), τ_R indica a tensão residual de cisalhamento, que é constante no interior da impressão. No canto da impressão quando ocorre o início da formação da trinca radial, a tensão cresce até um valor máximo. À medida que a distância em relação ao ponto da nucleação da trinca cresce, intervalo (FC) na figura 2.3 (a), a tensão $\sigma_R(r)$ diminui conforme a figura 2.3 (b).

2.4.1 Dureza

A dureza não tem uma definição absoluta. Na definição mais usual é considerada uma medida da resistência à deformação plástica. É possível definir, para o caso em que

vamos estudar, como uma resistência dos materiais a deformação pela penetração de uma ponta rígida [17]. As pontas utilizadas para obtenção dos valores de dureza podem ser: esféricas, piramidais ou cônicas. Mede-se a área da impressão *A* deixada por uma das pontas utilizadas e a carga aplicada *P*. A dureza é calculada pela expressão:

$$H = \frac{P}{A} \tag{10}$$

A unidade de dureza no SI é N/m^2 ou Pa (Pascal).

Pontas piramidais Vickers, Knoop e Berkovich foram utilizados no trabalho para obtenção dos valores de dureza e tenacidade à fratura. A diferença entre essas pontas piramidais está na geometria da ponta.

2.4.2 Ensaio de Dureza Vickers

O ensaio Vickers utiliza o penetrador de diamante que possui geometria de pirâmide de base quadrada e ângulo entre faces de 136°.

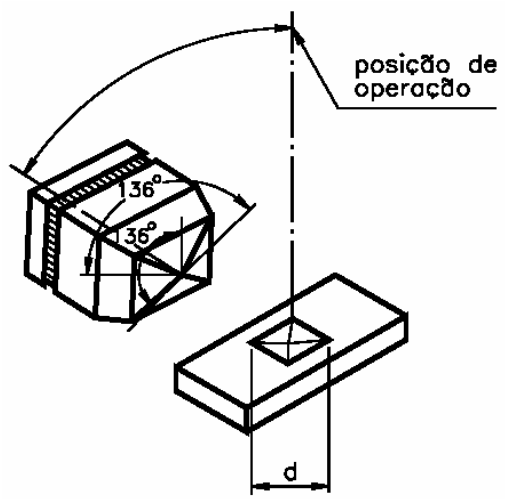


Figura 2.4 – Ensaio de microdureza Vickers [18].

Conhecendo o comprimento médio das diagonais d, da impressão, é possível calcular a dureza Vickers, pela seguinte expressão:

$$H_V = 1{,}8544\frac{P}{d^2} \tag{11}$$

onde 1,8544 esta relacionado com a geometria do penetrador, d é o comprimento médio das diagonais da impressão, em metros e P é a carga máxima aplicada no ensaio dada de Newton (N) [18].

2.4.3 Ensaio de Dureza Knoop

O ensaio Knoop utiliza também o penetrador de diamante que possui geometria de pirâmide, porém com base mais alongada que o penetrador Vickers [18].

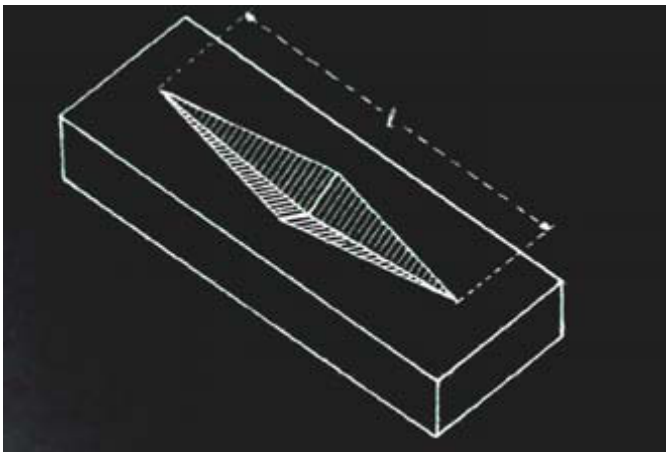


Figura 2.5 – Impressão Knoop indicando a medida da diagonal maior l [18].

A dureza Knoop é calculada medindo-se o comprimento da diagonal maior da impressão l.

$$H_K = 14{,}228 \frac{P}{l^2} \tag{12}$$

onde 14,228 esta relacionado com a geometria do penetrador e P é a carga aplicada.

2.4.4 Nanoindentação

A técnica de nanoindentação é utilizada para determinar propriedades elásticas e plásticas em materiais com dimensões muito pequenas. A técnica baseia-se em penetrar uma ponta de diamante no material. A força, a profundidade de penetração e o tempo são controlados e registrados durante o ensaio. As propriedades mecânicas das amostras estudadas são obtidas a partir da análise do diagrama carga aplicada versus profundidade utilizando o método desenvolvido por Oliver e Pharr [19]. Esse método leva em

consideração a interação entre o penetrador e o material estudado, e o ciclo completo da curva de carga e descarga da ponta na amostra, podendo-se determinar a dureza e o módulo de elasticidade sem necessidade de determinar a área da impressão por microscopia ótica.

2.4.4.1 Dureza e Módulo de Elasticidade Medida por Nanoindentação

A dureza está relacionada com a deformação plástica permanente verificada em um material penetrado. Quanto menos à deformação plástica permanente, maior o valor da dureza H. O valor da dureza H é determinado pela seguinte equação:

$$H = \frac{P}{A} \tag{13}$$

onde P é a carga aplicada e A é a área de contato projetada medida usando a profundidade de contato h_c que depende da geometria da ponta. Por exemplo, para uma ponta piramidal com três faces tipo Berkovich, perfeita, $A = 24{,}5h_c^2$ [20].

O módulo de elasticidade corresponde à capacidade de recuperação da forma original do material durante o descarregamento, e está ligado à rigidez do material. Quanto maior a recuperação, menor a rigidez do material e menor o seu módulo de elasticidade, E. O módulo de elasticidade varia de acordo com a composição, estrutura e natureza das ligações químicas entre os átomos do material. Alterações feitas por tratamentos térmicos, acomodação mecânica e adição de agentes de excitação podem alterar o módulo de elasticidade [21].

Num teste de nanoindentação a rigidez S do material, para um penetrador ideal, é calculada pela derivada da curva de descarregamento em função da profundidade no ponto de carga máxima [20].

$$S = \left.\frac{dP}{dh}\right|_{P_{máx}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \tag{14}$$

onde E_r é o módulo de elasticidade reduzido.

A profundidade de contato, que serve para a determinação da área de contato é determinada, segundo o modelo de Oliver e Pharr [20] por $h_c = h_{\max.} - \varepsilon.P/S$ onde $h_{máx}$ é a profundidade máxima.

O módulo de elasticidade E pode ser determinado pela definição do módulo de elasticidade reduzido E_r. O módulo de elasticidade reduzido leva em consideração o efeito das deformações do penetrador com a amostra durante o contato, no comportamento da curva carga versus deslocamento. O módulo de elasticidade reduzido é determinado pela relação [20]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^{\,2})}{E_i} \qquad (15)$$

onde ν é a razão de Poisson da amostra, ν_i é a razão de Poisson do indentador e E_i é o medulo de elasticidade do indentador.

2.5 FRATURA EM VIDROS

Imagine um corpo de prova de um vidro sujeito a uma tensão de tração. No limite de resistência do material à tensão aplicada, ocorre a fratura do vidro. A fratura é a separação do vidro em duas ou mais partes [22]. A fratura pode ser dúctil ou frágil, dependendo da quantidade de deformação plástica e absorção de energia durante o processo de fratura [22]. A fratura dúctil ocorre com grande deformação plástica e alta absorção de energia antes de fraturar [22]. A fratura frágil ocorre com pouca ou nenhuma deformação plástica, e com pouca absorção de energia antes de fraturar. A fratura frágil ocorre gerando uma superfície de fratura quase plana [22].

2.6. MODELO DE GRIFFITH

O modelo de Griffith parte dos princípios fundamentais da termodinâmica e da mecânica clássica e estuda a fratura em função da energia total do sistema. A energia total do sistema está relacionado com os termos da energia mecânica U_M e da energia de superfície U_S durante a fratura [23]. O equilíbrio da fratura ocorre quando:

$$\frac{dU}{dc} = \frac{d(U_M + U_S)}{dc} = \frac{dU_M}{dc} + \frac{dU_S}{dc} = -G + 2\gamma = 0 \qquad (16)$$

Onde c é o comprimento da trinca radial G é a taxa de liberação de energia mecânica e γ é a energia de superfície.

A fig.2.6 mostra a variação da energia total (U) com o comprimento da trinca, c.

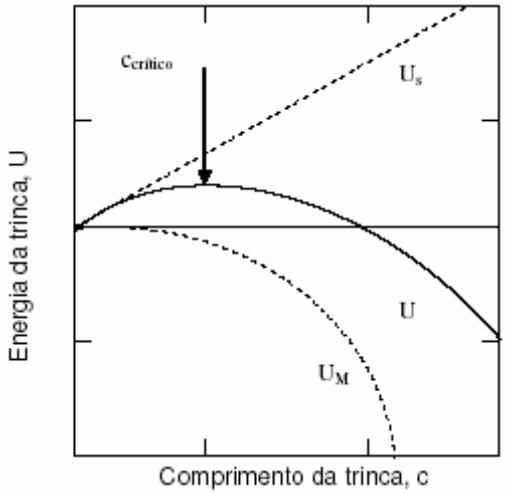


Figura 2.6 – Balanço de energia de Griffith.

De acordo com a equação (16) e fig.2.6 a energia mecânica diminuirá com a extensão da trinca $(dU_M / dc)<0$ enquanto que a energia de superfície aumentará com a extensão da trinca $(dU_S / dc)>0$. Para um comprimento de trinca crítico ($c_{crítico}$) têm-se um ponto de instabilidade na energia total. A energia total é reduzida quando a trinca cresce [23].

2.7. FATOR DE CONCENTRAÇÃO DE TENSÃO

O campo de tensões é máximo na ponta de uma cavidade elíptica em um volume de uma placa [24]. Esta cavidade elíptica pode ser comparada com falhas existentes nos sólidos que são tidas como fontes que enfraquecem os mesmos e o caso limite de uma cavidade elíptica pode ser comparada com uma trinca quando o raio da ponta da cavidade elíptica tende a zero. A Figura 2.7 apresenta a cavidade elíptica em uma placa sob tensão σ externa uniformemente aplicada externamente.

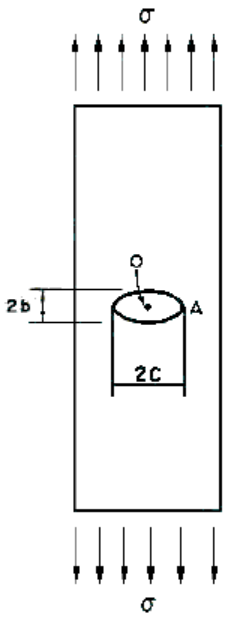


Figura 2.7 – Cavidade elíptica em uma placa sob tensão σ uniforme aplicada externamente.

A tensão máxima na ponta da cavidade é dada pela seguinte expressão [24]:

$$\sigma_A = \sigma\left(1 + \frac{2c}{b}\right) \tag{17}$$

onde σ é a tensão aplicada externamente, c e b são os semi-eixos maior e menor.

O caso extremo quando (b<<c) representa uma trinca, e a razão entre a tensão na ponta da trinca, e a tensão aplicada externamente, é chamada fator de concentração de tensão, e é dado pela equação [24]:

$$\frac{\sigma_A}{\sigma} = 2\sqrt{\frac{c}{\rho}} \tag{18}$$

onde σ_A é a tensão na ponta da trinca, σ é a tensão aplicada externamente, ρ é o raio de curvatura na ponta da trinca e c é o semi-eixo da cavidade elíptica.

2.8. CARACTERÍSTICAS DAS TRINCAS

Durante a penetração de uma ponta, geralmente de diamante, trincas podem ser geradas nos materiais, dependendo da forma do indentador e da carga aplicada. Cook e

Pharr analisaram e classificaram as trincas geradas por penetração em cinco tipos: cônica, radial, mediana, semicircular e lateral [25].

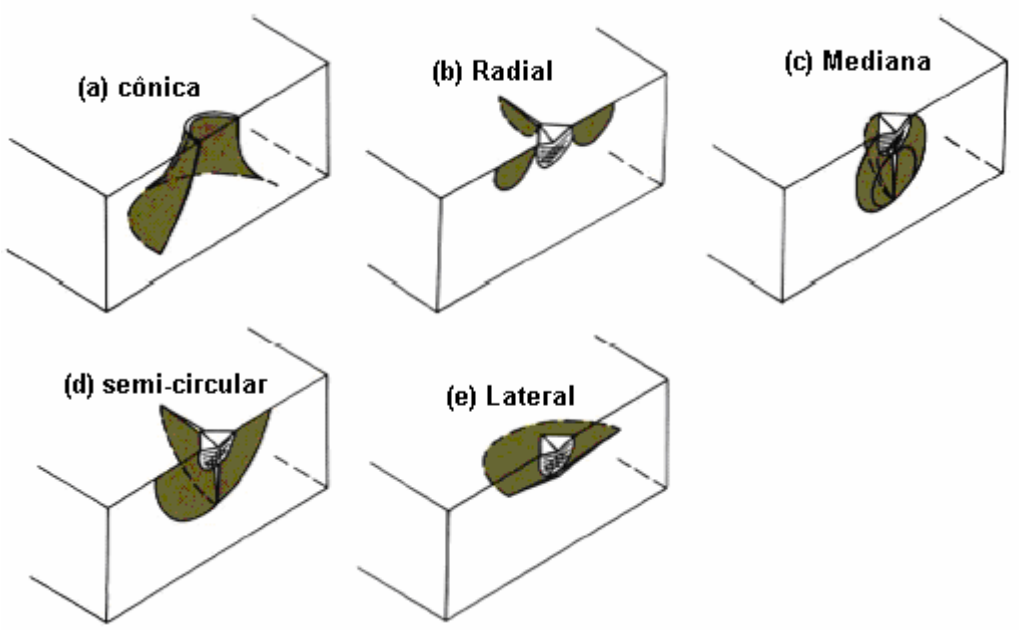


Figura 2.8 – (a) trinca cônica; (b) trinca radial; (c) trinca mediana; (d) trinca semicircular; (e) trinca lateral [25].

As trincas podem ser descritas da seguinte forma:

- Cônicas: são trincas em forma de anel formado ao redor da zona plástica, e se expande para dentro do material com certo ângulo.

- Radial Primaria: são trincas que se propagam a partir dos cantos da impressão, com a mesma direção das diagonais da impressão, perpendicular à aplicação da carga.

- Radial Secundária: são trincas que também se propagam a partir dos cantos da impressão, porém não possuem a mesma direção que a diagonal da impressão.

- Mediana: são trincas que se propagam a partir dos cantos da impressão, para o interior do material, porém com direção paralela a aplicação de carga.

- Semicircular: são trincas que possuem a combinação das trincas radiais com a mediana.

- Lateral: são trincas que se distribuem com direção paralela a superfície, em torno da impressão, perpendicular a direção de indentação.

2.9. TENACIDADE À FRATURA PELO MÉTODO DAS TRINCAS RADIAIS

A tenacidade à fratura é a medida de resistência do material, opondo-se à propagação da trinca. Uma das técnicas que pode ser utilizada para determinar a tenacidade à fratura é através da medida do comprimento das trincas radiais produzidas por penetração [26]. O raio de uma trinca semicircular pode ser relacionado com a carga de penetração, por uma relação de equilíbrio dada por [27]:

$$c = k.P^{2/3} \tag{19}$$

onde k é a constante de proporcionalidade calculada por Lawn [28] onde usaram algumas observações empíricas: obrigatoriedade na igualdade geométrica existente no campo de penetração; e a evolução das trincas mediana/radial deve obedecer a expressão $P/c^{3/2}$. Partindo dessas observações eles chegaram a uma relação que define o fator intensificador de tensão. O fator intensificador de tensão (K_R) caracteriza a quantidade de tensão próxima na ponta da trinca, que é a mesma para todos os comprimentos de trincas. É dada pela expressão [29]:

$$K_R = \chi_R \frac{P}{c^{3/2}} \tag{20}$$

onde χ_R esta relacionado com a geometria do penetrador e do fator $(E/H)^{1/2}$, P é a carga aplicada e c é o comprimento da trinca radial. A constante χ_R é

$$\chi_R = \xi_0.\cot g(\phi).\left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \tag{21}$$

onde ϕ é a metade do ângulo entre as faces do indentador e ξ_0 é uma constante adimensional.

Substituindo a equação (21) na equação (20) obtemos [30]:

$$K_R = \xi_0 . \cot g(\phi) . \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \tag{22}$$

O valor da tenacidade à fratura, por exemplo, pode ser determinado por meio de um teste de penetração controlado com um ensaio Vickers. Nos cantos da impressão residual deixada pelo penetrador, quando satisfaz a *condição de equilíbrio*, ocorre a formação de trincas radiais e laterais. A figura 2.9 mostra as trincas radiais formadas nos cantos da impressão deixada pelo penetrador Vickers:

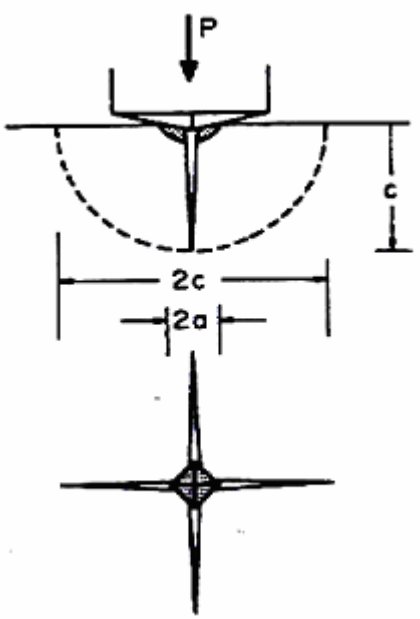


Figura 2.9 – Sistema de trincas radiais formadas nos cantos da impressão deixada pelo penetrador Vickers.

Na figura 2.9 c é o comprimento da trinca radial e $2a$ é o diâmetro da impressão. Medindo-se o comprimento das trincas radiais c, o valor da tenacidade à fratura pode ser determinado.

Na condição de equilíbrio, a trinca é formada e passa a se propagar quando $K_R = K_c$ (fator intensificador de tensão for igual a tenacidade a fratura do material) e $c = c_I$ (comprimento da trinca igual ao comprimento da trinca pelo modo de propagação *I*), e ao mesmo tempo, $\xi = \xi_0 . (\cot \phi)^{2/3}$.

A tenacidade à fratura é dada então por:

$$K_{IC} = \xi \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \tag{23}$$

onde ξ é uma constante do penetrador, E é o módulo de elasticidade, H é a dureza do material penetrado, P é a carga utilizada no ensaio e c é o comprimento da trinca radial.

2.10 FRATURA EM CRISTAIS

Os fatores que dão início à propagação de trincas em cristais são: defeitos, trincas pré-existentes, e deformação plástica. A fratura de cristais é influenciada pela microestrutura do crístal. Os modelos de início e propagação de trincas em cristais são descritos a seguir.

2.10.1 Fratura por Clivagem.

A fratura por clivagem é um dos exemplos de fratura frágil. A fratura por clivagem é a separação direta ao longo dos planos cristalográficos específicos por um simples quebra das ligações atômicas [31]. A figura a seguir mostra a fratura por clivagem ocorrendo em um material cristalino que têm grãos adjacentes com orientações diferentes.

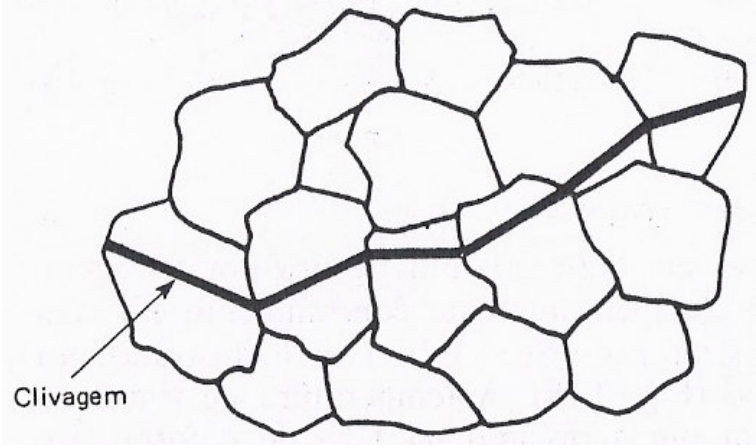


Figura 2.10 – Propagação de clivagem através de grãos.

De acordo com a figura 2.10 a trinca na clivagem muda de direção no contorno de grão [31].

2.10.2 Fratura Intergranular

A fratura intergranular é a separação pura e simples ao longo dos contornos de grãos. Quando os contornos de grãos são mais frágeis que a rede cristalina ocorre à fratura intergranular. A figura 2.11 mostra um esquema da fratura intergranular [31].

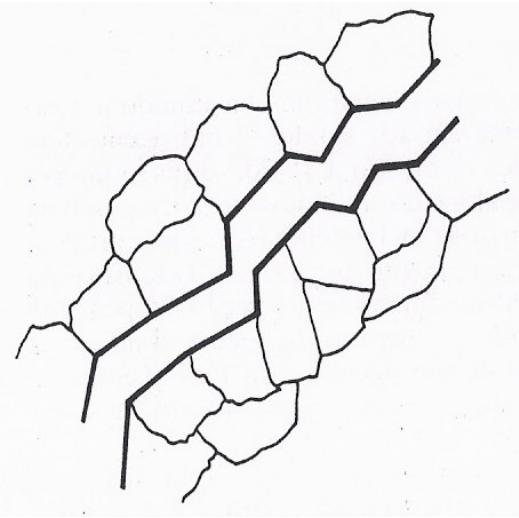


Figura 2.11 – Desenho esquemático de uma fratura intergranular.

2.11 TENACIDADE À FRATURA EM VITROCERÂMICOS

O aumento da cristalização pode gerar um aumento da resistência mecânica. O aumento da resistência mecânica é devido à geração de tensões compressivas permanentes na superfície do vidro base. A geração de altas tensões compressivas na superfície requer a produção de cristais com coeficiente de expansão térmica menor que o do vidro não cristalizado do interior do vidro [32]. A tenacidade à fratura é um parâmetro que pode informar se as tensões mecânicas causadas pela cristalização são compressivas ou não. O aumento do valor da tenacidade à fratura em relação ao vidro base indica que os cristais geraram tensões compressivas, logo houve um aumento na resistência mecânica do material.

Marhussian e Mesgar [33] verificaram que em vidros de composição MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5 , as tensões mecânicas no vidro são compressivas e crescem com o aumento da quantidade de P_2O_5 em relação à quantidade de SiO_2, o que provoca um aumento da tenacidade à fratura.

Morimoto e Waraporn [34] investigaram a relação entre a resistência à fratura e o tamanho dos cristais em vitrocerâmicos transparentes do sistema LiO_2-SiO_2. Foi determinado que a resistência à fratura aumentou com o aumento dos cristais que tiveram de 20 a 60 nm de comprimento para as amostras sem e com tratamento químico. Puderam expressar a resistência à fratura como função do tamanho do cristal, d (nm), pela relação: $\sigma = 100,5 + 2,32d$ (MPa) (sem tratamento químico) e $\sigma = 56,3 + 0,9d$ (MPa) (com tratamento químico). Os resultados mostraram oposição à tendência de resultados anteriores para vitrocerâmicos com cristais da ordem de micrometros.

Clifford e Hill [35], observaram um aumento da tenacidade à fratura com o aumento da fração cristalina em vitrocerâmicos com composição $(2-x)SiO_2$-xP_2O_5-Al_2O_3-CaO-$yCaF_2$. A cristalização foi obtida nos seguintes tratamentos térmicos: nucleação 0,5h em 923°C e 1h em 923°C. No tratamento térmico de 1h em 923 °C a tenacidade à fratura resultou em um valor cerca de 4 vezes maior comparado com o do material sem tratamento térmico.

Macmillan [32] estudou as variações nas propriedades mecânicas dos vitrocerâmicos em relação aos vidros respectivos. Os vidros apresentaram tenacidade à fratura, dureza e módulo de elasticidade inferiores aos obtidos para os vitrocerâmicos.

Zheng, e outros [36], investigaram a relação existente entre as propriedades mecânicas e a orientação cristalina em vitrocerâmico. A orientação cristalina no sistema CaO-Al_2O_3-SiO_2 foi controlada pela adição de Y_2O_3. A resistência à fratura variou dependendo da orientação dos cristais de wollastonita. O aumento no valor da resistência a fratura de 84 MPa para 110 MPa ocorreu a partir da adição de *3,25%* de Y_2O_3.

Pharr, e outros [37], estudaram a dependência da tenacidade à fratura com a orientação cristalográfica para o β-SiC mono-cristalino. A medida do comprimento das trincas radiais foi utilizada para determinar a tenacidade à fratura. Eles verificaram que as trincas geralmente não se propagam a partir dos cantos da impressão. Tais trincas claramente propagam-se ao longo dos planos preferenciais de clivagem, A tenacidade à fratura de SiC é comparativamente mais baixa ao longo destes planos. Isto foi justificado como sendo devido ao fato das trincas requererem energia mais baixa para se propagar ao longo destes planos de clivagem. A tenacidade à fratura obtida foi 1,84 MPa $m^{1/2}$ no caso

das trincas se propagarem na direção dos planos preferenciais de clivagem, sendo esse valor mais baixo que o valor de 3,46 MPa $m^{1/2}$ quando as trincas ocorriam na mesma direção que a diagonal da impressão.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo faz-se uma descrição dos equipamentos e das técnicas experimentais usadas na caracterização das transformações ocorridas nas propriedades mecânicas com a cristalização.

3.1 PREPARAÇÃO DO VIDRO

As amostras utilizadas foram obtidas de vidros de dissilicato de lítio fornecidos pelo Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV) da Universidade Federal de São Carlos (UFSC). O vidro dissilicato de lítio ($Li_2O\ 2SiO_2$) obtido com a composição molar nominal estequiométrica (33.3% mol Li_2O) foi preparado usando carbonato de lítio (Li_2CO_3) 99% e sílica com alto teor de pureza (>>99,9%). A análise química foi realizada pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais *UFSCar/UNESP*.

As fusões foram realizadas em um forno elétrico a 1450 °C, em cadinhos de platina. Os fundidos foram então vertidos, moídos e refundidos a mesma temperatura por mais de uma hora. Isso foi repetido novamente resultando num vidro em forma de barra visualmente homogêneo e sem bolhas.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A preparação das amostras envolveu as seguintes etapas:

1- Corte das amostras;

2- Lixamento (desbaste);

3- Polimento (acabamento).

Foi utilizado corte por abrasão, utilizando-se um disco impregnado por pó abrasivo de diamante. O disco é adaptado a uma cortadeira elétrica de precisão adequada ao corte de

amostras de espessura reduzida. As amostras foram cortadas com espessura de aproximadamente 3 mm.

O lixamento foi realizado utilizando lixas de carbeto de silício em série decrescente no tamanho de granulometria variando de 200 até 1200 (ANSI B74.18-1996).

O acabamento superficial foi realizado por polimento mecânico. No polimento mecânico o acabamento da superfície ocorre devido à ação abrasiva de partículas mais finas que as utilizadas nas lixas, dispersas sobre um pano.

A politriz utilizada na preparação das amostras foi da marca PANAMBRA DP-10. Os panos de polimento utilizados foram da marca BUELHER LDT. O agente de polimento utilizado foi ÓXIDO de CÉRIO em pó misturado com água potável.

3.3 TRATAMENTO TÉRMICO

Os tratamentos térmicos para cristalização das amostras, foram realizados em forno de resistência elétrica vertical na temperatura de nucleação (475 °C) por 2h, 5h e 10h. Em seguida foi realizado o tratamento térmico de crescimento de cristais, em tempos de tratamento de 1/2h, 1h, 2h, 3h e 24h na temperatura de 563 °C. Esses tempos de tratamento foram escolhidos de forma a abranger diferentes estágios de nucleação e crescimento desde pequenas frações cristalinas até a cristalização completa da amostra, para posteriormente avaliação da influência desta fração nas propriedades mecânicas. Os detalhes dos tratamentos térmicos realizados são mostrados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Tempos de tratamento térmico para cristalização do dissilicato de lítio ($Li_2O\ 2SiO_2$)

Processos	Tempo de Nucleação	Tempos de Crescimento
Sem tratamento	0 h	0h
Só nucleação	2h	0h
	5h	0h
	10h	0h
Nucleação + crescimento	2h	1h
		2h
		3h
		24h
Nucleação + crescimento	5h	1/2h
		1h
		2h
		3h
		24h
Nucleação + crescimento	10h	1h
		2h
		3h
		24h

Os tratamentos térmicos foram realizados no LABNANO (Laboratório de Propriedades Nanomecânicas da UFPR). Foi utilizado um forno tubular vertical com aquecimento elétrico. A temperatura do forno foi controlada por termopares de cromel-alumel em contato com a amostra em região de temperatura constante, de comprimento suficiente para conter todas as amostras na mesma temperatura, com precisão de $^{\pm}$ 1 °C. A calibração do forno é importante pelo fato de que um erro de 5 – 10° C poder ser responsável pela mudança no processo de cristalização.

Realizados os tratamentos térmicos, as amostras foram polidas e analisadas em microscópio ótico para estudo da cristalização e propriedades mecânicas.

3.4 Fração Cristalina

A medida da fração cristalina foi realizada a partir das imagens de microscopia óptica da superfície cristalizada da amostra por meio do programa computacional UTHSCSA ImageTool. As medidas de fração cristalina foram realizadas a partir de 10 imagens para cada condição de tratamento térmico obtendo-se assim um número médio de 500 cristais por amostra. Para melhor visualização dos cristais, foi realizado ataque ácido nas amostras por um minuto em solução 0,5% volume de ácido fluorídrico.

3.5 TESTES MECÂNICOS

3.5.1 Testes de Microdureza

Os testes de microdureza foram realizados utilizando-se o equipamento HVS-1000 com pontas de diamante do tipo Vickers e Knoop.

Os testes de microdureza foram utilizados para: obtenção dos valores da dureza Vickers (H_V) e Knoop (H_K) e tenacidade à fratura (K_{IC}). As medidas do comprimento das trincas radiais foram realizadas imediatamente após os testes de penetrações. Os valores de dureza e tenacidade à fratura foram determinados em função da fração cristalina.

Os testes de indentação foram realizados nas seguintes condições:

(a) As indentações com ponta Vickers foram realizadas com cargas de 5N, 10N e 20N com tempo de aplicação da carga de 30s, e 10 indentações para cada condição de tratamento térmico. Os valores de dureza Vickers e tenacidade à fratura foram obtidos através das equações (11) e (23).

(b) As indentações com ponta Knoop foram realizadas com cargas de 5N, e 10N com tempo de aplicação da carga 30s, e 10 indentações para cada condição de tratamento térmico. Os valores de dureza Knoop foram obtidos através da equação (12).

As superfícies indentadas foram observadas através de microscopia óptica.

3.5.2 Testes de Nanoindentação

Os testes de nanoindentações foram realizados utilizando um *Nano Indenter XP*, que está instalado no Laboratório de Propriedades Nano mecânicas da UFPR. Nos testes de nanoindentação uma ponta de diamante com determinada geometria penetra na superfície do material. O equipamento mede simultaneamente a carga, deslocamento e o tempo. Esses dados são computados pelo programa do nanoindentador, calcula-se a dureza e o módulo de elasticidade pelo método de Oliver e Pharr. As cargas utilizadas variam de 10 μN e 400 mN, com resolução de 500 nN, e a profundidade alcançada pela ponta pode ser medida com precisão de 1 nm. Neste trabalho a carga utilizada nos testes foi de 400 *mN*.

Os testes de nanoindentações foram úteis na obtenção dos valores de dureza e módulo de elasticidade utilizando ponta Berkovich e ponta canto de cubo. Os valores de dureza, módulo de elasticidade foram determinados em função da fração cristalina.

3.6 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

3.6.1 Microscopia Óptica

Após os testes de microindentação com penetrador Vickers e Knoop, as diagonais da impressão e trincas geradas no dissilicato de lítio foram visualizadas num microscópio óptico. Foi utilizado o microscópio óptico OLYMPUS BX51 com câmera OLYMPUS UPMTVC.

3.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As medidas de difração de raios X tiveram o objetivo de identificar as fases presentes após os tratamentos térmicos. As fases cristalinas foram identificadas usando medidas de difração de raios X. Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000 instalado no Laboratório de Difração de Raios X (Depto. de Física – UFPR). Todas as análises foram feitas com radiação CuKα (λ_{Cu} = 1,5418 Å) no intervalo (θ-2θ) entre 5° e 120° nas seguintes condições: passo de 0,02^o e tempo de contagem 5 s. As fases (Li_2 SiO_3) e (Li_2O $2SiO_2$) foram identificadas usando o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) e ICSD (Inorganic

crystal structure database). Foram analisados os conjuntos bulk e pó. Ambos os conjuntos foram avaliados em função dos tempos de tratamento: 0,5h; 1h, 3h e 24h.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

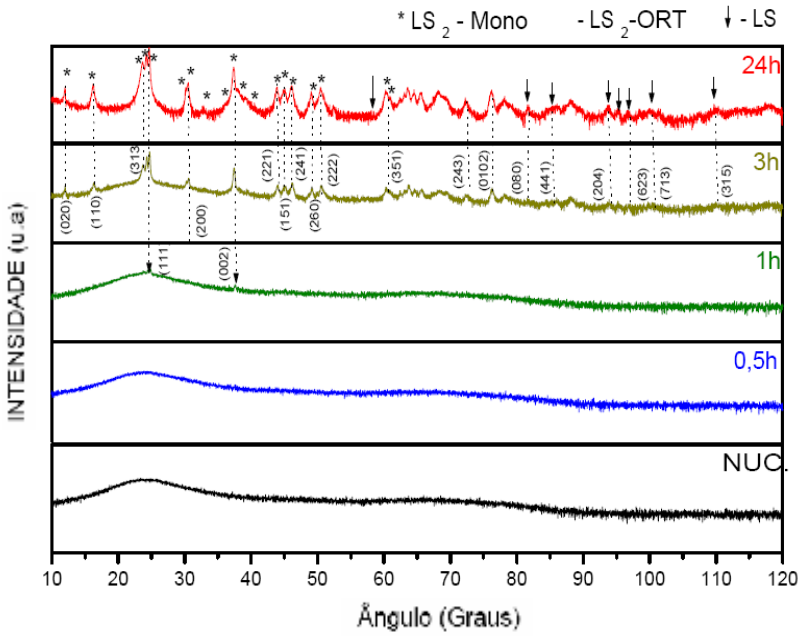
4.1 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X E DE FRAÇÃO CRISTALINA SUPERFICIAL

4.1.1 Difração de Raios-X

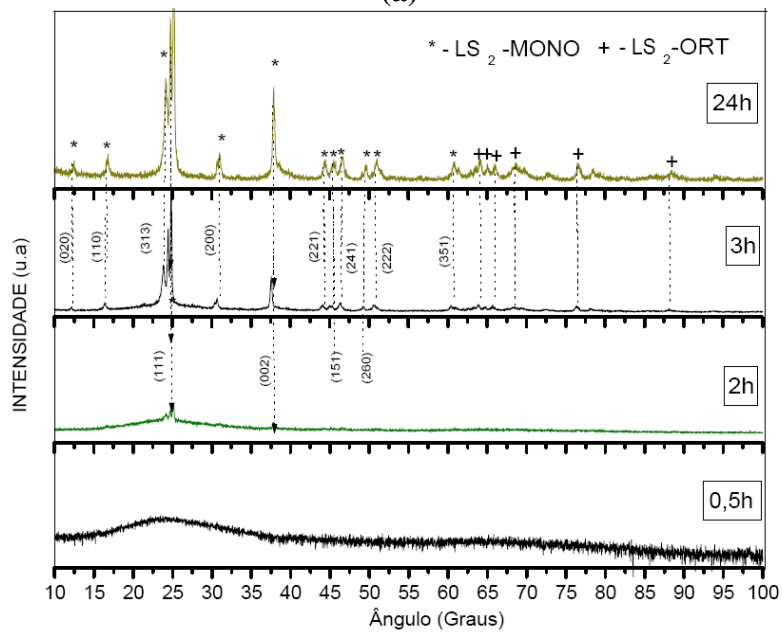
A técnica de difratometria de raios-X foi utilizada para identificar as fases cristalinas. As medidas foram realizadas na geometria Bragg, onde a intensidade é registrada em função do ângulo 2θ.

Na figura 4.1-(a) e (b) são apresentados os resultados de difração de raios-X para as amostras com diferentes tratamentos térmicos nas condições de peça inteira sem a camada superficial fig.4.1-(b), e amostras nas condições de pó com a camada superficial fig.4.1-(a). Foi detectada a presença da fase dissilicato de lítio (Li_2O $2SiO_2$) com a amostra nas situações peça inteira e pó, com e sem a retirada da camada superficial com estruturas monoclínica e ortorrômbica. Foi detectada a presença da fase metassilicato de lítio (Li_2 SiO_3) com a amostra nas situações peça inteira e pó, sem a retirada da camada superficial. As fases foram identificadas através do banco de dados JCPDS (15-0637 Li_2 Si_2 e 29-0829 Li_2 Si O_3).

Foram realizados testes de difração de raios X nas amostras na forma de pó sem retirar a camada cristalina para verificar possíveis picos de cristalização que não foram detectados nas amostras na forma de peça inteira sem retirar a camada superficial. Nas amostras após retirada a camada superficial, a peça inteira e o pó dão aproximadamente o mesmo resultado.



(a)



(b)

Figura 4.1 - Difratograma de raios X de amostras do dissilicato de lítio tratadas termicamente na temperatura de nucleação 475°C por 5 horas e diferentes tempos de crescimento cristalino na temperatura de 563°C. (a) amostra na situação pó sem a retirada da camada superficial. (b) amostra na situação peça inteira com retirada da camada cristalizada superficial. Em (a) e (b) LS indica a fase metassilicato de lítio e LS_2 indica a fase dissilicato de lítio.

As reflexões (111) e (002) da fase LS_2 (mono) foram identificadas em ambas as situações (peça inteira e pó), com e sem retirada da camada superficial, indicando que a fase cristalina começou a ser formada a partir de um tratamento de 2 h. Com o aumento do tempo de tratamento térmico a presença da fase LS_2 se torna mais definida. Tanto na condição peça inteira como pó, com e sem retirada da camada superficial, com 3 h de tratamento a estrutura ortorrômbica da fase LS_2 começou a ser observada (região entre 2θ = 75° e 95°) do difratograma conforme a figura 4.1-(a) e (b). Podemos afirmar que a partir de 3 h de tratamento temos a coexistência das duas estruturas sendo a monoclínica a fase majoritária. Tanto na situação peça inteira como pó, sem a retirada da camada superficial, com 3h de tratamento a estrutura da fase LS (Metassilicato de lítio) começou a ser observada, comforme a figura 4.1-(a).

Segundo Strnad (1986) [38], as principais fases cristalinas formadas no sistema Silicato de Lítio para a preparação de materiais vitrocerâmicos são o metassilicato de lítio e o dissilicato de lítio ($Li_2O.2SiO_2$). O P_2O_5 é um agente nucleante apropriado para este sistema; adicionando de 1 a 4% em peso, a taxa de nucleação aumenta de cerca de 10^9 para 10^{11} cm^{-3} s^{-1}. A natureza da fase cristalina formada depende da composição básica do vidro, do tratamento térmico empregado e das quantidades dos aditivos presentes, como K_2O, Na_2O e Al_2O_3, formando com SiO_2 uma fase vítrea residual neste sistema. No presente estudo não foram utilizados agentes nucleantes ou aditivos.

Concentrações superiores a 3% em peso de K_2O auxiliam na formação de $Li_2O.SiO_2$, enquanto que Na_2O aumenta a separação de $Li_2O.2SiO_2$. A adição de Al_2O_3 retarda a cinética de cristalização e possibilita, em quantidades maiores do que 5% em peso, a precipitação da fase cristalina - β espodumênio. Em quantidades mais elevadas de SiO_2, acima de 80% em peso, quartzo pode também ser separado, especialmente a temperaturas mais altas de tratamento térmico. Devido à maior solubilidade em água do $Li_2O.SiO_2$ e do $Li_2O.2SiO_2$ em relação ao vidro inicial, estes materiais podem ser usados na preparação de materiais fotoplásticos e fotocerâmicos. As propriedades importantes destes materiais incluem um elevado coeficiente de expansão térmica [38].

4.1.2 Fração Cristalina Superficial

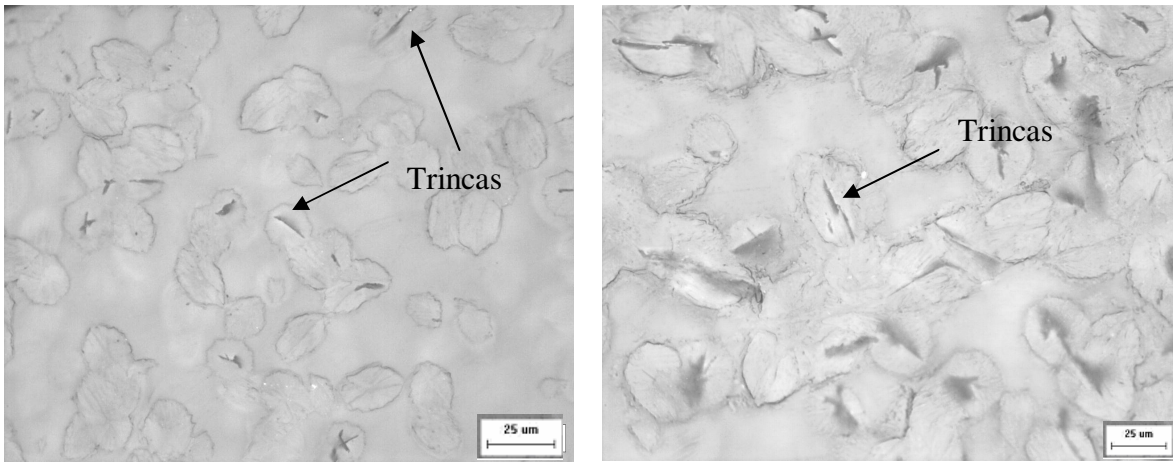
Para a determinação da fração cristalina optamos por medir as áreas dos cristais na superfície e relacionar com a área total da região medida. Outra possibilidade seria a de obter a fração cristalina através das medidas de difração de raios X. Porém esse método tem maior complexidade para sua implementação. Como analisamos as regiões superficiais com as técnicas de indentação, as frações que nos interessam são as correspondentes às áreas na superfície. Por isto optamos por essa metodologia. Evidentemente os valores de fração cristalina do volume devem ser diferentes dos obtidos por fração cristalina superficial. Todavia as pequenas diferenças não são tão importantes, mas deve-se estar ciente dessa variação.

A fração cristalina superficial foi medida a partir da área das diferentes regiões obtidas pelas imagens de microscopia óptica da superfície utilizando o programa computacional UTHSCSA ImageTool. A partir das imagens das superfícies do vitrocerâmico dissilicato de lítio, a fração cristalina superficial e calculada usando a seguinte relação:

$$F_c = S_c / S \tag{24}$$

Onde S é a área da foto e S_c é a área dos cristais que aparecem revelados na superfície da imagem.

A Fig.4.2 apresenta imagens obtidas por microscopia óptica das superfícies dos vitrocerâmicos de dissilicato de lítio que foram atacadas por solução de ácido fluorídrico para revelação dos cristais na superfície. Essas amostras foram tratadas por 5 h na temperatura de 475°C para a nucleação de cristais. Na fig.4.2(a) é mostrada a amostra tratada posteriormente por 2 h a 563°C enquanto que na Fig. 4.2(b) é mostrada a imagem da amostra tratada por 3 h na mesma temperatura. Pode-se verificar o aumento da fração de área correspondente à fração cristalina superficial que passou de 55% para 73% devido ao aumento do tamanho dos cristais.



(a) 475°C por 5 h + 563 °C por 2 h (Fração cristalina 55%)

(b) 475°C por 5h + 563°C por 3h (Fração cristalina 73%)

Figura 4.2 - Imagens das superfícies do vidro dissilicato de lítio obtido por microscopia óptica mostrando que na amostra tratada termicamente por 2h a 563 °C (a) os cristais são menores comparados com a amostra tratada por 3h a 563 °C (b).

A Tab. 4.1 que apresenta os resultados da fração cristalina superficial para os diferentes processos de tratamentos térmicos.

Tabela 4.1 -

Tempos de tratamento térmico e frações cristalinas para o tratamento térmico do Dissilicato de Lítio (LS2)

Processos	**Tempo de Nucleação (475°C)**	**Tempos de Crescimento (563°C)**	**Fração cristalina superficial %**
Sem tratamento	0 h	0h	0
Só nucleação	2h	0h	Não determinado.
	5h	0h	Não determinado.
	10h	0h	Não determinado.
Nucleação + crescimento	2h	0,5 h	2,1
		1h	5,5
		2h	22
		3h	37
		24h	~100
Nucleação + crescimento	5h	0,5 h	6,1
		1h	15
		2h	55
		3h	73
		24h	~100
Nucleação + crescimento	10h	0,5h	13
		1h	26
		2h	91
		3h	~100
		24h	~100

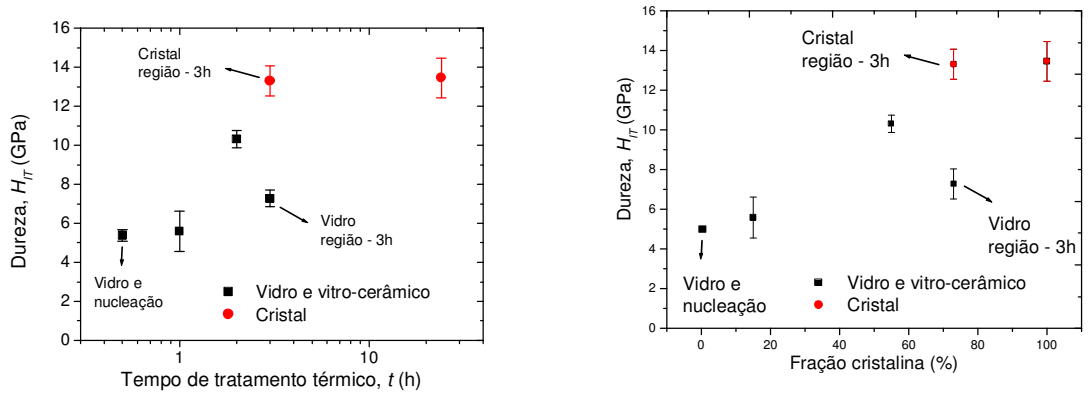
A porcentagem de fração cristalina superficial não pode ser determinada nas amostras que foram submetidas somente aos processos de tratamento térmico de nucleação porque nessas amostras o tamanho dos cristais era muito pequeno para resolução do microscópio óbtico. Consideramos a fração cristalina superficial igual a zero para a amostra sem tratamento térmico.

Observou-se que à medida que aumenta o tempo de tratamento térmico de crescimento cristalino na temperatura de 563 °C têm-se um aumento da porcentagem de fração cristalina superficial. Após 24h de tratamento térmico a fração cristalina superficial aparenta ser de 100% para todos os tempos de nucleação. Para o tempo de nucleação de 10h a fração cristalina superficial aparente de 100% é observada já com tempo de crescimento cristalino de apenas 3h.

Indicamos uma fração cristalina superficial como sendo de aparentemente 100% pois não foram observadas regiões amorfas bem definidas por microscopia ótica da superfície nessas amostras. Todavia podem existir regiões amorfas de pequenas dimensões entre os cristais, principalmente nas amostras com tratamento de nucleação de 2h e crescimento de 24h, como também na amostra com 10h de nucleação e 3h de crescimento dos cristais. Assim apesar da cristalinidade se aproximar de 100% não há absoluta certeza em face da técnica utilizada para essa medida. Os espectros de difração de raios X não apresentam indícios de fases amorfas nessas amostras. No desenvolver do texto será assumido que nessas amostras a fração cristalina superficial é de 100%, mas valem as ressalvas aqui colocadas.

4.2 MEDIDAS DE DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE POR NANOINDENTAÇÃO

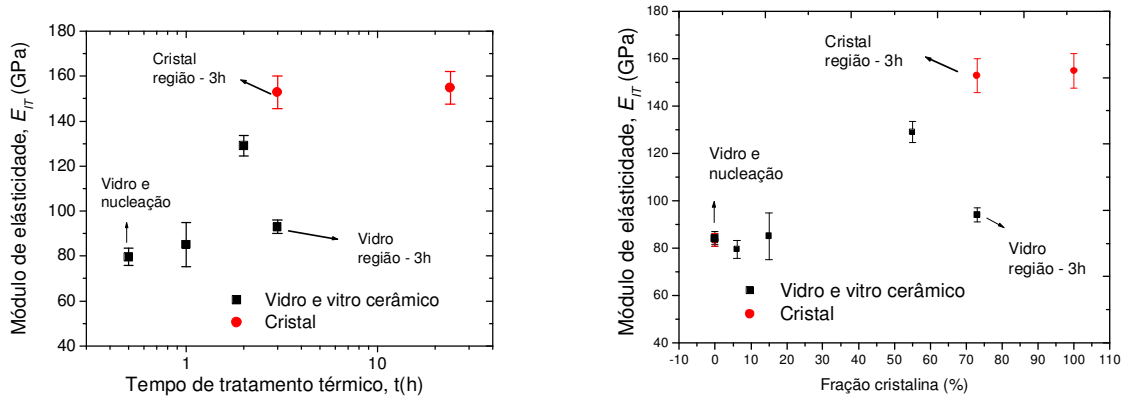
A dureza e o módulo de elasticidade foram medidos pela técnica de nanoindentação para os diferentes tempos de crescimento de cristais. Na Fig.4.3 é apresentada a variação da dureza, para as amostras que foram submetidas a um tempo de nucleação de 5h. São apresentados os resultados considerando o tempo de tratamento térmico para o crescimento de cristais Fig.4.3(a) e também em função da fração cristalina superficial Fig.4.3(b).



(a) **(b)**

Figura 4.3 - Gráfico da variação da dureza, para o tratamento térmico com 5h de nucleação, em função do: (a) tempo de tratamento térmico a 563°C, (b) fração cristalina superficial.

Na Fig.4.4 é apresentada a variação dos valores do módulo de elasticidade, para as amostras que foram submetidas a um tempo de nucleação de 5h. São apresentados os resultados considerando o tempo de tratamento térmico para o crescimento de cristais fig.4.4(a) e também em função da fração cristalina superficial fig.4.4(b).



(a) **(b)**

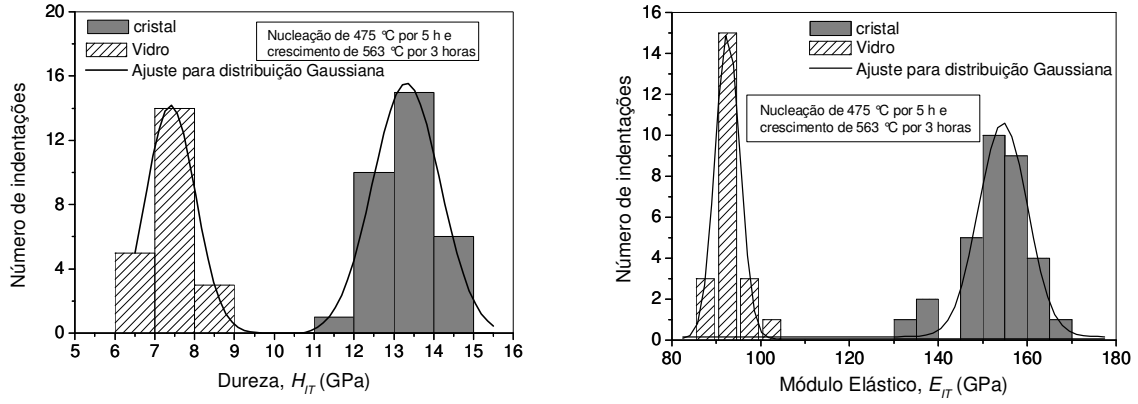
Figura 4.4 - Gráfico da variação do módulo de elasticidade, nas amostras submetidas ao tratamento térmico com 5h de nucleação, a 475°C em função do: (a) tempo de tratamento térmico a 563°C, (b) fração cristalina superficial.

Os valores de módulo de elasticidade e de dureza, nas amostras do sistema dissilicato de lítio aumentam com o crescimento da fração cristalina superficial. A dureza

do material totalmente cristalino é em torno de 13 GPa enquanto que para o vidro sem tratamento térmico a dureza é de 5 GPa. Tratamentos de nucleação de 5h e tempo de crescimento de 0,5h e 1h correspondente à fração cristalina superficial de até 15% não alteram a dureza.

Para 2h de tratamento na temperatura de crescimento cristalino a fração cristalina superficial passa para 55% e ocorre um aumento da dureza para valores da ordem de 10 GPa.

Na amostra tratada por 3h, que apresenta 73% de fração cristalina superficial, existem 2 comportamentos bem definidos: indentações na região do cristal e na região fora do cristal. Nesse caso foi observado um comportamento bimodal. Nessa amostra foi realizado um estudo bem mais detalhado das medidas de dureza, com um número bem maior de indentações. Como podemos ver no gráfico da fig.4.5 existem dois grupos de valores de dureza e de módulo de elasticidade para essa amostra.



(a) **(b)**

Figura 4.5 - Gráficos (a) e (b) apresenta dois grupos de valores de dureza e módulo de elasticidade para amostra tratada em temperaturas de nucleação 475 °C por 5h e crescimento de cristais 563 °C por 03h (73% de fração cristalina superficial). (a) Número de indentações em função dos valores de dureza. (b) Número de indentações em função dos valores de módulo de elasticidade.

Os gráficos (a) e (b) representam esse comportamento bimodal que é caracterizado por dois grupos de indentações que atingem as regiões cristalinas e vítreas. Nessa amostra os cristais já possuem um tamanho suficientemente grande de modo que as indentações

podem ser completamente feitas no interior de um só cristal. A região cristalina diferencia-se da região vítrea pelos contornos de grãos (cristais) que são bem definidos. Esta definição foi conseguida posteriormente às medidas submetendo a amostra a um ataque químico. Com esse ataque químico os cristais tornam visíveis em um microscópio óptico conforme mostrado na Fig.4.2(b).

O valor do módulo de elasticidade quando a ponta penetra na região do vidro apresenta valores correspondentes à fase vítrea e o valor do módulo de elasticidade para o cristal é observado quando a ponta penetra num grão cristalino. Por meio da técnica de microindentação não é possível identificar essa diferença com tanta precisão. A técnica de nanoindentação tem a vantagem de selecionar uma pequena região da amostra a ser analisada e, portanto a possibilidade de fazer penetração em grãos individuais. Todavia a extensão do campo elástico abrange não só os cristais mas também sofre efeito da região amorfa ao redor do cristal.

Na amostra tratada por 2h o comportamento bimodal não é observado. Isto é explicado pelo fato dos cristais serem menores e as indentações atingirem regiões que abrangem regiões vítreas e cristalinas, todavia sem que seja possível separar claramente cada uma das indentações, face os tamanhos dos grãos serem menores, os valores medidos para o módulo de elasticidade e para a dureza apresentam um valor médio entre os obtidos para cada região separadamente. Por exemplo, para a dureza o valor foi de 10,3 GPa que está entre os valores obtidos para a região vítrea para amostra tratada a 3h (7,3 GPa) e para a região cristalina (13,3 GPa). Considerando que a fração cristalina superficial é de 55% pode-se pensar numa média considerando os mesmos pesos para cada valor.

Deve-se notar que há um aumento da dureza da região vítrea em função do aumento da fração cristalina superficial. Este efeito deve ser estudado com mais cuidado sendo que a presença de tensões residuais aumenta a dureza medida por indentação instrumentada [39].

Para um material totalmente cristalino os átomos estão situados em um arranjo que se repete, ou seja, que é periódico ao longo de grandes distâncias atômicas. A resistência que a vitrocerâmica oferece à deformação, ou seja, para romper as ligações atômicas está

relacionada com a dureza. A dureza é máxima quando têm-se uma amostra totalmente cristalina. Isto aconteceu com a amostra tratada a 24h que apresentou a maior dureza.

A presença de defeitos na superfície do vidro pode influenciar negativamente nos resultados obtidos por micro ou nanoindentações, pois, indentações que ocorrem no defeito pode provocar afetar os valores medidos da dureza e do módulo de elasticidade. Isto foi observado nas amostras onde o tratamento térmico de crescimento cristalino ocorreu por 2h, 3h e 24h. Esses defeitos geram valores baixos para a dureza e o módulo de elasticidade. Algumas indentações não foram consideradas na média após uma análise por microscopia das regiões indentadas e das curvas de força x penetração correspondentes.

4.2.1 Dureza e Módulo de Elasticidade em Torno de Cristais Embutido na Matriz Vítrea

As figuras 4.6- (c) até (f) mostram os mapas da variação da dureza e módulo de elasticidade em função da posição obtidos de 2 matrizes de indentações realizadas nas regiões abrangendo diferentes cristais após tratamento térmico de nucleação 5 h a 475°C e cristalização por 2 horas a 563°C. Nas figuras 4.6- (a) e (b) são apresentadas as imagens de microscopia óptica das 2 diferentes matrizes de indentações realizadas em torno de diferentes cristais.

A dureza e o módulo de elasticidade das duas diferentes matrizes apresentam maiores valores no cristal se comparados com as regiões que circundam o cristal e diminuem à medida que as indentações estão localizadas mais distantes do cristal.

Foi usada uma carga baixa, de 20 mN, para não gerar trincas no cristal ou na região vítrea e também para que as deformações geradas por uma indentação não influenciem a medida de dureza feita na indentação vizinha. Assim foi possível realizar várias indentações num só grão cristalino, sendo que as distâncias entre as indentações foram de 10 µm. Após as medidas de nanoindentação as imagens foram feitas por microscopia óptica evidenciando as matrizes de indentações.

A dureza das vitro-cerâmicas é dependente da estrutura do cristal formado, da orientação cristalina e do estado de tensões residuais (tensão ou compressão) em torno dos cristais. Os efeitos da anisotropia das estruturas sobre as medidas de dureza são bem

conhecidas, porém os efeitos de tensão residual sobre a dureza são menos conhecidos. Nos materiais vitrocerâmicos as tensões surgem durante o resfriamento da temperatura de transição vítrea para a temperatura ambiente, devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre as fases vítreas e cristalinas do LS2. Nos locais onde as tensões são elevadas podem ocorrer micro trincas que influenciam o grau de funcionalidade e confiabilidade da vitro-cerâmica. Portanto é importante conhecer a distribuição e magnitude do campo de tensões residuais nos materiais, para assim determinar sua qualidade para fins tecnológicos.

Mastelaro e Zanotto [40] determinaram o coeficiente de expansão térmica do dissilicato de lítio para o vidro e cristal. Os seus resultados mostraram que o coeficiente de expansão térmica do cristal é menor do que do vidro indicando que em temperatura ambiente os cristais embutidos na matriz vítrea estão sob compressão.

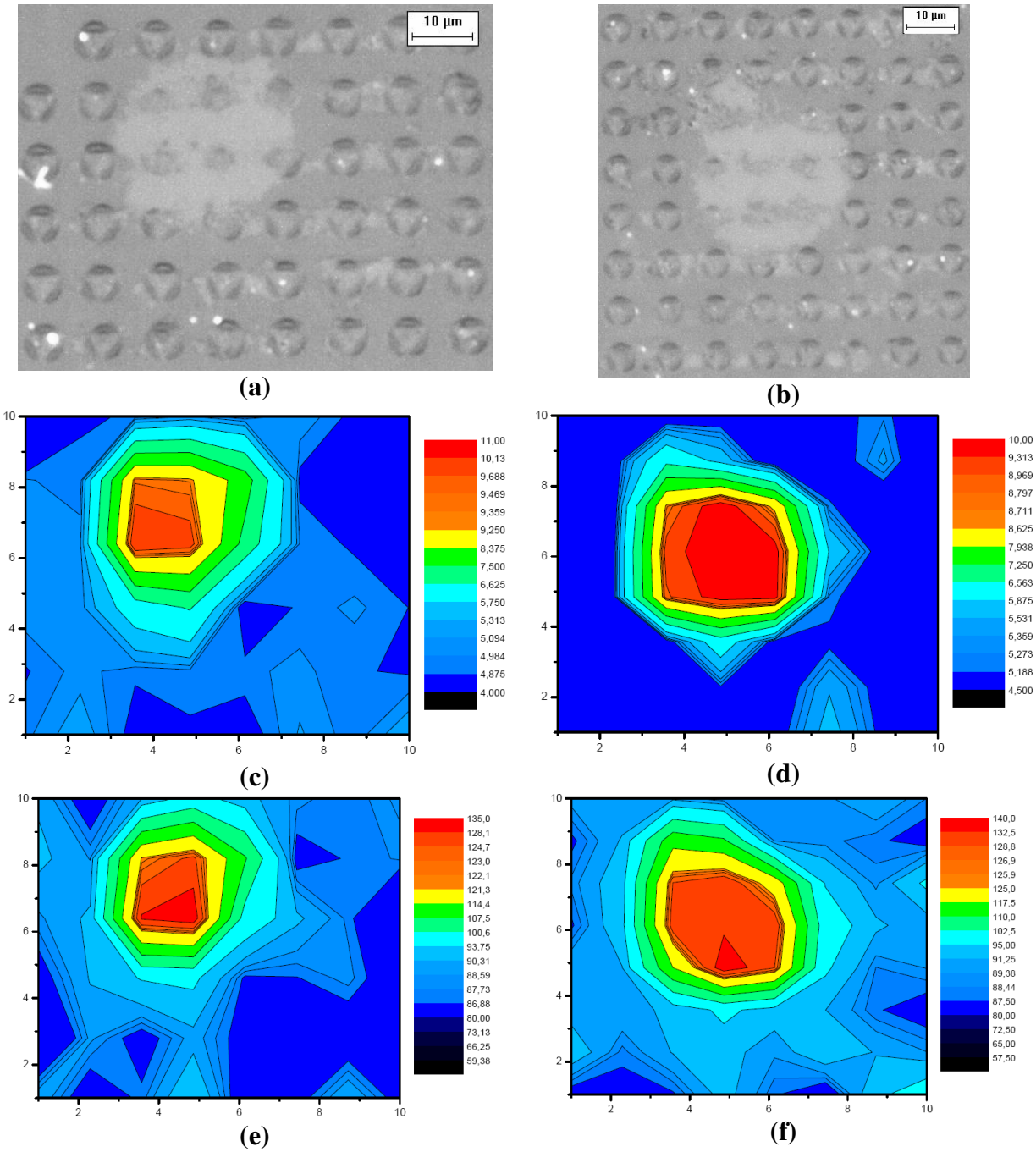


Figura 4.6 - Imagens de microscopia óptica das matrizes de indentações nas regiões de 2 diferentes cristais da amostra tratada por 5h a 475°C mais 2h a 563°C (a) e (b) , mapas da dureza (c) e (d) e mapas do módulo de elásticidade (e) e (f).

Soares e Lepienski [41] utilizaram a técnica de nanoindentação para medir o campo de tensões em torno de um cristal presente na matriz vítrea do dissilicato de lítio. As propriedades

mecânicas em torno de cristais embutidos na matriz vítrea são dependentes do estado de tensões em torno dos cristais conforme mostrado por Soares e Lepienski.

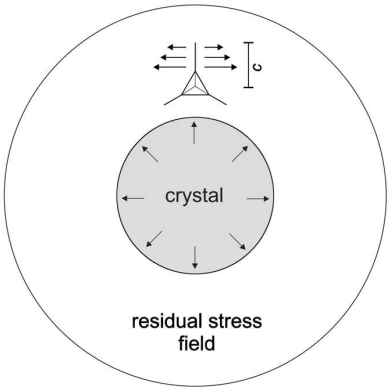


Figura 4.7 - Representação esquemática do campo de tensões que atua sobre o comprimento das trincas radiais de uma indentação canto de cubo. O cristal esta sob compressão, existindo um estado de tensão trativa agindo no vidro, o que leva ao aumento no comprimento da trinca radial perto do cristal [41].

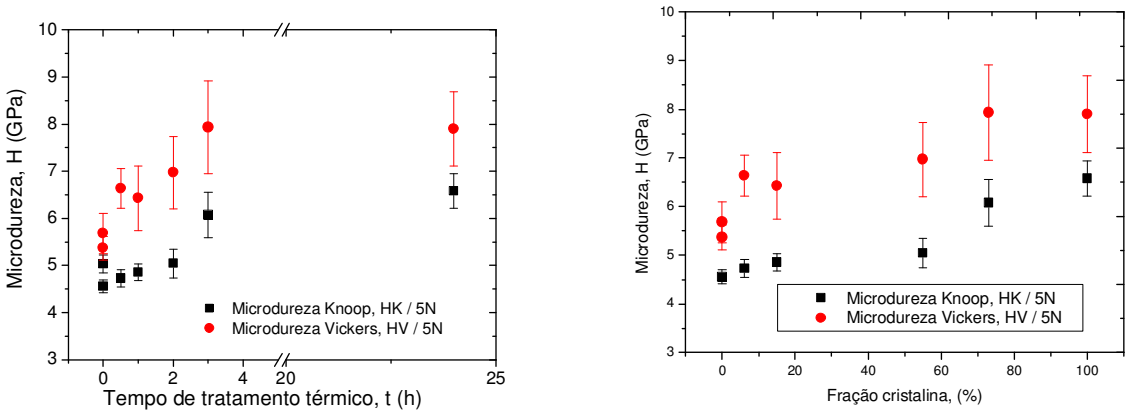
No dissilicato de lítio parcialmente cristalizado os cristais estão sob compressão, e o campo de tensões agindo sobre a matriz vítrea é de tração. Nos materiais vitrocerâmicos as tensões surgem durante o resfriamento da temperatura de transição vítrea para a temperatura ambiente, devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre as fases vítreas e cristalinas do LS2 [41]. O campo de tensões residuais em torno dos cristais é mais intenso numa região a distâncias menores que 100μm da superfície do cristal, diminui à medida que a distância aumenta.

Marhussian e Mesgar [42] verificaram que em vidros de composição MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5 as tensões mecânicas são compressivas e crescem com o aumento da quantidade de P_2O_5 em relação SiO_2, o que provoca um aumento da tenacidade à fratura.

4.3 MEDIDAS DE MICRODUREZA

4.3.1 Dureza Vickers e Knoop

Na fig.4.8 são apresentadas as variações das microdurezas Vickers e Knoop para o tratamento térmico de nucleação de 475°C por 5h em função do tempo de tratamento térmico (a) e em função da fração cristalina superficial (b). A carga aplicada foi de 5N.



(a) **(b)**

Figura 4.8 - Variação da microdureza Vickers e Knoop, com carga de 5N; (a) em função do tempo do tratamento térmico e (b) em função da fração cristalina superficial para tempo de nucleação de 5 h.

Verifica-se que a microdureza Vickers e Knoop aumentam para o tratamento térmico de até 3h (73% de fração cristalina superficial). Há somente um pequeno aumento na amostra de 3h até 24h de tratamento térmico quando a fração cristalina superficial passa de 73% para 100%. A microdureza Vickers sempre apresenta valores maiores do que a microdureza Knoop para todos os tempos de tratamento térmico.

Gong, e outros [43] fizeram uma comparação entre a dureza Knoop e Vickers em sete cerâmicas de nitreto de silício. Os valores de dureza foram medidos a uma carga aplicada de 2,45 N para ambos indentadores Knoop e Vickers. Verificou-se que a dureza Knoop, HK, é geralmente menor do que a correspondente Dureza Vickers, HV. A diferença entre a dureza Vickers e Knoop pode ser atribuída à recuperação elástica que ocorre na indentação. A fig.4.9 apresenta o gráfico comparando a dureza Vickers com a dureza Knoop.

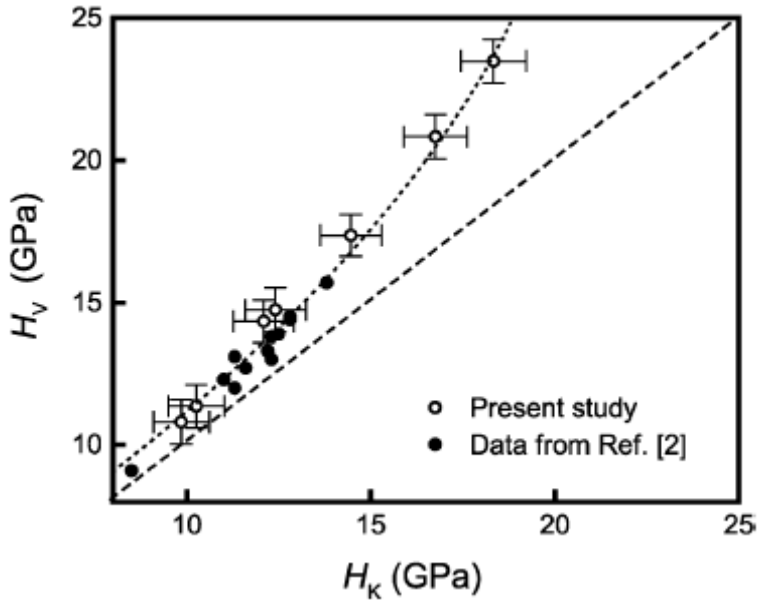


Figura 4.9 - Comparação entre HK e HV. [43].

Junqiu Zhang e Mototsugu Sakai [44] estudaram o efeito da geometria de indentadores piramidais sobre o comportamento elastoplástico de cerâmica e metais. Foram realizadas medidas de dureza com diferentes ângulos de inclinação entre as faces dos indentadores. A tab.4.2 apresenta então os resultados de dureza para diferentes materiais (soda lime glass, Si_3N_4, MgO) e tipos de identadores (Vickers, Berkovich e Knoop) para diferentes ângulos de inclinação entre as faces.

Tabela 4.2 – Dureza medida com vários penetradores [44]

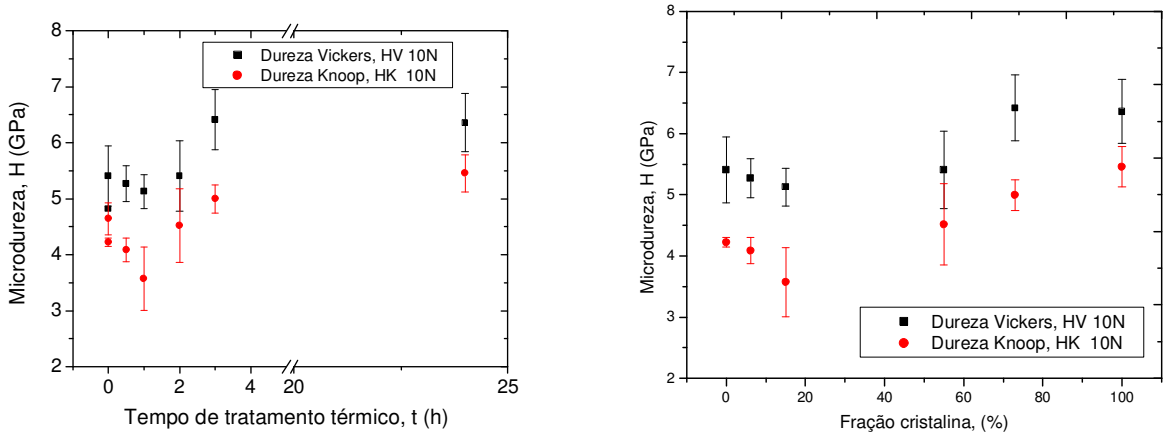
Material	Dureza (GPa)						
	Vickers			Berkovich			Knoop
	10°	22°	40°	11.4°	24.7°	43.7°	25.2°
Vidro alcalino	3,38	5,86	8,33	3,77	5,63	7,63	4,71
Si_3N_4	11,0	16,2	22,9	11,3	16,2	23,0	14,1
MgO	4,87	6,12	6,55	5,34	5,84	5,08	5,62

A tabela apresenta resultados maiores de dureza com penetradores do tipo Vickers para todos os materiais comparados com a dureza Knoop. Uma exceção foi para o

penetrador com ângulo de 10° para o qual as durezas foram menores que as durezas Knoop para todos os materiais. Os resultados de dureza obtidos para o indentador do tipo Berkovich apresenta resultados intermediários. Os resultados obtidos para o vidro do tipo alcalino (SL-glass) são similares aos resultados da microdureza mostradas na Fig.4.8 para o vidro dissilicato de lítio LS_2 .

4.3.2 Dureza Vickers e Knoop com Carga de 10N

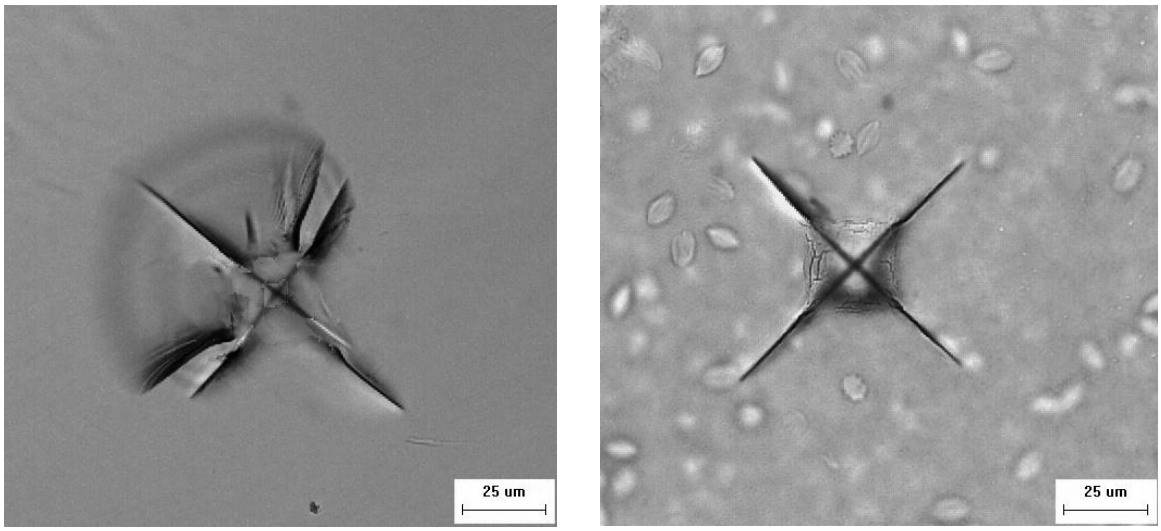
Na fig.4.10 é apresentado à variação da microdureza Vickers e Knoop, com carga aplicada de 10N e em amostras submetidas ao tratamento térmico de nucleação 475°C por 5h; (a) em função do tempo de tratamento térmico e (b) em função da fração cristalina superficial.



(a) **(b)**

Figura 4.10 - Variação da microdureza Vickers e Knoop, para tempo de nucleação de 5 h, com carga de 10N; (a) em função do tempo do tratamento térmico e (b) em função da fração cristalina superficial.

As medidas apresentaram queda na microdureza Vickers e Knoop até 01h de tratamento térmico (15% de fração cristalina superficial), um aumento do valor da microdureza Vickers e Knoop entre 01h e 03h de tratamento térmico (73% de fração cristalina superficial) e um pequeno aumento do valor da microdureza Knoop para a amostra com 24h de tratamento térmico 100% de fração cristalina superficial. Entretanto a microdureza Vickers apresenta uma variação muito pequena entre 73% e 100% de fração cristalina superficial.



(a) Vidro **(b) 475°C por 05h + 563°C por 01h**

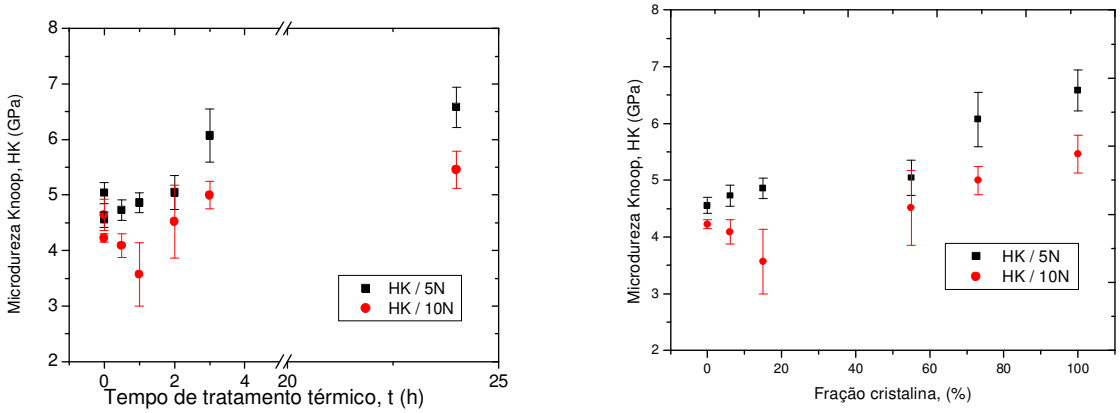
Figura 4.11 (a,b) - Micrografias da superfície em vidro dissilicato de lítio sem tratamento térmico (a) e com tratamento térmico de 475 ºC por 5h de nucleação mais 563°C por 1h de crescimento (b). Foram feitas indentações com ponta de diamante Vickers sendo que a carga utilizada foi de 10N .

Observa-se na fig.4.10 que na amostra tratada termicamente 05h a 475 °C + 01h a 563 °C um valor baixo de dureza Vickers medidas sob carga de 10N. Imagen típica da impressão para essa carga é mostrada na fig.4.11. (a) e (b).

Observa-se na fig.4.11: que em (a) existe a formação de trincas radiais secundárias e laterais enquanto que em (b) não ocorre a formação de trincas radiais secundárias e não se observa a formação de trincas laterais; a impressão formada pelo penetrador Vickers em (b) apresenta-se mais definida comparada com a impressão em (a); em (b) as trincas radiais primárias apresentam-se bem definidas se comparado com (a). A dispersão da dureza do vidro (fig. 4.10) é maior comparado com a dispersão apresentada pela amostra com 1h de crescimento. Estas observações podem ter contribuído para o valor baixo de dureza Vickers apresentado pela amostra tratada termicamente 05h a 475 °C + 01h a 563 °C, medidas sob carga de 10N.

4.3.3 Dureza Knoop com Carga de 5N e 10N

Na fig.4.12 são comparados os resultados da microdureza Knoop, com cargas aplicadas de 5N e 10N em amostras tratadas por 5 h em 475 °C, (a) em função do tempo de tratamento térmico a 563 ºC e (b) em função da fração cristalina superficial.

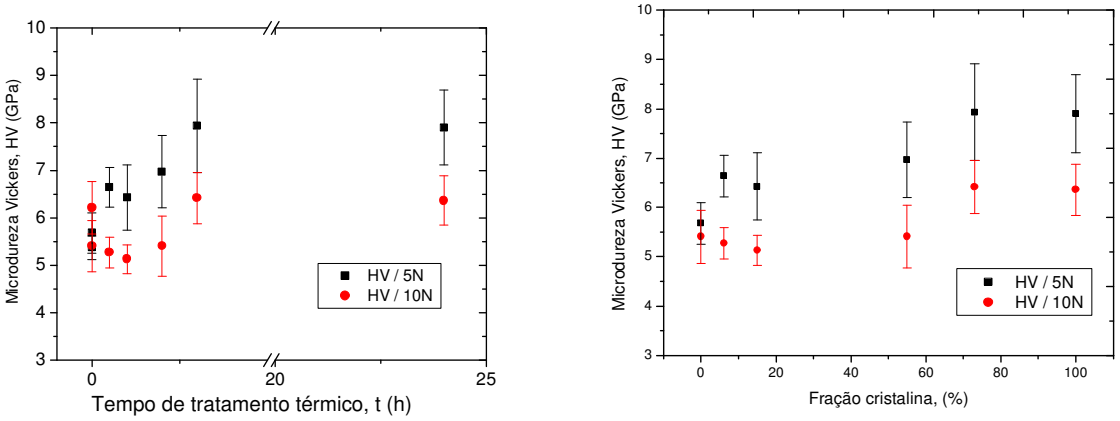


(a) **(b)**

Figura 4.12 - Variação da microdureza Knoop, com carga de 5N e 10N e para tempo de nucleação de 5 h a 475 ºC; (a) em função do tempo do tratamento térmico e (b) em função da fração cristalina superficial.

4.3.4 Dureza Vickers com Carga de 5N e 10N

Na fig.4.13 é apresentado à variação da microdureza Vickers, com carga aplicada de 5N e 10N e para tempo de nucleação de 5 h.; (a) em função do tempo de tratamento térmico e (b) em função da fração cristalina superficial.



(a) **(b)**

Figura 4.13 - Variação da microdureza Vickers, com carga de 5N e 10N e para tempo de nucleação de 5 h; (a) em função do tempo do tratamento térmico e (b) em função da fração cristalina superficial.

A partir das figuras 4.12 e 4.13 pode-se observar que os vitrocerâmicos de dissilicato de lítio possuem dureza maior para indentações com cargas menores.

Gong, entre outros [45] estudaram a dependência da carga de indentação sobre os valores de dureza no vidro alcalino. Eles verificaram que a dureza decresce com o aumento da carga aplicada. A fig.4.14 apresenta a reprodução da figura do trabalho de Gong e colaboradores para a variação da dureza em função da carga de indentação.

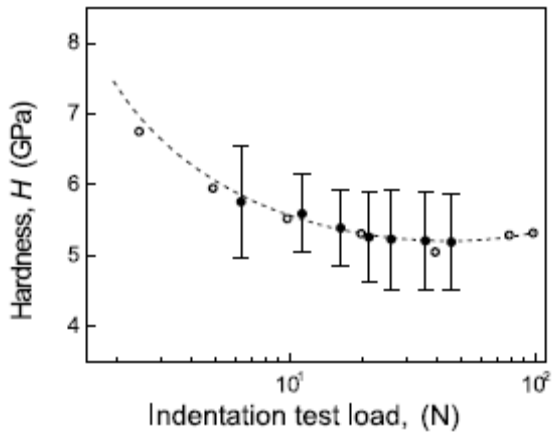


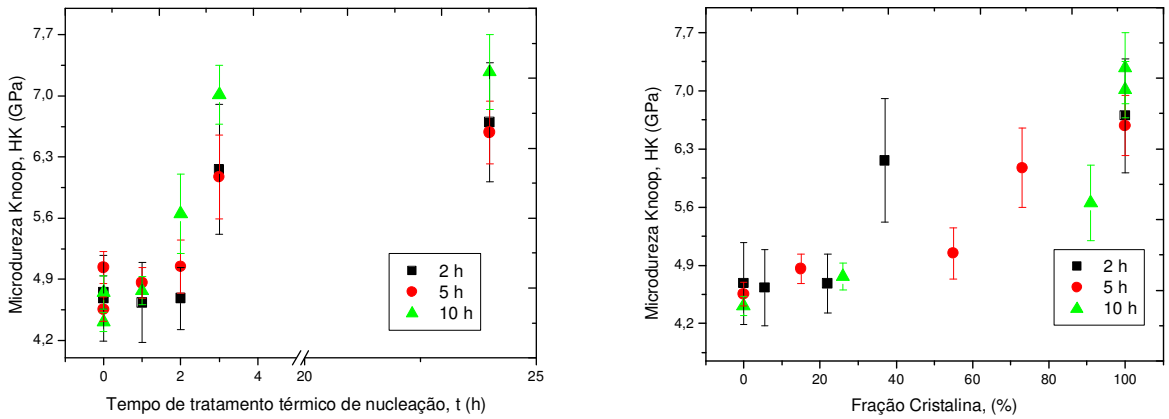
Figura 4.14 - Medidas de dureza H em função da carga aplicada indicando durezas mais elevadas na superfície [45].

É observado que a dureza para o vidro soda lime decresce com o aumento da carga aplicada. Portanto a diminuição da dureza em função da carga aplicada obtida para o dissilicato de lítio também é observada em outros tipos de vidros.

4.3.5 Dureza em Função do Tempo de Nucleação

Neste item são apresentados resultados da microdureza Knoop e Vickers em função dos diferentes tratamentos térmicos de nucleação. Os tratamentos térmicos foram: nucleação a 475ºC por 2h, 5h e 10h e crescimento cristalino a 563 ºC por 1/2h,1h, 2h, 3h e 24h. As frações cristalinas são mostradas na Tab.4.1.

Na fig.4.15 é apresentada a variação da dureza Knoop, com carga de 5N; (a) em função do tempo do tratamento térmico e (b) em função da fração cristalina superficial.



(a) **(b)**

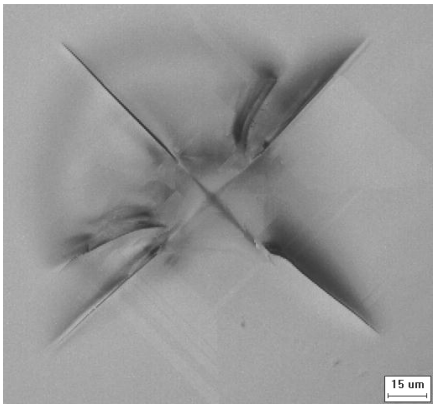
Figura 4.15 - Variação da dureza Knoop, para carga aplicada de 5N; (a) em função do tempo do tratamento térmico e (b) em função da fração cristalina superficial.

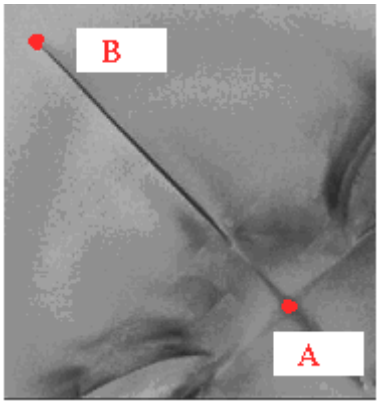
As amostras do dissilicato de lítio foram tratadas termicamente na temperatura de nucleação 475°C e crescimento de cristais 563°C. As amostras com 100% de fração cristalina superficial tiveram os seguintes comportamentos: O tempo de 10h de nucleação e 3h de crescimento cristalino forneceu resultados maiores (7,0 *GPa*) nas medidas de dureza comparado com o tempo de 2h de nucleação e 24h de crescimento cristalino que apresentou dureza de (6,7 *GPa*), e o tempo de 10h de nucleação e 24h de crescimento cristalino forneceu resultados maiores (7,3 *GPa*) de dureza comparado com o tempo de 2h de nucleação e 24h de crescimento cristalino.

Os resultados de dureza Vickers, com carga de 5N apresentaram uma variação semelhante nos tratamentos térmicos de nucleação 475°C por 2h, 5h e 10h.

4.4 MEDIDAS DE TENACIDADE A FRATURA

A determinação da tenacidade à fratura foi realizada utilizando-se um penetrador Vickers e as cargas utilizadas nos testes foram de 5N, 10N e 20N. Os testes consistiram no carregamento da ponta sobre a superfície do material por 30 segundos e foram feitas 10 indentacões em cada amostra. As medidas de tenacidade foram realizadas através da medida do comprimento das trincas radiais que ocorrem nos cantos das impressões deixadas pelo penetrador Vickers. A fig.4.16 apresenta a imagem de uma indentação Vickers em vidro dissilicato de lítio sem tratamento térmico.





(a) **(b)**

Figura 4.16 - (a) Impressão Vickers e (b) trinca radial

O tamanho da trinca radial foi determinada pela distância entre o ponto A (centro da impressão) até o ponto B (ponto máximo de crescimento da trinca) conforme mostrado na fig.4.16-(b). Foram medidos os comprimentos das quatro trincas radiais que ocorrem nos cantos da impressão Vickers fig.4.16-(a) e realizado a média.

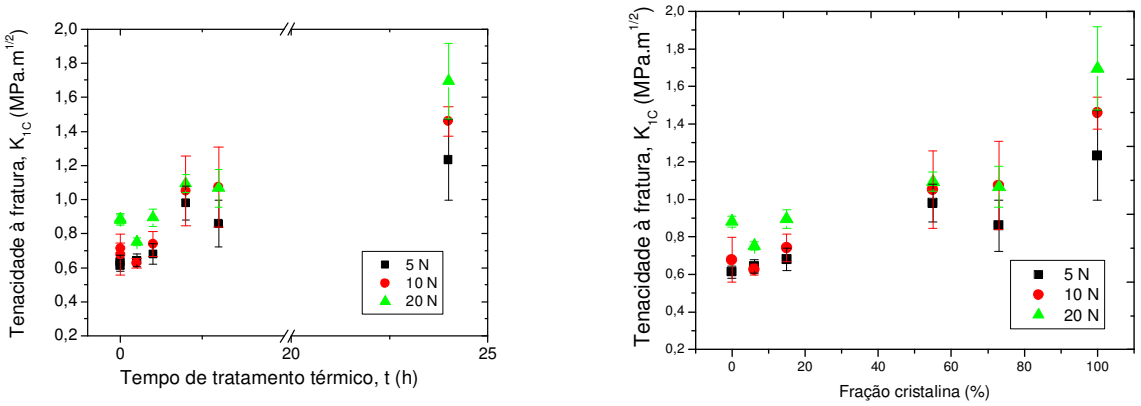
A tenacidade à fratura é definida como uma medida da resistência do material para a propagação da trinca. A tenacidade à fratura foi obtida pela seguinte relação [23]:

$$K_{IC} = \xi \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \qquad (25)$$

onde ξ é uma constante que depende da geometria do penetrador e vale 0,016 ± 0,004 para a ponta Vickers, E é o módulo elástico, H é a dureza do material, P é a carga máxima de penetração utilizada e c é o tamanho da trinca radial. Os valores de E e H utilizados no cálculo foram obtidos nas medidas por nanoindentação.

4.4.1 Tenacidade à Fratura para Diferentes Cargas Aplicadas

Na fig.4.17 é apresentada a variação da tenacidade à fratura, para carga aplicada de 5 N, 10 N e 20 N e tratamento térmico de nucleação 475°C por 5h; (a) em função do tempo de tratamento e (b) em função da fração cristalina superficial.



(a) **(b)**

Figura 4.17 - Variação da tenacidade à fratura, com carga de 5N, 10N e 20N e tratamento térmico de nucleação 475°C por 5h; (a) em função do tempo do tratamento térmico de crescimento cristalino e (b) em função da fração cristalina superficial.

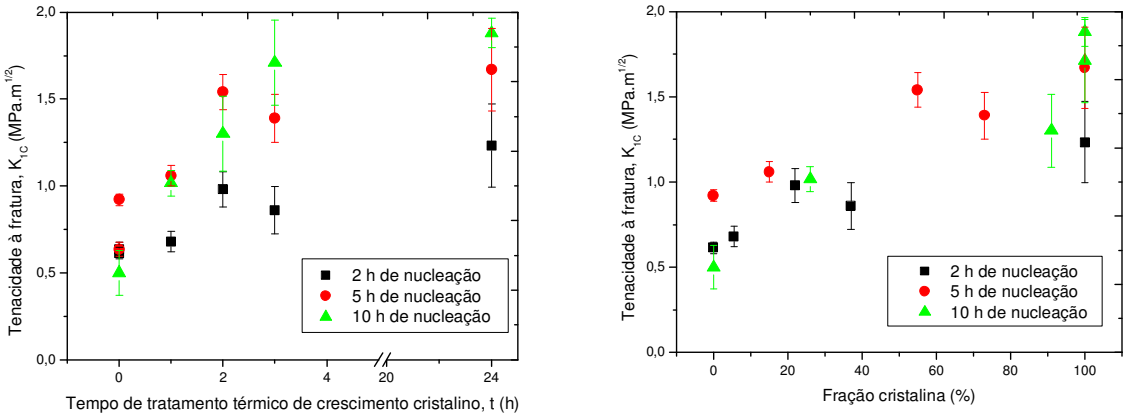
Com o aumento da fração cristalina superficial a tenacidade aumenta em relação ao vidro dissilicato de lítio sem tratamento térmico. Para o tratamento térmico de 24h (100% de fração cristalina superficial) ocorre um grande acréscimo no valor de tenacidade à fratura. Com a cristalização ocorre uma modificação no tipo de formação e propagação das trincas relacionado com a energia necessária para a formação da trinca radial.

A energia necessária para a formação das trincas sofre variações com o aumento da cristalização. Com os cristais dispersos na matriz vítrea têm-se uma modificação na propagação da trinca radial, com a possibilidade de ocorrência de fraturas intergranulares e no interior dos cristais. A orientação cristalina dos planos de clivagem nos cristais individuais afeta a distribuição das trincas além do seu comprimento, conforme será visto posteriormente.

4.4.2 Tenacidade à Fratura para Diferentes Tratamentos Térmicos de Nucleação.

Na fig.4.18 é apresentada a variação da tenacidade à fratura, para carga aplicada de

5 N e tratamentos térmicos de nucleação 475°C por 2h, 5h e 10h; (a) em função do tempo de tratamento térmico de crescimento cristalino (b) em função da fração cristalina superficial.



(a) **(b)**

Figura 4.18 - Variação da tenacidade à fratura, com carga de 5N e tratamento térmico de nucleação 475°C por 2h, 5h e 10h; (a) em função do tempo do tratamento térmico e (b) em função da fração cristalina superficial.

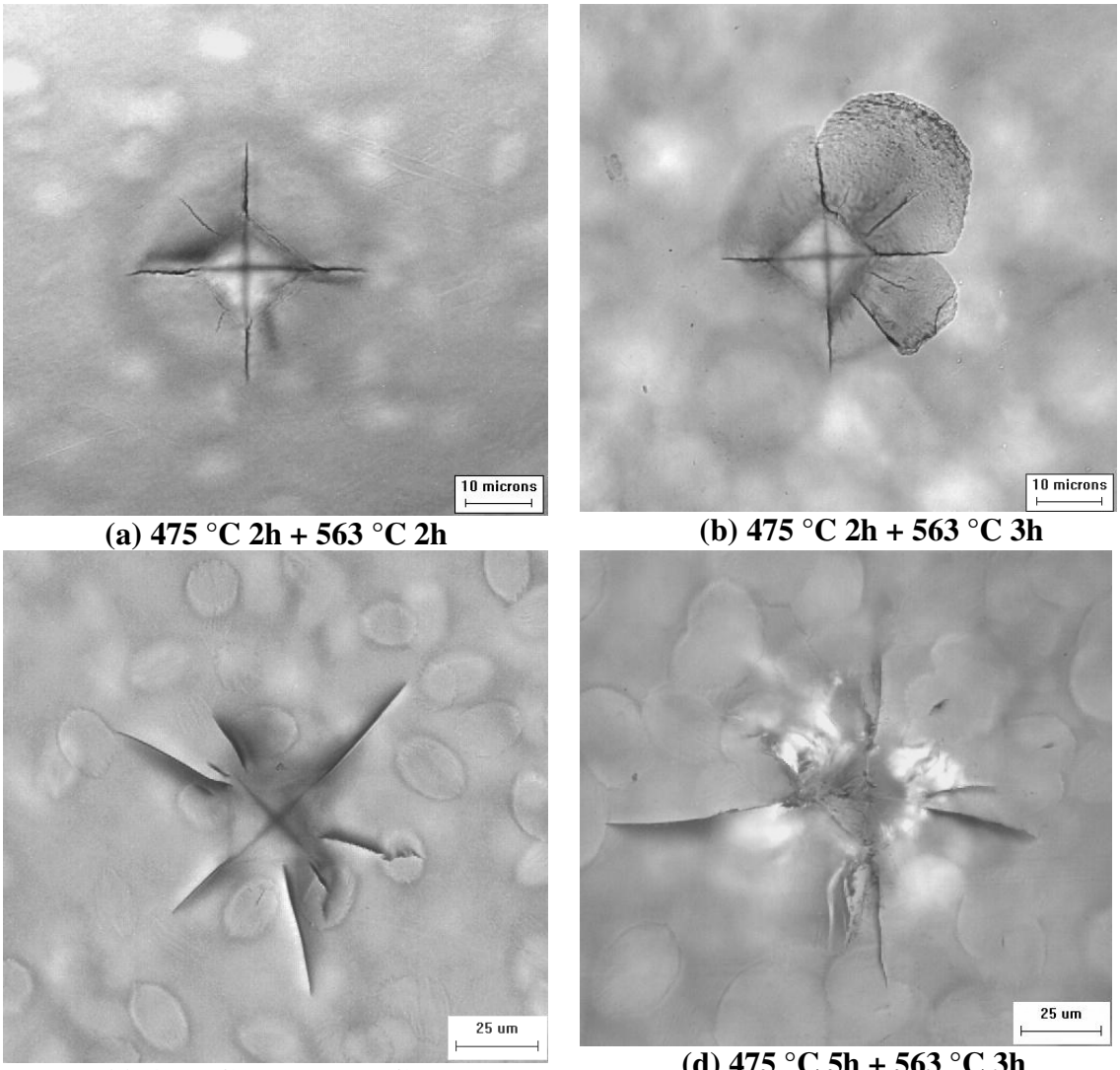
Amostras do vidro dissilicato de lítio tratadas termicamente em nucleação de 475°C por 10h apresentaram fração cristalina superficial de 100% com crescimento de cristais por 3h e 24 h na temperatura de 563°C. Estas amostras apresentaram os maiores valores de tenacidade à fratura comparado com os demais tratamentos térmicos. O tratamento térmico de nucleação 475°C por 10h gerou maior número de núcleos comparado com um tratamento térmico de nucleação 475 °C a 5h e 2h.

As amostras tratadas termicamente a 563°C por 24h apresentaram 100% de fração cristalina superficial para os três tempos de nucleação (2h, 5h e 10h). A Nucleação de 10h por 475°C influenciou os valores de tenacidade à fratura comparado com os demais tratamentos térmicos de nucleação sendo os maiores valores obtidos para esse processo de nucleação.

A amostra tratada termicamente na condição de crescimento cristalino 563°C por 3h após nucleação de 475°C por 10h já obteve fração cristalina superficial de 100%. Com

extensão do tempo de tratamento térmico para 24h houve um pequeno aumento da tenacidade conforme mostrado na fig.4.18.

Amostras com tratamento térmico de nucleação a 475°C por 2h e 5h e crescimento cristalino 563°C de 3h mostram um decréscimo nos valores de tenacidade a fratura, comparado com amostras tratadas por menos tempo.



(a) 475 °C 2h + 563 °C 2h **(b) 475 °C 2h + 563 °C 3h**

(c) 475 °C 5h + 563 °C 2h **(d) 475 °C 5h + 563 °C 3h**

Figura 4.19 - Imagens de microscopia óptica de indentações Vickers realizadas em amostras tratadas termicamente nas condições de nucleação + crescimento de cristais 475°C por 2h + 563°C por 2h e 3h (a) e (b), e 475°C por 5h + 563°C por 2h e 3h (c) e (d).

Na fig.4.19 são apresentados os padrões de trincas em função do tempo de tratamento térmicos de crescimento de cristais. Verifica-se na fig.4.19-(b) a formação de trincas laterais em torno da impressão Vickers o que não ocorre na amostra tratada termicamente em 2h Fig.4.19-(a). Maiores danos e maiores desvios das trincas radiais em torno dos cristais são observados na amostra tratada por 3h comparado com a amostra tratada por 2h. As trincas radiais tornam-se assim passíveis de erros de interpretação e podem ter contribuído para o decréscimo nos valores medidos de tenacidade a fratura.

Os parâmetros usados na obtenção do valor de tenacidade a fratura K_{IC} sofrem mudanças com o aumento da cristalização. Quando a cristalização é aumentada gera-se acréscimo no parâmetro $(E/H)^{1/2}$ pois, E têm um aumento maior com a cristalização do que a dureza H, e um acréscimo muito maior do parâmetro $(P/c^{3/2})$ pois, a carga aplicada P se mantém constante no ensaio de penetração Vickers, mas o comprimento da trinca radial c têm um grande decréscimo com o aumento da cristalização. Esta variação dos parâmetros $(E/H)^{1/2}$ e $(P/c^{3/2})$ produz aumento no valor da tenacidade a fratura com o aumento da cristalização.

A relação $(P/c^{3/2})$ é uma constante apropriada para trincas circulares e com aplicação de cargas centrais. Esta relação considera o desenvolvimento total do sistema de trincas mediana/radial. O sistema de trincas mediana/radial é mostrado na fig.4.20.

Baixos valores de $(E/H)^{1/2}$ correspondem a menores valores de intensidade residual de campo, resultando numa forte recuperação elástica, permitindo uma extensão menor das trincas radiais [29].

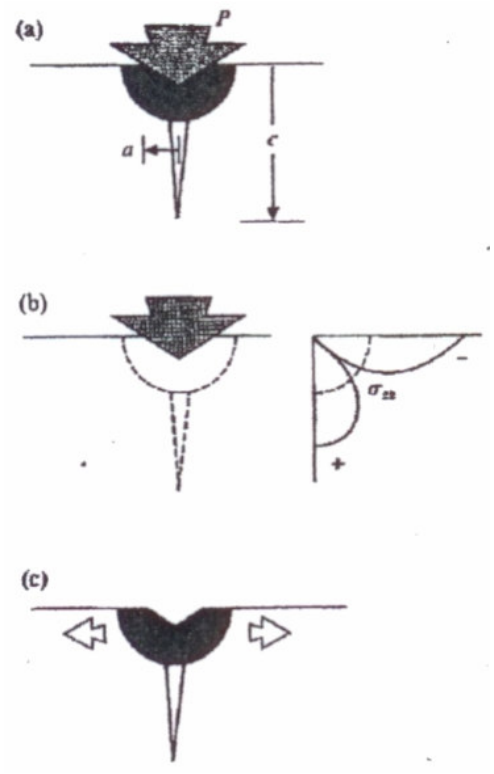


Figura 4.20 - Evolução de trincas radial, mediana e lateral durante o ciclo de carregamento (+) e descarregamento (-). A região preta é marcada por uma deformação irreversível [9].

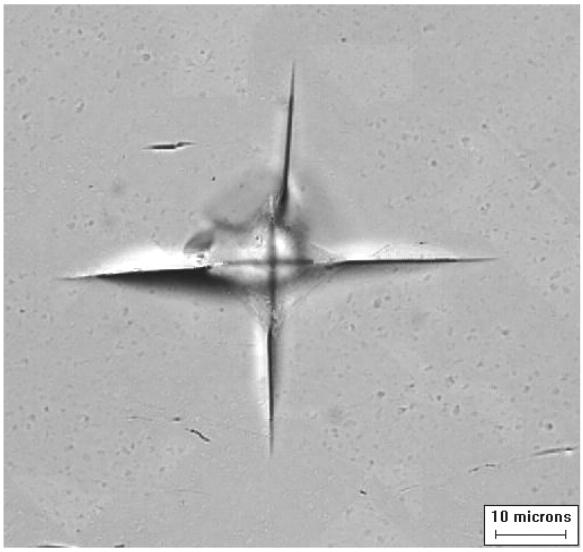
4.5 FRACTOGRAFIA

A análise da superfície de fratura é um método conhecido como fractografia. A fractografia fornece algumas informações tais como, a origem e a direção de propagação das trincas, a interação das trincas com o cristal. Essas informações são úteis para analisar o comportamento mecânico dos vitrocerâmicos.

A seguir são apresentadas seqüências de morfologias das trincas no dissilicato de lítio de indentações Vickers com cargas aplicadas de 5N, 10N e 20N com as diferentes condições de tratamento térmico.

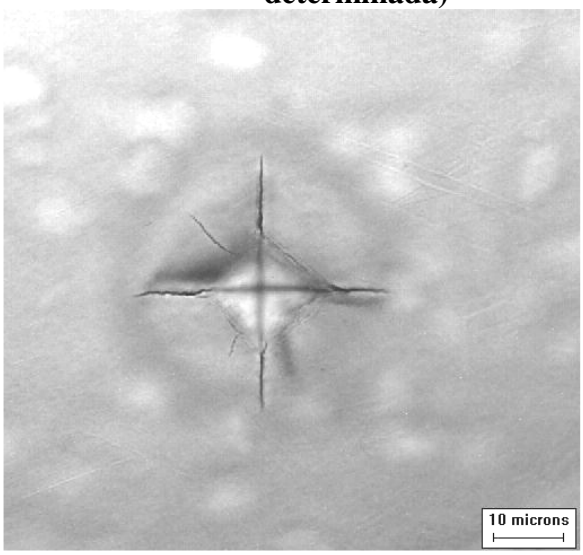
4.5.1 Morfologia das Trincas: Dissilicato de Lítio Carga de Penetração 5N - Tratamento Térmico de 2h de Nucleação a 475°C

As figuras 4.21 (a,b,c,d) mostram micrografias da superfície de indentações Vickers feitas em dissilicato de lítio após tratamento térmico de 475 ºC por 2h de nucleação e com carga aplicada de 5 N.

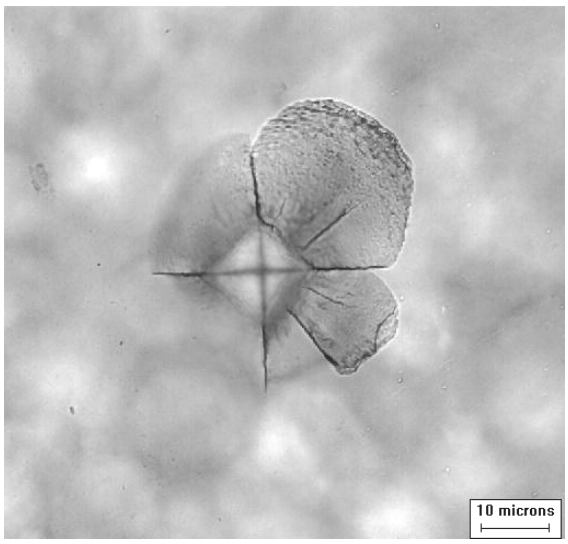


(a) Nucleada
(Fração cristalina superficial não determinada)

(b) 475 °C 2h + 563 °C 1h
(5,5% de fração cristalina superficial)



(c) 475 °C 2h + 563 °C 2h
(22% de fração cristalina superficial)



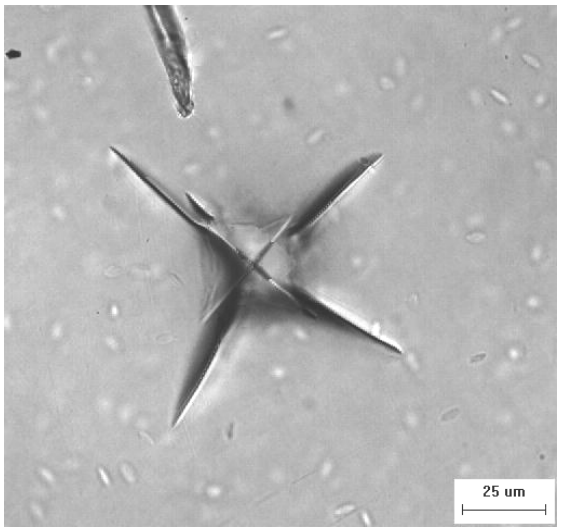
(d) 475 °C 2h + 563 °C 3h
(37% de fração cristalina superficial)

Figura 4.21 (a-d) - Micrografias da superfície em vidro dissilicato de lítio após tratamento térmico de 475 ºC por 2h de nucleação. Foram feitas indentações com ponta de diamante Vickers, a carga utilizada foi de 5N.

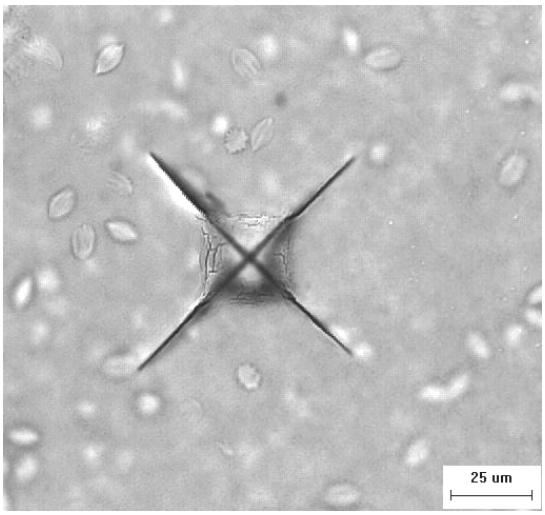
Verificamos que com o aumento da fração cristalina superficial leva a um aumento do número de trincas radiais secundárias e das trincas laterais. Supõem-se que as trincas radiais primárias necessitam maior energia para romper os cristais. Como a energia de ligação atômica dos cristais é alta a energia não é suficiente e portanto a trinca radial não se estende. Grande parte da energia que seria usada na propagação da trinca radial primaria é dissipada na formação das trincas radiais secundárias e trincas laterais. Modificações no padrão de trincas também são associados a alterações do parâmetro *E/H*. Ocorre um aumento das trincas radiais secundárias para a dissipação de energia elástica ocorrida durante a penetração. Trincas que não conseguem romper a energia de ligação atômica dos cristais podem contornar os cristais. Muitas das trincas radiais secundárias são formadas nos planos preferencias de clivagem com fratura dos cristais. É nestes planos que as trincas encontram maior facilidade para se propagar comparado com a região próxima ao canto da impressão onde existe maior concentração de tensão.

4.5.2 Morfologia das Trincas: Vidro Dissilicato de Lítio Carga 5N - Tratamento Térmico de 5h de Nucleação a 475ºC

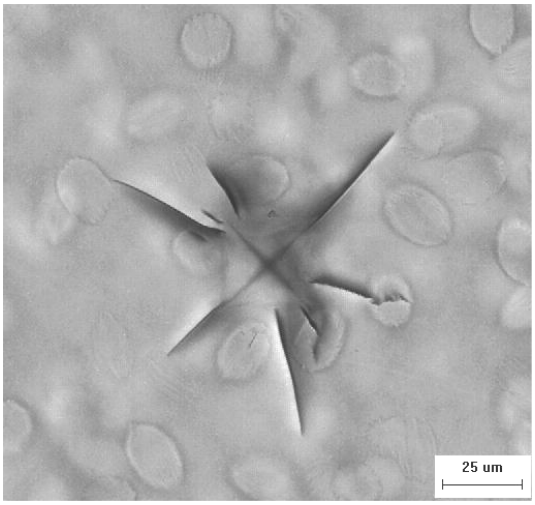
As figuras 4.22 (a-d) mostram micrografias da superfície de indentações Vickers feitas em dissilicato de lítio após tratamento térmico de 475 ºC por 5h de nucleação e com carga aplicada de 5 N.



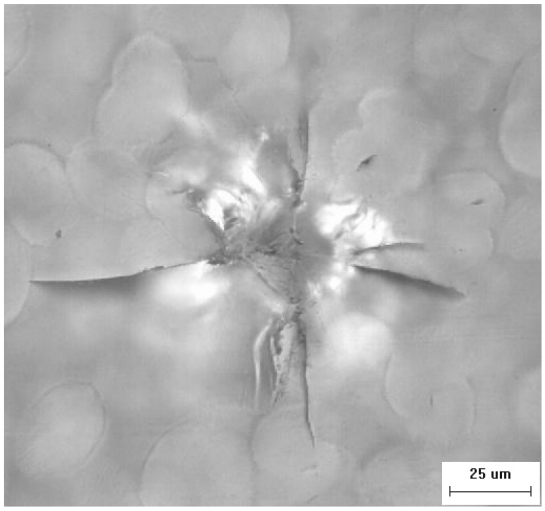
(a) 475 °C 5h + 563 °C 0,5h
(6,1% de fração cristalina superficial)



(b) 475 °C 5h + 563 °C 1h
(15% de fração cristalina superficial)



(c) 475 °C 5h + 563 °C 2h
(55% de fração cristalina superficial)



(d) 475 °C 5h + 563 °C 3h
(73% de fração cristalina superficial)

Figura 4.22 (a-d) - Micrografias da superfície em vidro dissilicato de lítio após tratamento térmico de 475 ºC por 5h de nucleação. Foram feitas indentações com ponta de diamante Vickers, a carga utilizada foi de 5N.

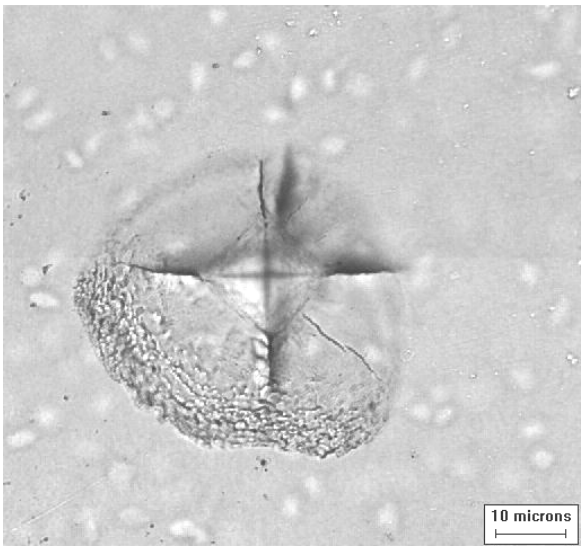
Podemos observar nas figuras que tratamento térmico de até 1h não influenciam a propagação das trincas radiais se comparado com o vidro. Os cristais são pequenos e então têm-se pouca influência dos cristais na propagação das trincas. Para 2 horas de tratamento térmico de crescimento cristalino (55% de fração cristalina superficial) observa-se um aumento do número de trincas radiais secundárias. Observa-se um efeito claro dos cristais na formação e propagação das trincas. Alguns casos a trinca rompe o cristal ultrapassando

ou parando no seu interior em outros casos a trinca contorna o cristal. Observa-se que quando a trinca rompe o cristal propagando-se intergranularmente ela muda sua direção pois passa a se propagar em planos preferenciais de clivagem.

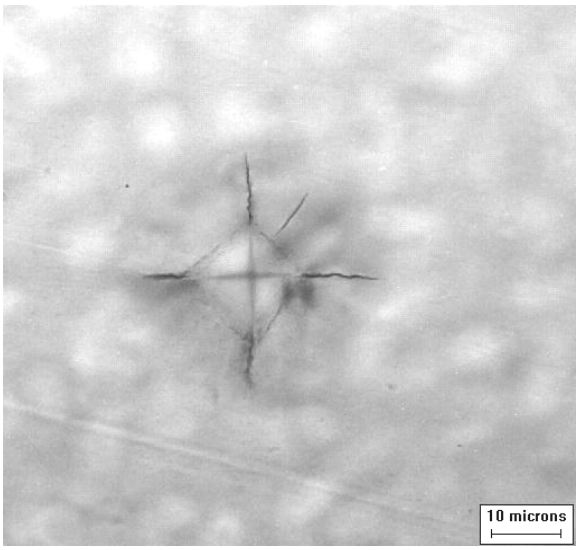
Para um tratamento tratamento térmico de crescimento de cristais de 3h têm-se já uma formação modificada da impressão Vickers no vitrocerâmico. A orientação cristalina afeta a distribuição de tensão sob o penetrador Vickers. Uma das faces do penetrador pode ter maior contato com cristais do que outra face pois os cristais estão distribuídos de forma aleatória sobre a superfície do vidro. Com isso não ocorre uniformidade na concentração de tensão dos quatro cantos da impressão, levando a distribuição de trincas assimétricas.

4.5.3 Morfologia das Trincas: Vidro Dissilicato de Lítio Carga 5N - Tratamento Térmico de 10h de Nucleação a 475ºC

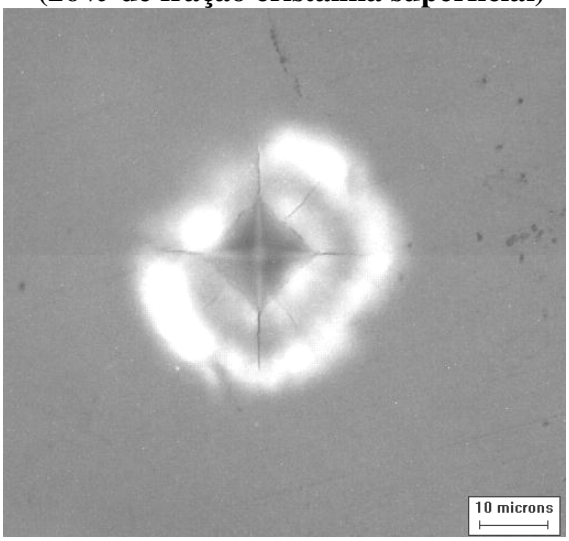
As figuras 4.23 (a-d) mostram micrografias da superfície de indentações Vickers feitas em dissilicato de lítio após tratamento térmico de 475 ºC por 10h de nucleação e com carga aplicada de 5 N.



(a) 475 °C 10h + 563 °C 1h
(26% de fração cristalina superficial)



(b) 475 °C 10h + 563 °C 2h
(91% de fração cristalina superficial)



(c) 475 °C 10h + 563 °C 3h
(100% de fração cristalina superficial)

(d) 475 °C 10h + 563 °C 24h
(100% de fração cristalina superficial)

Figura 4.23 (a-d) - Micrografias da superfície em vitrocerâmico dissilicato de lítio após tratamento térmico de 475 ºC por 10h de nucleação. Foram feitas indentações com ponta de diamante Vickers, a carga utilizada foi de 5N.

De acordo com as imagens é visível que com 10 h de nucleação, as trincas já sofrem os efeitos dos cristais durante sua propagação com 1h de tratamento de crescimento cristalino (26% de fração cristalina superficial), enquanto que com 5 h de nucleação isso e mais visível com 2h de tratamento de crescimento cristalino. Têm-se a formação de trincas laterais com baixa formação de trincas radiais secundárias. Os cristais já apresentam um

tamanho considerável para interagir com a propagação das trincas radiais. A tab.4.3 apresenta o tamanho do cristais em função do tempo de nucleação e crescimento cristalino.

Tabela 4.3 - Tamanho dos cristais

TAMANHO DOS CRISTAIS (µm)			
Tempo de crescimento	**2h de nucleação**	**5h de nucleação**	**10h de nucleação**
1/2h	indeterminado	28	indeterminado
1h	29	53	19
2h	40	72	46
3h	87	130	indeterminado
24h	indeterminado	indeterminado	indeterminado

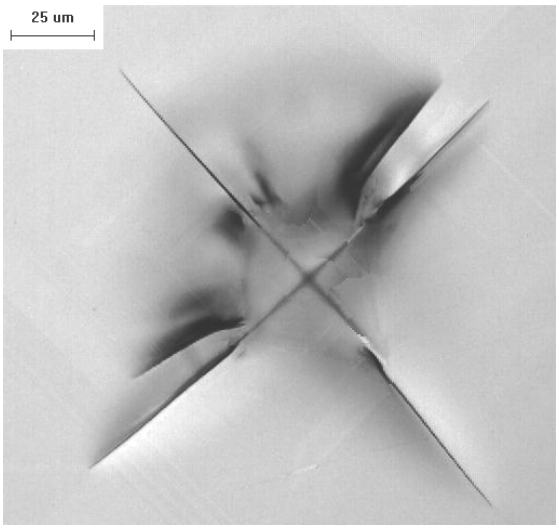
O tamanho dos cristais aumenta com o tempo de nucleação e crescimento de cristais. Para algumas condições de tratamento térmico o tamanho dos cristais não pode ser medido devido aos cristais não estarem revelados na superfície da amostra, e pela falta da amostra apresentar-se totalmente cristalina de modo a não haver possibilidade de se observar os contornos dos cristais, com o tratamento de revelação utilizado.

Na amostra tratada por 2h com 91% de fração cristalina superficial as trincas possuem um tamanho reduzido devido à alta interação com os cristais. Com 3 h de tratamento de crescimento cristalino o vitrocerâmico apresenta-se 100% cristalino e observa-se um aumento do número de trincas radiais secundárias com formação de trincas laterais.

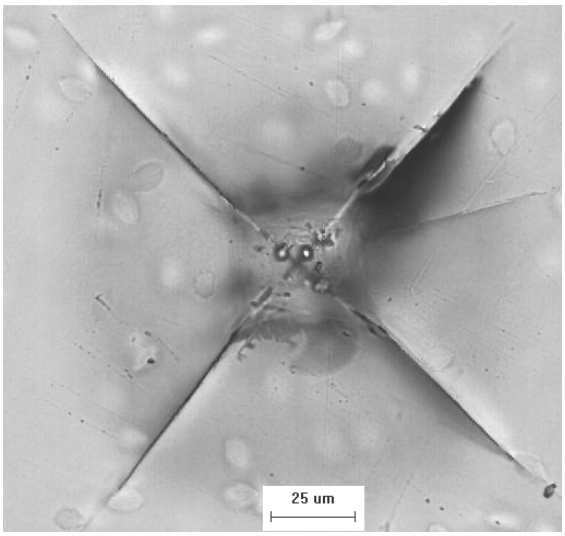
4.5.4 Morfologia das Trincas: Vidro Dissilicato de Lítio Carga 10N - Tratamento Térmico de 5h de Nucleação a 475ºC

As figuras 4.24 (a-d) mostram micrografias da superfície de indentações Vickers feitas em dissilicato de lítio com carga de 10 N.

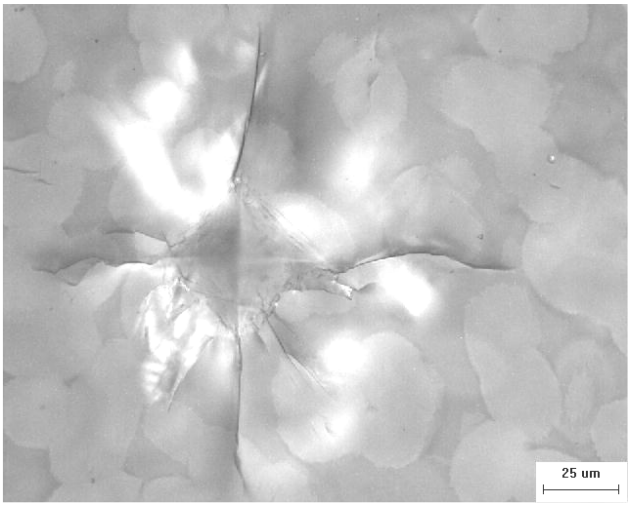
Nesta figura pode-se observar fraturas intra e intergranular. Trincas têm a direção de propagação modificada quando estão no interior do cristal devido à propagação nos planos preferenciais de clivagem. Após ultrapassar o cristal as trincas tendem a se propagar com a mesma direção da diagonal da impressão, como pode ser visto mais claramente na fig.4.24 (c).



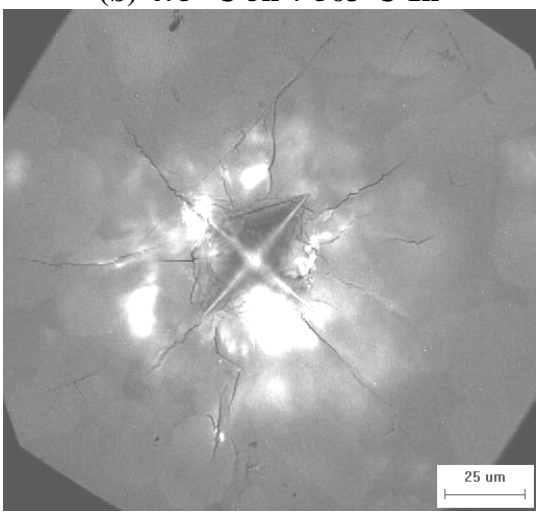
(a) Vidro



(b) 475 °C 5h + 563°C 1h



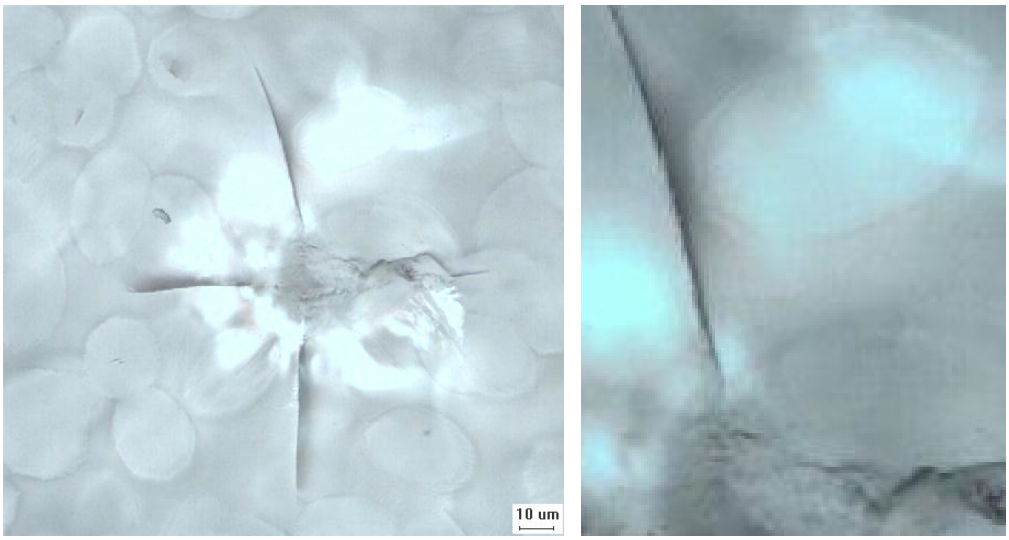
(c) 475 °C 5h + 563 °C 3h



(d) 475 °C 5h + 563 °C 24h

Figura 4.24 (a-d) - Micrografias da superfície em vidro dissilicato de lítio feitas com um indentador de diamante Vickers, a carga utilizada foi de 10N.

Na amostra com tratamento térmico por 24h têm-se a formação de um grande número de trincas radiais secundárias que se propagam com fratura por clivagem ou intergranular.



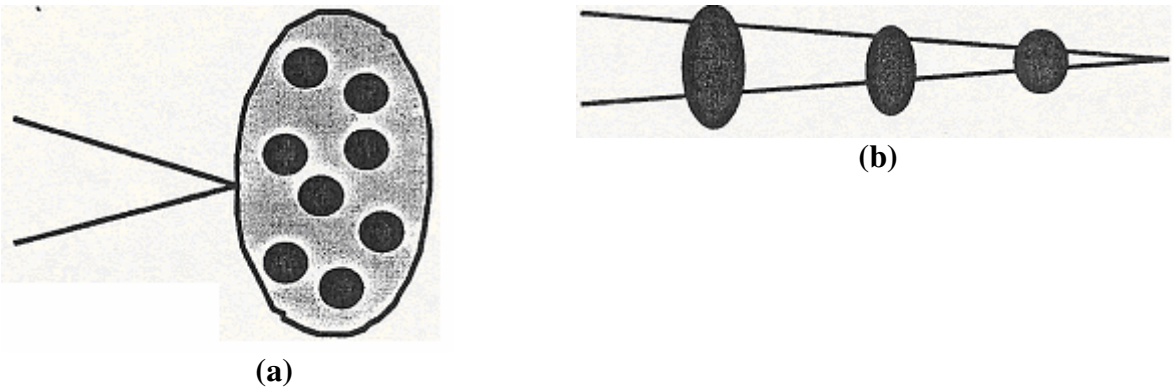
(a) (b)

Figura 4.25 - Imagem indica detalhe da trinca radial R contornando um cristal (b) formado no volume do vitrocerâmico dissilicato de lítio tratado termicamente 3 h por 563°C (73% de fração cristalina superficial) (a). A impressão foi formada pelo penetrador Vickers com carga aplicada de 10 N.

Verifica-se na fig.4.25-(b) que a trinca radial, R, se propaga a partir do canto da impressão deixada pelo penetrador Vickers, e avança pelo vidro contornando um cristal. A trinca se propaga em torno do cristal quando a distribuição de tensões na interface do contorno do cristal favorecem a fratura nessa região pois a energia das ligações interatômicas do cristal são maiores. Para certas distribuições de tensões a propagação na interface não é favorável e a trinca inicia a propagação através do cristal. Como a energia de ligação é maior a trinca rapidamente para de se propagar não atingindo o final do cristal.

Em materiais cerâmicos em geral, a tenacidade a fratura pode ter um aumento, através da interação de uma trinca com mecanismos de proteção da frente de trinca. Esta proteção da frente de trinca pode ser, por exemplo, cristais significativamente grandes espalhados no volume da matriz vítrea. Estes cristais são nucleados e crescidos por meio de tratamento térmico. Neste caso a tenacidade à fratura total do vitrocerâmico depende da tenacidade intrínseca e dos mecanismos de proteção da frente de trinca (cristais).

Os processos responsáveis pela proteção da trinca ocorrem na frente da trinca (zona frontal), ou antes da ponta da trinca (zona da retaguarda) [46]. Na fig.4.26 indica-se os diferentes mecanismos de proteção de trincas.



(a) (b)

Figura 4.26 - Diferentes mecanismos de blindagem de trincas. Proteção de trincas formada por partículas dúcteis (a) e Ligação com partículas dúcteis (b) [46].

Nos vitro-cerâmicos policristalinos as fraturas podem ser intergranulares ou por clivagem. Estes dois tipos de fratura são responsáveis por criar um tipo de frentes que impedem a propagação da trinca. A tenacidade à fratura aumenta com a criação de retaguardas de proteção com a propagação da trinca. O experimento foi realizado pela reabertura de fenda em alumina. Outros experimentos em alumina mostraram que o aumento do tamanho de grão implicou acréscimo na tenacidade à fratura. Porém o aumento do tamanho de grão tem um limite. Este limite ocorre quando a intensidade de tensão, devido às tensões internas residuais, excede a tenacidade intrínseca da junta de grão, dando-se microfraturas espontâneas [46].

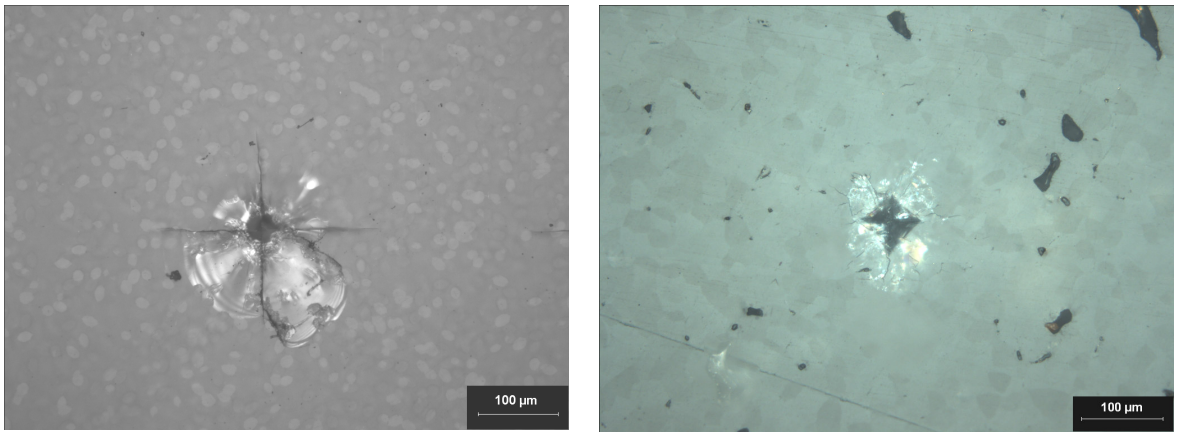
Com o aumento do tamanho de grão aumenta-se a distância que a trinca tem que percorrer para ocorrer arrancamento de um grão. Aumenta-se a tenacidade à fratura para trincas grandes porém isso não ocorre para trincas pequenas, Como alternativa, pode-se introduzir na microestrutura uma densidade elevada de grãos alongados. Estes gãos possuem uma diferença máxima entre coeficiente de expansão térmica (anisotropia) de grãos vizinhos. Porém, o grau de anisotropia depende do controle da incorporação de partículas de segunda fase, tamanho de grão e a sua distribuição. Para se obter elevados valores de tenacidade à fratura e resistência mecânica deve-se ter alguns grãos grandes de partículas de segunda fase, de modo que o coeficiente de expansão térmica apresenta o grau desejado de anisotropia relativamente aos grãos da matriz. No entanto é preciso ter cuidado para que o aumento do tamanho de grão não ultrapasse o limite quando a intensidade de tensão, devido às tensões internas residuais, excede a tenacidade intrínseca da interface dos grãos, dando-se microfraturas espontâneas.

Os vitrocerâmicos que possuem uma fase vítrea e outra cristalina é um cerâmico bifásico. Uma das estratégias utilizadas neste trabalho para elevar as propriedades mecânicas deste cerâmico bifásico foi obter de maneira fácil na microestrutura grãos (cristais) grandes, controlado com o tempo de crescimento cristalino, e um número elevado de grãos controlado com o tempo de nucleação.

Estudos realizados em materiais cerâmicos indicaram que a frente de trinca e atraída para os contornos de grãos ou locais de separação entre duas fases [46]. Nestes locais existem elevados valores de tensões residuais e possivelmente diferença dos módulos de elasticidade. Outros estudos também indicaram que o campo de tensões residuais em torno dos cristais é mais intenso numa região com distâncias menores que 100μm da superfície do cristal [46]. Com distâncias maiores o campo de tensão residual é menos intenso. Neste trabalho foi constatado que no vitrocerâmico dissilicato de lítio tratado por 3h o módulo de elasticidade apresenta dois valores distintos, relativos à fase vítrea e a fase cristalina. Neste caso o vidro apresenta um comportamento bimodal. Estudo de estruturas do tipo com um comportamento bimodal apresentaram valores de tenacidade de 8 $MPa.m^{1/2}$ [46]. Estruturas bimodais são úteis no sentido de favorecer perdas significativas da energia de propagação da trinca quando ocorre fratura por clivagem ou intergranular. Todavia, neste caso onde foi bimodal (fig.4.5), K_{IC} foi menor, o que não pode ser explicado pelo modelo acima. Porém os valores calculados dependem da razão *E/H* usada nos cálculos. Assim os valores podem se modificar se considerarmos os valores de *E/H* do vidro ou da cerâmica

4.5.5 Morfologia das Trincas: Vidro Dissilicato de Lítio Carga 20N - Tratamento Térmico de 5h de Nucleação a 475ºC

Nas fig. 4.27 (a), (b) são mostradas as trincas produzidas na superfície em amostras de dissilicato de lítio por um penetrador piramidal Vickers. A carga utilizada foi 20N.



(a) 475°C 5h + 563° por 2h **(b) 475 °C 5h + 563 °C 24h**

Figura 4.27 - Imagem indica detalhe da formação da trinca lateral na superfície do vidro dissilicato de lítio. (a) 475°C por 5h + 563° por 2h (b) 05h a 475 °C + 24h a 563 °C. A impressão foi deixada pelo indentador Vickers com carga aplicada de 20 N.

São observados na fig.4.27-(b) os danos gerados no dissilicato de lítio pelo indentador Vickers, com uma carga de 20N. Nestas indentações a trinca radial, que é pouco visível, foi identificada pelos quatro traços que apresentavam maior simetria entre si ou diferenciando as trincas radiais secundarias da trinca radial primária que possui traços que ultrapassem a região deformada e são visivelmente maiores.

Assim o aumento verificado na tenacidade não deve ser considerado tão elevado quanto o determinado usando o método de trinca radial, pois um grande número de trincas laterais auxiliou a liberação de energia causando essa diminuição na extensão das trincas radiais primárias.

De acordo com modelo proposto por Cook e Pharr [25] para vidros alcalinos as trincas radiais primárias em vidros são geradas no ciclo de descarregamento com 50% da carga máxima e crescem até o final do descarregamento. As trincas radiais secundárias iniciam no mesmo instante que as trincas radiais primárias. As trincas laterais surgem quase no final do ciclo de descarregamento. Naquele trabalho, as indentações foram realizadas sem interrupções para obter a curva carga-deslocamento e identificar o ponto exato onde ocorre o surgimento da trinca. Cook e Pharr mostraram que os diferentes tipos de trincas geradas por penetração Vickers têm origens distintas. A trinca radial tem origem no interior da zona de deformação, têm direção da diagonal da impressão e se propaga em direção a superfície. A trinca lateral tem ponto de nucleação sob a zona de deformação.

Analisando várias imagens de microscopia ótica no dissilicato de lítio totalmente cristalino quase não se observa a formação de trincas radiais, o que leva a dificuldade na estimativa do valor de tenacidade a fratura pelo método utilizado. Uma forma pensada para minimizar o problema poderia ser pela aplicação de cargas maiores com ponta Vickers na tentativa de gerar trincas radiais mais acentuadas para aumentar a qualidade dos valores de tenacidade à fratura. Foram realizados testes com carga de 20N, o que resultou na formação de um número maior de trincas radiais secundárias, observadas na amostra com 100% de fração cristalina superficial fig.4.27.(b).

Além da formação de um grande número de trincas radiais secundárias e trincas laterais, o grande acréscimo do valor de tenacidade à fratura pode estar associado também a uma modificação na formação e propagação das trincas. Esta possível alteração pode ser devida também à ocorrência de trincas do tipo Palmqvist em lugar das trincas radiais semicirculares.

As trincas radiais surgem no instante em que ocorre a propagação instável da trinca formada a partir de um dos dois sistemas de nucleação, mediana ou Palmqvist ou até pela combinação de ambos. As trincas Palmqvist ocorrem na interface entre as regiões deformadas plástica e elasticamente, mas o seu ponto de nucleação se localiza próximo à superfície da amostra, na direção da diagonal do indentador. À medida que se incrementa a carga aplicada, a trinca se propaga estavelmente até que P atinja um valor crítico. A partir dessa carga crítica, ocorre uma propagação instável com o surgimento de trincas radiais na superfície da amostra. A propagação instável da trinca Palmqvist também pode ocorrer no instante do descarregamento do ensaio, devido ao campo de tensões residuais formado durante a retirada da carga do indentador. Para a trinca Palmqvist a relação entre a carga aplicada e o comprimento (c) da trinca é $P \propto I$, onde P é a carga aplicada e I é o comprimento da trinca medido a partir do canto da impressão. Na fig.4.28 têm-se os esquemas da trinca Palmqvist e radial semi-circular [47].

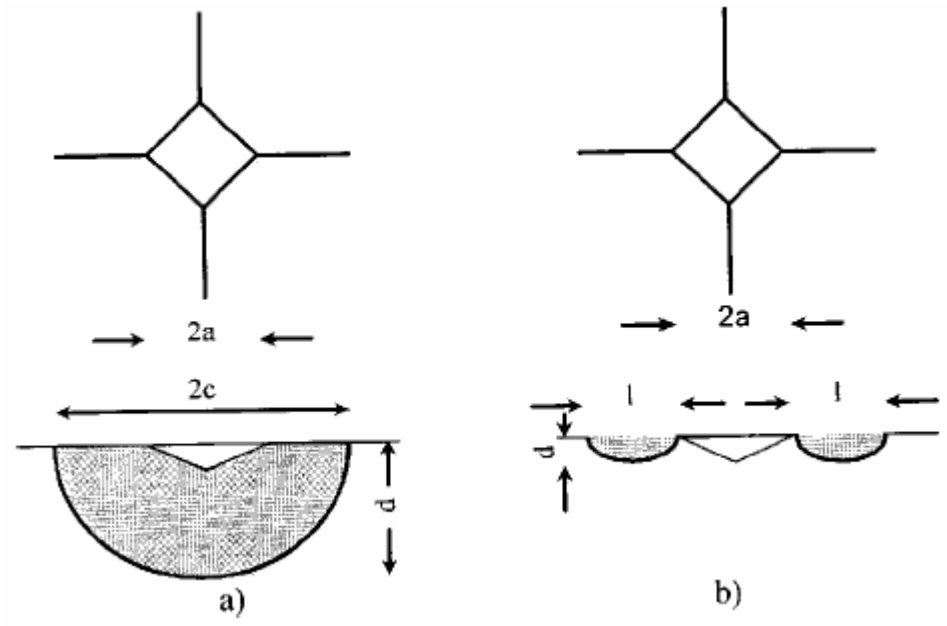
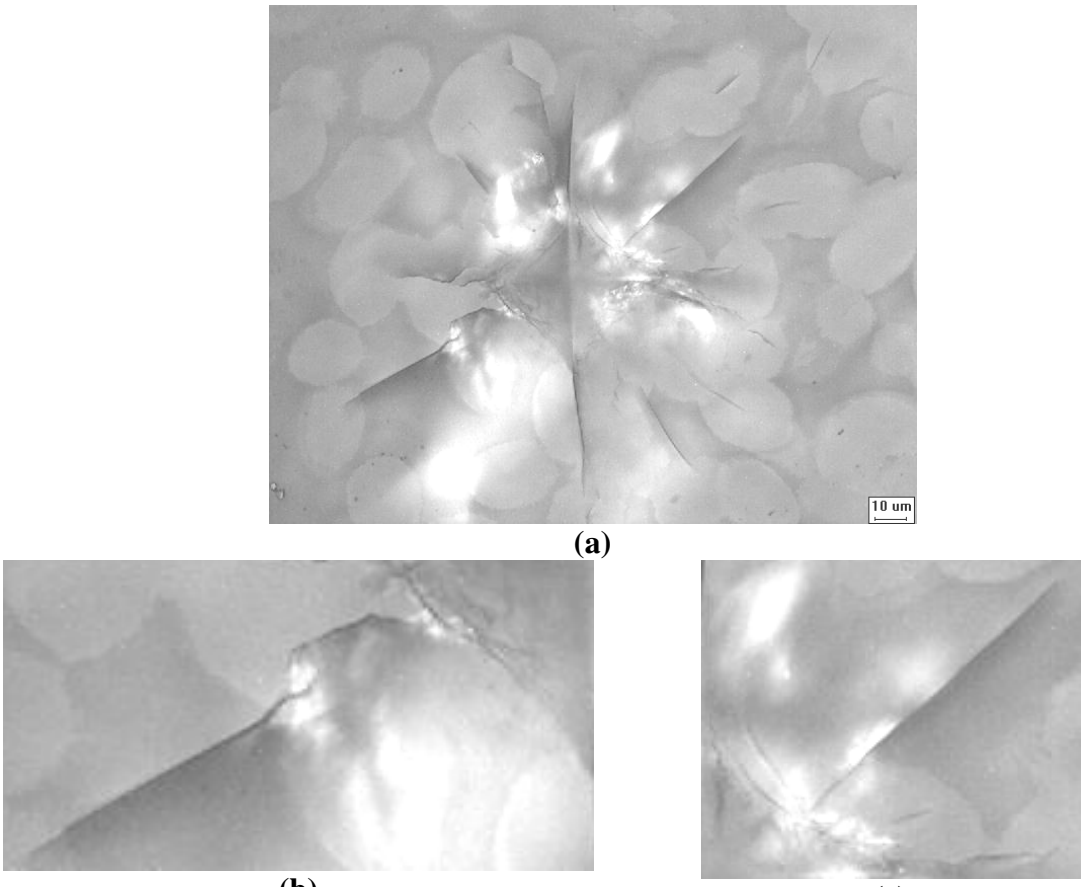


Figura 4.28 - Representação esquemática da geometria de trincas produzidas através da indentação com penetrador Vickers: a) trincas radiais semicircular e b) trincas de Palmqvist.

Conhecendo-se o comprimento dessas trincas, que podem ser radiais semicirculares ou do tipo Palmqvist, é possível, então, calcular a tenacidade à fratura. Neste trabalho a tenacidade à fratura foi calculada supondo-se trincas radiais semicirculares como apresentado na fig.4.28-a. Maiores análises são necessárias para verificar a existência das trincas Palmvist mas não foram objetos do presente trabalho.

As medidas de comprimento de trincas foram realizadas logo apos os ensaios de indentações Vickers para evitar a ocorrência do efeito quimiomecânico na ponta da trinca. Efeitos quimiomecânicos podem influenciar os valores de tenacidade à fratura pela propagação adicional das trincas divido a umidade do ambiente. O efeito quimiomecânico acontece durante a expansão da trinca onde ocorre a reação de moléculas de água na ponta da trinca produzindo dois grupos terminais. As moléculas de água induzem também a formação de trincas laterais superficiais. No vidro dissilicato de lítio, esses efeitos aparecem também quando o material é exposto ao ar úmido.

Verificou-se algumas vezes que as trincas radiais não iniciam preferencialmente nos cantos da impressão fig.4.29 onde a concentração de tensão é alta e sim em algum ponto onde possivelmente exista um plano preferencial de clivagem.



(a)

(b) **(c)**

Figura 4.29 - Imagem obtida por microscopia óptica mostrando o detalhe da trinca radial que não se propagou do canto da impressão (b) e (c) em uma indentação Vickers com carga 10N (a) em vidro dissilicato de lítio tratado 03h a 563C.

Quando se aumenta à fração cristalina superficial há maior influencia da formação das trincas radiais secundárias e laterais. Sendo assim quando aumenta-se a cristalização os planos de fratura na direção da diagonal da impressão podem não ser pontos preferênciais de propagação das trincas.

Pharr e colaboradores [37], estudaram a dependência da tenacidade a fratura com a orientação cristalográfica para o β-SiC mono-cristalino. A medida do comprimento das trincas radiais foi utilizada para determinar a tenacidade à fratura. Eles verificaram que as trincas geralmente não se propagam a partir dos cantos da impressão. Tais trincas

claramente propagam-se ao longo dos planos preferenciais de clivagem, A tenacidade à fratura de SiC é comparativamente mais baixo ao longo destes planos. Isto foi justificado como sendo devido ao fato das trincas requererem energia mais baixa para se propagar ao longo destes planos de clivagem. A tenacidade à fratura obtida foi 1.84 de MPa $m^{1/2}$ no caso das trincas de propagarem na direção dos planos preferenciais de clivagem, sendo esse valor mais baixo que o valor de 3.46 MPa $m^{1/2}$ quando as trincas ocorriam na mesma direção que a diagonal da impressão.

Assim, como na vitrocerâmica a impressão atinge diferentes grãos cristalinos, é de se esperar uma grande dispersão nos padrões de crescimento de trincas. As medidas de tenacidade à fratura apresentaram valores maiores para cargas altas em todas as frações cristalinas. Para amostra com fração cristalina superficial de 100% a carga de 5N apresentou resultado intermediário entre os obtidos para 10N e 20N e com menos dispersão nas medidas. Para amostra com fração cristalina superficial de 73% as cargas de 20 N e 10 N apresentaram resultados semelhantes, no entanto com carga de 20 N houve uma dispersão menor nos resultados. Desta forma pode-se dizer que para o vidro totalmente cristalino a carga de 10N (intermediaria) forneceu melhores resultados de tenacidade à fratura.

Comparando amostras com 100% de fase cristalina a amostra do dissilicato de lítio com tratamento térmico na condição de nucleação 10h por 475°C e crescimento 3h por 563°C apresentou maiores e melhores valores de tenacidade à fratura. Um tempo maior de tratamento térmico de nucleação garante a formação de um maior número de cristais o que resulta em maiores valores de tenacidade à fratura.

Considerando que as amostras foram tratadas termicamente na temperatura de nucleação 475°C e crescimento de cristais 563°C as amostras com 100% de fração cristalina superficial seguem a seguinte ordem dos melhores resultados para tenacidade a fratura:

- Primeiro: amostra tratada por 10h de nucleação mais 24h de crescimento cristalino onde foi obtido um valor de 1,88 ± 0,08 MPa $m^{1/2}$.

- Segundo: amostra tratada por 10h de nucleação mais 3h de crescimento cristalino onde foi obtido um valor de 1,7 ± 0,2 MPa $m^{1/2}$.

- Terceiro: amostra tratada por 5h de nucleação mais 24h de crescimento cristalino onde foi obtido um valor de 1,7 ± 0,2 MPa $m^{1/2}$.

- Quarto: amostra tratada por 2 h de nucleação mais 24 h de crescimento cristalino onde foi obtido um valor de 1,2 ± 0,2 MPa $m^{1/2}$.

CAPITULO 5

5.1 Conclusões

1- Foi verificado um aumento de dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura com o aumento da fração cristalina nos vitrocerâmicos obtidos a partir da cristalização controlada do vidro de dissilicato de lítio.

2- Dissilicato de lítio amorfo apresentou dureza de 5,18 GPa, módulo de elasticidade 80 GPa e tenacidade à fratura de 0,8 MPa $m^{1/2}$.

3- Amostras 100% cristalinas obtidos por diferentes tempos de tratamentos de nucleação de cristais (2h, 5h e 10h) apresentam valores de dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura com pequenas variações sendo microdureza Knoop de 7,2 GPa, módulo de elasticidade de 154,8 GPa e tenacidade à fratura de 1,8 MPa $m^{1/2}$.

4- No vidro e nos vitrocerâmicos com baixa fração cristalina as trincas radiais primárias que aparecem após a penetração Vickers são melhor definidas com poucas trincas radiais secundárias ou trincas laterais. Para altas frações cristalinas a extensão das trincas radiais primárias é menor e aparecem trincas radiais secundárias e trincas laterais em grande número.

5- O método de medida de tenacidade à fratura usando os comprimentos das trincas radiais primárias é de difícil aplicação e interpretação nos vitrocerâmicos com fração cristalina acima de 50% pois as trincas não se estendem totalmente, aparecem inúmeras trincas radiais secundárias, e as trincas primárias sofrem desvios ao atravessar os grãos cristalinos ou ao contorná-los.

6- Com a técnica de indentação instrumentada em nanoescala foi possível determinar as durezas das duas fases coexistentes, cristalina e amorfa em alguns vitrocerâmicos, que apresentam claramente um comportamento bimodal para a

dureza e o módulo de elasticidade. Também é possível mapear a distribuição das propriedades do material em torno de uma região com duas fases definidas.

7- Durezas medidas usando penetradores Vickers foram sempre maiores que os obtidos usando penetradores Knoop. Este resultado é semelhante ao obtido na literatura para testes em materiais cerâmicos.

8- Considerando os processos de tratamento térmico para a obtenção de materiais totalmente cristalinos a partir do vidro dissilicato de lítio maiores tempos de nucleação levam a maiores valores de dureza e de tenacidade à fratura.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

1- Verificar se tratamentos de nucleação por maiores tempos leva o aumento das propriedades mecânicas em outros vitrocerâmicos que apresentam cristalização volumétrica.

2- Analisar se as trincas sob o penetrador são do tipo semicirculares ou Palmqvist nos cantos das impressões para todas as frações cristalinas.

3- Realizar estudos de resistência ao risco com indentação instrumentada para avaliar a evolução da formação de trincas durante o processo de riscamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[01] LAWN, B. R. **Fracture of Brittle Solids**. New York: Cambridge University Press, 1995, Chapter 6.

[02] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5ª edição, Rio de Janeiro: LTC, 2002.

[03] ARAUJO, E. B. **Revista Brasileira de Ensino de Física,** v. 19, 1997, pp. 325- 336.

[04] ZANOTTO, E. D.; JAMES, P. F. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 74, 1985, pp. 373-394.

[05] JACKSON, K. A. **Ceramic Transactions**, v. 11, 1993, pp. 95-107.

[06] WITTMAN, E.; ZANOTTO, E. D. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 271, 2000, pp. 94-99.

[07] K. Tabata, J. **American Ceramic Society**, v. 10, 1927, pp. 6.

[08] UHLMANN, D. R. **Materials Science Research**, v.4, New York: Plenum Press (1969).

[09] UHLMANN, D. R. **American Ceramic Society, Columbus** 1971, pp. 91-115.

[10] GLASSER, F. P. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 8, 1967, pp. 224-232.

[11] WEST, A. R.; GLASSER, F. P. **American Ceramic Society**. Columbus, 1971.

[12] K. MATUSITA, K.; TASHIRO, M. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 11, 1973, pp. 471-xxx.

[13] JAMES, P. F.; KEOWN, S. R. **Philosophical Magazine**, v. 30, 1974, pp. 789-801.

[14] SOARES, P. C.; ZANOTTO, E. D.; FOLKIN, V. M.; JAIN, H. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 331, 2003, pp. 217-227.

[15] MULLER, R.; ZANOTTO, E. D.; FOKIN, V. M. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 274, 2000, pp. 208-231.

[16] LAWN, B. R. **Fracture of Brittle Solids**. New York: Cambridge University Press, 1993, p. 257.

[17] MARSHALL, D. B.; LAWN, B. R., **American Society for Testing and Materials**, 1986, pp. 26-46.

[18] MCCOLM, I. J. **Ceramic Hardness**. University of Bradford-Bradoford England.

[19] OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. **Journal Materials Research**, v. 7, 1992, pp. 1564-1583.

[20] PHARR, G. M.; OLIVER, W. C.; HARDING, D. S. **Journal Materials Research**, v. 7, 1992, pp. 6501- xxx.

[21] CALLISTER Jr, W. D. **Materials Science and Engeneering: An Introduction**. New York: John Wiley and Sons, 2000.

[22] H.W. Hayden: Propriedades Mecânicas, 1968, México.

[23] LAWN, B. R. **Fracture of Brittle Solids**. second edition. New York: Cambridge University Press, 1995, Chapter 1.

[24] LAWN, B. R. **Fracture of Brittle Solids**. second edition. New York: Cambridge University Press, 1995, Chapter 8.

[25] COOK, R. F.; PHARR, G. M. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, 1990, pp. 787-817.

[26] BROTZEN, F. R. **International Materials Reviews**, v. 39, 1994, pp. 24-44.

[27] TANAKA, K.: **Journal of Materials Science**, v. 22, 1987, pp. 1501-1508.

[28] LAWN, B. R. **Fracture of Brittle Solids**. second edition. New York: Cambridge University Press, 1995, Chapter 2.

[29] FRANK, F. C.; LAWN, B. R. **Proceedings of Royal Society**, v. A229, 1967, pp. 291-306.

[30] LAWN, B. R. **Fracture of Brittle Solids**. second edition. New York: Cambridge University Press, 1995, Chapter 8.

[31] MEYERS, M. A., SHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

[32] MCMILLAN, P. W. **Glass ceramics**. second edition. New York: Academic Press, 1979.

[33] MARGHUSSIAN, V. K.; MESGAR, A. S. M. **Ceramics International**, v. 26, 2000, pp. 415-420.

[34] MORIMOTO, S.; WARAPORN, E. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 112, 2004, pp. 259-262.

[35] CLIFFORD, A.; HILL, R. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 196, 1996, pp. 346-351.

[36] ZHENG Wei-hong, CHENG Jian, LOU Xian-Chun, LIU Jian, **Trans. Nonferrous Met. SOC China** 16(2006) pp. 105-108.

[37] PHARR, G. M.; KATOH, Y; BEI, H. **Journal of Undergraduate Research**, v. 9, 2003, pp. 59-64.

[38] STRNAD, Z. **Glass-Ceramic Materials: Glass Science and Technology**. New York: Elsevier Publishing Company, 1986, 286 p.

[39] LEPIENSKI, C. M.; PHARR, G. M.; PARK, Y J; WATKINS, T. R; MISRA, A.; ZHANG, X. **Thin Solid Films**, v. 447, 2004, pp. 251-257.

[40] MASTELARO, V. R.; ZANOTTO, E. D. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 247, 1999, pp. 79-86.

[41] SOARES, P. C.; LEPIENSKI, C. M. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, 2004, pp. 138-143.

[42] MARGHUSSIAN, V. K.; MESGAR, A. S. M. **Ceramics International**, v. 26, 2000, pp. 415-420.

[43] GONG, J.; WANG, J.; GUAN, Z. **Materials Letters**, v. 56, 2002, pp. 941-944.

[44] ZHANG, A. J.; SAKAI, M. **Materials Science and Engineering A**, v. 381, 2004, pp. 62-70.

[45] GONG, J.; SI, W.; GUAN, Z. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 282, 2001, pp. 325-328.

[46] F. Jorge Lino Alves, **"Cerâmicos: Materiais em Que Vale a Pena Pensar"**, Conferência Plenária das 7ª Jornadas de Fratura, pp. 204-218, UBI, Covilhã, 16-18 Fevereiro (2000).

[47] LANKFORD, J. J. **Materials Science Letters**, v. 1, 1982, pp. 493-495.