

**SARA BLUNK MASSARDO**

**NANOINDENTAÇÃO EM VITROCERÂMICAS DE DISSILICATO  
DE LÍTIO – FRACTOGRAFIA E PROPRIEDADES MECÂNICAS**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, pelo Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador:

Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski.

**CURITIBA  
2011**



Dedico este trabalho a minha família.

# Agradecimentos

A Deus por iluminar meu caminho e me dar forças para seguir sempre em frente.

Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiensi. Pela sua dedicação na condição de orientador para o desenvolvimento deste trabalho. Pelas discussões e pela compreensão nos momentos difíceis desta caminhada.

Ao Prof. Dr. Paulo César Soares Júnior. Pelo incentivo e discussões para realização deste trabalho. Pela colaboração e por disponibilizar a utilização do laboratório para realização dos tratamentos térmicos.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Neide Kazue Kuromoto. Pelo incentivo para realização deste trabalho.

Ao Departamento de Física da UFPR. Pela infra-estrutura oferecida: Laboratórios de Propriedades Nanomecânicas e Difração de raios-X.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. Pela colaboração e disponibilidade na obtenção de imagens de microscopia eletrônica de varredura.

A Rosangela Borges Freitas pela paciência e atenção durante o tempo que passamos no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

Aos demais Professores, Funcionários e Colegas do Curso de Pós-Graduação e do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas. Pelo companheirismo.

Ao PIPE.

A Capes (Reuni). Pelo suporte financeiro deste trabalho, concedendo-me uma bolsa de estudos.

Aos meus pais Egon e Waltraud. Pelo constante incentivo, incontestável amor, e apoio para realização deste trabalho.

Ao meu marido Fernando. Pela paciência nas horas difíceis. Pelo amor e pelo apoio para realização deste trabalho.

Aos meus filhos Arthur e Julia. Pela compreensão que tiveram nos momentos de minha ausência. Pela paciência e carinho que sempre demonstraram.

A minha irmã Priscila. Pelo incentivo e apoio para realização deste trabalho.

Aos meus irmãos Egon e Henrique pelo incentivo.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado.

# Resumo

Vitrocerâmicas são obtidas a partir da cristalização controlada de vidros e apresentam características diferentes do vidro original. Neste trabalho são apresentados estudos de propriedades mecânicas e processos de fratura em materiais vítreos e vitrocerâmicos de dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ ), obtidos pelo emprego de ensaios mecânicos de nanoindentação. As temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos foram de 454 °C e 610 °C para nucleação e crescimento de cristais respectivamente. As propriedades mecânicas das vitrocerâmicas apresentaram variação em relação à fração cristalina superficial. A dureza e o módulo elástico foram obtidos por nanoindentação utilizando um penetrador do tipo Berkovich. O vidro LS2 apresentou dureza e módulo elástico de  $5,8 \pm 0,5$  GPa e  $78 \pm 2$  GPa respectivamente. E a vitrocerâmica totalmente cristalina apresentou dureza de  $8,0 \pm 0,6$  GPa e módulo elástico de  $83 \pm 6$  GPa. A tenacidade a fratura e os processos de fratura foram analisados por nanoindentação utilizando duas pontas com geometrias diferentes: Canto de cubo e um penetrador com quatro faces, cujo ângulo formado entre o eixo da pirâmide com as faces é igual ao ângulo da ponta Canto de Cubo. O método das trincas radiais foi utilizado para o cálculo da tenacidade a fratura e dois modelos foram empregados: Lawn e Niihara. Foi verificado um aumento no valor da tenacidade à fratura em relação à fração cristalina utilizando a ponta Canto de Cubo e o modelo desenvolvido por Lawn. O vidro LS2 e a vitrocerâmica totalmente cristalina apresentaram tenacidade a fratura de  $0,5 \pm 0,1$  MPa.m<sup>1/2</sup> e  $1,6 \pm 0,4$  MPa.m<sup>1/2</sup> respectivamente. Foi possível calcular a tenacidade a fratura apenas do vidro LS2 e da vitrocerâmica parcialmente cristalina devido a distribuição de tensões durante o teste de nanoindentação pela ponta de quatro faces. Os valores da tenacidade à fratura para o vidro LS2 encontrados utilizando a ponta de quatro faces e os modelos de Lawn e Niihara foram de  $0,78 \pm 0,1$  MPa.m<sup>1/2</sup> e  $0,80 \pm 0,1$  MPa. m<sup>1/2</sup>. E a vitrocerâmica parcialmente cristalina apresentou tenacidade à fratura de  $0,76 \pm 0,1$  MPa.m<sup>1/2</sup> para os dois modelos utilizados.

# Abstract

Glass-ceramics are obtained from controlled crystallization of glass and have different characteristics of the original glass. This paper presents studies of mechanical properties and fracture processes in glass-ceramic and glassy materials of lithium disilicate ( $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ ), obtained by mechanical testing of nanoindentation. The temperatures used in heat treatments were 454 °C and 610 °C for nucleation and crystal growth, respectively. The mechanical properties of glass ceramics showed variation in relation to the crystalline material surface. The hardness and elastic modulus were obtained by nanoindentation using a Berkovich indenter type. Glass LS2 presented hardness and elastic modulus of  $5.8 \pm 0,5$  GPa and  $78 \pm 2$  GPa respectively. And the crystal clear glass ceramics showed hardness of  $8.0 \pm 0,6$  GPa and modulus of  $83 \pm 6$  GPa. The fracture toughness and fracture processes were studied by nanoindentation using two tips with different geometries: a cube corner indenter and a tip with four-sided, whose angle between the axis of the pyramid with the faces equals the angle of the tip Corner Cube. The method of radial cracks was used to calculate the fracture toughness and two models were employed: Lawn and Niihara. There was an increase in the value of fracture toughness in relation to the crystalline material using the tip of the corner cube and the model developed by Lawn. The glass ceramic and crystal clear LS2 showed fracture toughness of  $0.5 \pm 0,1$  and  $1.6 \pm 0,4$   $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  respectively. It was possible to calculate the fracture toughness of only glass and ceramic LS2 partially crystalline due to distribution stress during the test by nanoindentation tip with four faces. The values of fracture toughness for glass LS2 found using the tip and sides of four models of Lawn and Niihara were  $0.78 \pm 0,1$  and  $0.80 \pm 0,1$   $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . And the partially crystalline glass ceramics showed the fracture toughness of  $0.76 \pm 0,1$   $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  for the two models used.

# Sumário

Agradecimentos .....	iv
Resumo.....	vi
Abstract .....	vii
Sumário .....	viii
Índice de Tabelas .....	xi
Índice de Figuras .....	xii
1 Introdução .....	1
2 Revisão da Literatura .....	5
2.1 Materiais Amorfos e Cristalinos .....	5
2.2 Materiais Vitrocerâmicos .....	6
2.2.1 Mecanismo de Cristalização .....	7
2.2.1.1 Nucleação .....	7
2.2.1.2 Crescimento Cristalino .....	7
2.2.2 Temperatura de Nucleação e Cristalização .....	8
2.2.3 O Vidro Dissilicato de Lítio e sua Cristalização .....	9
2.3 Mecânica da Fratura .....	11
2.3.1 Fratura .....	11
2.3.1.1 Fratura Dúctil e Fratura Frágil .....	11
2.3.2 Fator de Concentração de Tensão .....	12
2.3.3 Balanço de Energia de Griffith .....	13
2.3.4 Características das Trincas .....	17
2.3.5 Modos de Propagação de Trincas e Fator Intensificação de Tensão.....	19
2.3.6 Fratura em Materiais Frágeis .....	21
2.4 Comportamento dos Materiais sob Contato .....	22
2.4.1 Dureza .....	23
2.4.1.1 Método de Medidas de Dureza .....	23
2.4.1.2 Indentação Instrumentada e o Método de Oliver e Pharr .....	25
2.4.2 Módulo de Elasticidade .....	27
2.4.3 Tenacidade à Fratura .....	28

2.4.3.1 Tenacidade à Fratura pelo Método de Comprimento de Trincas.....	29
2.4.4 Tensão Residual .....	32
3 Materiais e Métodos .....	36
3.1 Preparação das Amostras .....	36
3.2 Tratamento Térmico .....	36
3.3 Caracterização Estrutural .....	38
3.3.1 Difratomia de Raios-X .....	38
3.3.2 Fração Cristalina Superficial .....	39
3.4 Caracterização Mecânica por Indentação Instrumentada .....	40
3.4.1 Dureza e Módulo de Elasticidade .....	40
3.4.2 Tenacidade à Fratura .....	40
3.4.2.1 Penetrador Canto de Cubo .....	41
3.4.2.2 Penetrador P04S35 .....	42
3.4.2.2.1 Determinação das Constantes .....	44
3.4.3 Análise Fractográfica .....	44
3.5 Microscopias Utilizadas .....	45
3.5.1 Microscopia Óptica .....	45
3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
4 Resultados e Discussões .....	46
4.1 Medidas de Fração Cristalina e Difração de Raios-X .....	46
4.1.1 Difratomia de Raios-X .....	46
4.1.2 Fração Cristalina Superficial .....	50
4.2 Propriedades Mecânicas .....	53
4.2.1 Dureza (H) e Módulo de Elasticidade (E) .....	53
4.2.1.1 Influência da Cristalização na Dureza e Módulo de Elasticidade.....	57
4.2.2 Efeito Quimiomecânico na Superfície das Amostras .....	59
4.2.3 Indentação com Pontas de Diferentes Geometrias .....	61
4.2.4 Tenacidade à Fratura (KIC) .....	66
4.2.5 Tenacidade à Fratura com a Ponta Canto de Cubo .....	68
4.2.6 Tenacidade à Fratura com a Ponta P04S35 .....	76
4.2.6.1 Vidro Comum Alcalino .....	77
4.2.6.2 Vidro e Vitrocerâmica de Dissilicato de Lítio .....	78

4.2.7 Comparação entre os Resultados obtidos para os diferentes modelos e as duas pontas utilizadas .....	85
4.2.7.1 Ponta Canto de Cubo e Modelo de Lawn .....	86
4.2.7.2 Ponta P04S35 e Modelos de Lawns e Niihara .....	86
5 Conclusões .....	87
Sugestões para Trabalhos Futuros .....	89
Apêndice A .....	90
Referências Bibliográficas .....	98

# Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Valores característicos referentes a cada penetrador: Área de contato projetada, semi-ângulo e fatores de interceptão e correção .....	27
Tabela 3.1. Temperaturas e períodos de tratamentos térmicos realizados .....	37
Tabela 3.2. Expressões utilizadas para o cálculo da tenacidade à fratura. (Equação 3.2 - Lawn e Equação 3.3 - Niihara) .....	41
Tabela 3.3 - Área de contato projetada e semi-ângulo dos penetradores: (a) Berkovich, (b) Canto de Cubo e (c) P04S35.....	42
Tabela 4.1. Tempos dos tratamentos térmicos de nucleação e crescimento cristalino realizados e frações cristalinas determinadas para amostras de vidro e vitrocerâmica de dissilicato de lítio .....	52
Tabela 4.2. Medidas de $F_c$ , $c/a$ , módulo de elasticidade e dureza para todos os materiais avaliados .....	72
Tabela 4.3. Valores da tenacidade à fratura obtidos pelo modelo de Lawn para a amostra de vidro LS2 e para as vitrocerâmicas de LS2 .....	73
Tabela 4. 4. Valores de $c/a$ , $E$ , $H$ , $K_{IC}$ e as constantes calculadas para os modelos de Lawn e Niihara .....	78
Tabela 4.5. Medidas de $F_c$ , $c/a$ , módulo de elasticidade e dureza para o vidro LS2 e a vitrocerâmica parcialmente cristalizada .....	83
Tabela 4.6. Valores da tenacidade à fratura calculadas pelos dois modelos (Lawn e Niihara) .....	84
Tabela 4.7. Valores da tenacidade à fratura obtidos para os modelos aplicados (Lawn e Niihara) com as duas geometrias de pontas utilizadas em relação à amostra e à fração cristalina. CC3 refere-se à ponta Canto de Cubo .....	85

# Índice de Figuras

Figura 2.1 - Representação dos dois tipos de estrutura relacionada ao ordenamento atômico: (a) cristalina e ordenada e (b) amorfa [2, 10] .....	06
Figura 2.2 – Variação da taxa de nucleação e crescimento cristalino em função da temperatura. Figura adaptada de [08] .....	09
Figura 2.3. Representação de uma placa contendo uma cavidade elíptica de semi-eixos $b$ , $c$ , sob a ação de uma tensão uniforme aplicada externamente, $\sigma_A$ e uma tensão máxima $\sigma_{Máx}$ dada na borda da cavidade elíptica [19] .....	12
Figura 2.4. Sistema estático de trinca plana mostrando um aumento do comprimento da trinca $c$ , sem interrupção, dc: B, corpo elástico; S, superfície da trinca; A, carga externa aplicada [19] .....	14
Figura 2.5. Representação gráfica do balanço de energia de Griffith. Energia de superfície, $U_S$ , energia de deformação, $U_M$ , e energia total, $U$ [19] .....	15
Figura 2.6 – Morfologias de trincas: (a) trinca cônica; (b) trinca radial; (c) trinca mediana; (d) trinca semicircular; (e) trinca lateral. Figura adaptada [22] .....	18
Figura 2.7 - Sistemas de trincas geradas por um indentador Vickers vistas em seção transversal (a): Palmqvist; (b): semicircular (“half-penny”) [05] .....	19
Figura 2.8. Representação dos três modos de propagação de trincas: (a) Modo I (modo abertura); (b) Modo II (modo deslizante) e (c) Modo III (modo de rasgamento) [06] .....	20
Figura 2.9 Ilustração de propagação de trinca por clivagem, a trinca se propaga através dos grãos [18] .....	21
Figura 2.10. Ilustração da fratura intergranular, a fratura se dá no contorno dos grãos [18] .....	22
Figura 2.11. Representação da impressão residual deixada pelos penetradores: (a) ponta Vickers de base quadrada, em (b) ponta Berkovich de base triangular [23].....	24
Figura 2.12. Representação esquemática da curva típica de carga versus profundidade de penetração (carregamento-descarregamento), e as interpretações gráficas. O ciclo mostra os parâmetros: $a$ profundidade de penetração máxima $h_{máx}$ , $a$ profundidade de contato $h_c$ , $a$ profundidade final	

hf, a rigidez elástica S e a recuperação elástica. Figura adaptada de Oliver e Pharr [29] .....	26
Figura 2.13. Representação de trincas radiais geradas nos cantos da impressão deixada pelo penetrador Vickers, em (a) vista perpendicular , e em (b) vista de cima. [31] .....	29
Figura 2.14. Comparação da morfologia de trincas Palmqvist e semicirculares geradas por um indentador Vickers, vistas em uma seção transversal. Figura adaptada de [07] .....	32
Figura 2.15. Representação da ação da tensão residual no comprimento de uma trinca radial gerada por indentação próxima de um cristal [03] .....	33
Figura 3.1. Esquema de um forno elétrico utilizado para tratamentos térmicos.....	37
Figura 3.2. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das pontas utilizadas. Em (a) ponta Berkovich, (b) ponta Canto de Cubo e (c) ponta P04S35.....	43
Figura 3.3. Representação do ensaio de flexão aplicado na linha de indentações realizada no vidro LS2. Aqui a linha de indentações tem que ficar por abaixo onde ocorre a região tratativa .....	44
Figura 4.1. Difratoograma de raios-X de amostras do vidro dissilicato de lítio antes e depois do tratamento térmico, utilizando 454°C e 610°C para nucleação e crescimento cristalino respectivamente. A curva A representa o difratogramama do vidro antes do tratamento e as curvas de B até I de vitrocerâmicas tratadas termicamente. Os picos indexados nesta figura foram atribuídos à fase cristalina $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_5$ (indicados por setas no gráfico.....	47
Figura 4.2. Difratoograma de raios-X do vidro dissilicato de lítio antes do tratamento térmico e das amostras com tratamento térmico de nucleação por 5 horas a 454 °C com diferentes períodos de crescimento cristalino após a nucleação .....	49
Figura 4.3. Imagens das superfícies do vidro dissilicato de lítio obtidas por microscopia óptica sob os tratamentos térmicos: (a) e (b) 454°C por 5 horas e 610°C durante 10 e 30 minutos e em (c) e (d) 454°C por 10 horas e 610°C durante 10 e 30 minutos. O aumento utilizado nas imagens foi de 200 vezes .....	51

Figura 4.4. Variação (a) do Módulo de elasticidade e (b) da dureza, em relação à profundidade de contato para todas as amostras. A carga aplicada foi de 400 mN.....	54
Figura 4.5. (a) Módulo de elasticidade e (b) dureza, em relação à fração cristalina e ao tratamento térmico realizado .....	56
Figura 4.6. Imagens obtidas por MEV de nanoindentações realizadas em vitrocerâmica tratada a 454°C por 5 horas utilizando a ponta de quatro faces, realizadas em (a) alguns minutos após a indentação e em (b) cerca de 20 horas após. A carga aplicada foi de 100 mN .....	60
Figura 4.7. (a-f) Curvas de carregamento-descarregamento de indentações geradas por (a) a (c) penetrador Canto de Cubo e de (d) a (f) penetrador P04S35 com carga (P) de 400 mN em (a e d) amostras de vidro LS2, em (b e e) vitrocerâmica parcialmente cristalizado (4,2%) e em (c e f) vitrocerâmica totalmente cristalina .....	62
Figura 4.8. Imagens de MEV das indentações cujas curvas de carregamento-descarregamento foram apresentadas na figura 4.7 (a)-(f) .....	64
Figura 4.9. Imagem de microscopia eletrônica de varredura em (a) do padrão de trincas radiais geradas no vidro LS2 para estudo da tenacidade à fratura, com carga aplicada de 400 mN e utilizando uma ponta Canto de cubo; (b) do ponto A até o ponto B é a medida de comprimento da trinca, e do ponto A até o ponto C, é a medida da metade da impressão residual .....	68
Figura 4.10. Comparação do (a) comprimento das trincas e (b) da medida da impressão gerada por nanoindentação com uma ponta canto de cubo e com cargas de 50, 100, 200 e 400 mN .....	69
Figura 4.11. Curvas de $P \times c^{3/2}$ para as amostras de (a) vidro LS2, (b) 454°C 5h, (c) 454°C 5h 610°C 10 min e (d) 454°C 5h 610°C 30 min .....	71
Figura 4.12. Medidas de tenacidade à fratura pelo modelo de Lawn em relação à fração cristalina e ao tratamento térmico realizado .....	73
Figura 4.13. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do perfil de uma indentação realizada com uma ponta Canto de Cubo com 400mN de carga aplicada, em (a) com aumento de 4000 vezes e em (b) de 9000 vezes. O – Origem da trinca; E – Espelho da fratura; H – Região chamada de “hackle” ..	75
Figura 4.14. Imagens obtidas por MEV de nanoindentações realizadas em vidro alcalino comum com carga aplicada de 400 mN .....	77

Figura 4. 15. Imagens obtidas por MEV de nanoindentações realizadas com carga de 400 mN em: (a) vidro LS2; (b) vitrocerâmica nucleada a 454° C por 5 horas; (c) vitrocerâmica tratada a 454° C por 5 horas e 610° C 10 minutos e (d) vitrocerâmica a 454° C 5 horas e 610 C 30 minutos .....	79
Figura 4.16 – Imagens obtidas por MEV de nanoindentações realizadas com a ponta P04S35 e carga utilizada de 50 mN nos materiais: em (a) vidro LS2; (b) vitrocerâmica nucleada a 454°C por 5 horas; (c) vitrocerâmica a 454°C por 5 horas e 610°C por 10 minutos e (d) vitrocerâmica a 454°C por 5 horas e 610°C por 30 minutos.....	81
Figura 4.17. Variação: (a) do comprimento das trincas e (b) da medida da impressão residual deixada pela ponta P04S35, em função da carga aplicada.....	82
Figura 4. 18. Curva P vs. $c^{3/2}$ para a vitrocerâmica parcialmente cristalizada (454°C 5 horas e 610°C 10 minutos) .....	84
Figura A.1.1. Imagens de MEV de impressões geradas em vidro LS2 por um penetrador Canto de Cubo com carga aplicada de: (a) 400 mN; (b) 200 mN; (c) 100mN e (d) 50 mN .....	90
Figura A.1.2. Imagens de MEV de impressões geradas em vitrocerâmica nucleada a 454°C por 5 horas por um penetrador Canto de Cubo com carga aplicada de: (a) 400 mN; (b) 200 mN; (c) 100mN e (d) 50 mN .....	91
Figura A.1.3. Imagens de MEV de impressões geradas em vitrocerâmica nucleada a 454°C por 5 horas e cristalizada a 610°C por 10 minutos ( $F_C=4,2\%$ ) por um penetrador Canto de Cubo com carga aplicada de: (a) 400 mN; (b) 200 mN; (c) 100mN e (d) 50 mN .....	92
Figura A.1.4. Imagens de MEV de impressões geradas em vitrocerâmica nucleada a 454°C por 5 horas e cristalizada a 610°C por 30 minutos ( $F_C=100\%$ ) por um penetrador Canto de Cubo com carga aplicada de: (a) 400 mN; (b) 200 mN; (c) 100mN e (d) 50 mN .....	93
Figura A.2.1. Imagens de MEV de impressões geradas em vidro LS2 por um penetrador com geometria de quatro faces e semi-ângulo de 35°26' (P04S35) com carga aplicada de: (a) 400 mN; (b) 200 mN; (c) 100mN e (d) 50 mN .....	94
Figura A.2.2. Imagens de MEV de impressões geradas em vitrocerâmica nucleada a 454°C por 5 horas por um penetrador por um penetrador com	

geometria de quatro faces e semi-ângulo de  $35^{\circ}26'$  com carga aplicada de: (a) 400 mN; (b) 200 mN; (c) 100mN e (d) 50 mN ..... 95

Figura A.2.3. Imagens de MEV de impressões geradas em vitrocerâmica nucleada a  $454^{\circ}\text{C}$  por 5 horas e cristalizada a  $610^{\circ}\text{C}$  por 10 minutos ( $F_C=4,2\%$ ) por um penetrador com geometria de quatro faces e semi-ângulo de  $35^{\circ}26'$  com carga aplicada de: (a) 400 mN; (b) 200 mN; (c) 100mN e (d) 50 mN ..... 96

Figura A.2.4. Imagens de MEV de impressões geradas em vitrocerâmica nucleada a  $454^{\circ}\text{C}$  por 5 horas e cristalizada a  $610^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos ( $F_C=100$ ) por um penetrador com geometria de quatro faces e semi-ângulo de  $35^{\circ}26'$  com carga aplicada de: (a) 400 mN; (b) 200 mN; (c) 100mN e (d) 50 mN ..... 97

# Capítulo 1

## Introdução

Os materiais vitrocerâmicos são obtidos a partir da cristalização controlada de vidros, resultando em um material mais resistente e com propriedades distintas do vidro original. O processo de cristalização é feito por meio de tratamentos térmicos e envolve duas etapas: o processo de nucleação e o de crescimento cristalino. Na nucleação alguns sistemas vítreos necessitam da adição de agentes nucleantes para os núcleos serem formados [1,2].

Os materiais vitrocerâmicos são utilizados em uma grande variedade de aplicações industriais e tecnológicas devido as propriedades interessantes que apresentam [1,2]. Algumas das propriedades são: resistência ao desgaste, ao ataque químico, a oxidação e a altas temperaturas; baixa condutividade elétrica; dilatação térmica próxima do zero, boas propriedades ópticas e em alguns casos biocompatibilidade. Na área residencial, devido a resistência a altas temperaturas, desgaste e ataque químico e boa condutividade térmica é utilizado na fabricação de fogões “cooktop”. Placas de vitrocerâmicas também substituem mármore e granitos. Alguns materiais vitrocerâmicos apresentam dilatação térmica aproximadamente nula, e podem ser utilizados em equipamentos em que esta propriedade dificulta o seu funcionamento. Alguns vitrocerâmicos apresentam características biocompatíveis podendo ser utilizados em próteses dentárias e ortopédicas [3].

Dentre os materiais vitrocerâmicos destaca-se o dissilicato de lítio, pois nucleia e cristaliza homoganeamente em todo o seu volume e não precisa de agentes nucleantes no processo de cristalização [1, 4]. Assim sendo, as vitrocerâmicas de dissilicato de lítio servem de modelo para o estudo de sistemas de vitrocerâmicas mais complexas. As taxas de nucleação e crescimento cristalino no processo de cristalização nos vidros dependem das temperaturas em que os tratamentos térmicos são realizados [5]. Para o sistema vítreo de dissilicato de lítio essas temperaturas são bem conhecidas,

sendo 454°C para a maior taxa de nucleação e 610°C para o crescimento cristalino [2, 5].

Vitrocerâmicas são materiais frágeis e, portanto uma das propriedades mecânicas que deve ser bem analisada é a resistência a fratura. Essa propriedade está relacionada com a estrutura do material, com as tensões residuais geradas e com a presença de microtrincas. Nas vitrocerâmicas as tensões residuais surgem devido ao diferente coeficiente de dilatação térmico na fase vítrea e na fase cristalina presentes no material vitrocerâmico. As tensões residuais podem ser compressivas ou trativas ao redor dos cristais embebidos na matriz vítrea. A estrutura do material vitrocerâmico de dissilicato de lítio já foi bem estudada, porém a ocorrência das tensões residuais e sua determinação necessitam ser mais bem analisadas.

Uma das técnicas utilizadas para o estudo de tensões residuais é a partir de testes de indentação Vickers, gerando trincas radiais que sofrem o efeito das tensões geradas em torno dos cristais embebidos na matriz vítrea. Na região onde existem tensões residuais compressivas, as trincas geradas por indentação sofrem um aumento no seu comprimento. As tensões residuais trativas causam uma diminuição no comprimento das trincas geradas por nanoindentação.

A indentação instrumentada em conjunto com a técnica de microscopia eletrônica de varredura é uma maneira muito eficiente de estudar processos de fratura, tensões residuais e propriedades mecânicas sob esforços concentrados em regiões bem definidas, localizadas e em escala nanométrica. O penetrador com geometria Canto de Cubo é normalmente utilizado para o estudo de tensões residuais [7], porém as trincas geradas após a impressão têm um ângulo de 120° entre elas, sendo uma delas normal e paralela a superfície do material. Utilizando uma ponta de geometria piramidal com quatro faces, as trincas radiais geradas pela indentação formariam um ângulo de 90°, proporcionando uma melhor análise das tensões residuais. Deste modo, neste trabalho foi proposta a utilização de uma ponta de geometria piramidal com quatro faces e o ângulo entre o eixo da pirâmide e uma das faces igual ao da ponta Canto de Cubo.

A dureza e o módulo de elasticidade foram determinados pelo método de Oliver e Pharr [29] utilizando um penetrador com geometria Berkovich. A

tenacidade à fratura foi calculada utilizando penetradores piramidais com geometria diferentes (uma ponta com três e outra com quatro faces) e utilizando diferentes valores da carga aplicada durante os testes de nanoindentação. O método convencional para determinar a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) a partir de testes de indentação é baseado em medidas do comprimento de trincas radiais. Neste trabalho dois modelos foram utilizados para o cálculo da tenacidade à fratura em materiais vitrocerâmicos de dissilicato de lítio: o modelo desenvolvido por Lawn e colaboradores [8] e o modelo desenvolvido por Niihara e colaboradores [9]. As limitações da técnica das trincas radiais para a determinação da tenacidade à fratura em materiais vitrocerâmicos com as pontas utilizadas foram discutidas.

Os eventos de fratura, detectados na curva de carregamento ( $P$  vs.  $h$ ) da indentação instrumentada, foram correlacionados com as respectivas imagens de microscopia eletrônica de varredura das impressões residuais. Também foi investigada a morfologia das trincas geradas por indentação instrumentada utilizando diferentes geometrias de pontas e diferentes valores da carga aplicada. Estudos de fractografia foram realizados para investigar os padrões de trincas gerados na superfície das amostras.

## Objetivos

Os objetivos desse trabalho foram:

- Estimar os valores das propriedades mecânicas em materiais vitrocerâmicos de dissilicato de lítio, analisando a relação com a fração cristalina superficial desses materiais: dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura.
- Investigar a distribuição de tensões, trincas e fraturas geradas por indentação instrumentada em vidro e vitrocerâmicas de dissilicato de lítio utilizando um penetrador de geometria piramidal com quatro faces (P04S35). Os mecanismos de trincas e fraturas foram investigados a

partir da análise das curvas de carregamento ( $P$  vs.  $h$ ) nos ensaios de indentação instrumentada, correlacionando-as com as imagens das impressões residuais obtidas por microscopia eletrônica de varredura (análise fractográfica).

- Avaliar e comparar o valor da tenacidade à fratura dos materiais vitrocerâmicos de dissilicato de lítio utilizando dois modelos diferentes para a técnica das trincas radiais geradas por nanoindentação: o modelo de Lawn [8] e colaboradores e o modelo de Niihara [9] e colaboradores.
- Analisar a morfologia das trincas e fraturas geradas por nanoindentação utilizando: penetradores de diferentes geometrias, diferentes valores de carga aplicada e materiais vitrocerâmicos de dissilicato de lítio com frações cristalinas diferentes. Os processos de trincas e fraturas foram examinados por microscopia eletrônica de varredura.

# Capítulo 2

## Revisão da Literatura

Este estudo tem como objetivo apresentar conceitos sobre os materiais vitrocerâmicos de dissilicato de lítio e sobre técnicas de medidas de propriedades mecânicas aplicáveis a esses materiais.

### 2.1 Materiais Vítreos e Cristalinos

Os materiais podem ser classificados de acordo com sua ordenação atômica estrutural, podendo ser amorfos ou cristalinos. Os materiais vítreos possuem um ordenamento dos átomos a curta e são isotrópicos, ou seja, suas propriedades independem da direção. Um exemplo desse tipo de material são os vidros alcalinos [2, 10]. Os materiais cristalinos possuem os átomos distribuídos em sua estrutura atômica de uma forma ordenada e de longo alcance e são anisotrópicos. Portanto suas propriedades dependem da direção cristalográfica. Os materiais cerâmicos de modo geral apresentam essas características [2, 10]. A figura 2.1 mostra em (a), a representação de uma estrutura cristalina e em (b) de uma estrutura vítrea.

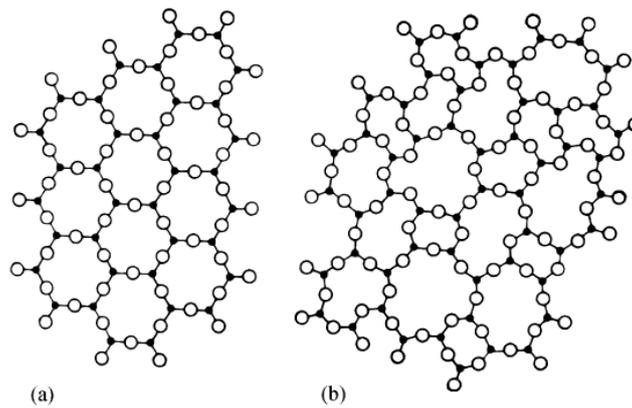


Figura 2.1. Representação dos dois tipos de estrutura relacionada ao ordenamento atômico: (a) cristalina e ordenada a longas distâncias e (b) vítrea e ordenada a curtas distâncias [2, 10].

Na estrutura cristalina, o arranjo dos átomos ou moléculas ocorre de maneira periódica e de longo alcance. Na estrutura amorfa ocorre ordenamento dos átomos só a curta distância.

Os materiais vitrocerâmicos podem apresentar ambos os aspectos (estrutura amorfa e cristalina), dependendo da quantidade de cristais existentes no volume do material. Em vitrocerâmicos parcialmente cristalinos estão presentes tanto a fase amorfa como a cristalina, pois existem cristais embebidos numa matriz vítrea. A vitrocerâmica totalmente cristalina apresenta apenas uma estrutura organizada e cristalina, não existindo fase vítrea ou amorfa no volume do material.

## 2.2 Materiais Vitrocerâmicos

Materiais vitrocerâmicos são materiais policristalinos obtidos a partir da cristalização controlada de vidros [2, 10]. O processo de cristalização é realizado por tratamentos térmicos sucessivos e envolve duas etapas: nucleação e crescimento cristalino [1]. O processo de tratamento térmico converte um vidro em um material vitrocerâmico com propriedades diferentes do vidro original. Entre as propriedades mecânicas incluem-se: resistência mecânica, dureza, tenacidade à fratura e módulo de elasticidade [1, 2, 10].

## 2.2.1 Mecanismo de Cristalização

### 2.2.1.1 Nucleação

A nucleação é a formação de uma nova fase dentro de uma fase já existente e separada desta por uma superfície bem definida que serve de início para o desenvolvimento de regiões ordenadas. Inicialmente formam-se embriões de uma nova fase que podem servir como centro de nucleação, esses embriões aumentam ou diminuem de tamanho devido à agitação térmica.

A nucleação pode ser classificada como homogênea ou heterogênea [2, 11]. Na **nucleação homogênea** ocorre a formação de núcleos de maneira aleatória no volume do material, sem sítios preferenciais para formação dos mesmos. O volume inteiro da fase amorfa deve ser quimicamente homogêneo para ocorrer a nucleação homogênea.

Discordâncias, bolhas ou partículas de impurezas presentes no volume ou na superfície do vidro, podem favorecer a **nucleação heterogênea**, agindo como agentes nucleantes e formando núcleos em centros de nucleação preferenciais.

A nucleação superficial da amostra sempre é heterogênea, e a nucleação volumétrica pode ser homogênea e/ou heterogênea, dependendo da constituição do material [2, 11, 13].

Em alguns vidros, para ocorrer a nucleação, é necessário que se adicione na composição elementos que funcionam como agentes nucleantes, como por exemplo: prata, ouro e cobre [1, 12].

### 2.2.1.2 Crescimento Cristalino

Após a formação de núcleos estáveis na matriz vítrea, a cristalização começa a ocorrer através do crescimento da nova fase. A quantidade de núcleos e a fração cristalina formados em um material dependem da temperatura e do tempo em que são efetuados os tratamentos térmicos [5].

Soares estudou o mecanismo de cristalização de vidros de dissilicato de lítio em várias temperaturas de tratamento térmico para investigar o aparecimento da fase metassilicato de lítio [14].

## **2.2.2 Temperatura de Nucleação e Cristalização**

O número de núcleos e a fração cristalina do material policristalino dependem da temperatura de nucleação e cristalização [5]. Existe uma temperatura em que a taxa de nucleação e crescimento é maior do que em outras, nessa temperatura mais núcleos são formados e mais rápido a fase cristalina é formada. Portanto, controlando o tempo da temperatura de nucleação pode-se controlar o número de núcleos e controlando a temperatura de crescimento cristalino pode-se controlar o tamanho dos cristais e a fração cristalina [1].

A figura 2.2 ilustra a dependência da taxa de nucleação e crescimento cristalino em relação à temperatura [1]. Em certas temperaturas as curvas de nucleação e cristalização se sobrepõem, até certo ponto, como mostrado na figura 2.2. Nos intervalos de temperatura em que estão presentes as taxas de nucleação e crescimento cristalino ocorre o início do crescimento de cristais quando um grande número de núcleos já foi formado. Para produzir o maior número de núcleos e, em seguida, crescer a fase cristalina, as temperaturas de máxima nucleação e crescimento cristalino devem ser utilizadas nos tratamentos térmicos.

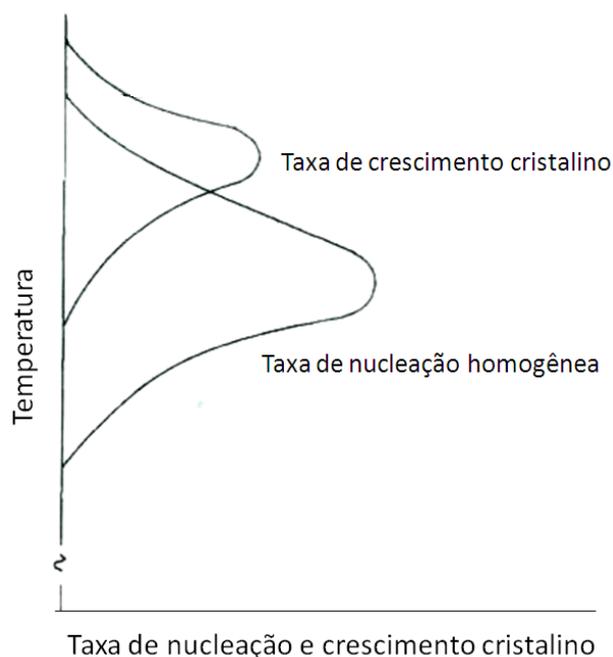


Figura 2.2 – Variação da taxa de nucleação e crescimento cristalino em função da temperatura. Figura adaptada de [1].

James analisou a taxa de nucleação e crescimento cristalino de vidros de dissilicato de lítio em temperaturas e tempos diferentes de tratamento térmico, e foi verificado que a maior taxa de nucleação ocorre em torno de 454°C e o crescimento cristalino por volta de 610°C [5].

### 2.2.3 O Vidro Dissilicato de Lítio e sua Cristalização

A cristalização do vidro dissilicato de lítio ocorre homogeneamente em seu volume, sem alterar a composição e cristaliza mais facilmente (sem a adição de agentes nucleantes) que outros sistemas de vidros. Portanto é um vidro que serve de modelo para o estudo de materiais vitrocerâmicos mais complexos [1, 4, 15].

As temperaturas nas quais ocorrem as maiores taxas de nucleação e crescimento cristalino para no vidro dissilicato de lítio são conhecidas. James [5] verificou que as melhores temperaturas de nucleação e crescimento cristalino para o vidro dissilicato de lítio são por volta de 454°C e 610°C respectivamente.

Zanotto e Leite [16] estudaram a dependência da densidade de nucleação em função do tempo de tratamento térmico em vidros dissilicato de lítio e verificaram que o tempo necessário para formação de núcleos é de 2,5 a 4 horas e o mecanismo de nucleação homogênea foi verificado no sistema analisado, onde apenas a fase estável dissilicato de Lítio (LS2) foi encontrada.

Soares e Zanotto [14,16] analisaram a formação de fases metaestáveis em vidros de dissilicato de lítio com o reagente carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) e verificaram a nucleação homogênea simultânea das fases dissilicato de Lítio ( $\text{LS}_2$ ) e metassilicato de Lítio (LS), mas a fase LS desaparece em algum momento durante o tratamento térmico, normalmente para tempos longos de tratamento térmico. O surgimento da fase metassilicato de lítio pode ser nucleada pela inomogeneidade do vidro ou pela presença de água na composição. A causa para o desaparecimento da fase LS ainda não foi confirmada, mas uma possível hipótese é o aumento do número de cristais da fase  $\text{LS}_2$ .

Jacquin e Tomozawa [15] cristalizaram vidros dissilicato de lítio com adição de  $\text{LiNO}_3$  e a fase metaestável metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) foi cristalizada a 400 ou 500 °C. Ao contrário de outros trabalhos, em que a fase metassilicato de lítio desaparece em períodos longos de tratamento térmico, depois de, por exemplo, 50 horas, a fase metassilicato obtida a 500 °C aumenta em porcentagem no volume com o aumento do tempo de tratamento.

Braum [6] analisou a cristalização de amostras do vidro dissilicato de lítio sem retirar a camada superficial das amostras. As temperaturas de 475°C e 563°C para nucleação e crescimento cristalino foram utilizadas. As fases dissilicato de lítio ( $\text{LS}_2$ ) e metassilicato de lítio (LS) foram encontradas. A fase LS possivelmente foi nucleada na superfície devido a presença de impurezas na superfície.

A cinética de nucleação de cristais e o diagrama de fases do dissilicato de lítio já foram bem estudados, maiores detalhes podem ser encontrados nas referências [13] e [14].

## **2.3 Mecânica da Fratura**

A Mecânica da Fratura surgiu em função das limitações para prever o comportamento dos materiais quanto à presença de descontinuidades internas e superficiais e para melhorar o desempenho mecânico dos materiais e seus componentes.

### **2.3.1 Fratura**

Fratura pode ser definida como o processo de separação de um corpo sólido em duas ou mais partes sujeito a uma tensão mecânica aplicada (constante ou variando lentamente com o tempo) e pode ter características frágeis ou dúcteis [8, 18, 19].

Qualquer processo de fratura envolve a formação da trinca e sua propagação em resposta a uma tensão imposta. O modo propagação da fratura depende muito do jeito em que a tensão externa é aplicada [2].

#### **2.3.1.1 Fratura Dúctil e Fratura Frágil**

A fratura dúctil se caracteriza por uma extensa deformação plástica e grande absorção de energia antes de um material fraturar. O processo ocorre de forma relativamente lenta com o movimento de discordâncias à medida que a trinca se propaga. Alguns exemplos de materiais onde ocorre fratura dúctil são ouro, prata, cobre e alumínio [8, 18].

A fratura frágil ocorre com pouca ou nenhuma deformação plástica acompanhada pela rápida propagação da trinca e perpendicular à direção da tensão aplicada. Vidros, cerâmicas e materiais vitrocerâmicos são considerados materiais frágeis [8, 18].

### 2.3.2 Fator de Concentração de Tensão

O campo de tensões é máximo na ponta de uma cavidade elíptica em um volume de uma placa [8, 10]. Esta cavidade elíptica pode ser comparada com falhas pré-existentes nos sólidos, enfraquecendo os mesmos. O caso limite de uma cavidade elíptica pode ser comparado com uma trinca quando o raio da ponta da cavidade elíptica tende a zero. A Figura 2.3 apresenta a cavidade elíptica em uma placa sob tensão externa  $\sigma_A$  uniformemente aplicada externamente [8, 10].

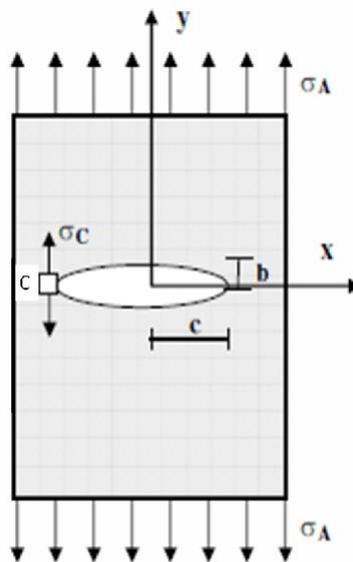


Figura 2.3. Representação de uma placa contendo uma cavidade elíptica de semi-eixos  $b$ ,  $c$ , sob a ação de uma tensão uniforme aplicada externamente,  $\sigma_A$  e uma tensão máxima  $\sigma_{Máx}$  dada na borda da cavidade elíptica [19].

A tensão máxima, a qual ocorre no ponto C é dada pela equação 2.1 [8, 10]:

$$\sigma_{Máx} = \sigma_A \left( 1 + \frac{2b}{c} \right) \quad (2.1)$$

Em que  $\sigma_{máx}$  é a tensão máxima na extremidade do eixo maior da cavidade e  $c$  e  $b$  são os semi-eixos maior e menor. O caso extremo, quando

$b \ll c$ , 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 2.2:

$$\frac{\sigma_{Máx}}{\sigma_a} \approx \left[ \frac{2c}{b} \right] = 2 \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (2.2)$$

O termo  $2 \sqrt{\frac{c}{\rho}}$  é definido como fator concentrador de tensão  $K_t$ . Este fator expressa os efeitos da geometria da trinca, representado pela equação 2.3:

$$K_t = 2 \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad 2.3$$

### 2.3.3 Balanço de Energia de Griffith

Griffith (1920) usou a primeira lei da termodinâmica para formular a teoria da fratura baseada no balanço de energia total do sistema, e estabeleceu uma relação entre tensão de fratura e tamanho da trinca [8]. O modelo de uma trinca estática isolada como um sistema termodinâmico reversível foi utilizada. Os elementos do sistema estão definidos na fig. 2.4, onde um corpo elástico B contendo uma trinca plana de superfície S e de comprimento c é sujeito a uma carga aplicada nos pontos externos A [8, 19].

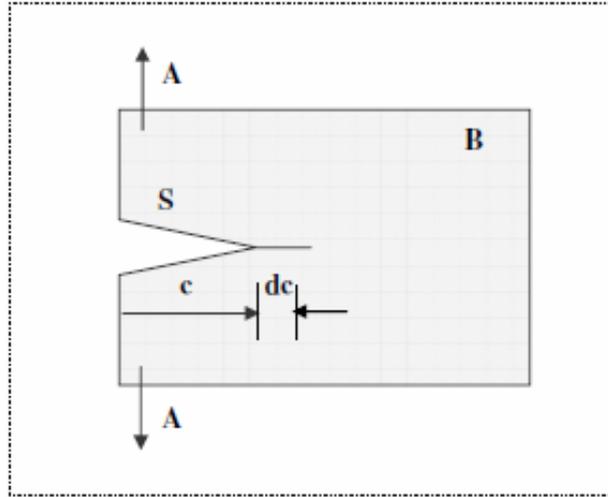


Figura 2.4. Sistema estático de trinca plana mostrando um aumento do comprimento da trinca  $c$ , sem interrupção,  $dc$ :  $B$ , corpo elástico;  $S$ , superfície da trinca;  $A$ , carga externa aplicada [19].

A energia potencial total do sistema, ( $U$ ) associada com a formação da trinca pode ser separada em termos da energia mecânica, ( $U_M$ ) e da energia de superfície, ( $U_s$ ) durante a fratura, indicada na equação 2.4.

$$U = U_M + U_s \quad (2.4)$$

A energia mecânica consiste na soma de dois termos,  $U_M = U_E + U_A$ , onde ( $U_E$ ) é a energia potencial de deformação armazenada no meio elástico e ( $U_A$ ) é a energia potencial do sistema de aplicação de carga externa. A energia mecânica diminuirá com a extensão da trinca ( $dU_M/dc < 0$ ) enquanto a energia de superfície aumentará com a extensão da trinca ( $dU_s/dc > 0$ ). O conceito de balanço de energia de Griffith é dado pela exigência de equilíbrio [8].

$$\frac{dU}{dc} = 0 \quad (2.5)$$

A Figura 2.5 apresenta a energia mecânica  $U_M(c)$ , a energia de superfície  $U_s(c)$ , e a energia total  $U(c)$ . A energia total é máxima para um comprimento  $c$  crítico. Neste estágio de comprimento crítico, a trinca torna-se

instável e tende a crescer. Conseqüentemente, quando a trinca crescer a energia total ( $U$ ) será reduzida.

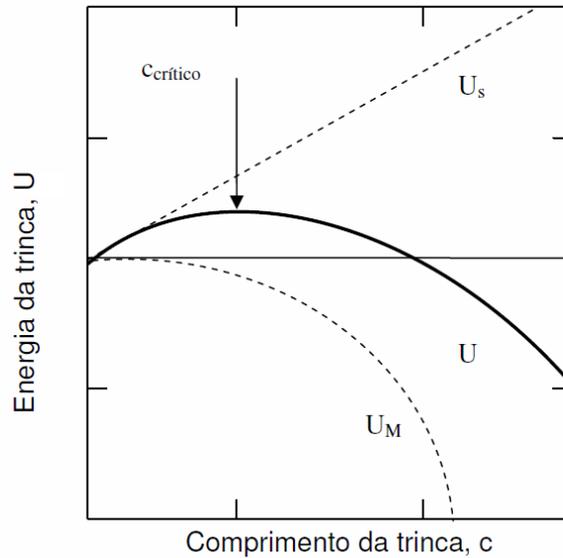


Figura 2.5. Representação gráfica do balanço de energia de Griffith. Energia de superfície,  $U_s$ , energia de deformação mecânica,  $U_M$ , e energia total,  $U$  [19].

Na avaliação da energia mecânica do modelo para um sistema de trinca, Griffith mostrou que para qualquer corpo sob a condição de tensão aplicada constante durante a formação da trinca, ocorre:

$$U_A = -2U_E \quad (2.6)$$

De tal modo que  $U_M = -U_E$ . Griffith, a partir da solução de Inglis, dos campos de tensão para uma trinca elíptica muito estreita, mostrou que a energia de deformação liberada por uma trinca de comprimento  $2c$ , contida numa chapa infinita de largura unitária e sob tensão uniformemente aplicada,  $\sigma_A$  é [8, 19]:

$$U_E = \frac{\pi c^2 \sigma_A^2}{E} \quad (2.7)$$

Na qual  $E$  é o módulo de elasticidade do material.

Para a energia de superfície da trinca, Griffith mostrou para uma largura unitária em frente da trinca que:

$$U_s = 4c\gamma_s \quad (2.8)$$

Sendo  $\gamma_s$  a energia necessária para a criação de uma nova superfície. Assim, a energia total do sistema (eq. 2.4) torna-se:

$$U(c) = \frac{-\pi c^2 \sigma_A^2}{E} + 4c\gamma_s \quad (2.9)$$

A condição de equilíbrio de Griffith a partir da equação (2.5) a (2.9) resulta em:

$$\frac{\pi c \sigma_A^2}{E} = 2\gamma_s \quad (2.10)$$

Na qual o fator 2 é devido a derivada da equação 2.9. Resultando na tensão de fratura para uma trinca de comprimento  $c$  dado por:

$$\sigma_A = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi c}} \quad (2.11)$$

Onde  $c$  é a metade do comprimento de uma trinca interna. A equação 2.11 descreve a tensão necessária para a propagação da trinca, e é aplicada somente em casos onde não existe deformação plástica presente [8].

O lado esquerdo da eq. 2.10 é a energia por unidade de comprimento da trinca, e é definida como a taxa de deformação de energia liberada, representada através de  $G$  pela equação 2.12 [8, 20].

$$G = -\frac{dU_M}{dc} = \frac{\pi c \sigma_A^2}{E} \quad (2.12)$$

Irwin e Orowan [8, 21] modificaram a equação 2.12 e obtiveram uma equação da tensão necessária para a propagação da trinca em materiais que se deformam plasticamente na ponta da trinca. Neste caso, além da energia elástica necessária para a separação das superfícies, uma quantidade de energia é necessária para a deformação plástica sofrida na propagação da trinca [8, 18].

A equação de Irwin e Orowan é:

$$\sigma_A = \sqrt{\frac{2E(\gamma_s + \gamma_p)}{\pi c}} \quad (2.13)$$

Onde  $\gamma_p$  é a energia despendida durante a deformação plástica.

### 2.3.4 Características das trincas

Materiais frágeis como os vidros e vitrocerâmicas têm seu comportamento ligado à pré-existência de trincas e defeitos, que atuam como concentradores de tensões [8, 18].

Trincas podem ser nucleadas pela existência de falhas pré-existentes (micro trincas), defeitos superficiais e internos, que agem como trincas pré-existentes ou através da concentração de tensão gerada pela pressão de contato em um ensaio de indentação. Os mecanismos de nucleação de trincas variam conforme o material seja frágil ou dúctil.

Uma diversidade de fissuras pode ser gerada na superfície de um material frágil devido a danos por contato mecânico com outros materiais. Uma das maneiras de analisar o comportamento devido a essas falhas é a indentação instrumentada, na qual um indentador pontiagudo entra em contato com a superfície produzindo trincas. A geometria das trincas depende da configuração da ponta, da carga aplicada e das propriedades do material [8, 18, 22, 24].

Cook e Pharr [22] classificaram cinco tipos de morfologias de trincas, as quais são ilustradas na Figura 2.6.

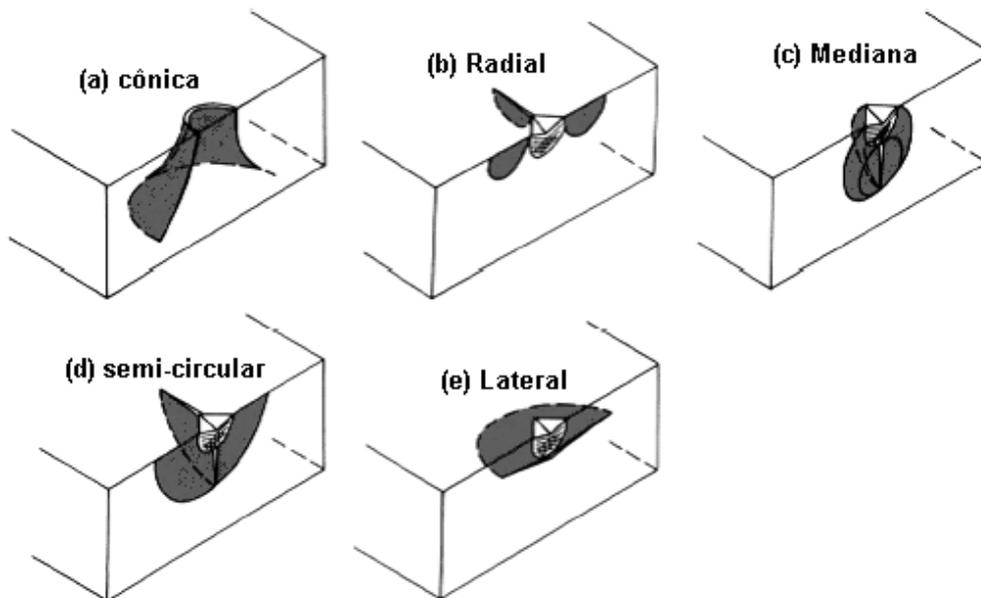


Figura 2.6 – Morfologias de trincas: (a) trinca cônica; (b) trinca radial; (c) trinca mediana; (d) trinca semicircular; (e) trinca lateral. Figura adaptada [22].

A trinca cônica (figura 2.6 (a)), é nucleada pela formação de uma trinca em forma de anel formado ao redor da zona plástica, e se estende para o interior do material. As trincas radiais primárias (Figura 2.6 (b)) procedem dos cantos da impressão deixada pelo indentador, e na direção perpendicular à aplicação da carga. A trinca mediana (figura 2.6 (c)), também se propaga a partir dos cantos da impressão para o interior do material, porém na direção paralela a aplicação de carga. A trinca semicircular (Figura 2.6 (d)) segundo Cook e Pharr é uma combinação da trinca radial com a mediana. As trincas laterais (Figura 2.6 (e)) são paralelas à superfície do material e perpendicular à direção de aplicação da carga. Existem também as trincas radiais secundárias, estas são variações dos cinco tipos de trincas principais e são nucleadas no canto da impressão e não são alinhadas com as diagonais da impressão de contato [22, 23].

A análise de um sistema de trincas em particular pode ser compreendida considerando três aspectos do seu comportamento: (i) a morfologia, (ii) o ponto de início do ciclo de contato (a seqüência carga-descarga), e (iii) o tamanho em função da carga de contato [22].

Uma indentação na superfície de um material produz uma zona plástica central e tensões imediatamente abaixo da área de contato, nessa região

trincas são desenvolvidas, e são dois os sistemas usualmente analisados: sistema semicircular ("half-penny") e sistema Palmqvist. A figura. 2.7 apresenta um esquema de comparação entre as geometrias das trincas ao redor de uma impressão Vickers, vistas em seção transversal [3].

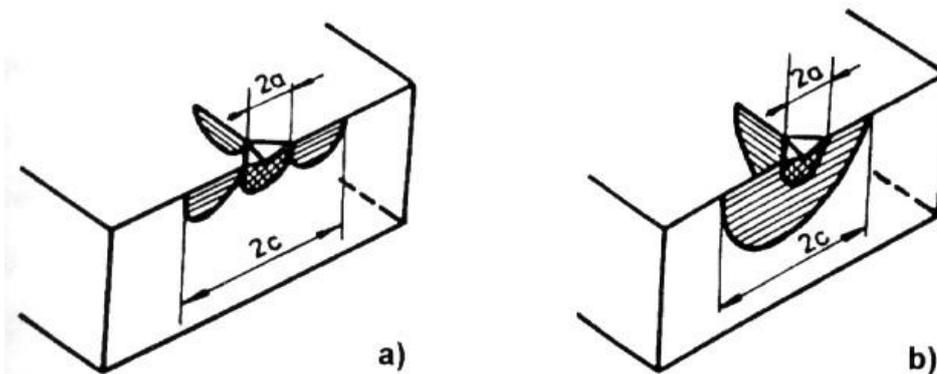


Figura 2.7 - Sistemas de trincas geradas por um indentador Vickers vistas em seção transversal (a): Palmqvist; (b): semicircular ("half-penny") [3].

### 2.3.5 Modos de propagação de trincas e Fator Intensificação de Tensão

Existem três modos de propagação de trincas, e são iniciados quando a trinca cresce para fora da zona de influência de suas forças de nucleação [8]. A Figura 2.8 apresenta os três modos básicos de propagação de uma trinca. O campo de tensão de tração da origem ao modo I, ilustrado na figura 2.8 (a), chamado de modo de abertura. Corresponde à separação normal das paredes da trinca sob a ação de tensões normais as faces da trinca. O Modo II ou modo deslizante corresponde ao corte longitudinal das paredes da trinca em uma direção normal à frente da trinca, devido ao cisalhamento no plano, representado na figura 2.8 (b). O modo III, apresentado na figura 2.8 (c), chamado de modo de rasgamento, a tensão de cisalhamento é paralela a aresta que avança. Dos três modelos, o modo I é o mais encontrado na maioria dos casos é o mais pertinente à propagação de trincas em materiais frágeis [8, 18, 21, 24].

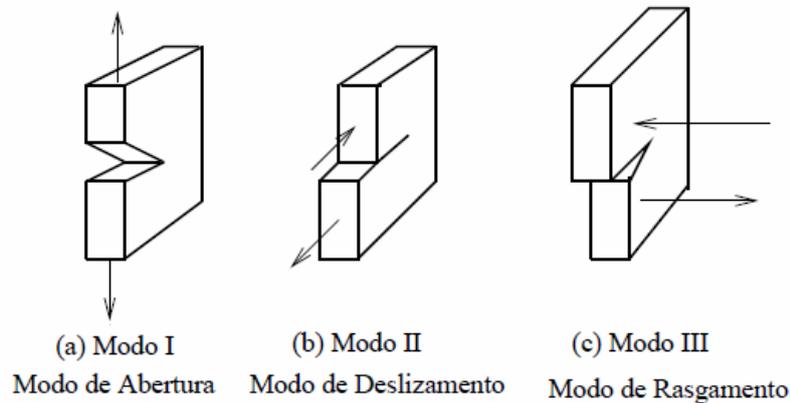


Figura 2.8. Representação dos três modos de propagação de trincas: (a) Modo I (modo abertura); (b) Modo II (modo deslizante) e (c) Modo III (modo de rasgamento) [8].

A distribuição de tensões em torno de qualquer trinca em uma estrutura é similar. A diferença entre um componente trincado e outro está na grandeza do parâmetro  $K$  do campo de tensões, definido como fator de intensificação de tensão [18, 20, 24]. O fator de intensificação de tensão deve ser definido para os três modos de propagação de trincas. No caso onde existe o modo I,  $K$  é dado por:

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi c} \quad 2.14$$

Na equação acima,  $\sigma$  é a tensão aplicada externamente e  $c$  é metade do comprimento da trinca. O fator de intensificação de tensão depende do tamanho e do tipo de tensão aplicada [8, 18].

O critério do balanço de energia de Griffith deve ser satisfeito para que uma determinada trinca se estenda para uma tensão externa aplicada. O fator intensificador de tensão  $K_I$  possui então um valor numérico, o qual quantifica a magnitude do efeito da singularidade de tensão na ponta da trinca.

Quando a magnitude do fator de intensificação de tensão do modo I de propagação de trincas atinge um valor crítico, a propagação da trinca começa. O fator de intensificação de tensão crítico,  $K_{IC}$ , é chamado de tenacidade à

fratura e descreve o início de extensão da trinca que depende da estabilidade da trinca. Geralmente,  $K_{IC}$  é considerado como uma propriedade do material e pode ser usado para caracterizar sua tenacidade.

A compreensão da nucleação de trincas, assim como o comportamento dos materiais sujeitos a forças externas, pode ser realizada por meio do conhecimento das propriedades mecânicas dos materiais.

### 2.3.6 Fratura em Materiais Frágeis

Em materiais frágeis como vidros e vitrocerâmicas o processo de fratura ocorre de maneira frágil, e a microestrutura do material tem grande influência na propagação de trincas.

A fratura em materiais frágeis pode ocorrer por uma separação direta ao longo dos planos cristalográficos específicos por um rompimento de ligações atômicas, esse modo de propagação de trincas denomina-se **fratura por clivagem**, ilustrada na figura 2.9 [8, 18]. Uma trinca de clivagem tende a propagar-se ao longo de um plano cristalográfico definido, assim sendo, em um material policristalino, ela tem que se propagar em um grão com direção diferente para atravessar um contorno de grão.

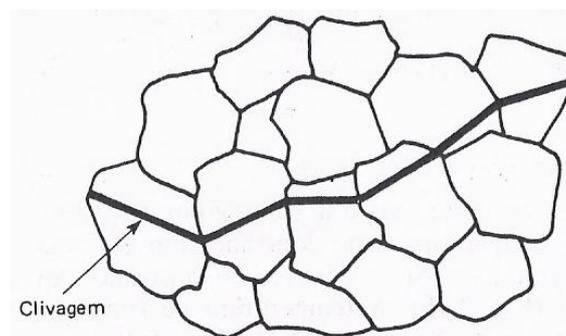


Figura 2.9 Ilustração da fratura por clivagem, a trinca se propaga através dos grãos [18].

Outro modelo é a **fratura intergranular**, em que a trinca acompanha os contornos de grãos conforme exibe a figura 2.10 [8, 18]. Esse tipo de fratura tende a ocorrer quando os contornos de grão são mais frágeis que a rede cristalina.

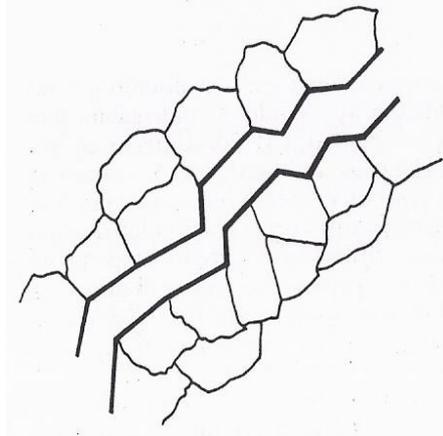


Figura 2.10. Ilustração da fratura intergranular, a fratura se dá no contorno dos grãos [18].

## 2.4 Comportamento dos Materiais sob Contato

As propriedades mecânicas definem o comportamento do material quando sujeitos a esforços mecânicos, que resultam em deformações reversíveis, irreversíveis ou até a fratura. Essas características, que indicam dependências tensão-deformação são geralmente avaliadas por meio de ensaios.

Quando submetidos à pressão de uma ponta na superfície, os materiais se deformam. A intensidade e o tipo de deformação sofrido pelo material são funções da sua resistência mecânica, da intensidade da força, da estrutura atômica do material, etc. Podemos dividir o problema em três grupos de comportamento: contato elástico; contato plástico e contato elasto-plástico.

O contato elástico é aquele em que removidos os esforços que atuam sobre o corpo, ele volta a sua forma original. No caso do contato plástico, é aquele em que removida a tensão, não há recuperação da forma original e está relacionado com o escoamento do material. No contato elasto-plástico a deformação plástica ocorre sob a superfície e o material deslocado pela ponta é acomodado por deformação plástica do material ao redor.

## 2.4.1 Dureza

Dureza é uma propriedade mecânica que expressa a resistência de um material a deformação plástica. A primeira definição de dureza foi realizada por Mohs, a partir da capacidade de um material mineral "riscar" ou não outro material, elaborando a popular escala de Mohs, que é uma tabela arbitrada de 1 a 10 na qual estão listados alguns materiais em escala crescente a partir do talco até o diamante [25, 26,30].

O conceito básico utilizado em testes de dureza é a medida da resistência à penetração de um material duro em outro mais mole. Se o material é duro, uma impressão relativamente rasa resultará, ao passo que se o material é macio, uma impressão bastante grande ou profunda será o resultado [27].

Existem formas distintas para realizar a medida de dureza, como por exemplo:

- Processos com medida de área de impressão residual (métodos convencionais: micro e macrodureza);
- Riscos (métodos convencionais - dureza ao risco);
- Indentação Instrumentada (controle da força e da penetração no transcorrer do tempo).

### 2.4.1.1 Métodos de Medida de Dureza

Os métodos obedecem todos ao mesmo princípio, segundo o qual a dureza de um material é obtida por meio da penetração (ou indentação) de uma ponta (indentador) com formato padronizado na superfície de um material sob condições de carga pré-estabelecidas. Quando é feita a remoção da carga, após um período de tempo, a superfície da amostra é analisada através de microscopia para determinar a área da impressão residual plástica. Mede-se a área da impressão residual ( $A$ ) e conhecendo a carga aplicada ( $P$ ), a dureza é então definida como a razão entre a carga máxima de penetração e a área medida. Entre os ensaios convencionais estão os testes de microdureza, nos

quais as indentações são provocadas por cargas em que o limite para a força é  $2 N > P$ .

O indentador pode ter geometria de base quadrada (Vickers) ou base triangular (Berkovich), a Figura 2.11 ilustra duas impressões residuais para diferentes geometrias de pontas piramidais [23].

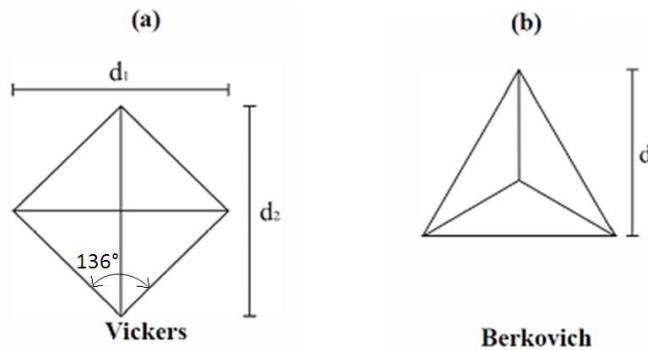


Figura 2.11. Representação da impressão residual deixada pelos penetradores: (a) a ponta Vickers de base quadrada, em (b) a ponta Berkovich de base triangular [23].

Na Figura 2.11 (a) é mostrada a impressão da ponta Vickers que possui a forma geométrica piramidal de base quadrada e possui quatro faces. Entre as faces opostas da ponta um ângulo de  $136^\circ$  é formado. A dureza Vickers representada como  $H_V$  [26].

Em (b) é mostrada a impressão da ponta Berkovich que possui a forma geométrica piramidal de base triangular e possui três faces. O ângulo formado entre eixo da pirâmide com as faces é de  $65^\circ 27'$  [29]. A dureza Berkovich e conhecida como  $H_B$  [27].

A dureza  $H$  é definida por:

$$H_i = \frac{P}{A} = k \frac{P}{d^2} \quad 2.15$$

Onde o índice  $i$  indica o tipo de dureza envolvida (Vickers ou Berkovich),  $P$  é a carga aplicada dada em grama força (gf),  $k$  é uma constante que depende da geometria do indentador.  $A$  é a área real do contato e  $d$  é uma

medida de comprimento relacionada com área dada em micrômetros ( $\mu\text{m}$ ). Para os indentadores Vickers e Berkovich a constante  $k$  assume os valores de 1.854,4, e 1.569,7 respectivamente [23, 27].

### **2.4.1.2 Indentação instrumentada e o Método de Oliver e Pharr**

A indentação instrumentada é uma ferramenta muito útil para medir propriedades mecânicas (elásticas e plásticas) de materiais com superfícies modificadas, filmes finos, revestimentos e materiais em geral em escala de força ou de profundidade muito pequena (micrométrica).

A técnica consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante no material controlando e registrando os valores da carga aplicada e da profundidade de penetração. Por meio dos dados analisados em um diagrama força-deslocamento são retiradas as informações para caracterizar um material. Existem algumas vantagens da técnica de indentação instrumentada com relação aos métodos convencionais de medição de dureza:

- Permite medir propriedades elásticas tal como o módulo de elasticidade;
- Dispensa a visualização da impressão residual plástica para a medição da área real do contato.

A dureza e o módulo de elasticidade são determinados utilizando o método de Oliver e Pharr [29]. Portanto é necessário medir a rigidez de contato e a área de contato projetada num ciclo completo de carregamento-descarregamento. A figura 2.12 mostra uma curva de carregamento-descarregamento de um ensaio de nanoindentação.

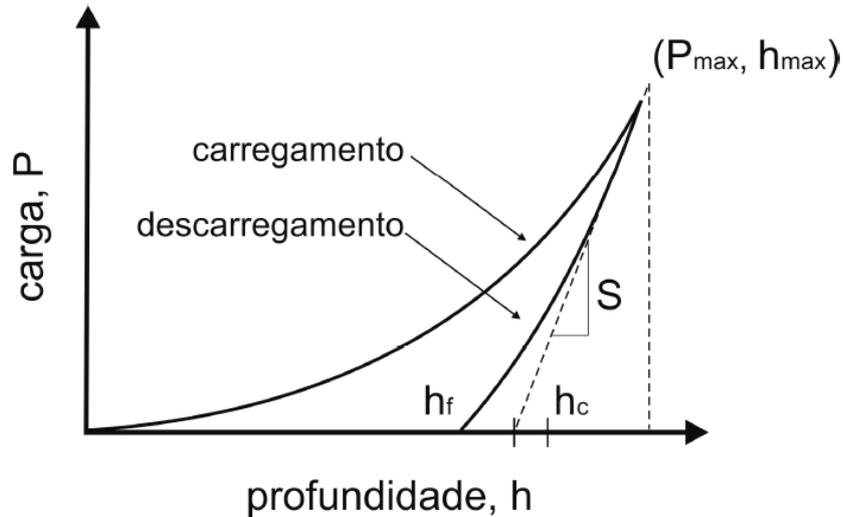


Figura 2.12. Representação esquemática da curva típica de carga versus profundidade de penetração (carregamento-descarregamento), e as interpretações gráficas. O ciclo mostra os parâmetros: a profundidade de penetração máxima  $h_{m\acute{a}x}$ , a profundidade de contato  $h_c$ , a profundidade final  $h_f$ , a rigidez elástica  $S$  e a recuperação elástica. Figura adaptada de Oliver e Pharr [29].

Para determinar a dureza num ciclo completo de penetração, é necessário medir a rigidez elástica do contato  $S$ , a fim de determinar também a área de contato projetada. Define-se dureza ( $H$ ) como a pressão média que o material suporta sob a carga máxima e é dada por [25, 29]:

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A(h_c)} \quad 2.16$$

Onde  $P_{m\acute{a}x}$  é a carga máxima aplicada,  $A(h_c)$  é a área de contato projetada obtida a partir da determinação da profundidade de contato ( $h_c$ ), que é dada por [29]:

$$h_c = h_{m\acute{a}x} - \varepsilon \frac{P_{m\acute{a}x}}{S} \quad 2.17$$

Sendo,  $S$  a rigidez de contato, calculada pela derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto de carga máxima  $S=dP/dh$  e  $\epsilon$  uma constante que depende da geometria do penetrador.

A tabela 2.1 apresenta os valores característicos referente a cada indentador: área de contato projetada, semi-ângulo entre a face do indentador com o eixo normal central e o fator de correção  $\epsilon$  que dependem da geometria de cada indentador [30].

Tabela 2.1. Valores característicos referentes a cada penetrador: Área de contato projetada, semi-ângulo e fatores de intercepção e correção.

Indentador	Área de contato projetada - $A(h_c)$	Semi-ângulo - $\theta$	Fator de Intercepção - $\epsilon$	Fator de correção - $\beta_i$
Berkovich	$A(h_c) = 24,5h_c^2$	$65,27^\circ$	0,75	1,034
Canto de cubo	$A(h_c) = 2,6h_c^2$	$35,26^\circ$	0,75	1,034

## 2.4.2 Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade é definido como sendo a medida da rigidez do material e depende das forças de ligação interatômicas, da composição química e da estrutura cristalográfica, portanto é uma propriedade intrínseca dos materiais.

Deste modo, quanto mais rígido for o material, menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão e maior será o módulo de elasticidade do material, que pode ser determinado mediante a equação 2.18 [25, 28, 29]:

$$E = \frac{1 - \nu^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad 2.18$$

$E_i$  e  $\nu_i$  são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson do indentador.  $E$  e  $\nu$  são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson do material, e  $E_r$  é o módulo de elasticidade reduzido do conjunto penetrador-amostra, e pode ser determinado a partir do início da curva de descarregamento durante um teste de indentação instrumentada, onde o material tem um comportamento elástico. O módulo reduzido é dado pela equação [29]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta_i} \frac{S_{m\acute{a}x}}{\sqrt{A}} \quad 2.19$$

Onde  $S$  é a rigidez de contato e  $\beta_i$  é um fator constante de correção da geometria do indentador (Tabela 2.1).

### 2.4.3 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura é uma medida da capacidade de um material em absorver energia até que uma fratura venha a ocorrer. No caso de uma trinca pré existente em um material, o fator de intensidade de tensão na ponta de uma trinca pode variar com o nível de carregamento aplicado e com o comprimento da trinca. Porém, existe um nível de intensidade de tensões que causa à fratura, que é o nível crítico de intensidade de tensão, definido como tenacidade a fratura. Desse modo a tenacidade à fratura de um material também pode ser definida como uma medida de sua resistência à fratura [10, 31, 24].

### 2.4.3.1 Tenacidade à fratura pelo Método de Comprimento de Trincas

Uma técnica muito utilizada para determinação da tenacidade à fratura em materiais frágeis é o método das trincas radiais, que consiste em penetrar um indentador pontiagudo na superfície do material, gerando trincas radiais, como ilustra a figura 2.13. Em (a) a figura mostra uma vista perpendicular da trinca gerada por indentação, e em (b) vista de cima.

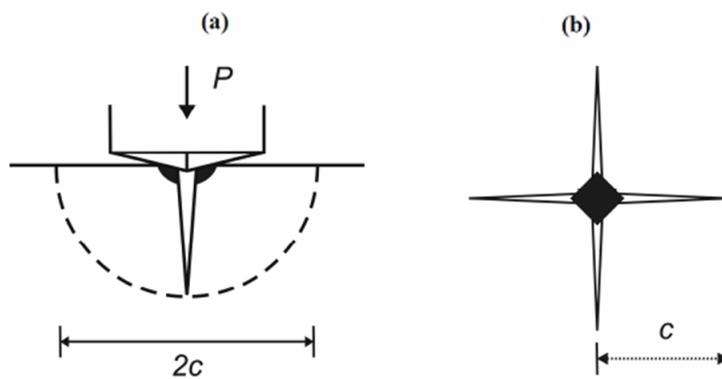


Figura 2.13. Representação de trincas radiais geradas nos cantos da impressão deixada pelo penetrador Vickers, em (a) vista perpendicular, e em (b) vista de cima. [31].

A partir de observações empíricas, Lawn e Fuller [32] estabeleceram que a evolução de trincas mediana/radial deve obedecer à expressão  $P/c^{3/2}$ , e que há uma intensidade do campo de tensão concentrado na extremidade da trinca,  $K$  dado pela equação 2.20 [31],

$$K = \frac{\chi P}{c^{3/2}} \quad 2.20$$

Em que  $c$  é o comprimento da trinca radial e  $\chi$  é um parâmetro adimensional relacionado com a geometria do penetrador e com o fator  $(E/H)^{1/2}$ , dado por:

$$\chi = \xi_0 \cdot \cot g(\phi) \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \quad 2.21$$

Onde  $\phi$  é a metade do ângulo entre as faces do indentador e  $\xi_0$  é uma constante adimensional [31]. Relacionando as equações 2.20 e 2.21 tem-se:

$$K = \xi_0 \cdot \cot g(\phi) \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad 2.22$$

Para que um material possa resistir à propagação de uma trinca,  $K$  deve ser menor que a tenacidade à fratura,  $K_{IC}$ , do mesmo. Valores de  $K_{IC}$  variam bastante para diferentes materiais e são afetados pela taxa de aplicação do carregamento [31, 32].

Por meio do comprimento do raio de uma trinca radial  $c$  produzida é possível estimar o valor da tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) [8, 22, 31, 32, 33], dada pela equação 2.23:

$$K_{IC} = \xi \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad 2.23$$

Na qual  $\xi = \xi_0 \cdot (\cot \phi)$  é uma constante empírica adimensional e possui os valores de  $0,016 \pm 0,004$  para os indentadores Vickers e Berkovich [34] e  $0,036 \pm 0,014$  para o indentador canto de cubo [33, 35].

Para determinar o valor da tenacidade à fratura, mede-se o comprimento das trincas radiais  $c$  originadas por meio de um ensaio mecânico de penetração como função da carga aplicada ( $P$ ).

Outro modelo para calcular a tenacidade à fratura foi desenvolvido por Niihara e colaboradores, que modificaram a análise de Lawn e colaboradores analisando trincas Palmqvist e trincas radiais semicirculares, sendo que para trincas radiais semicirculares a tenacidade à fratura é dada pela equação [9, 35]:

$$K_{IC} = \xi \left( \frac{E}{H} \right)^{2/5} \frac{P}{c^{3/2}}, \quad c/a \geq 2,5 \quad 2.24$$

Para trincas Palmqvist pela equação:

$$K_{IC} = \xi \left( \frac{E}{H} \right)^{2/5} \frac{P}{a\sqrt{l}}, \quad 0,25 \leq c/a \leq 2,5 \quad 2.25$$

Na equação 2.25,  $l$  é o comprimento da trinca a partir do canto da impressão residual deixada pelo indentador. O Modelo de Niihara sugere que se a razão do comprimento da trinca ( $c$ ) pela metade do comprimento da impressão residual ( $a$ ) for maior ou igual a 2,5, a morfologia das trincas no interior do material geradas por indentação são do tipo semicirculares. Se a razão  $c/a$  estiver entre o intervalo  $0,25 \leq c/a \leq 2,5$ , a morfologia das trincas no interior do material será do tipo Palmqvist. A figura 2.14 ilustra uma comparação entre as duas formas de trincas geradas por uma ponta Vickers vistas por uma seção transversal, analisadas por Niihara e colaboradores.

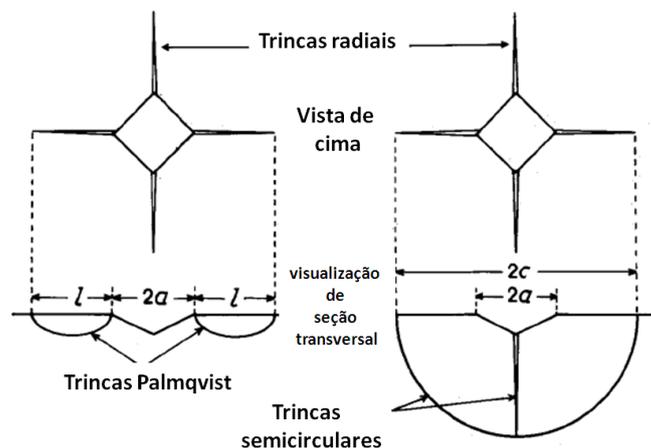


Figura 2.14 – Comparação da morfologia de trincas Palmqvist e semicirculares geradas por um indentador Vickers, vistas em uma seção transversal. Figura adaptada de [9].

A diferença na morfologia das trincas está abaixo da impressão residual, sendo que a partir da superfície é difícil diferenciar os padrões.

## 2.4.4 Tensão Residual

As propriedades mecânicas de materiais vitrocerâmicos são dependentes dos parâmetros microestruturais, e da intensidade e tipo de tensões residuais (tensão ou compressão) em torno dos cristais e na superfície cristalina, estas tensões locais causam micro-trincas no material [7].

A definição técnica de tensão residual é qualquer tensão em um corpo elástico livre de força ou de restrições externas. Uma origem comum de tensão residual é a térmica, em virtude da diferença do coeficiente de dilatação térmica entre regiões adjacentes no material. No material vitrocerâmico essa diferença está entre a fase cristalina (ou cristais) e a fase vítrea.

Um método recentemente desenvolvido para medir tensões residuais em torno de pequenos cristais na matriz vítrea é a técnica de indentação instrumentada, na qual uma linha de indentações é feita com espaçamento na ordem de micrometros a partir do cristal, de forma a gerar trincas radiais normais à superfície do cristal, para verificar os efeitos da tensão residual na localização e no comprimento da trinca.

Assim, partes da trinca influenciadas por tensões de tração serão mais longas que em regiões livres de tensão, enquanto que as trincas sujeitas a tensões de compressão serão correspondentemente mais curtas [7, 39].

A figura 2.15 ilustra a representação esquemática do campo de tensões que atuam sobre o comprimento da trinca radial gerada por indentação. O cristal está sob compressão, e há uma tensão de tração atuando no vidro, ampliando a trinca perto do cristal [7].

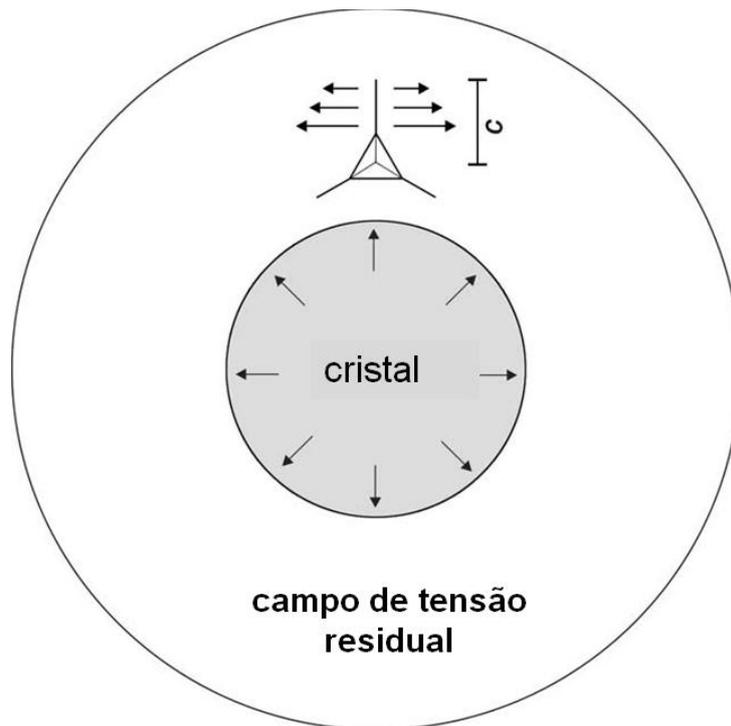


Figura 2.15 - Representação da ação da tensão residual no comprimento de uma trinca radial gerada por indentação próxima de um cristal [7].

Foi visto na seção anterior que trincas radiais podem ser originadas por indentação na superfície de um material frágil, e a tenacidade à fratura  $K_{IC}$  pode ser estimada pela expressão [8, 22, 31, 32, 33]:

$$K_{IC} = \xi \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c_0^{3/2}} \quad 2.26$$

Onde  $c_0$  é o comprimento da trinca, do centro da impressão deixada pela indentação até a ponta da trinca.

Se na região da trinca existe uma tensão residual  $\sigma_r$ , a trinca vai assumir um novo comprimento,  $c$  e a expressão assumirá a forma [7, 37]:

$$K_{IC} = K_i + K_r = \alpha \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} + \psi \sigma_r c^{1/2} \quad 2.27$$

onde  $K_i$  é o fator de intensidade de tensão devido a indentação,  $K_R$  é o fator de intensidade de tensão devido a tensão residual, e é  $\psi$  uma constante relacionada com a geometria da trinca e com as condições de carregamento, e  $\psi = \pi^{1/2}$ . Combinando as equações 2.26 e 2.27 a tensão residual é dada por:

$$\sigma_r = K_{IC} \frac{1 - \left( \frac{c_0}{c} \right)^{3/2}}{\psi \sqrt{c}} \quad 2.28$$

Se a tensão residual for trativa, então o comprimento da trinca original será maior ( $c > c_0$ ), e se for compressiva a trinca inicial será reduzida ( $c < c_0$ ) [7, 37].

Soares e Lepienski [7] analisaram a tensão residual em vitrocerâmica dissilicato de lítio por nanoindentação, e verificaram que na região em torno dos cristais estão concentradas tensões residuais em distâncias menores que 100  $\mu\text{m}$  das superfícies de um cristal, tendo constatado que em distâncias maiores as tensões são menores [7].

Mastelaro e Zanotto mediram a tensão residual em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio parcialmente cristalizados, e foi observado que o coeficiente de expansão térmica do vidro é maior que o do cristal, indicando que os cristais embutidos na matriz vítrea estão sob compressão [36].

Thompson e colaboradores [53] analisaram o efeito de microtrincas termicamente induzidas na tenacidade à fratura em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio utilizando um penetrador Vickers. A temperatura utilizada nos

tratamentos térmicos foram de 470°C por 15 minutos 600°C por 90 minutos em um grupo de amostras (grupo A) e 470°C por 100horas e 600°C por 30 minutos (grupo B). O primeiro grupo apresentou microtrincas internas e na superfície e o valor da tenacidade à fratura foi de  $1,31 \pm 0,05 \text{ MPa.m}^{1/2}$ . O grupo B apresentou tenacidade à fratura de  $3,02 \pm 0,12 \text{ MPa.m}^{1/2}$  e não foram observadas as microtrincas internas. Portanto, a relação entre  $K_{IC}$  implica que os dois materiais apresentam comportamento de fratura diferentes devido às diferenças microestruturais.

Braum [6] estudou o efeito da cristalização nas propriedades mecânicas em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio utilizando um penetrador Vickers tratadas em temperaturas de 475°C e 563°C. O autor verificou que o grau de cristalização influencia nas propriedades mecânicas das vitrocerâmica. O valor da tenacidade à fratura para o vidro  $\text{LS}_2$  foi de  $0,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$  e para a vitrocerâmica tratada a 454°C por 5 horas e a 610°C por 30 minutos de  $1,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ .

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentadas as técnicas experimentais de preparação das amostras, microscopias, caracterização mecânica e caracterização estrutural utilizadas no presente trabalho.

### 3.1 Preparação das Amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir de vidros de dissilicato de lítio fornecidos pelo Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). O vidro dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) obtido com a composição molar nominal estequiométrica (33.3% mol  $\text{Li}_2\text{O}$ ) foi preparado usando carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 99% e sílica com alto teor de pureza ( $>>99,9\%$ ). Não foram adicionados agentes nucleantes no presente estudo. A análise química foi realizada pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais UFSCar/UNESP.

O vidro foi fundido em cadinho de platina em forno elétrico a temperatura de 1450 °C. Para garantir a homogeneidade, os vidros foram vertidos, moídos e refundidos a mesma temperatura. Um vidro em forma de barra aparentemente homogêneo foi obtido.

O vidro foi cortado em peças com aproximadamente 2 mm de espessura, utilizando um disco impregnado por pó abrasivo de diamante.

### 3.2 Tratamento Térmico

Os tratamentos térmicos para nucleação e cristalização das amostras foram realizados em um forno elétrico vertical. Um esquema do forno utilizado nos tratamentos térmicos é mostrado na figura 3.1.

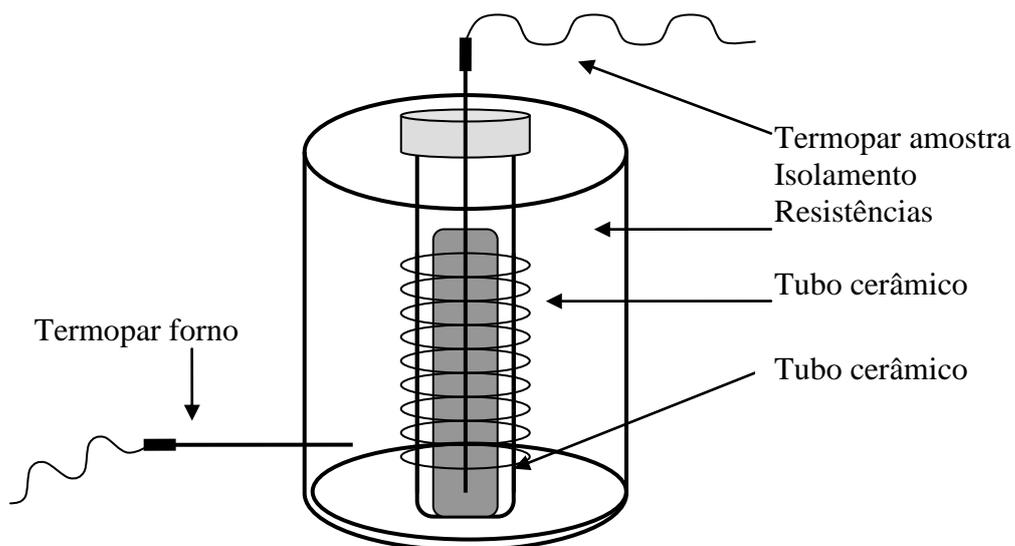


Figura 3.1 – Esquema de um forno elétrico utilizado para tratamentos térmicos.

Os tratamentos térmicos realizados nas amostras foram feitos nas temperaturas de 454° C para formação de núcleos durante 5 e 10 horas e em 610° C para crescimento de cristais durante 10 e 30 minutos. A tabela 3.1 resume os detalhes dos tratamentos térmicos realizados.

Tabela 3.1 – Temperaturas e períodos de tratamentos térmicos realizados.

	T = 454° C	T = 610° C
Processo	Tempo de nucleação (horas)	Tempo de cristalização (minutos)
Sem tratamento	0	0
Só nucleação	5	0
	10	0
Só crescimento	0	10
	0	30
Nucleação e crescimento de cristais	5	10
	5	30
	10	10
	10	30

As temperaturas de 454°C e 610°C foram utilizadas para realização dos tratamentos térmicos de nucleação e crescimento cristalino, por serem as

temperaturas em que ocorre a maior taxa de nucleação e cristalização no vidro de dissilicato de lítio.

Os tratamentos térmicos foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos, no Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-PR.

Depois de feito o tratamento térmico das amostras, foi realizado um processo de lixamento e polimento na superfície das mesmas, para extrair a camada de nucleação heterogênea e cristalização superficial devido a impurezas nessa região e também remover desníveis na superfície.

O lixamento das amostras foi realizado com lixas que possuem microgrãos abrasivos de carbeto de silício, variando o tamanho da granulometria na seqüência entre 320, 360, 400, 600, 800, 1000 e 1200.

Para um bom acabamento superficial foi realizado polimento mecânico com solução de óxido de cério em pó misturado com água potável como agente abrasivo disperso sobre um pano de polimento.

A preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Propriedades Mecânicas, no Departamento de Física da UFPR.

### **3.3 Caracterização Estrutural**

Com o objetivo de verificar e analisar a estrutura do vidro cristalizado foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X e microscopia óptica. Com objetivo de identificar as fases presentes após os tratamentos térmicos foram investigados os resultados com relação à fração cristalina e fases encontradas.

#### **3.3.1 Difratomia de raios-X**

A difratometria de raios-X foi aplicada para verificar as fases cristalinas existentes em amostras do vidro dissilicato de lítio após serem submetidas a tratamentos térmicos.

Foram analisadas as fases presentes de todas as amostras, antes e depois do tratamento térmico, a partir dos difratogramas de raio-X.

A difração de raios-X (XRD) é uma técnica não destrutiva para identificar os planos cristalinos de um determinado material [52].

A técnica consiste na emissão de um feixe de raios-X com comprimento de onda conhecido sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é  $d$  e o ângulo de incidência é  $\theta$ . Quando a diferença de fase entre os raios refletidos nos diferentes planos atômicos for um número inteiro de comprimento de onda ( $n\lambda$ ), teremos interferência construtiva, esta condição define a Lei de Bragg.

Todas as análises foram feitas com radiação  $\text{CuK}\alpha$  com comprimento de onda  $\lambda_{\text{Cu}} = 0,15418$  nm no intervalo ( $\theta$ - $2\theta$ ) entre  $10^\circ$  e  $100^\circ$ , velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. As fases cristalinas foram identificadas comparando-se os resultados experimentais dos espectros de difração com as fichas padrões do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) e ICSD (Inorganic crystal structure).

As medidas de difratometria de raios-X foram realizadas com a utilização do difratômetro Shimadzu XDR 6000, instalado no Departamento de Física da UFPR.

### 3.3.2 Fração Cristalina

A fração cristalina foi estimada a partir de imagens de microscopia óptica da superfície cristalizada. Para melhor visualização dos cristais foi realizado ataque ácido na superfície das amostras em período de 60 segundos com solução 1% de ácido fluorídrico. Uma média de 10 imagens de microscopia óptica foi captada de diferentes regiões da superfície atacada, obtendo-se número médio de 500 cristais por amostra, e a dimensão da fração cristalina foi então medida por meio do programa computacional UTHSCSA ImageTool [40] utilizando a seguinte relação:

$$F_c = \frac{S_c}{S} \quad 3.1$$

Na qual  $S$  é a área da imagem e  $S_c$  é a área dos cristais revelados na superfície da amostra.

## **3.4 Caracterização Mecânica por Indentação Instrumentada**

As propriedades mecânicas foram determinadas utilizando o equipamento Nanoindenter<sup>®</sup>XP da MTS Instruments, no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da UFPR.

### **3.4.1 Dureza e Módulo de Elasticidade**

Para medida da dureza e módulo de elasticidade foi utilizado o método de Oliver e Pharr [29] previamente descrito na seção 2.4.1.2 e o programa Test Works 4 da MTS Systems Corporation [38].

Dezesseis indentações com espaçamento de 100  $\mu\text{m}$  entre elas, dispostas numa matriz (4 x 4) foram feitas com um penetrador Berkovich em todas as amostras, antes e depois do tratamento térmico. Os ensaios foram realizados com carga de 400 mN e 12 ciclos de carga-descarga em todas as amostras.

### **3.4.2 Tenacidade à fratura**

Para o estudo da tenacidade à fratura foram realizadas vinte e cinco indentações separadas entre uma distância de 100 $\mu\text{m}$  e dispostas em uma matriz (5 x 5). Cargas de 50 mN, 100 mN, 200 mN e 400 mN foram aplicadas, em um ciclo de carregamento-descarregamento e com dois tipos de pontas de diamante de geometrias diferentes: a Canto de Cubo e uma ponta com o quatro faces e mesmo ângulo da ponta Canto de Cubo. Durante o ciclo de indentação foi utilizado o tempo de 15 s para o carregamento, 15 s para o descarregamento, sendo que, entre o ciclo de carregamento e de descarregamento, a carga foi mantida constante por um período de 10 s.

Os testes foram efetuados com o objetivo de nuclear trincas para estimar a tenacidade à fratura pelo método das trincas radiais apresentado na seção 2.4.4.1.

A tenacidade à fratura foi calculada utilizando dois modelos para o método das trincas radiais, o modelo desenvolvido por Lawn e colaboradores [8, 22, 31, 32, 33], e o modelo desenvolvido por Niihara e colaboradores [9, 35], (descritos na seção 2.4.3.1). As equações estão apresentadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Expressões utilizadas para o cálculo da tenacidade à fratura. (Equação 3.2 - Lawn e Equação 3.3 - Niihara).

Modelo de Lawn	$K_{IC} = \xi \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}$	3.2
Modelo de Niihara	$K_{IC} = \xi \left( \frac{E}{H} \right)^{2/5} \frac{P}{c^{3/2}},$	$c/a \geq 2,5$ 3.3

A diferença nas equações está no expoente de E/H, ou seja, 2/5 e 1/2.

Devido a grande frequência da utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura, levando a um consumo de tempo considerável, quatro amostras foram selecionadas para o estudo da tenacidade à fratura e análise da morfologias de trincas e fraturas. As amostras de: vidro de dissilicato de lítio sem tratamento térmico; vitrocerâmica nucleadas a 454°C por 5 horas; e vitrocerâmicas nucleada por 5 horas a 454°C e cristalizadas por 10 e 30 minutos a 610°C.

### 3.4.2.1 Penetrador Canto de Cubo (CC3)

Quatro amostras foram submetidas aos testes com essa ponta, que são:

- O vidro dissilicato de lítio (LS2) sem tratamento térmico, e o vidro LS2 com os tratamentos de nucleação e crescimento cristalino conforme a seguir:
- 454°C 5 horas;
- 454°C 5 horas e 610°C 10 minutos e
- 454°C 5 horas e 610°C 30 minutos.

Após os testes de indentação foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura de todas as impressões, e os comprimentos das trincas foram medidas com a utilização de um programa computacional.

### 3.4.2.2 Penetrador P04S35

O penetrador P04S35 possui quatro faces e o ângulo formado entre o eixo da pirâmide com uma das faces é igual ao do penetrador Canto de Cubo 35,26°.

A geometria dessa ponta foi desenvolvida para estudar as tensões residuais em materiais vitrocerâmicos, visando gerar trincas normais e tangenciais à superfície de um cristal em uma matriz vítrea. Com a ponta Canto de Cubo as trincas após a impressão têm um ângulo de 120° entre elas. Assim é possível analisar melhor os campos de tensões residuais em torno dos cristais usando pontas com base quadrada.

Tabela 3.3 - Área de contato projetada e semi-ângulo dos penetradores: (a) Berkovich, (b) Canto de Cubo e (c) P04S35.

Ponta	Área de contato	Semi-ângulo
Berkovich	$A(h_c) = 24,5 h_c^2$	65,27°
Canto de Cubo	$A(h_c) = 2,59 h_c^2$	35,26°
P04S35	$A(h_c) = 1,96 h_c^2$	35,26°

A Figura 3.2 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das pontas Berkovich (Figura 3.2(a)), Canto de Cubo (Figura 3.2(b)) e P04S35 (Figura 3.2(c)) utilizadas nos ensaios de indentação instrumentada.

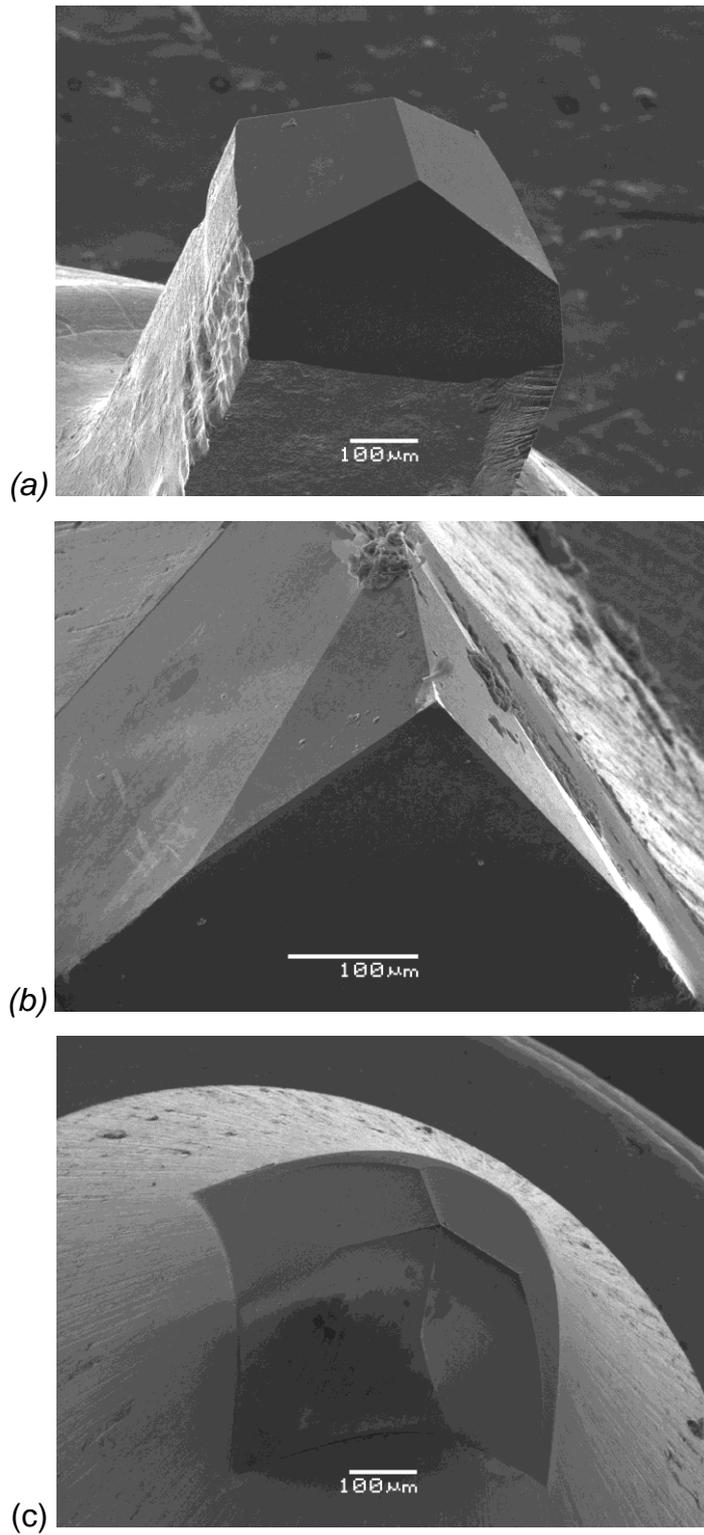


Figura 3.2 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Em (a) ponta Berkovich, (b) ponta Canto de Cubo e (c) ponta P04S335.

### 3.4.2.2.1 Determinação das Constantes

Para estimar o valor das constantes adimensionais  $\xi$  utilizadas nas expressões para o cálculo da tenacidade à fratura (equações 2.24 e 2.25), uma amostra de vidro alcalino comum foi submetido a 16 indentações com cargas de 200 mN e 400 mN. Como as propriedades mecânicas de interesse ( $H$ ,  $E$  e  $K_{IC}$ ) para esse vidro são bem conhecidas, o valor das constantes foi então determinado e esse valor foi utilizado para determinar a tenacidade à fratura das amostras de vidro e vitrocerâmicas de dissilicato de lítio.

Foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura de todas as indentações e as trincas foram medidas e analisadas utilizando o programa computacional UTHSCSA ImageTool [40].

### 3.4.3 Análise Fractográfica

As trincas originadas nos cantos da impressão deixada após ensaio de indentações também se propagam para o interior do material. Para analisar esse comportamento das trincas foi realizada uma linha de 30 indentações na amostra de vidro LS2 com tratamento térmico de 454°C por 5 horas, e depois foi realizado um ensaio de flexão para quebrar (fraturar) na linha indentada, como ilustrado na figura 3.2, e assim analisar a morfologia das trincas numa seção transversal na região da indentações realizada no material.

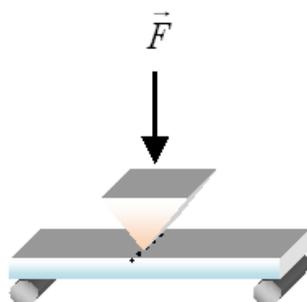


Figura 3.3. Representação do ensaio de flexão aplicado na linha de indentações realizada no vidro LS2. Aqui a linha de indentações tem que ficar abaixo onde ocorre a região trativa.

As imagens do perfil das trincas geradas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

### **3.5 Microscopias utilizadas**

As análises estruturais e fractográficas das amostras foram realizadas com a utilização de microscopia óptica e eletrônica de varredura.

#### **3.5.1 Microscopia Óptica**

Neste estudo foi utilizado o microscópio óptico Olympus modelo BX-51 instalado no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da UFPR. O equipamento opera nos modos de transmissão e reflexão, e possui um conjunto de polarizadores para melhor visualização das imagens.

Por meio de uma câmera acoplada ao microscópio e conectada a um computador, as imagens foram capturadas e digitalizadas com a utilização do programa Image-Pro Express [54].

#### **3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Os ensaios de nanoindentação são ensaios considerados como não destrutivos, e para visualização das impressões residuais deixadas na superfície é necessária uma boa ampliação. Portanto, com o objetivo de nuclear trincas todas as impressões geradas por nanoindentação foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Todas as amostras passaram por processo de metalização (camada condutora) e uma média de mil imagens foram obtidas e depois analisadas com o programa computacional UTHSCSA ImageTool [40].

Dois microscópios eletrônicos foram utilizados, sendo o primeiro um Jeol modelo JSM-6360 LV e o segundo um Phenom, os dois instalados no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises estruturais, propriedades mecânicas como medidas de dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura, e por fim, o comportamento à fratura de materiais sob indentação com diferentes cargas e geometria de indentadores. Esta última etapa será feita por meio da análise das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

### 4.1 Medidas de Fração Cristalina e Difratomia de Raio-X

#### 4.1.1 Difratomia de Raios-X

Os espectros de difração de raios-X de todas as amostras (antes e depois do tratamento térmico) são ilustrados na figura 4.1, sendo a curva A do vidro LS2 antes do tratamento térmico, e as demais curvas são de vitrocerâmicas com seguintes tratamentos térmicos:

- Curva B: nucleação a 610° C durante 10 minutos,
- Curva C: nucleação a 610°C durante 30 minutos,
- Curva D: nucleação a 454°C durante 5 horas,
- Curva E: nucleação a 454°C durante 10 horas,
- Curva F: nucleação a 454°C durante 5 horas e crescimento cristalino a 610°C por 10 minutos,
- Curva G: nucleação a 454°C durante 10 horas e crescimento cristalino a 610°C por 10 minutos,
- Curva H: nucleação a 454°C durante 5 horas e crescimento cristalino a 610°C por 30 minutos e

- Curva I: nucleação a 454°C durante 10 horas e crescimento cristalino a 610°C por 30 minutos.

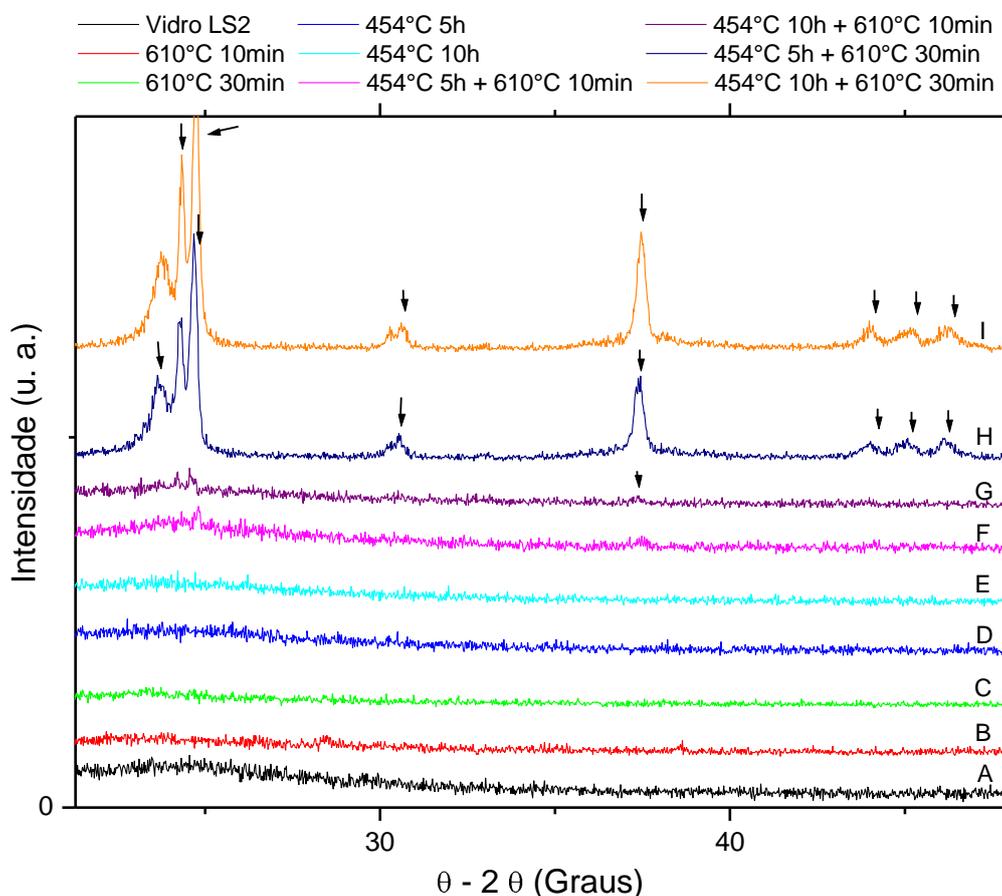


Figura 4.1. Difratoograma de raios-X de amostras do vidro dissilicato de lítio antes e depois do tratamento térmico, utilizando 454°C e 610°C para nucleação e crescimento cristalino respectivamente. A curva A representa o difratograma do vidro antes do tratamento e as curvas de B até I de vitrocerâmicas tratadas termicamente. Os picos indexados nesta figura foram atribuídos à fase cristalina  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_5$  (indicados por setas no gráfico).

A Figura 4.1 - Curva A (vidro sem tratamento térmico) ilustra o difratograma típico de um material amorfo. Porém, para os vidros tratados termicamente a 454°C e a 610°C os primeiros sinais da reorganização estrutural aparecem com a supressão da fase amorfa (figura 4.1 curvas B - C - D e E). Nos vidros nucleados e cristalizados por 10 minutos (figura 4.1 curvas F

e G) foram verificados picos da fase cristalina dissilicato de lítio ( $\text{LS}_2 - \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_5$ ). Para os vidros nucleados e cristalizados a 30 minutos (figura 4.1 curvas H e I) os picos atribuídos a essa fase cristalina tornam-se mais bem definidos.

Segundo os autores Zannoto, Soares e colaboradores [14, 16, 17], as principais fases encontradas na cristalização do vidro dissilicato de lítio são: dissilicato de lítio  $\text{LS}_2 - \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_5$  (LS2) e metasilicato de lítio  $\text{LS} - \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  (LS). Sendo que a fase LS2 sempre é verificada e a fase LS é muito difícil de ser observada.

Os resultados sugerem a formação de uma fase cristalina: dissilicato de lítio na forma  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_5$  e para as amostras nas quais tratamento térmico de crescimento cristalino foi de 30 minutos a presença da fase LS2 se torna mais definida. Na figura 4.1, os picos das fases estão indicados por setas. A fase metassilicato de lítio não foi verificada, possivelmente devido a retirada da camada superficial das amostras, onde ocorre uma cristalização heterogênea.

A figura 4.2 ilustra os espectros somente dos materiais com tratamento térmico de nucleação num período de 5 horas com diferentes períodos de crescimento cristalino. Pode-se notar com mais clareza o aparecimento da fase cristalina e o desaparecimento da contribuição da fase amorfa.

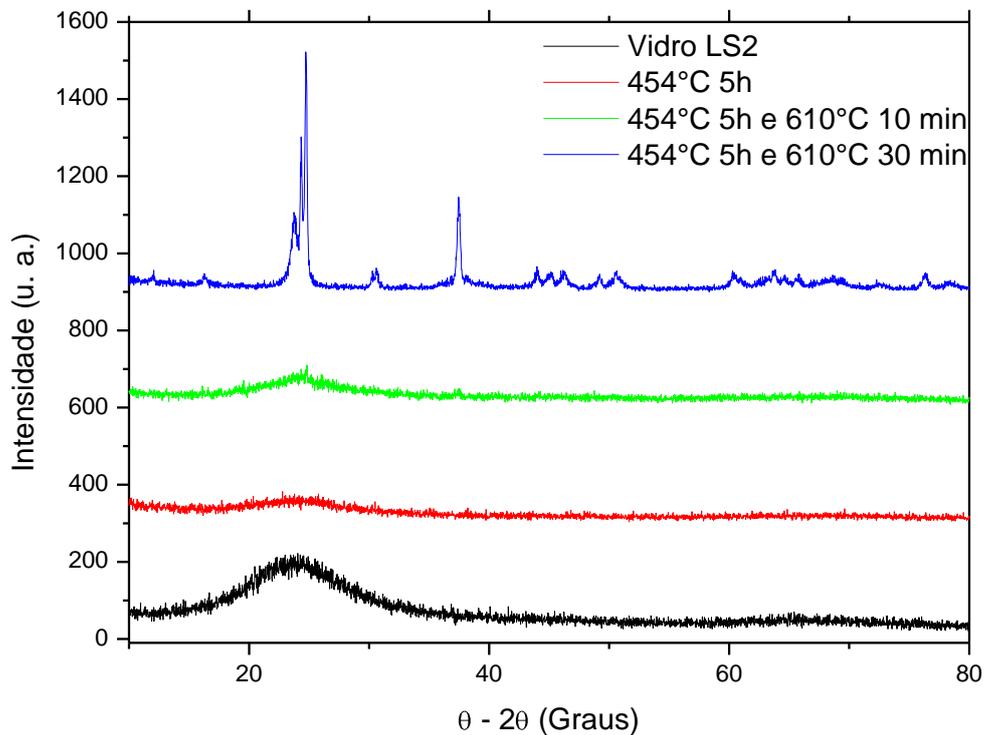


Figura 4.2. Difratoograma de raios-X do vidro dissilicato de lítio antes do tratamento térmico e das amostras com tratamento térmico de nucleação por 5 horas a 454 °C com diferentes períodos de crescimento cristalino a 610°C após a nucleação.

Neste estudo a fase LS2 foi identificada através do banco de dados JCPDS (cartão número: 400376  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) [16].

Como não foram utilizados agentes nucleantes na composição do vidro de dissilicato de lítio nas amostras pesquisadas no presente estudo, trata-se de fases nucleadas por nucleação homogênea.

Os vidros nucleados por 5 e 10 horas a uma temperatura de 454°C e a 610°C por 10 e 30 minutos possuem frações cristalinas diferentes que devem ser verificadas.

## 4.1.2 Fração Cristalina

A fração cristalina do vidro cristalizado foi estimada relacionando a área dos cristais na superfície com a área total da região medida

As imagens foram obtidas por microscopia óptica após serem atacadas por solução de ácido fluorídrico a 1% para revelação dos cristais na superfície.

Foi possível verificar cristais na superfície das amostras que foram submetidas a tratamento térmico de nucleação e crescimento cristalino. Como as regiões superficiais foram analisadas a partir das técnicas de indentação, as frações que nos interessam são as correspondentes às áreas na superfície. Portanto foi utilizada a metodologia para determinação da fração cristalina superficial. Nas amostras que passaram somente pelo processo de nucleação os núcleos são muito pequenos para serem observados considerando a resolução do microscópio óptico.

As figuras 4.3 *a* e *b* apresentam uma região da superfície do vidro cristalizado à temperatura de 454°C por 5 horas de nucleação e a 610°C durante 10 e 30 minutos respectivamente, e as figuras 4.3 *c* e *d* apresentam uma região da superfície do vidro cristalizado à temperatura de 454°C por 10 horas de nucleação e a 610°C durante 10 e 30 minutos respectivamente.

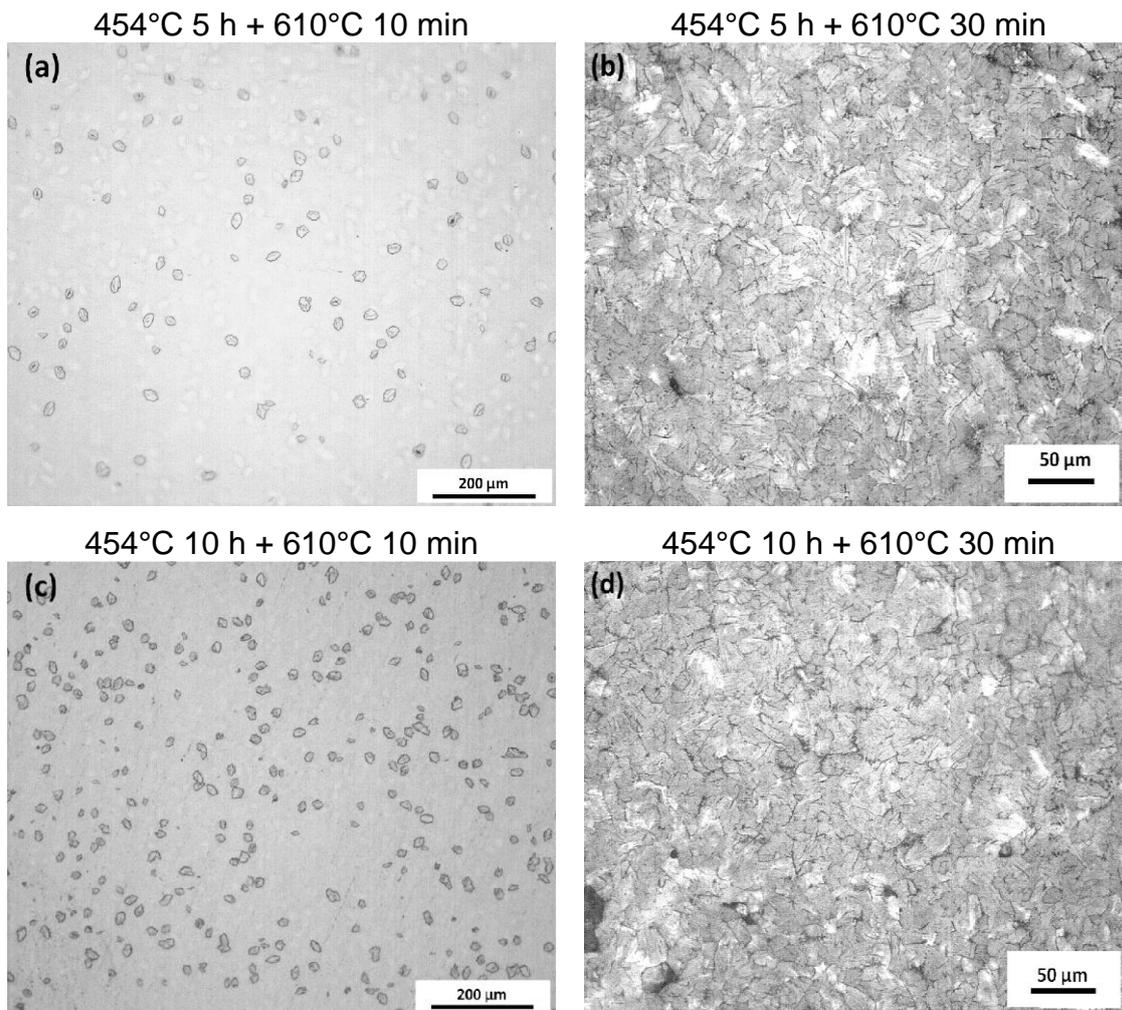


Figura 4.3. Imagens das superfícies do vidro dissilicato de lítio obtidas por microscopia óptica sob os tratamentos térmicos: (a) e (b) 454°C por 5 horas e 610°C durante 10 e 30 minutos e em (c) e (d) 454°C por 10 horas e 610°C durante 10 e 30 minutos.

Nos vidros que foram submetidos a nucleação de 5 e 10 horas a 454°C e crescimento cristalino de 10 minutos a 610°C, foi verificado o aumento da fração cristalina superficial que passou de 4,2% para 8,5% respectivamente devido ao aumento do número dos cristais. O diâmetro médio dos cristais é o mesmo para as duas vitrocerâmicas parcialmente cristalinas, com o valor médio de 24  $\mu\text{m}$ .

Após 30 minutos de tratamento térmico a 610°C nas amostras que foram nucleadas por 5 e 10 horas a 454°C foi verificado 100% de fração cristalina superficial. Porém, apesar da cristalinidade se aproximar de 100%

não há absoluta certeza em face da técnica utilizada para essa medida. Foi observado que a amostra de vidro LS2 que passou por 10 horas de nucleação possui mais grãos com menor diâmetro do que o vidro que foi nucleada por 5 horas. Não foi possível estimar o diâmetro dos cristais devido a dificuldade de identificar o contorno dos mesmos.

A Tabela 4.1 mostra os resultados da fração cristalina superficial para os diferentes processos de tratamentos térmicos.

Tabela 4.1. Tempos dos tratamentos térmicos de nucleação e crescimento cristalino realizados e frações cristalinas determinadas para amostras de vidro e vitrocerâmica de dissilicato de lítio.

Processos	Tempo de Nucleação (454°C)	Tempos de Crescimento (610°C)	Fração cristalina superficial %
Sem tratamento	0 h	0 min	0
Só nucleação	5h	0 min	Não determinado
	10h	0 min	Não determinado
Nucleação + crescimento	5h	10 min	4,2
		30 min	~100
Nucleação + crescimento	10h	10 min	8,5
		30 min	~100

Foi considerada a fração cristalina superficial igual a zero para a amostra sem tratamento térmico de nucleação e crescimento cristalino.

Nas vitrocerâmicas que houve um aumento na porcentagem da fração cristalina superficial do vidro cristalizado, passando de 4,2% para 8,5%. Com essas porcentagens de cristais tanto a fase vítrea como a cristalina estão presentes nos materiais.

Nas vitrocerâmicas totalmente cristalizadas, a cristalização de 100% é considerada por não ter sido observada fase amorfa por microscopia óptica e os espectros de raios-X também não apresentam indicativos da presença de fase amorfa. No desenvolver do texto será assumido que as amostras em que a fração cristalina superficial é de 100% são totalmente cristalinas, mas valem as ressalvas aqui mencionadas.

## **4.2 Propriedades Mecânicas**

Nesta seção são apresentadas as principais propriedades mecânicas de interesse neste estudo (módulo de elasticidade, dureza e tenacidade à fratura).

### **4.2.1 Dureza ( $H$ ) e Módulo de Elasticidade ( $E$ )**

A dureza e o módulo de elasticidade dos materiais estudados foram obtidos utilizando um penetrador Berkovich e com base na curva de carga-deslocamento medida de acordo com o método descrito por Oliver e Pharr [25, 29].

As figuras 4.4 (a) e (b) apresentam os valores do módulo de elasticidade ( $E$ ) e da dureza ( $H$ ) em relação a profundidade de contato para o vidro LS2 e para todas as amostras submetidas a tratamentos térmicos.

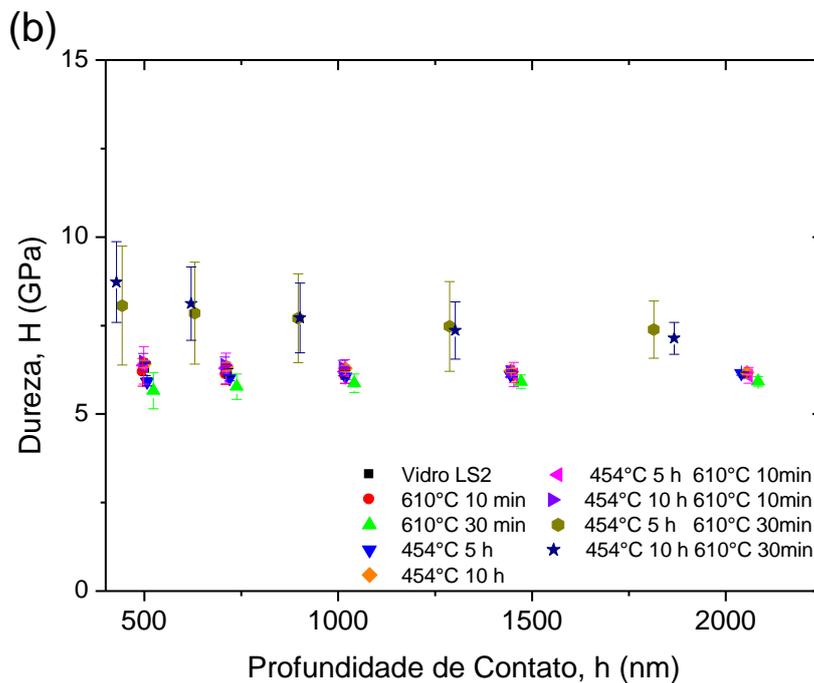
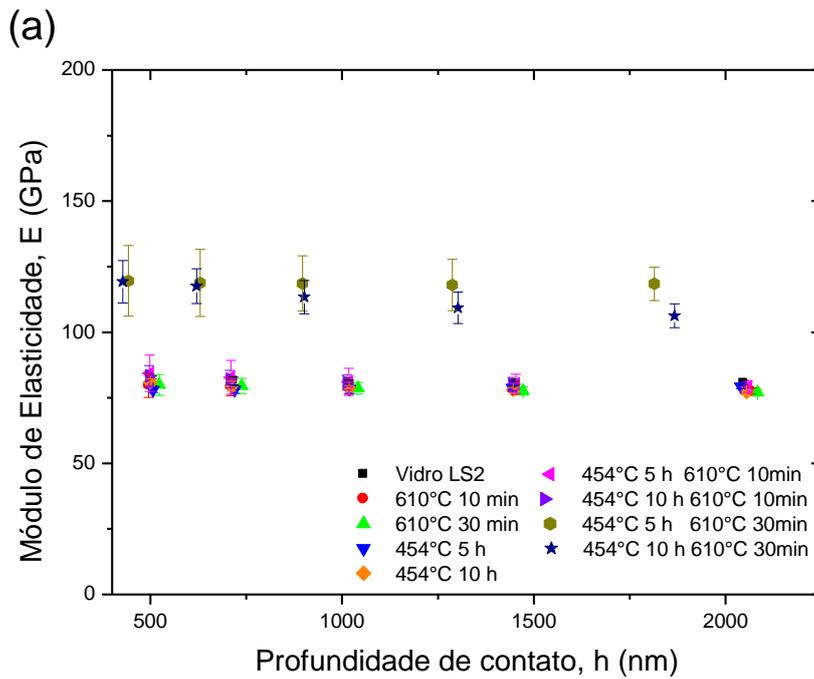


Figura 4.4. Variação (a) do Módulo de elasticidade e (b) da dureza, em relação a profundidade de contato para todas as amostras. A carga aplicada foi de 400 mN.

Foi verificada uma diferença nos valores do módulo de elasticidade e da dureza nas profundidades menores que 500 nm. As amostras de vidro e vitrocerâmica de dissilicato de lítio são higroscópicas, assim sendo, quando a superfície das amostras fica exposta em ambientes com a umidade do ar relativamente alta, ou diferenças na temperatura, uma camada com pequenas gotículas é formada na superfície. O sistema de ar condicionado para manter a temperatura do ambiente onde foram realizados os testes de nanoindentação estava com problemas e os testes foram realizados em dias diferentes. Tanto o “drift” térmico da ponta quanto o efeito da umidade na superfície das amostras podem ter contribuído com a diferença nos valores do módulo de elasticidade e da dureza em uma profundidade de contato menor que 500 nm. E ainda, por melhor que seja o polimento das amostras, as superfícies sempre possuem rugosidade, que podem apresentar valores de alguns nanômetros. Quando uma indentação é feita entre as ondulações, as medidas de  $H$  e  $E$  por indentação instrumentada apresentam altos valores, e quando é feita em um topo da sinuosidade, os valores são baixos quando comparados com a situação de uma indentação ter sido feita em uma superfície plana [41].

Para melhor visualização, as figuras 4.5 (a) e (b) apresentam os valores médios do módulo elástico e dureza em relação à fração cristalina e para todas as condições de tratamento térmico.

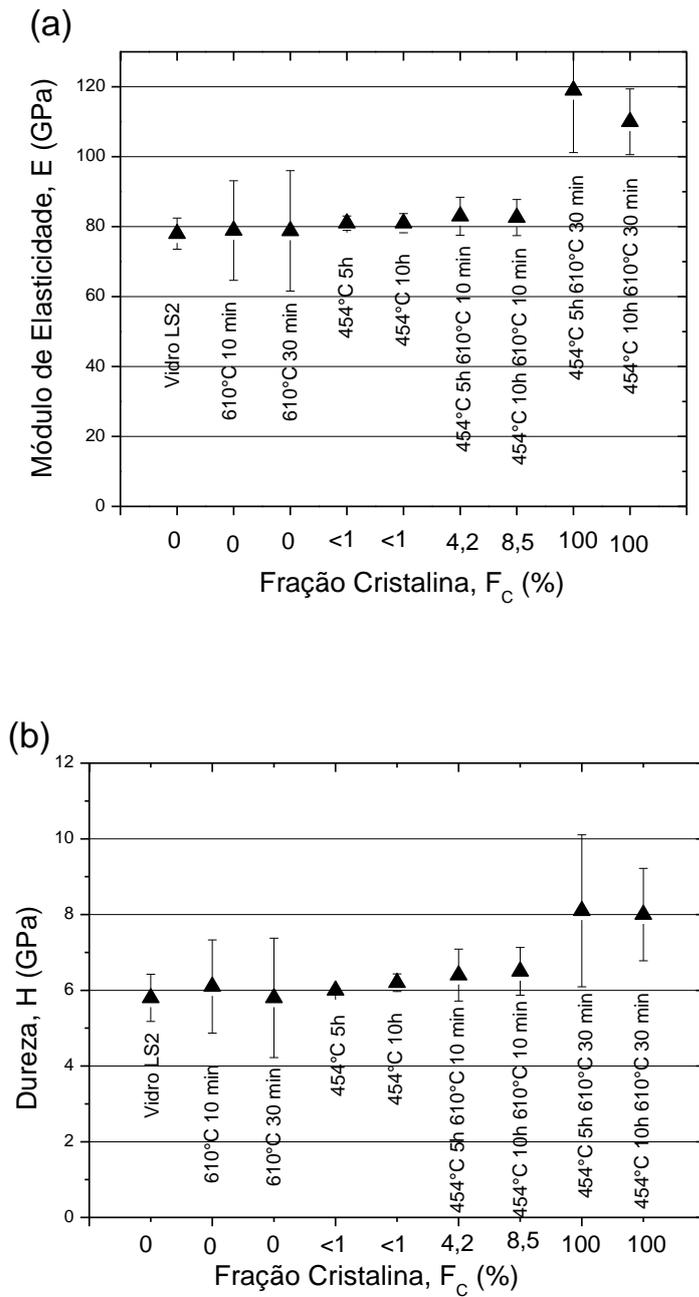


Figura 4.5. (a) Módulo de elasticidade e (b) dureza, em relação à fração cristalina e ao tratamento térmico realizado.

Os valores do módulo de elasticidade e da dureza tiveram um pequeno acréscimo para os vidros somente nucleados e para os vidros nucleados e com crescimento cristalino de 10 minutos de duração. 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.

Para um material totalmente cristalino os átomos estão situados em um arranjo periódico ao longo de grandes distâncias atômicas. A resistência que a vitrocerâmica proporciona para romper as ligações atômicas está relacionada com a dureza e com o módulo de elasticidade. Assim os valores de  $E$  e  $H$  foram maiores para as amostras totalmente cristalinas, passando do vidro com  $78 \pm 2,00$  GPa para  $119 \pm 8,00$  GPa e a dureza de  $5,8 \pm 0,5$  GPa para  $8,1 \pm 0,8$  GPa.

#### **4.2.1.1 Influência da Cristalização na Dureza e Módulo de Elasticidade**

A dureza e o módulo de elasticidade de um material vitrocerâmico dependem da estrutura do cristal formado, da orientação cristalina e do estado de tensões residuais (tensão ou compressão) em torno dos cristais.

A variação do módulo de elasticidade e da dureza em relação à fração cristalina superficial está apresentada nas figuras 4.5 (a) e (b). No gráfico o que diferencia os materiais totalmente cristalinos (100%) é que um passou por tratamento térmico de nucleação de 5 horas e outro de 10 horas.

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

O módulo de elasticidade para os materiais totalmente cristalinos (fração cristalina igual a 100%) nucleados por 5 e 10 horas e cristalizados por 30 minutos é de  $119 \pm 8$  GPa e  $114 \pm 7$  GPa respectivamente, enquanto que para o vidro LS2 sem tratamento térmico é de  $78 \pm 2$  GPa. Materiais parcialmente cristalinos com 4,2% e 8,5% de fração cristalina crescem o módulo elástico para  $83 \pm 6$  GPa.

No caso dos materiais vitrocerâmicos que foram apenas nucleados, uma reorganização estrutural do arranjo atômico teve início resultando em um material diferente do original. Uma pequena diferença nos valores de  $E$  e  $H$  foi

observada, sendo que dentro da barra de erro essa diferença não é significativa.

As vitrocerâmicas parcialmente cristalinas possuem fase amorfa e fase cristalina em sua estrutura atômica, sendo que a fase cristalina possui maiores valores de  $E$  e  $H$  do que a fase vítrea. Assim os valores do módulo de elasticidade e da dureza encontrados têm contribuições das duas fases, e há, ainda, a contribuição das tensões residuais em torno dos cristais embebidos na matriz vítrea.

A presença de defeitos na superfície do vidro pode influenciar os resultados obtidos por indentação instrumentada, afetando os valores medidos da dureza e do módulo de elasticidade. Isto foi observado nas amostras submetidas ao tratamento térmico de crescimento cristalino de 30 minutos. Como em várias medidas ocorreram trincas laterais e lascamento houve a perda da sustentação da ponta pela amostra e nesse caso os valores medidos foram descartados para o cálculo da média.

A dureza aumenta com a ocorrência de cristalização, para os materiais parcialmente cristalinos. O valor da dureza foi de  $5,8 \pm 0,5$  GPa no vidro LS2 para  $6,4 \pm 0,6$  GPa e  $6,5 \pm 0,6$  GPa para as vitrocerâmicas com 4,2% e 8,5% de fração cristalina, respectivamente, porém não se pode afirmar um aumento devido a barra de erro experimental. Já as amostras totalmente cristalizadas possuem dureza de  $8,1 \pm 0,8$  GPa e  $8,0 \pm 0,8$  GPa, para as amostras com 5 e 10 horas de nucleação respectivamente.

Para a vitrocerâmica totalmente cristalina os átomos estão situados em um arranjo que se repete 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 e com o módulo de elasticidade. O módulo de elasticidade e a dureza são maiores quando se têm uma amostra totalmente cristalina. Isto aconteceu com as amostras submetidas ao tratamento térmico de crescimento cristalino por 30 minutos a  $610^{\circ}\text{C}$ , que apresentaram o maior  $E$  e  $H$ .

Como comparação, Braum [6] estudou o efeito da cristalização nas propriedades mecânicas em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio utilizando penetradores Vickers e Knoop, tratadas em temperaturas de  $475^{\circ}\text{C}$  e  $563^{\circ}\text{C}$ . Os valores de  $H$  e  $E$  para o vidro amorfo LS2 encontrados por Braum foram de

5,18 GPa e 80 GPa respectivamente, que são praticamente iguais aos obtidos neste trabalho.

#### **4.2.2 Efeito Quimiomecânico na Superfície das Amostras**

O dissilicato de lítio é um material higroscópico, e, portanto, as condições de temperatura e de ambiente químico (umidade) em que se encontram as amostras antes, durante e depois dos testes de indentação instrumentada afetam o estado da superfície do vidro e da vitrocerâmica com o transcorrer do tempo.

O tempo em que a amostra permanece no equipamento para realização das nanoindentações em um ambiente que não está livre da umidade do ar e variações de temperatura, já é o suficiente para gerar pequenas “manchas” na superfície da amostra. Para verificar esse efeito foi realizada somente uma indentação numa amostra que foi submetida à metalização poucos minutos após o final do teste sendo a imagem obtida por MEV.

As figuras 4.6 (a) e (b) apresentam imagens obtidas por MEV de indentações realizadas com carga aplicada de 100 mN utilizando uma ponta P04S35 em amostras de vitrocerâmicas nucleadas a 454°C por 5 horas, sendo que em (a) a imagem foi obtida alguns minutos após a indentação e no caso (b) cerca de 20h após. Não são observadas manchas na superfície e a indentação está bem definida na condição imediatamente após.

As manchas se devem, portanto, ao ataque da umidade na superfície da vitrocerâmica. Nas amostras totalmente cristalinas a presença de manchas é menos evidenciada indicando que efeito quimiomecânico deve ser menos pronunciado ou até inexistente.

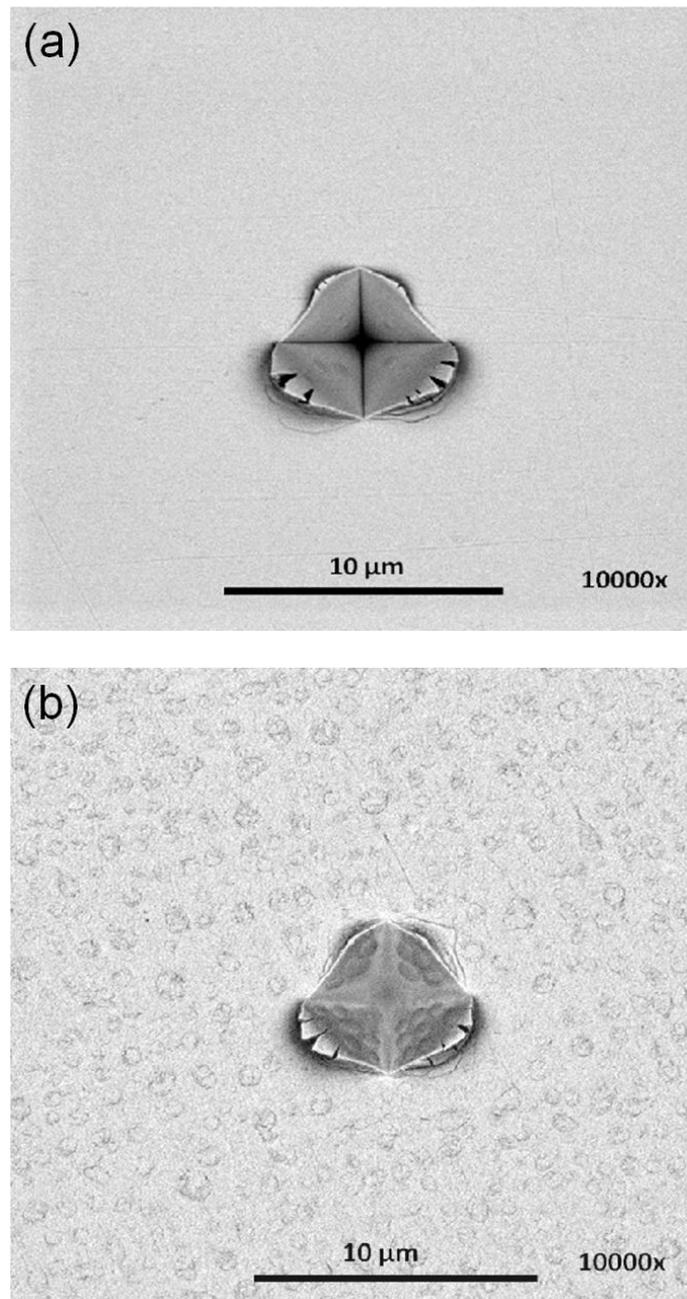


Figura 4.6. Imagens obtidas por MEV de nanoindentações realizadas em vitrocerâmica tratada a 454°C por 5 horas utilizando a ponta de quatro faces, realizadas em (a) alguns minutos após a indentação e em (b) cerca de 20 horas após. A carga aplicada foi de 100mN.

### 4.2.3 Indentação com Penetradores de Diferentes Geometrias

Com o objetivo de entender a mecânica da fratura, foram avaliadas nanoindentações usando dois penetradores diferentes: Canto de Cubo e P04S35.

O penetrador canto de cubo possui três faces e tem o ângulo formado entre o eixo da pirâmide com uma das faces (semi-ângulo) igual a  $35,26^\circ$ . O penetrador P04S35 possui quatro faces e o semi-ângulo igual ao do penetrador Canto de Cubo, ou seja,  $35,26^\circ$ .

O comportamento da superfície de materiais frágeis sob contato de um penetrador pode variar com a geometria da ponta utilizada, ocorrendo ou não trincas e fraturas devido ao campo de tensão gerado pelo indentador [43].

As figuras 4.7 (a - c) apresentam curvas de um ciclo de carregamento-descarregamento de ensaios de nanoindentação realizados utilizando o penetrador Canto de Cubo, enquanto nas figuras 4.7 (d - f) são apresentadas as curvas de carregamento-descarregamento de nanoindentações realizadas utilizando o penetrador P04S35.

Em todos os casos as indentações foram realizadas com carga ( $P$ ) de 400 mN. Nas figuras 4.7, as imagens *a* e *d* se referem a amostras de vidro LS2 sem tratamento térmico, as imagens *b* e *e* correspondem a vitrocerâmica parcialmente cristalizado (4,2%) e em *c* e *f* a vitrocerâmica totalmente cristalina.

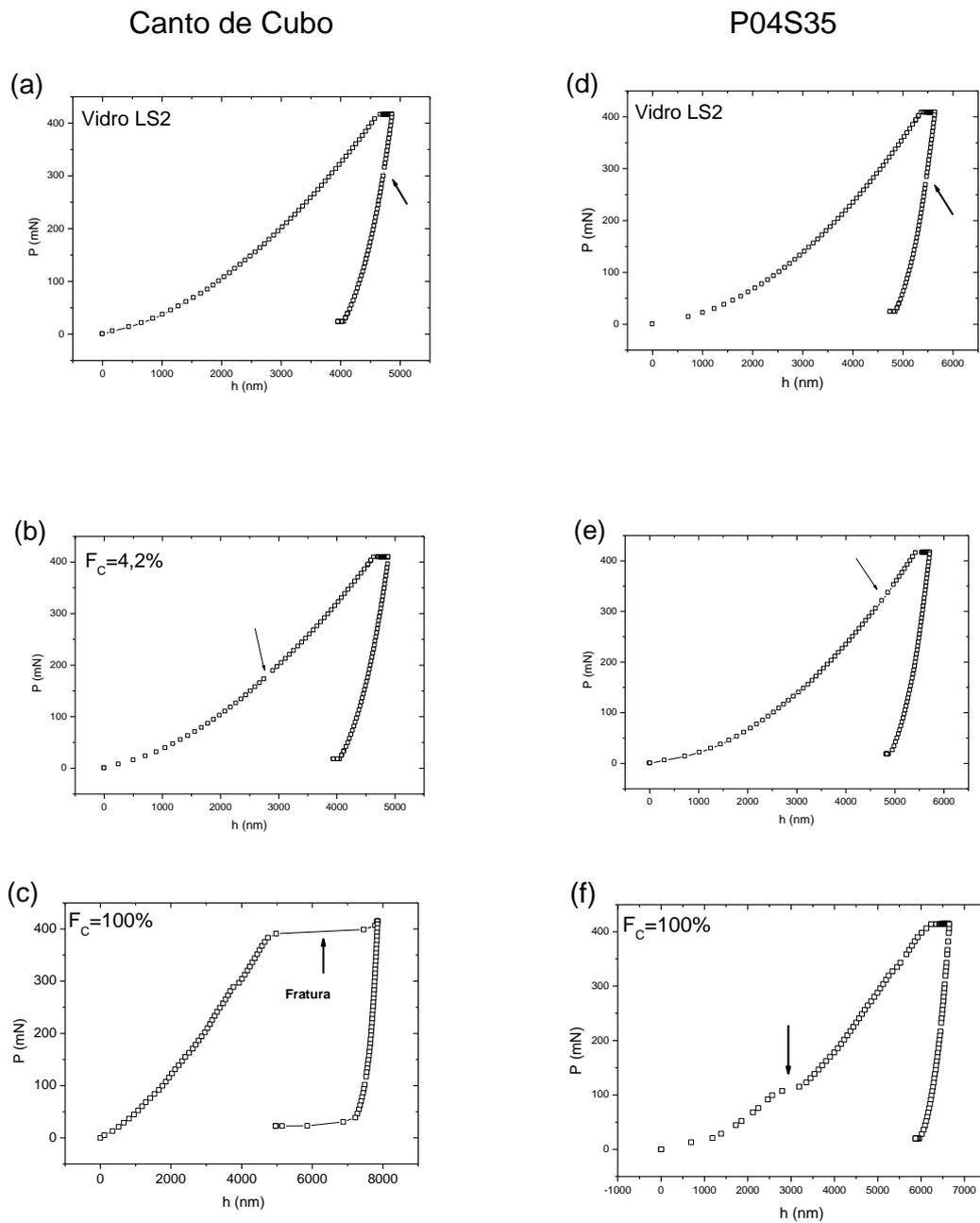


Figura 4.7 – (a-f) Curvas de carregamento-descarregamento de indentações geradas por (a) a (c) penetrador Canto de Cubo e de (d) a (f) penetrador P04S35 com carga (P) de 400 mN em (a e d) amostras de vidro LS2, em (b e e) vitrocerâmica parcialmente cristalizado (4,2%) e em (c e f) vitrocerâmica totalmente cristalina.

Foi verificado que a profundidade de contato ( $h$ ) para a mesma carga ( $P$ ) máxima aplicada de 400mN utilizando o penetrador P04S35 é em torno de um micrometro maior do que a profundidade máxima utilizando o penetrador Canto de Cubo.

A ponta canto de Cubo e ponta P04S35 tem o mesmo ângulo da face em relação à normal de  $35^{\circ}26'$ , porém, devido à diferença em suas geometrias a área de contato projetada pelos penetradores é diferente. A relação entre a área de contato  $A$  e penetração  $h$  é  $A = 2,59 h^2$  para a ponta Canto de Cubo ideal [44], enquanto que para a ponta P04S35 ideal essa relação é  $A = 1,96 h^2$ . Portanto, para uma mesma força aplicada há uma penetração cerca de 20% maior para a ponta P04S35.

Descontinuidades nas curvas da carga em função da profundidade de contato durante testes de indentação podem indicar trincas geradas durante os ensaios. As trincas podem ser formadas tanto durante o carregamento da carga aplicada como no descarregamento [22]. Degraus, chamados de “pop ins”, produzidos na curva carga ( $P$ ) versus profundidade ( $h$ ) podem indicar mecanismos de fratura por penetração instrumentada [45]. A realização de imagens das impressões residuais pode confirmar a presença de trincas relacionadas com as descontinuidades na curva carga versus penetração.

Nas figuras 4.7 *a* e *d* foram observadas descontinuidades (indicadas por setas) somente no descarregamento da carga aplicada, podendo indicar trincas geradas durante esse período. As curvas apresentadas nas figuras 4.7 *b* e *e* possuem descontinuidades no carregamento (indicadas por setas), também podendo indicar a presença de trincas originadas durante esse estágio do teste de indentação.

As figuras 4.7 *c* e *f* apresentam descontinuidades tanto no carregamento como no descarregamento. Degraus (“pop ins”) nas curvas de carregamento também foram observados, o que pode indicar a ocorrência de mecanismos de perda de sustentação da ponta devido a um lascamento por trinca lateral.

Após a realização dos testes de indentação instrumentada, foram obtidas imagens de MEV de todas as indentações para relacionar os eventos de descontinuidades e degraus encontrados nas curvas de  $P$  versus  $h$ . As imagens de MEV das indentações são de extrema importância para analisar a

morfologia de possíveis trincas e eventos de fraturas desenvolvidas na superfície do material durante um ciclo de carregamento-descarregamento.

As figuras 4.8 (a - f) apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das nanoindentações realizadas, cujas curvas foram apresentadas nas figuras 4.7 (a - f).

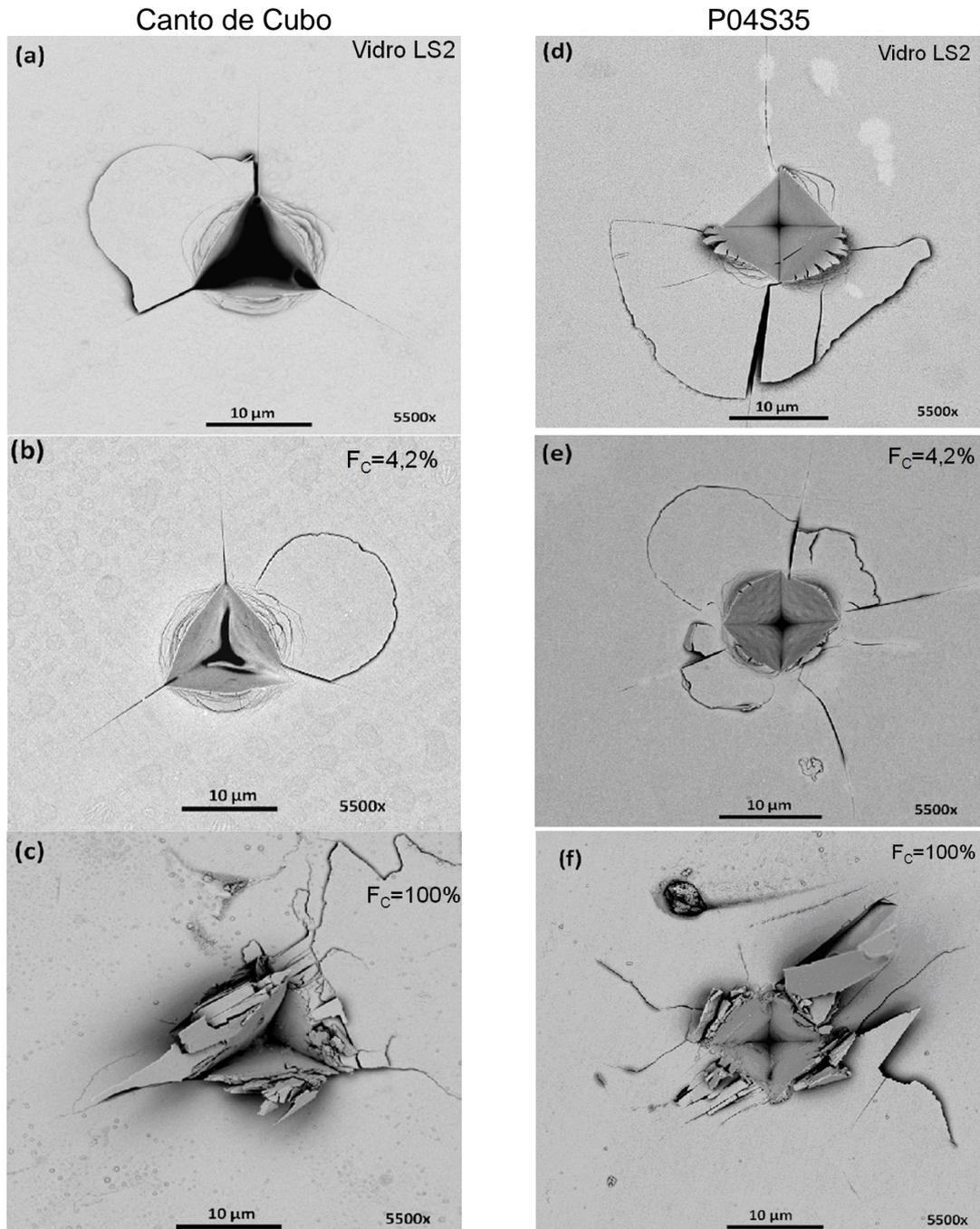


Figura 4.8 – Imagens de MEV das indentações produzidas por penetradores canto de cubo e P04S35 cujas curvas de carregamento-descarregamento foram apresentadas na figura 4.7 (a)-(f).

Foi verificado nas amostras de vidro LS2 e vitrocerâmicas parcialmente cristalinas (fig. 4.8 *a e d, b e e*) a presença de trincas laterais e trincas radiais primárias iniciadas nos cantos das impressões residuais deixadas pelos penetradores de geometrias diferentes. Dessa forma, as discontinuidades verificadas nas respectivas curvas de descarregamento durante o ciclo de realização dos testes de indentação instrumentada podem estar relacionadas com o desenvolvimento das trincas.

Com a ponta P04S35 trincas radiais secundárias também foram observadas (fig. 4.8 *d e e*), que diferem das trincas radiais primárias por se propagarem não exatamente dos arredores do canto da impressão residual. A formação das trincas independentemente do tipo de morfologia de trinca leva à dissipação da energia elástica armazenada durante o teste de indentação. A morfologia observada difere para cada amostra e para cada tipo de ponta utilizada.

Na vitrocerâmica parcialmente cristalina houve um aumento do número de trincas radiais secundárias, que supõem-se ser devido à presença dos cristais na formação e propagação dessas trincas. Esse tipo de material possui tanto fase amorfa como fase cristalina, portanto as trincas geradas em alguns casos podem fraturar o cristal ultrapassando totalmente ou parando em seu interior e, em outros casos, a trinca pode contornar o cristal. Há ainda o efeito da anisotropia do material e de tensões residuais que variam de acordo com a orientação cristalográfica, o que adiciona maior complexidade na interpretação.

No caso da vitrocerâmica totalmente cristalina (fig. 4.8 *c e f*) poucas trincas radiais foram verificadas utilizando a ponta Canto de Cubo. Porém, foi observada a presença de trincas radiais secundárias nas indentações realizadas, para os dois tipos de penetradores utilizados.

Na vitrocerâmica 100% cristalina a distribuição de tensões em cada uma das faces do penetrador dependerá da orientação cristalina e da posição do penetrador em relação aos cristais, pois os cristais estão distribuídos de forma aleatória sobre a superfície do vidro. Dessa forma, não ocorre concentração de tensão uniforme nos quatro cantos da impressão, levando a uma distribuição de trincas mais assimétrica. Verificou-se também a ocorrência de lascamento da superfície para as indentações realizadas na vitrocerâmica totalmente cristalina com as duas geometrias de ponta. Esses lascamentos

estão relacionados com os degraus (“pop ins”) observados durante o carregamento nas curvas de carga versus profundidade apresentadas nas figuras 4.7 c e f.

Analisando em termos de energia, como as trincas radiais primárias não são as únicas formadas, ocorre a necessidade de maior energia para as trincas romperem os cristais e as mesmas se propagarem. As trincas podem contornar os cristais. Grande parte da energia que seria utilizada na formação e propagação de trincas radiais primárias e trincas laterais é dissipada na formação de lascamentos e de trincas radiais secundárias.

Mais imagens obtidas por MEV estão apresentadas no apêndice A.

#### **4.2.4 Tenacidade à fratura $K_{IC}$**

A determinação da tenacidade à fratura foi realizada utilizando penetradores com diferentes geometrias: o penetrador Canto de Cubo e o P04S35 (quatro faces). As cargas utilizadas nos testes foram de 50, 100, 200 e 400 mN. As medidas de tenacidade foram realizadas através da medida do comprimento das trincas radiais que ocorrem nos cantos das impressões deixadas pelo penetrador. O método de determinação da tenacidade à fratura através da técnica das trincas radiais tem mostrado um bom desempenho para o estudo de tenacidade à fratura de materiais frágeis [24, 33, 34, 35, 39, 41, 43, 47]. O método das trincas radiais relaciona a carga utilizada no teste de indentação com o comprimento das trincas geradas pelo indentador.

Todas as indentações foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para verificar a formação de trincas, analisar sua morfologia e medir o comprimento das trincas.

Os dois modelos utilizados foram desenvolvidos por Lawn e colaboradores (equação 2.23) e Niihara e colaboradores (equação 2.24 e 2.25):

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

$$K_{IC} = \xi \left( \frac{E}{H} \right)^{2/5} \frac{P}{c^{3/2}}, \quad c/a \geq 2,5$$

$$K_{IC} = \xi \left( \frac{E}{H} \right)^{2/5} \frac{P}{a\sqrt{l}}, \quad 0,25 \leq c/a \leq 2,5$$

A equações de Niihara para trincas radiais circulares difere para a equação de Lawn no valor da constante e no expoente de  $E/H$ , ou seja, de  $2/5$  ao invés de  $1/2$ .

Braum [6] estudou a influência da cristalização nas propriedades mecânicas de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio, utilizando o método das trincas radiais com um penetrador Vickers e carga aplicada de 5, 10 e 20 N. As temperaturas de nucleação e crescimento cristalino utilizadas por Braum no tratamento térmico das vitrocerâmicas foram de  $574^{\circ}\text{C}$  e  $563^{\circ}\text{C}$  respectivamente. O valor da tenacidade à fratura foi calculado por Braum, e o autor verificou que o grau de cristalização influencia nas propriedades mecânicas das vitrocerâmicas.

Shiffmann [43] analisou o comportamento de cristais de safira e de silício por nanoindentação utilizando dois penetradores com geometria Canto de Cubo, porém com diferentes raios de curvatura da ponta (30nm e 250nm), e foi verificado que a ponta com maior raio de curvatura tem um melhor desempenho para gerar trincas radiais visando o cálculo da tenacidade à fratura. Isto mostra a grande influência da geometria no estudo da nanoindentação de materiais frágeis.

## 4.2.5 Tenacidade à Fratura com a Ponta Canto de Cubo

No presente trabalho, a tenacidade à fratura de vitrocerâmicas é analisada utilizando a técnica de indentação instrumentada, o que permite a caracterização das propriedades mecânicas em escala nanométrica com a utilização de cargas mais baixas para a realização das indentações. E, além disso, pode-se analisar a curva de carregamento-descarregamento durante os testes realizados para estudos mais detalhados a respeito de eventos de fratura que possam ocorrer durante os ensaios de indentação instrumentada.

A fig.4.09 (a) apresenta a imagem da impressão deixada pela indentação com a ponta Canto de Cubo em vidro LS2 com 400 mN de carga aplicada, e em (b) como o comprimento da trinca radial foi determinado, pela distância entre o ponto *A* (centro da impressão) até o ponto *B* (ponto máximo de crescimento da trinca). A distância do ponto *A* até o ponto *C* é a medida da metade da impressão residual (a) conforme mostrado na fig.4.9 (b). Mais imagens obtidas por MEV estão apresentadas no apêndice A.1.

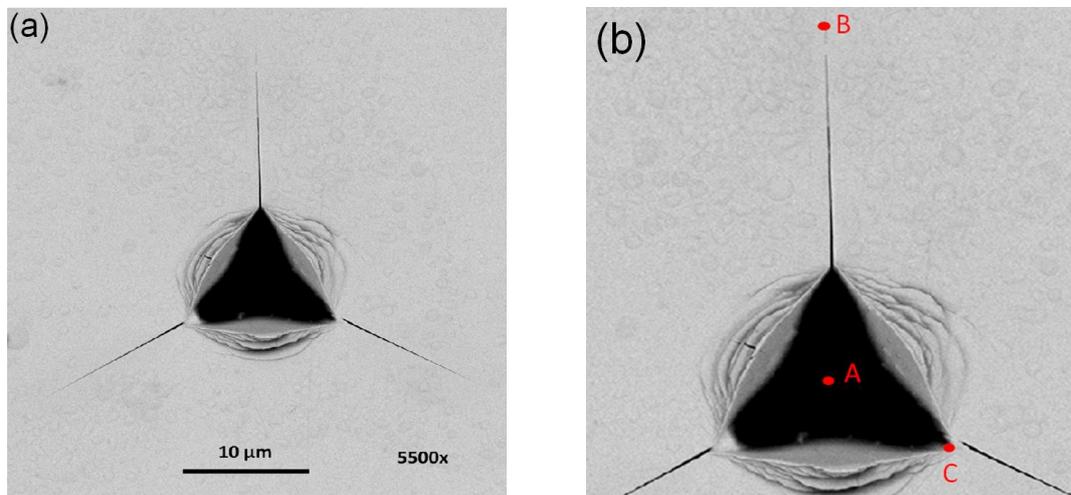


Figura 4.9. Imagem de microscopia eletrônica de varredura em (a) do padrão de trincas radiais geradas no vidro LS2 para estudo da tenacidade à fratura, com carga aplicada de 400 mN e utilizando uma ponta Canto de cubo; (b) do ponto *A* até o ponto *B* é a medida de comprimento da trinca, e do ponto *A* até o ponto *C*, é a medida da metade da impressão residual.

Considerando a dureza constante, a área de contato da ponta com o material deve ser proporcional à carga aplicada e para a ocorrência de trincas

radiais com penetradores piramidais o comprimento das trincas é proporcional a  $P^{2/3}$ .

Para o cálculo da tenacidade à fratura pelo modelo desenvolvido por Niihara, um fator importante é a razão de  $c/a$  (equação 2.24 e 2.25). O comprimento médio das trincas geradas e a dimensão média da impressão da indentação deixada nas amostras geradas por cargas de 50 mN, 100 mN, 200 mN e 400mN são apresentadas nas figuras 4.10 (a) e (b).

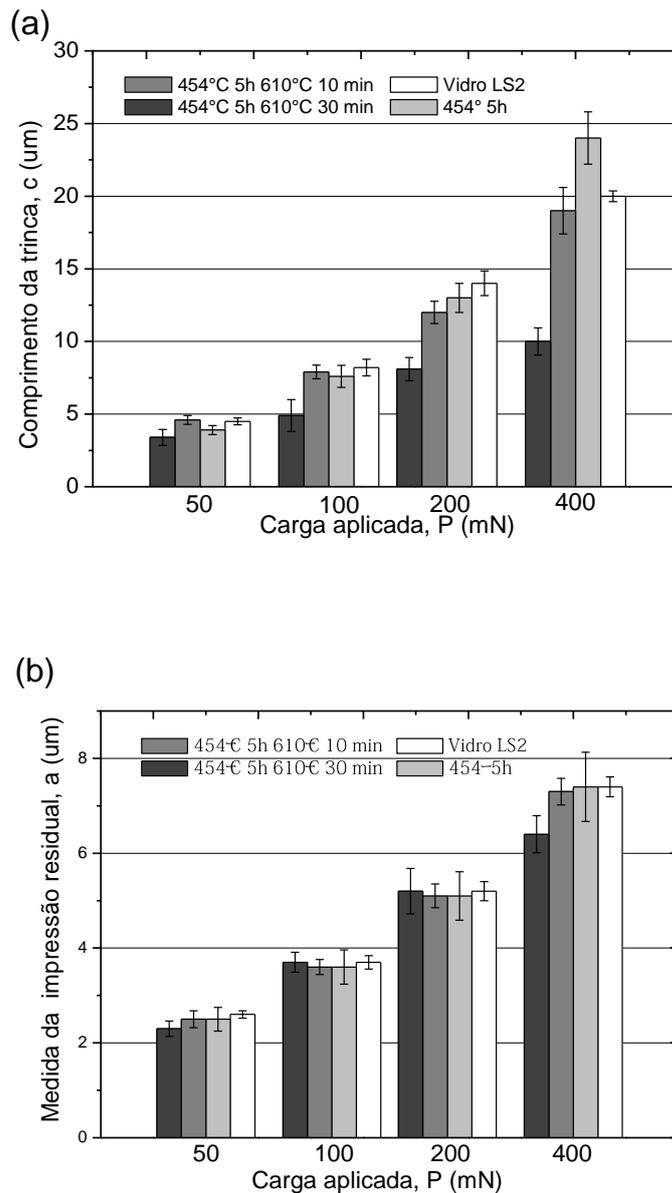


Figura 4. 10 – Comparação do (a) comprimento das trincas e (b) da medida da impressão gerada por nanoindentação com uma ponta canto de cubo e com cargas de 50, 100, 200 e 400 mN.

Foi verificado um aumento no comprimento das trincas e da impressão deixada em função da carga aplicada nas amostras de vidro LS2, 454°C 5h, 454°C 5h 610°C 10 minutos e 454°C 5h 610°C 30 minutos.

Devido à área de impressão residual deixada pela indentação ser proporcional a carga aplicada, a dimensão da impressão residual deixada na superfície da amostra diminuiu. Foram observadas trincas radiais primárias que emanam dos cantos das impressões deixadas pela ponta Canto de Cubo para todas as cargas utilizadas. Houve um decréscimo no número de trincas com a diminuição da carga aplicada de 30% para a carga de 200 e 100 mN e 65% para 50 mN em relação à carga aplicada de 400 mN. Além disso, na amostra da vitrocerâmica tratada a 454°C por 5h e 610°C por 30 minutos foram observadas poucas trincas radiais primárias, cerca de 75% a menos em relação às outras amostras.

As equações de Lawn [31, 32, 33, 43, 47] e Niihara [43, 47] utilizadas para cálculo da tenacidade à fratura consideram uma evolução linear do comprimento das trincas em função da carga aplicada da forma:  $P \times c^{3/2}$ .

A evolução das trincas em relação à carga aplicada para todas as amostras é mostrada nas figuras 4.11 (a) – (d).

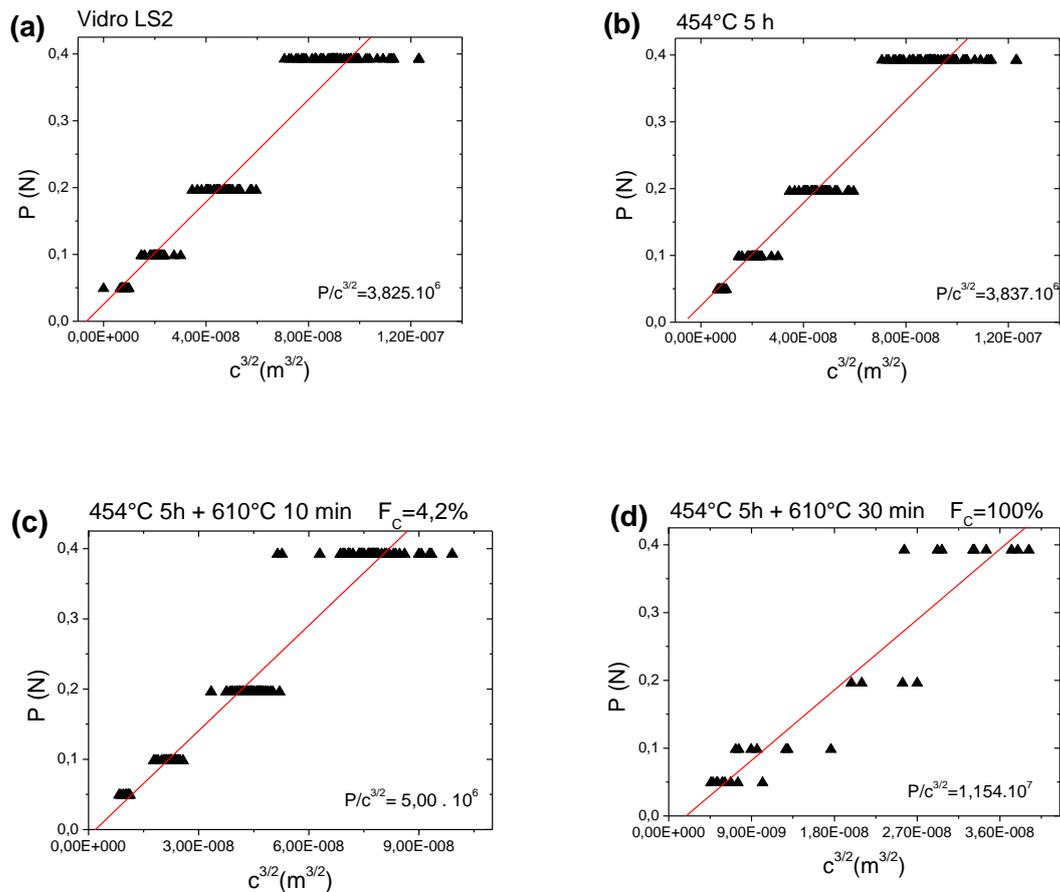


Figura 4. 11 – Curvas de  $P \times c^{3/2}$  para as amostras de (a) vidro LS2, (b) 454°C 5h, (c) 454°C 5h 610°C 10 min e (d) 454°C 5h 610°C 30 min.

Nos modelos existentes, a carga ( $P$ ) apresenta comportamento linear em função de  $c^{3/2}$ , portanto faz-se um ajuste para evidenciar que os modelos de Lawn (equação 4.1) e Niihara (equação 4.2) são razoavelmente adequados para o cálculo da tenacidade à fratura desses materiais. (As equações das retas estão exibidas nos gráficos).

Segundo Niihara a equação 2.24 só pode ser aplicada nos materiais em que a razão  $c/a \geq 2,5$ , e a equação 2.25 para,  $0,25 \leq c/a \leq 2,5$ .

Essas condições foram verificadas para todas as amostras e para todas as cargas aplicadas como pode ser visto na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Medidas de  $F_c$ ,  $c/a$ , módulo de elasticidade e dureza para todos os materiais avaliados.

<b>Amostra</b>	$F_c$ (%)	<b>Carga (mN)</b>	$c/a$	$E$ (GPa)	$H$ (GPa)
<b>Vidro LS2</b>	0	400	$2,7 \pm 0,3$	$78 \pm 2,0$	$5,8 \pm 0,5$
		200	$2,7 \pm 0,4$		
		100	$2,2 \pm 0,4$		
		50	$1,7 \pm 0,4$		
<b>454°C 5h</b>	0	400	$3,2 \pm 0,3$	$81 \pm 1,5$	$6,0 \pm 0,7$
		200	$2,5 \pm 0,3$		
		100	$2,1 \pm 0,4$		
		50	$1,6 \pm 0,4$		
<b>454°C 5h 610°C 10 min</b>	4,2	400	$2,6 \pm 0,3$	$83 \pm 6,0$	$6,4 \pm 0,6$
		200	$2,5 \pm 0,5$		
		100	$2,2 \pm 0,5$		
		50	$1,8 \pm 0,7$		
<b>454°C 5h  610°C 30 min</b>	100	400	$1,6 \pm 0,8$	$119 \pm 8,0$	$8,1 \pm 0,8$
		200	$1,6 \pm 0,9$		
		100	$1,3 \pm 0,7$		
		50	$1,5 \pm 0,7$		

Os resultados da razão de  $c/a$  sugerem que para as amostras de vidros LS2, vitrocerâmica nucleada por 5 horas e a vitrocerâmica parcialmente cristalinas apresentam morfologia do tipo semicircular para cargas aplicadas de 200 e 400 mN. Para 100 e 50 mN os resultados sugerem que as trincas tem morfologias do tipo Palmqvist.

Para a vitrocerâmica totalmente cristalina o valor da razão de  $c/a$  sugere trincas com morfologia do tipo Palmqvist para todos os valores das cargas aplicadas.

A constante adimensional do modelo de Lawn para cálculo da tenacidade à fratura é conhecida para uma ponta Canto de Cubo [33, 35], porém não para o modelo de Niihara. Por isso só foi possível calcular a tenacidade à fratura através do modelo de Lawn, e os valores obtidos estão exibidos na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Valores da tenacidade à fratura obtidos pelo modelo de Lawn para a amostra de vidro LS2 e para as vitrocerâmicas de LS2.

<i>Amostra</i>	<i>K<sub>IC</sub> (MPa.m<sup>1/2</sup>) Lawn</i>
Vidro LS2	0,50 ± 0,1
454°C 5h	0,50 ± 0,1
454°C 5h 610°C 10 min	0,65 ± 0,1
454°C 5h 610°C 30 min	1,60 ± 0,4

A figura 4.12 apresenta a variação da tenacidade à fratura em relação à fração cristalina e ao tratamento térmico realizado.

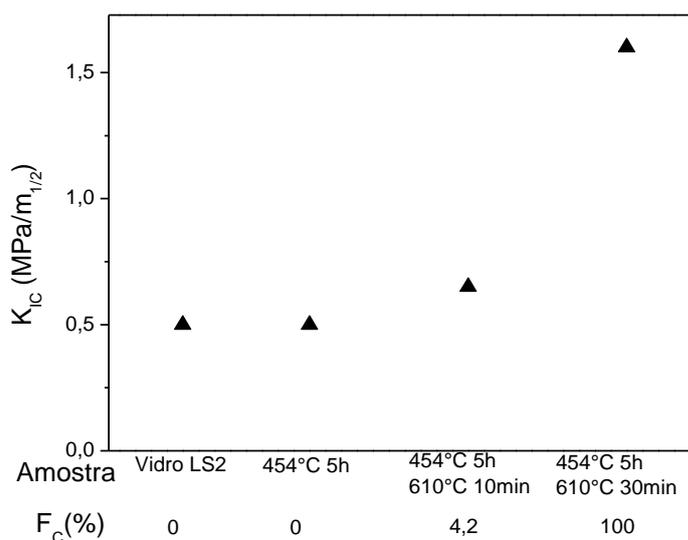


Figura 4.12 – Medidas de tenacidade à fratura pelo modelo de Lawn em relação à fração cristalina e ao tratamento térmico realizado.

As vitrocerâmicas que apresentam um maior valor para a tenacidade à fratura são capazes de absorver maior energia antes de fraturar comparadas com as vitrocerâmicas de tenacidade mais baixa. Os valores para a tenacidade à fratura calculados pelo modelo de Lawn foram maiores para as amostras de vitrocerâmicas tratadas a 454°C por 5 horas e 610°C por 10 minutos e 454°C 5 horas e 610°C por 30 minutos.

A fração cristalina tem influência nas medidas da tenacidade à fratura, pois, quando a cristalização é aumentada o valor do módulo de elasticidade tem aumento maior com a cristalização do que a dureza. Dessa forma gera-se um acréscimo no fator  $E/H$  produzindo aumento no valor da tenacidade à fratura. Além disso, a forma de propagação das trincas é muito influenciada pela orientação cristalina dos cristais embebidos na matriz amorfa.

Para examinar o perfil das trincas desenvolvidas pelo penetrador Canto de Cubo, 30 indentações foram realizadas em linha em uma vitrocerâmica tratada termicamente a 454°C por 5 horas. Após as indentações, um teste de flexão por três pontos foi realizado na amostra com fratura iniciando na região das indentações sendo o perfil das trincas examinado na seção transversal da amostra. Esse processo de fratura é extremamente difícil de realizar, visto que a nanoindentação causa trincas de pequena amplitude, que deverão ser as precursoras das trincas que vão fraturar a amostra durante o teste de flexão por três pontos.

Dessa forma, foi necessário repetir esse processo três vezes, e apenas o perfil de uma indentação foi possível observar por MEV após a fratura.

As figuras 4.13 (a) e (b) apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura do perfil de uma indentação realizada com a ponta Canto de Cubo e 400mN de carga aplicada em uma amostra de vitrocerâmica tratada termicamente a 454°C por 5 horas.

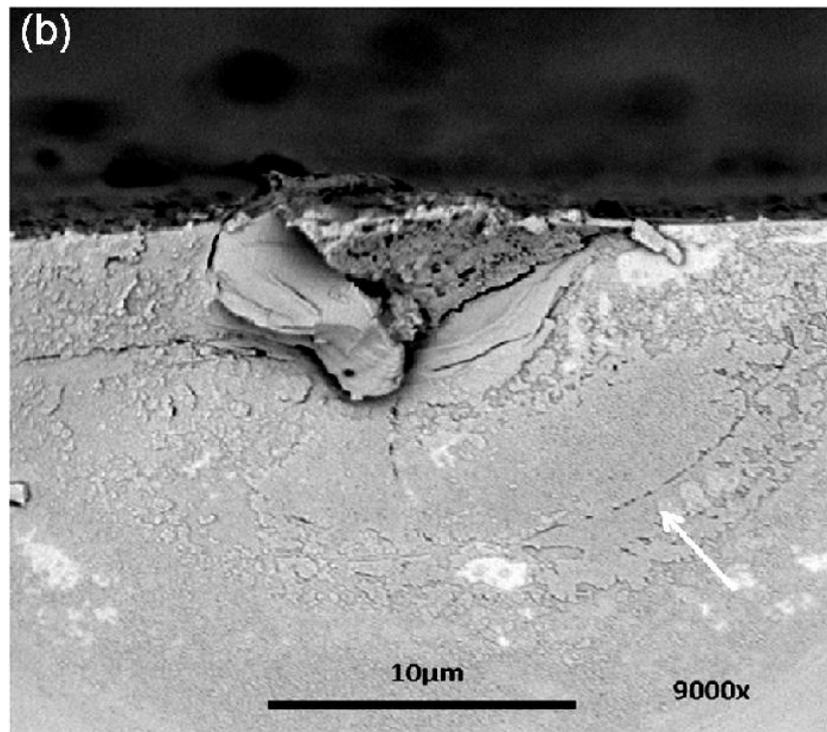
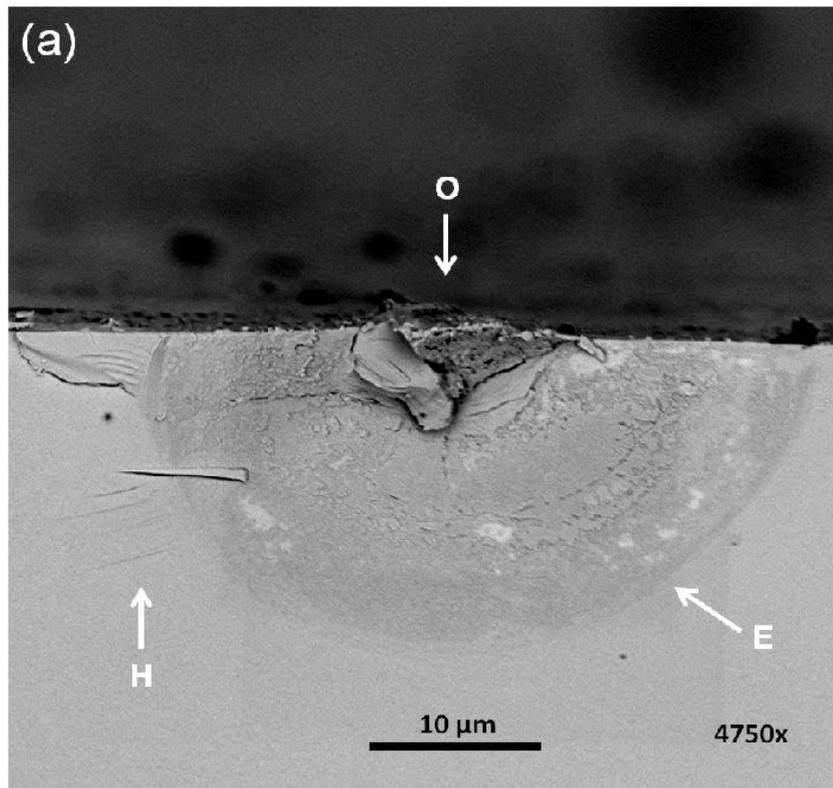


Figura 4.13 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do perfil de uma indentação realizada com uma ponta Canto de Cubo com 400mN de carga aplicada, em (a) com aumento de 4750 vezes e em (b) de 9000 vezes. O – Origem da trinca; E – Espelho da fratura; H – Região chamada de “hackle”.

Na figura 4.13 (a) a impressão devido a deformação plástica deixada pela indentação está evidente, e três regiões circundantes iniciando falhas em vidros foram observadas, a origem da fratura (4.13 (a) – (O)), a região especular da fratura (uma região plana e lisa) (4.13 (a) – (E)) e uma região chamada “hackle”, uma pequena região de ramificações de trincas radiais (4.13 (a) – (H)). O ponto de início da fratura situa-se no centro da região espelhada, e entre a região espelhada e a chamada de “hackle” existe uma região chamada de névoa, que não está claramente visível [13, 46, 47]. Uma possibilidade é o mascaramento devido ao intenso efeito que o vidro sofre devido à umidade do ar.

Foi observada uma pequena trinca semicircular na fratura, indicada pela seta na figura 4.13 (b), mas não foi possível caracterizar se foi gerada pela indentação ou pelo processo de fratura pelo teste de flexão por três pontos.

Michel e colaboradores [45], analisaram o perfil de trincas em um vidro soda-lime geradas por indentação utilizando uma ponta Vickers em diferentes temperaturas. Os autores identificaram as morfologias de trincas semicirculares, laterais, medianas e radiais secundárias desenvolvidas no perfil das trincas observadas.

Neste estudo não foi possível verificar a morfologia das trincas no interior do material a partir da técnica utilizada.

#### **4.2.6 Tenacidade à fratura com a Ponta P04S35**

Em materiais vitrocerâmicos há a presença de tensões residuais em torno dos cristais geradas em virtude da diferença de coeficiente de dilatação térmica entre a fase cristalina (ou cristais) e a fase vítrea. Um método existente para o estudo das tensões residuais é o método das trincas radiais utilizando um penetrador Canto de Cubo [7, 48].

Porém, a geometria da ponta canto de cubo permite a formação de uma trinca radial normal à superfície de cristais em vitrocerâmicas. Desse modo, a ponta P04S35 foi desenvolvida com uma geometria específica para gerar mais uma trinca normal a superfície do cristal e contribuir para a análise de tensões residuais em materiais vitrocerâmicos. A geometria da ponta é

formada por quatro faces e o ângulo formado entre o eixo da pirâmide com uma das faces (semi-ângulo) igual a  $35,26^\circ$  (igual ao semi-ângulo da ponta Canto de Cubo).

Para validar esse estudo foi feito teste em um material conhecido com a tenacidade à fratura já determinada.

#### 4.2.6.1 Vidro Comum Alcalino

O vidro comum alcalino tem sua tenacidade à fratura bem conhecida na literatura [33], sendo  $K_{IC}=0,75 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , e pela medida das trincas geradas por testes de nanoindentação com cargas aplicadas de 200 e 400 mN foi possível estimar o valor da constante adimensional dos modelos utilizados (Lawn e Niihara) para a ponta P04S35, utilizada nas equações para o cálculo da tenacidade à fratura.

As figuras 4. 14 (a) e (b) apresentam imagens de trincas geradas no vidro comum com carga aplicada de 400mN pela ponta P04S35.

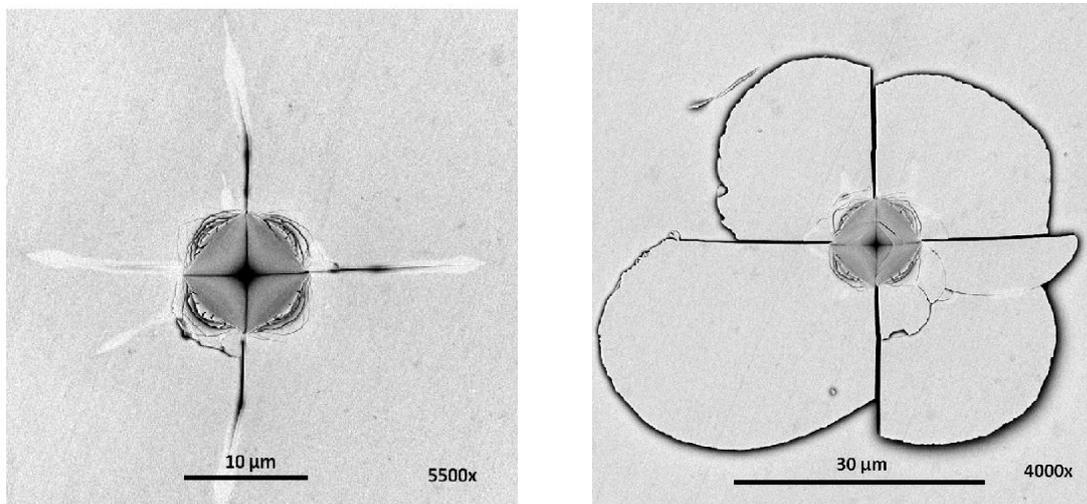


Figura 4.14 – Imagens obtidas por MEV de nanoindentações realizadas em vidro alcalino comum com carga aplicada de 400 mN.

A tabela 4. 4 apresenta os valores da razão de  $c/a$ , as propriedades mecânicas encontradas na literatura e as constantes calculadas para os modelos utilizados.

Tabela 4. 4 - Valores de  $c/a$ ,  $E$ ,  $H$ ,  $K_{IC}$  e as constantes calculadas para os modelos de Lawn e Niihara.

Amostra	P (mN)	$c/a$	E (GPa)	H (GPa)	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$\xi$
Vidro alcalino comum	400	3,65± 0,5	73	5,6	0,75	0,05 ± 0,01 (Lawn)
	200	3,81±0,5				0,06 ± 0,01 (Niihara)

O valor da razão de  $c/a$  para o vidro alcalino comum foi maior que 2,5, portanto só foi possível estimar o valor das constantes das equações 2.23 (Lawn) e 2.24 (Niihara) para trincas com morfologia semicircular. Esses valores foram obtidos para essa metodologia com a ponta P04S35 e cargas até 400 mN.

#### 4.2.6.2 Vidro e Vitrocerâmica de Dissilicato de Lítio

A figura 4.15 apresenta imagens obtidas por MEV de trincas geradas por nanoindentação com uma ponta P04S35 e 400 mN de carga aplicada. Os materiais que se referem as imagens são: fig. 4.15 (a) vidro LS2; fig. 4.15(b) vitrocerâmica nucleada a 454° C por 5 horas; fig. 4.15 (c) vitrocerâmica tratada a 454° C por 5 horas e 610° C 10 minutos e 4. 15 (d) vitrocerâmica a 454° C 5 horas e 610 C 30 minutos.

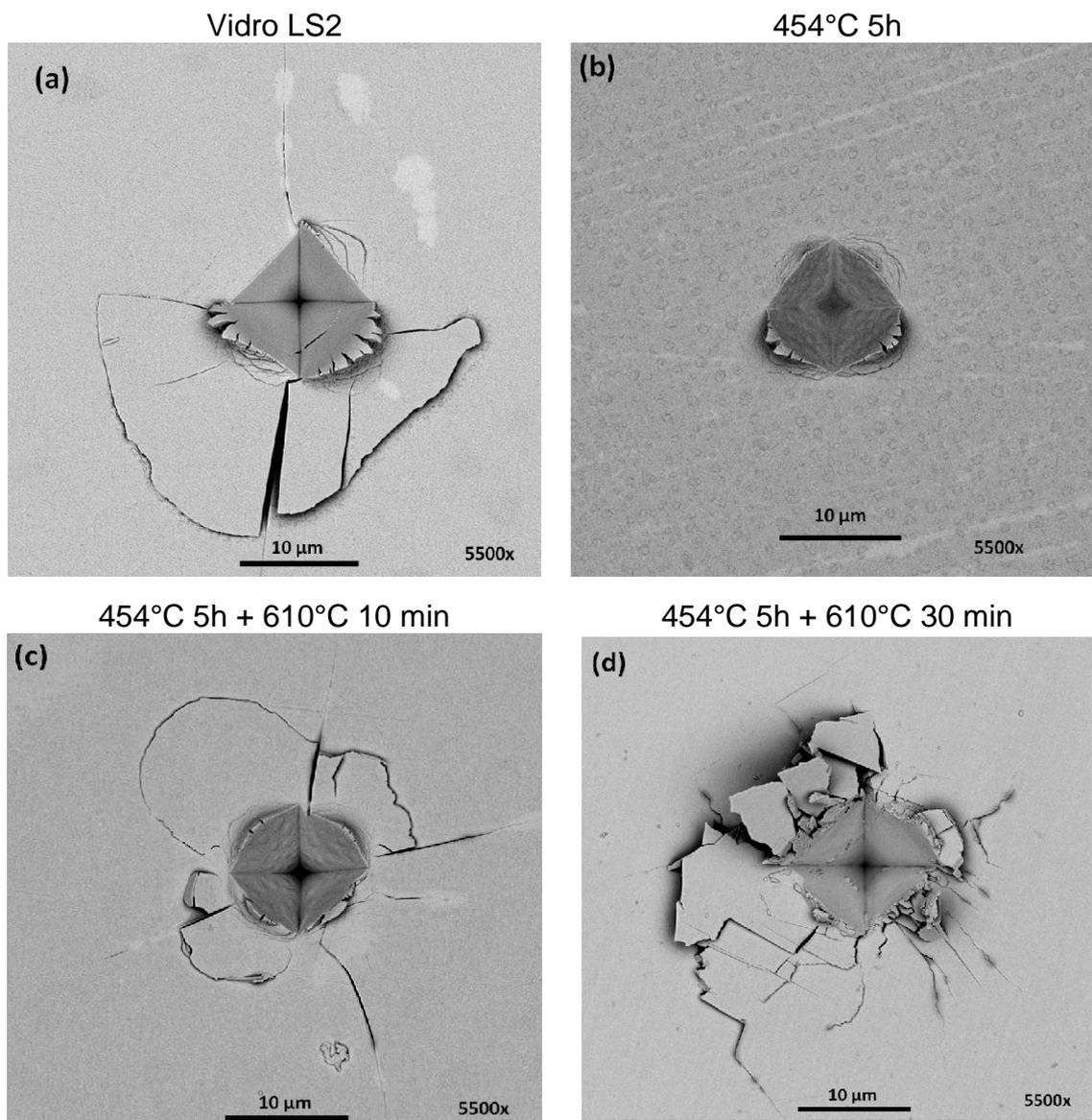


Figura 4. 15 – Imagens obtidas por MEV de nanoindentações realizadas com carga de 400 mN em: (a) vidro LS2; (b) vitrocerâmica nucleada a 454° C por 5 horas; (c) vitrocerâmica tratada a 454° C por 5 horas e 610° C 10 minutos e (d) vitrocerâmica a 454° C 5 horas e 610 C 30 minutos.

Foram observadas trincas radiais primárias produzidas com a carga de 400 mN nas amostras do vidro LS2 e na vitrocerâmica parcialmente cristalino e com a carga de 100 e 200 mN somente na amostra de vitrocerâmica parcialmente cristalina.

No caso do vidro nucleado por 5 horas a 454° C não foi verificada trinca de qualquer morfologia, apenas um empilhamento do material nas bordas da impressão residual produzida (“pile up”). Para essa vitrocerâmica os

testes de nanoindentação foram repetidos três vezes com as mesmas condições e todas as indentações (aproximadamente 300 indentações) apresentaram o mesmo padrão típico dessa vitrocerâmica. Neste caso não há dissipação de energia elástica na formação novas superfícies (trincas ou fraturas).

Na vitrocerâmica totalmente cristalizada foram observadas trincas radiais secundárias, trincas laterais e fraturas por lascamento do material.

Dessa forma a tenacidade à fratura pelo método das trincas radiais utilizando a ponta P04S35 só pôde ser calculada para as amostras de vidro LS2 e da vitrocerâmica parcialmente cristalina.

As figuras 4.16 de *a* a *d* apresentam imagens obtidas por MEV de nanoindentações realizadas com a ponta P04S35 e carga utilizada de 50 mN nos materiais: em (a) vidro LS2; (b) vitrocerâmica nucleada a 454°C por 5 horas; (c) vitrocerâmica a 454°C por 5 horas e 610°C por 10 minutos e (d) vitrocerâmica a 454°C por 5 horas e 610°C por 30 minutos. Mais imagens obtidas por MEV estão apresentadas no apêndice A.2.

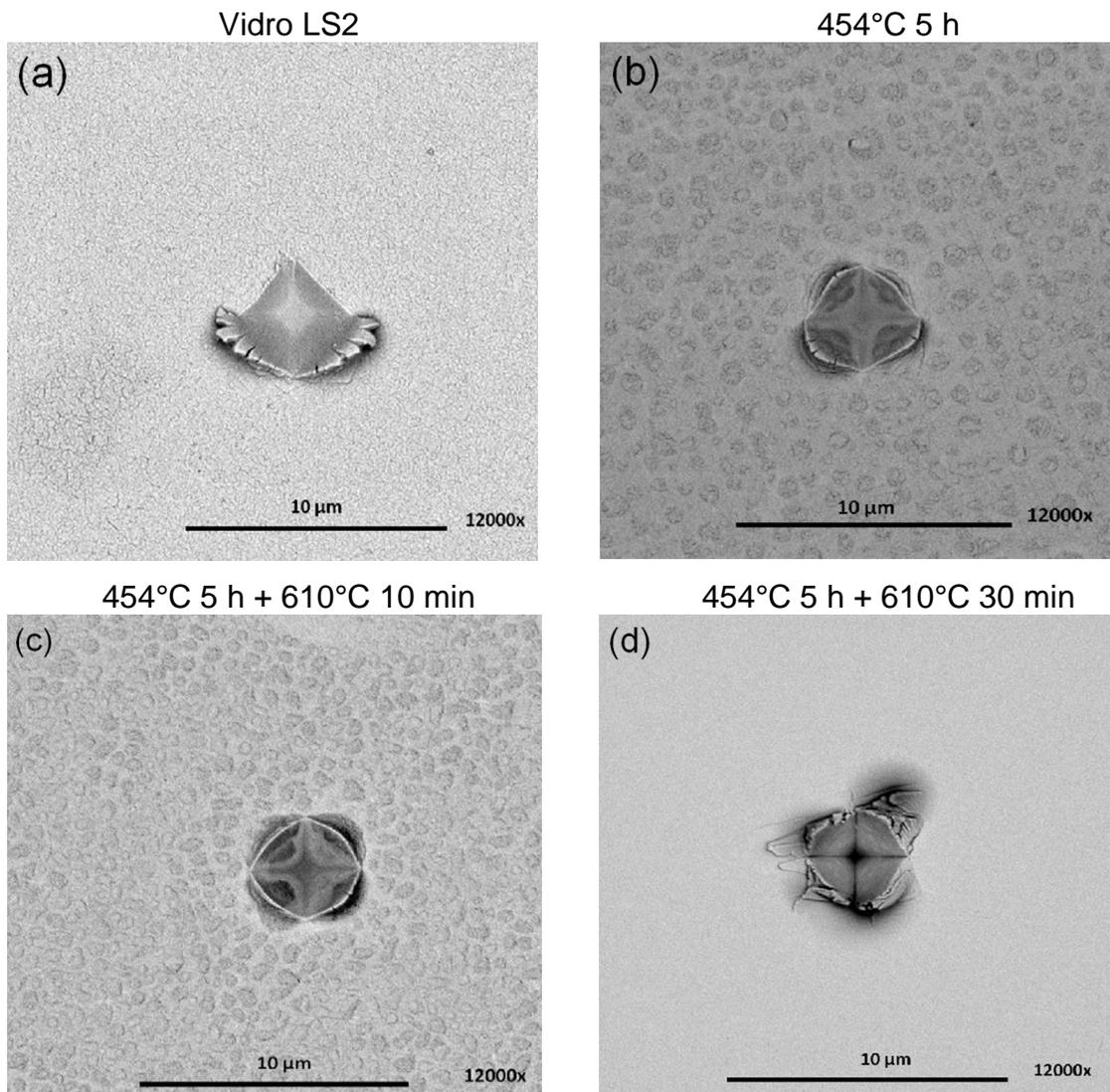


Figura 4.16 – Imagens obtidas por MEV de nanoindentações realizadas com a ponta P04S35 e carga utilizada de 50 mN nos materiais: em (a) vidro LS2; (b) vitrocerâmica nucleada a 454°C por 5 horas; (c) vitrocerâmica a 454°C por 5 horas e 610°C por 10 minutos e (d) vitrocerâmica a 454°C por 5 horas e 610°C por 30 minutos.

Não foram observadas trincas radiais primárias nas indentações realizadas com carga aplicada de 50 mN.

Na amostra de vitrocerâmica totalmente cristalina (figura 4.16 (d)) foram observadas pequenas trincas radiais secundárias e pequenos lascamentos típicos da vitrocerâmica totalmente cristalina.

As Figuras 4.17 (a) e (b) ilustram a variação do comprimento das trincas e da medida da impressão residual gerada pela ponta P04S35 em relação à

carga aplicada nas amostras em que foi possível medir claramente as trincas radiais primárias.

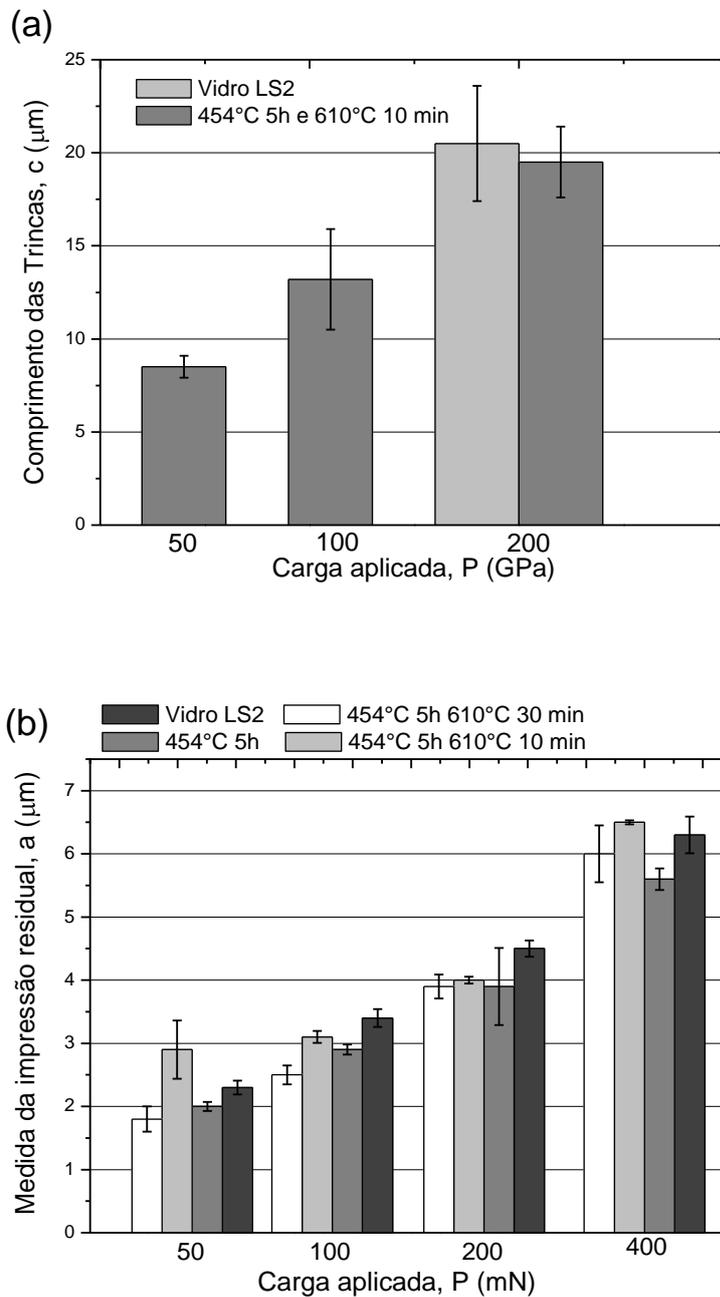


Figura 4.17 – Variação: (a) do comprimento das trincas e (b) da medida da impressão residual deixada pela ponta P04S35, em função da carga aplicada.

Observou-se que as trincas geradas no vidro LS2 tiveram um comprimento maior que na vitrocerâmica parcialmente cristalizada, porém

como só foram produzidas trincas no vidro LS2 com carga de 400 mN, não pode-se afirmar que foi efeito da cristalização.

Um fator importante para o cálculo da tenacidade à fratura pelo modelo de Niihara foi verificar se a razão de  $c/a \geq 2,5$ , na tabela 4.5 estão apresentados os valores de  $c/a$ ,  $E$  e  $H$  para as cargas aplicadas nas amostras de vidro LS2 e vitrocerâmica com 4,2% de cristalização.

Tabela 4.5 – Medidas de  $F_c$ ,  $c/a$ , módulo de elasticidade e dureza para o vidro LS2 e a vitrocerâmica parcialmente cristalizada.

<i>Amostra</i>	$F_c$ (%)	<i>Carga (mN)</i>	$c/a$	$E$ (GPa)	$H$ (GPa)
Vidro LS2	0	400	$3,2 \pm 0,4$	$78 \pm 2,0$	$5,8 \pm 0,5$
454°C 5h + 610°C 10 min	4,2	400	$3,0 \pm 0,3$	$83 \pm 6,0$	$6,4 \pm 0,6$
		200	$3,5 \pm 0,4$		
		100	$2,9 \pm 0,4$		

Os resultados da razão de  $c/a$  sugerem que as trincas geradas no vidro e na vitrocerâmica parcialmente cristalinas tem morfologia do tipo semicircular para as cargas de 100, 200 e 400 mN.

A figura 4.18 apresenta a variação de  $c^{3/2}$  em função da carga crescente para o vidro tratado a 454°C por 5 horas e a 610°C por 10 minutos.

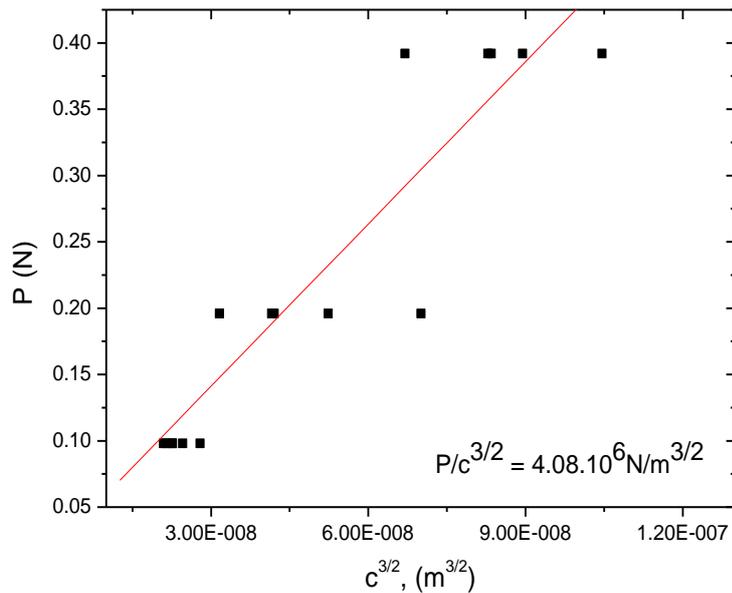


Figura 4. 18 – Curva  $P$  vs.  $c^{3/2}$  para a vitrocerâmica parcialmente cristalizada (454°C 5 horas e 610°C 10 minutos).

O parâmetro  $c/a \geq 2,5$  foi verificado e a carga ( $P$ ) parece apresentar um comportamento linear em função de  $c^{3/2}$ , portanto faz-se um ajuste da reta para evidenciar que os modelos de Lawn (equação 2.23) e Niihara (equação 2.24) são razoavelmente adequados para o cálculo da tenacidade à fratura desses materiais. A equação da reta está exibida no gráfico.

A tenacidade à fratura foi calculada utilizando os modelos de Lawn e Niihara, sendo os resultados apresentados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Valores da tenacidade à fratura calculadas pelos dois modelos (Lawn e Niihara).

Amostra	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> ) Lawn	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> ) Niihara
Vidro LS2	0,78 ± 0,1	0,80 ± 0,1
454°C 5h 610°C 10 min	0,76 ± 0,1	0,76 ± 0,1

Os valores encontrados para a tenacidade à fratura por meio das duas equações foram muito próximos, porém para o vidro LS2 a medida não é segura, pois os resultados são baseados somente para um valor de carga ( $P$ ) aplicada, e assim não foi verificado um comportamento linear de  $P$  versus  $c^{3/2}$ .

No caso da amostra de vidro nucleado a 454°C por 5 horas e cristalizado a 610° C por 10 minutos, os valores utilizando os dois modelos foram iguais e foi verificado um desempenho linear de  $P$  versus  $c^{3/2}$ .

#### 4.2.7 Comparação entre os resultados obtidos para os diferentes modelos e as duas pontas utilizadas

Na tabela 4.7 estão indicados os resultados para uma comparação entre os valores obtidos para a tenacidade à fratura em relação à fração cristalina das amostras utilizando os modelos de Lawn e Niihara através do método das trincas radiais utilizando as pontas com geometrias de Canto de Cubo e P04S35.

Tabela 4. 7 – Valores da tenacidade à fratura obtidos para os modelos aplicados (Lawn e Niihara) com as duas geometrias de pontas utilizadas em relação à amostra e à fração cristalina. CC3 refere-se à ponta Canto de Cubo.

Amostra	$F_c$ (%)	Ponta	$K_{IC}$ Lawn (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$K_{IC}$ Niihara (MPa/ m <sup>1/2</sup> )
Vidro LS2	0	CC3	0,50 ± 0,1	-----
	0	P04S35	0,78 ± 0,1	0,80 ± 0,1
454°C 5 h	<1	CC3	0,50 ± 0,1	-----
454°C 5h 610°C 10 m	4,2	CC3	0,65 ± 0,1	-----
	4,2	P04S35	0,76 ± 0,1	0,76 ± 0,1
454°C 5h 610°C 30 m	100	CC3	1,60 ± 0,4	-----

#### **4.2.7.1 Ponta Canto de Cubo e Modelo de Lawn**

Foi verificado um aumento no valor da tenacidade à fratura em relação à fração cristalina, sendo que a vitrocerâmica tratada a 454°C por 5 horas e a 610°C por 30 minutos, com fração cristalina superficial de 100%, teve o maior valor, de  $1,6 \pm 0,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ .

A vitrocerâmica com 4,2% de cristalização apresentou tenacidade à fratura 15% maior em relação ao vidro LS2 e à vitrocerâmica tratada a 454°C por 5 horas. A cristalização da amostra influenciou no valor da tenacidade à fratura, e a energia necessária para a formação sofreu variações.

A amostra de vitrocerâmica tratada a 454°C por 5 horas não apresenta diferença no valor da tenacidade à fratura em relação ao vidro LS2. Portanto, como a tenacidade à fratura de um material está relacionada ao nível de tensão elástica que pode absorver antes de um processo de fratura ser iniciado, conclui-se que a energia necessária para esses dois materiais fraturarem é a mesma.

#### **4.2.7.2 Ponta P04S35 e Modelos de Lawn e Niihara**

No caso da ponta P04S35, os valores da tenacidade à fratura encontrados utilizando os modelos de Lawn e Niihara tanto para o vidro LS2 quanto para a vitrocerâmica parcialmente cristalizada foram os mesmos.

O vidro apresentou uma tenacidade à fratura maior que a vitrocerâmica parcialmente cristalina em torno de 3%, portanto, para essa geometria de ponta a cristalização não apresentou influência na tenacidade à fratura.

Para comparação, o valor da tenacidade à fratura para o vidro dissilicato de lítio no estudo de Braum [6] utilizando penetrador Vickers, apresentou o valor de  $0.80 \text{ MPa.m}^{1/2}$ .

# Capítulo 5

## Conclusões

1 - Foi verificado um aumento do módulo de elasticidade, da dureza com o aumento da fração cristalina nos vitrocerâmicos parcialmente e totalmente cristalinos.

- O vidro dissilicato de lítio apresentou valores de dureza e módulo de elasticidade de  $5,8 \pm 0,5$  GPa e  $78 \pm 2,0$  GPa respectivamente.

- Materiais parcialmente cristalinos com 4,2% e 8,5% de fração cristalina tiveram a dureza de  $6,4 \pm 0,6$  GPa e  $6,5 \pm 0,6$  GPa respectivamente e apresentaram o mesmo valor para o módulo de elasticidade, de 83 GPa.

- A dureza e o módulo de elasticidade para os materiais totalmente cristalinos (100%) nucleados por 5 e 10 horas e cristalizados por 30 minutos foi de  $8,1 \pm 0,8$  GPa  $119 \pm 8,0$  GPa, e  $8,0 \pm 0,8$  GPa e  $114 \pm 6,0$  GPa respectivamente.

2 – Diferentes morfologias de trincas foram verificadas:

- Nas indentações realizadas com o penetrador Canto de Cubo, trincas radiais primárias, trincas laterais e trincas radiais secundárias foram observadas no vidro e nas vitrocerâmicas de LS2. As trincas radiais primárias apareceram bem definidas, porém, a extensão das trincas diminuiu para as vitrocerâmicas totalmente cristalinas.

- Trincas radiais primárias, trincas laterais e trincas radiais secundárias também foram observadas no vidro LS2 e nas vitrocerâmicas parcialmente e totalmente cristalinas, produzidas por nanoindentações com a ponta P04S35. No entanto, na amostra de vitrocerâmica tratada a  $454^{\circ}\text{C}$  por 5 horas não foram observadas trincas, somente um levantamento de material chamado de “pile up” foi observado.

- Fraturas em forma de lascamentos foram observadas na amostra de vitrocerâmica totalmente cristalina tanto nas indentações com a ponta Canto de Cubo como com a ponta P04S35.

3 – Através do cálculo da tenacidade à fratura pelo método das trincas radiais foi possível concluir:

- Foi verificado aumento no valor da tenacidade à fratura em relação à fração cristalina utilizando a ponta Canto de Cubo e o modelo desenvolvido por Lawn. Os valores da tenacidade à fratura para o vidro LS2 e para a vitrocerâmica totalmente cristalina são de  $0,5 \pm 0,1 \text{ MPa.m}^{1/2}$  e  $1,6 \pm 0,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$  respectivamente.

- Os valores das constantes adimensionais utilizados nos modelos de Lawn e Niihara para o cálculo da tenacidade à fratura utilizando a ponta P04S35 encontrados foram de  $0,05 \pm 0,01$  e  $0,06 \pm 0,01$  respectivamente. Os valores das constantes foram determinados utilizando o vidro alcalino comum.

- Os valores da tenacidade à fratura para o vidro LS2 encontrados utilizando a ponta P04S35 e os modelos de Lawn e Niihara foram de  $0,78 \pm 0,1 \text{ MPa.m}^{1/2}$  e  $0,80 \pm 0,1 \text{ MPa.m}^{1/2}$ . E a vitrocerâmica parcialmente cristalina apresentou tenacidade à fratura de  $0,76 \pm 0,1 \text{ MPa.m}^{1/2}$  para os dois modelos.

- Na amostra de vitrocerâmica totalmente cristalina foram observadas fraturas em forma de lascamentos e muitas trincas laterais, o que torna difícil a determinação das trincas radiais primárias. Portanto, o método das trincas radiais não é o mais apropriado para o cálculo da tenacidade à fratura para esse material.

4 – A utilização do penetrador P04S35 no estudo da vitrocerâmicas de dissilicato de lítio levou às seguintes conclusões:

- A distribuição de tensão gerada pela ponta P04S35 não favoreceu o surgimento de trincas radiais primárias em todas as amostras de vitrocerâmicas, portanto essa geometria de ponta não se mostrou adequada para o cálculo da tenacidade à fratura dos materiais analisados nesse estudo.

- No vidro alcalino comum a geometria da ponta favoreceu o desenvolvimento de trincas radiais primárias, portanto para certos materiais essa ponta pode ser utilizada para o cálculo da tenacidade à fratura pelo método das trincas radiais. Portanto em materiais em que a ponta P04S35 produz o padrão de trincas radiais, o penetrador pode ser utilizado para estudo de tensões residuais.

- Em materiais em que o penetrador P04S35 não gera trincas, este poderia ser utilizado na técnica de microfresagem para usinagem de peças em escala micrométrica.

## **Sugestões para Trabalhos Futuros**

1 – Determinar a tenacidade à fratura das amostras de vitrocerâmicas tratadas a 610°C por 10 e 30 minutos, a 454°C por 10 horas, a 454°C por 10 horas e a 610°C por 10 e 30 minutos, utilizando a ponta Canto de Cubo.

2 - Verificar se tratamentos de nucleação e/ou crescimento cristalino por maiores tempos leva ao aumento das propriedades mecânicas

3 – Verificar se a ponta P04S35 favorece ou não ao surgimento de trincas em amostras de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com diferentes tratamentos térmicos e também em outros sistemas de vitrocerâmicas.

4 - Analisar o perfil das trincas geradas pelos penetradores P04S35 e verificar se são do tipo semicircular ou Palmqvist nos cantos das impressões para todas as frações cristalinas e cargas aplicadas.

5 – Aumentar o tempo de contato entre o indentador e a superfície da amostra durante os ensaios de nanoindentação para observar a ocorrência de trincas e fraturas.

# Apêndice A

Neste apêndice, estão apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de impressões geradas a partir de nanoindentações realizadas em vidro e vitrocerâmicas de dissilicato de lítio.

## A.1 Ponta Canto de Cubo

As figuras 01, 02, 03 e 04 apresentam as imagens de MEV de impressões geradas por nanoindentação utilizando o penetrador de três faces (Canto de Cubo).

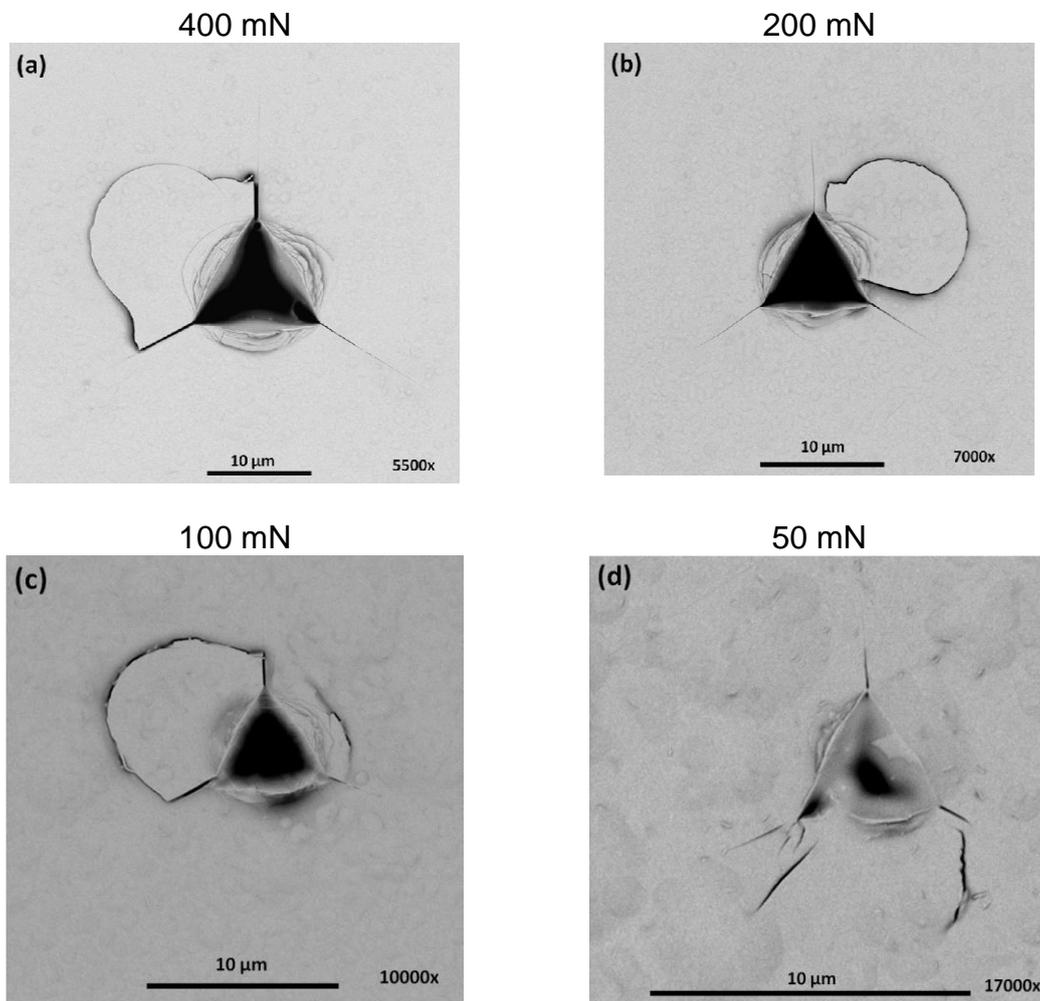


Figura A.1.1. Imagens de MEV de impressões geradas em vidro LS2 por um penetrador Canto de Cubo com carga aplicada de: (a) 400 mN; (b) 200 mN; (c) 100mN e (d) 50 mN.

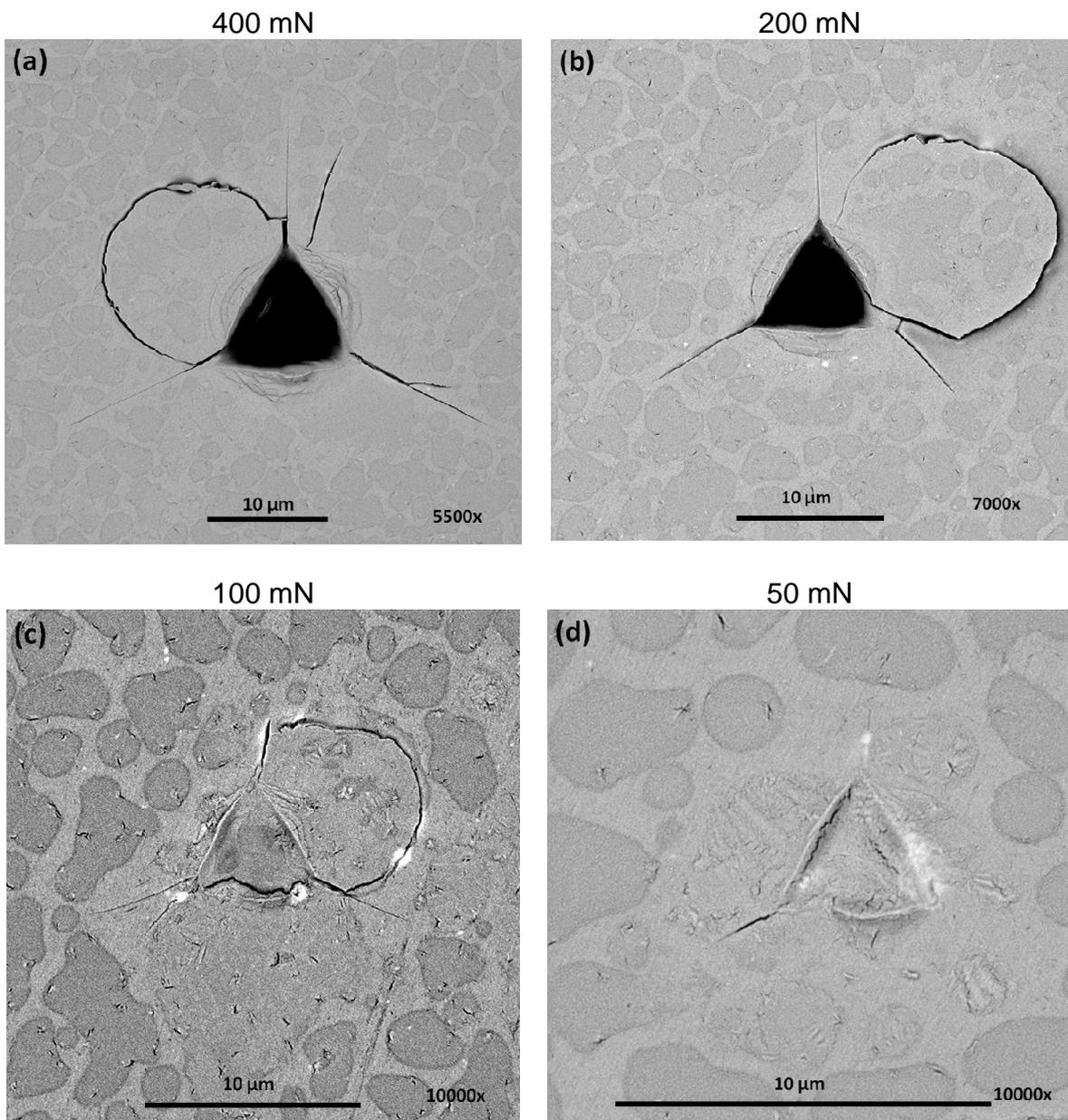


Figura A.1.2. Imagens de MEV de impressões geradas em vitrocerâmica nucleada a 454°C por 5 horas por um penetrador Canto de Cubo com carga aplicada de: (a) 400 mN; (b) 200 mN; (c) 100mN e (d) 50 mN.

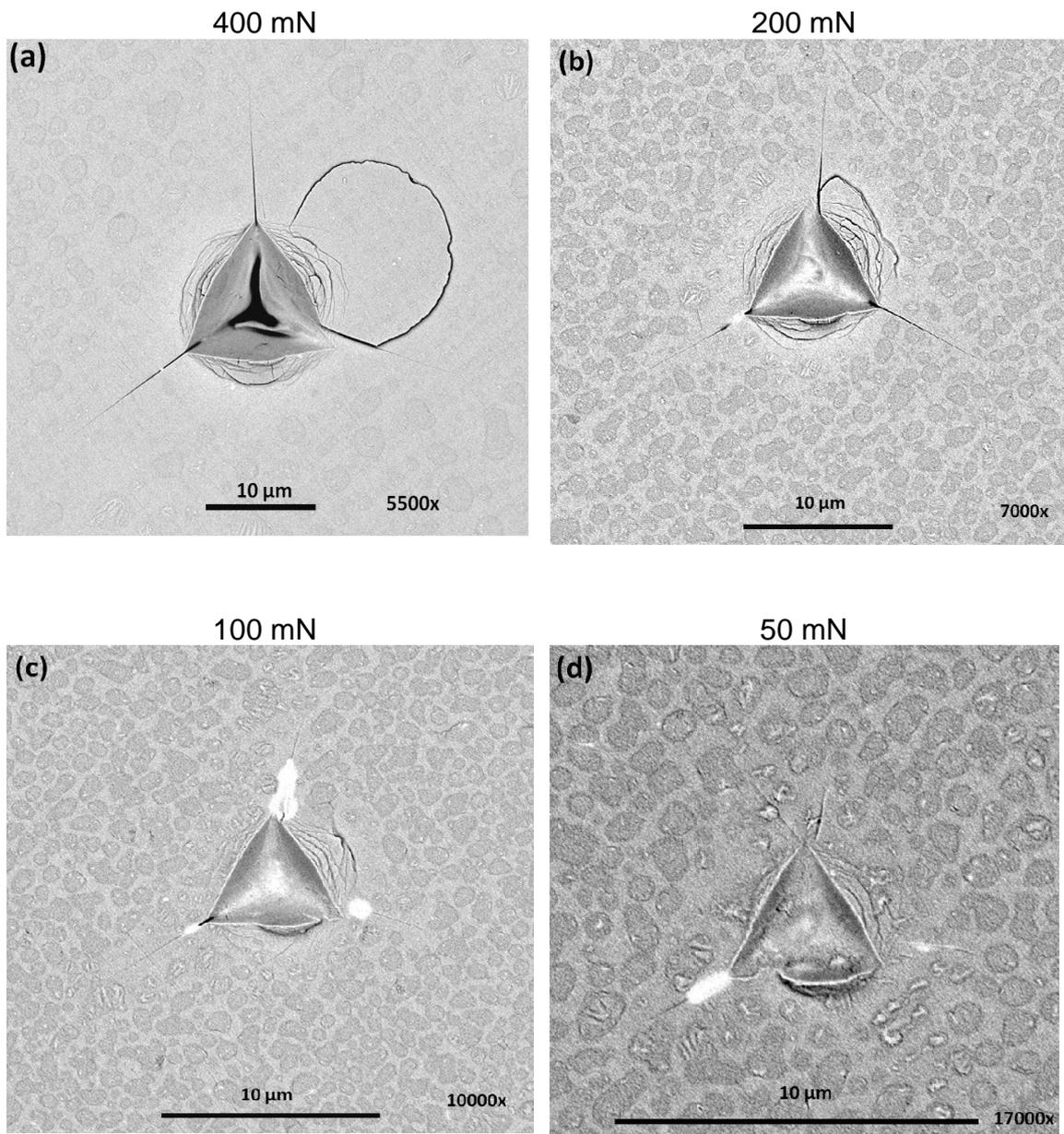


Figura A.1.3. Imagens de MEV de impressões geradas em vitrocerâmica nucleada a 454°C por 5 horas e cristalizada a 610°C por 10 minutos ( $F_C=4,2\%$ ) por um penetrador Canto de Cubo com carga aplicada de: (a) 400 mN; (b) 200 mN; (c) 100mN e (d) 50 mN.

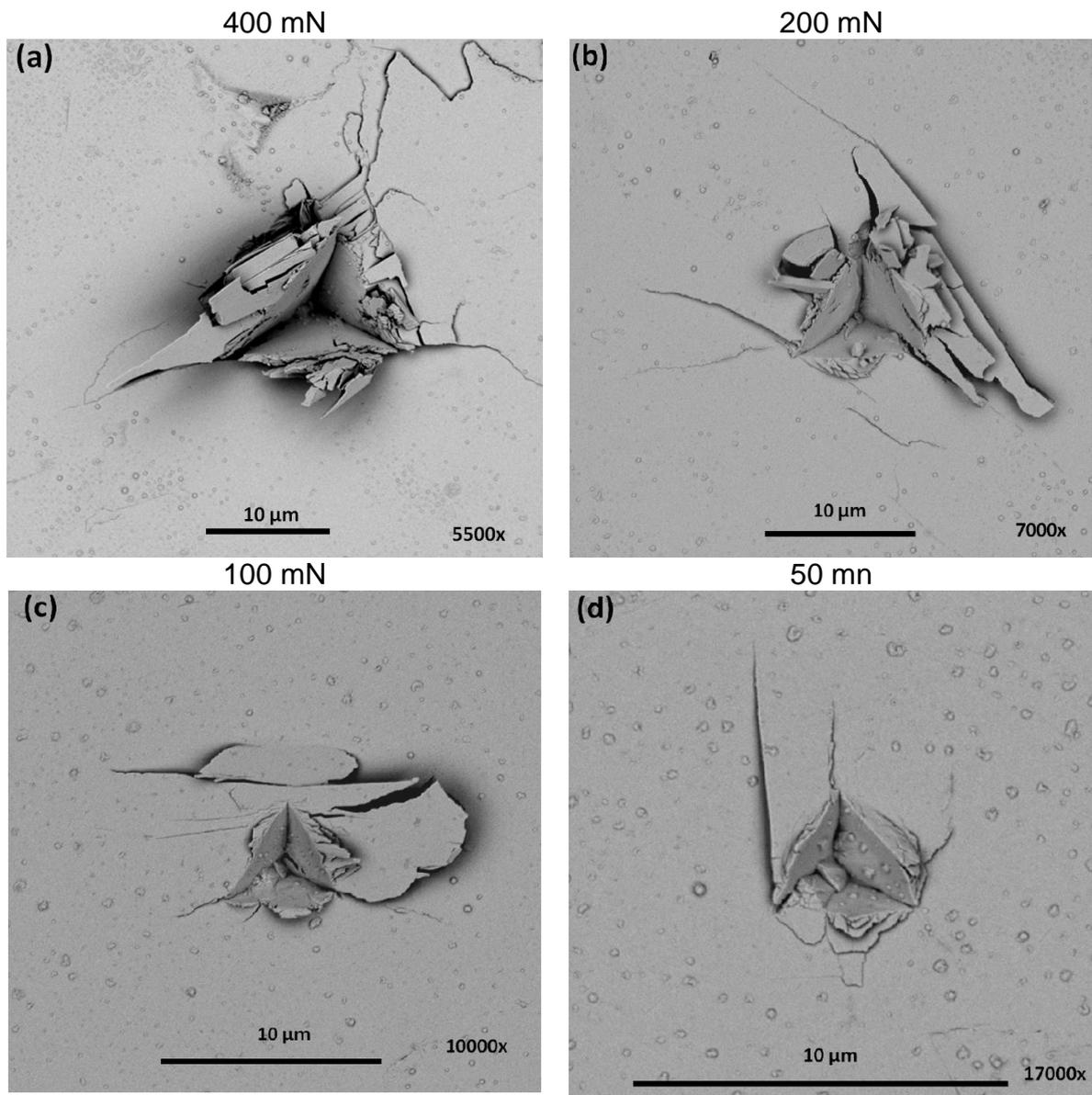


Figura A.1.4. Imagens de MEV de impressões geradas em vitrocerâmica nucleada a 454°C por 5 horas e cristalizada a 610°C por 30 minutos ( $F_C=100\%$ ) por um penetrador Canto de Cubo com carga aplicada de: (a) 400 mN; (b) 200 mN; (c) 100mN e (d) 50 mN.

## A.2 Ponta P04S35

As figuras 01, 02, 03 e 04 apresentam as imagens de MEV de impressões geradas por nanoindentação utilizando o penetrador de quatro faces (P04S35).

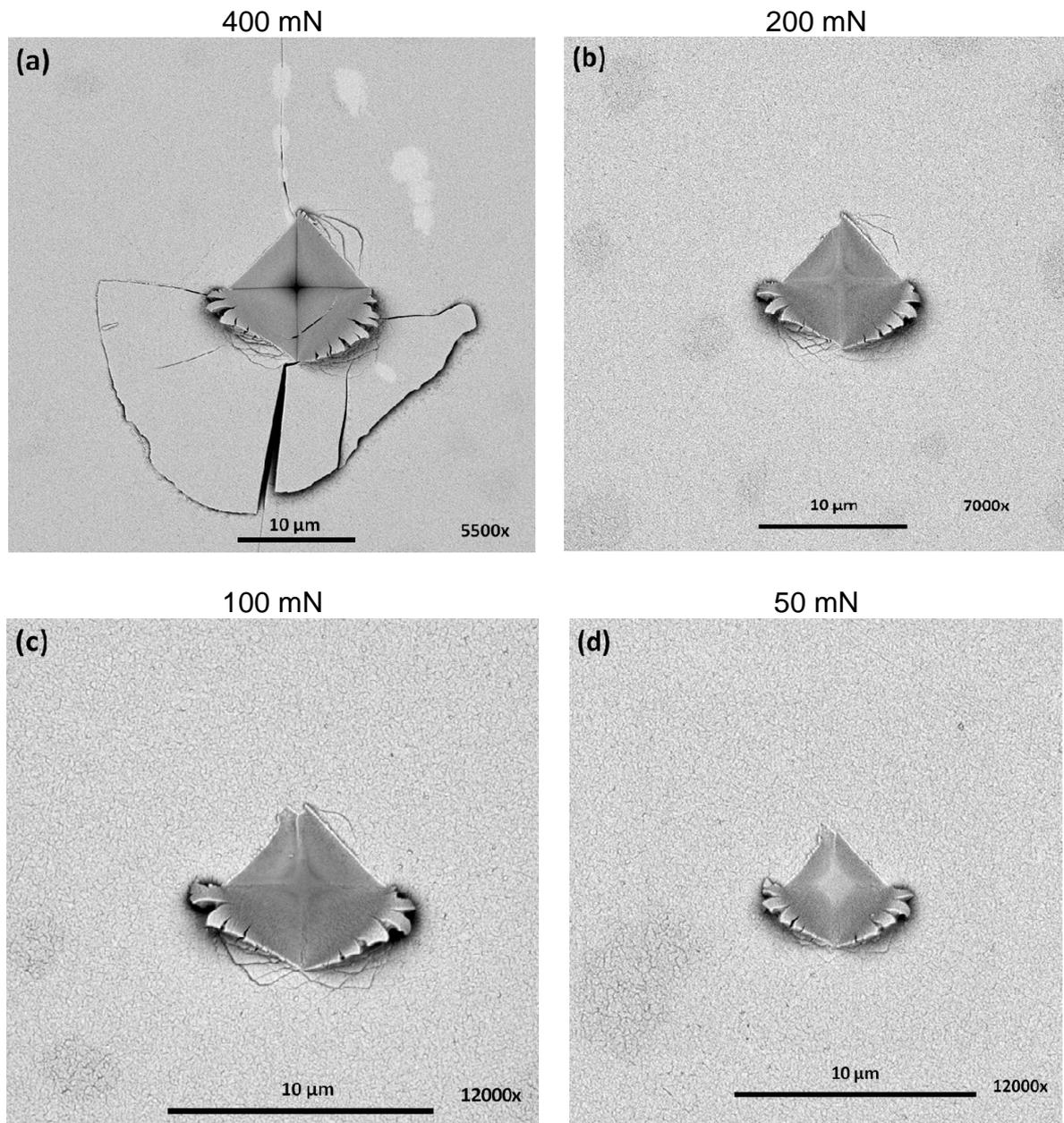


Figura A.2.1. Imagens de MEV de impressões geradas em vidro LS2 por um penetrador com geometria de quatro faces e semi-ângulo de  $35^{\circ}26'$  (P04S35) com carga aplicada de: (a) 400 mN; (b) 200 mN; (c) 100mN e (d) 50 mN.

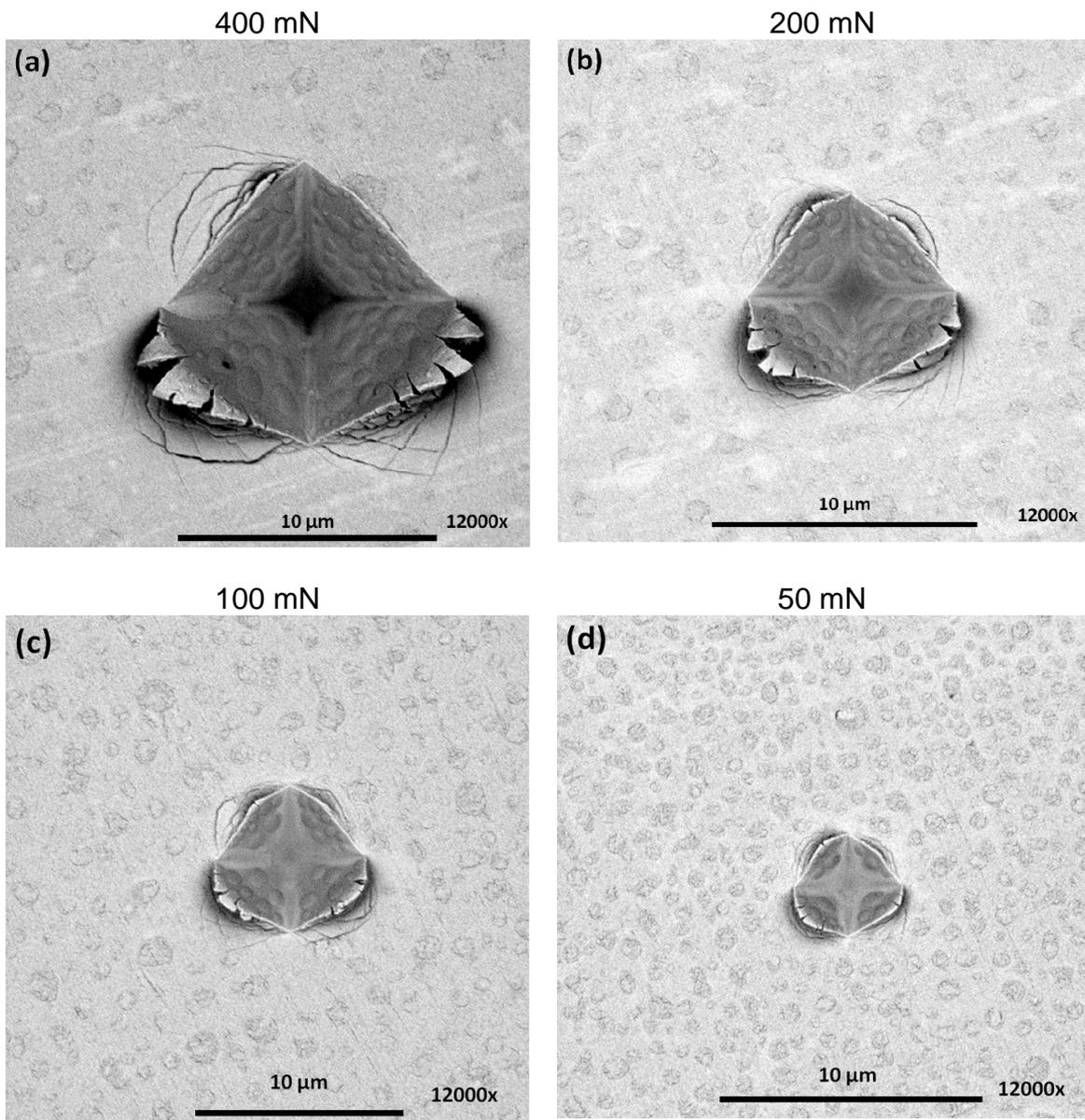


Figura A.2.2. Imagens de MEV de impressões geradas em vitrocerâmica nucleada a 454°C por 5 horas por um penetrador por um penetrador com geometria de quatro faces e semi-ângulo de 35°26' com carga aplicada de: (a) 400 mN; (b) 200 mN; (c) 100mN e (d) 50 mN.

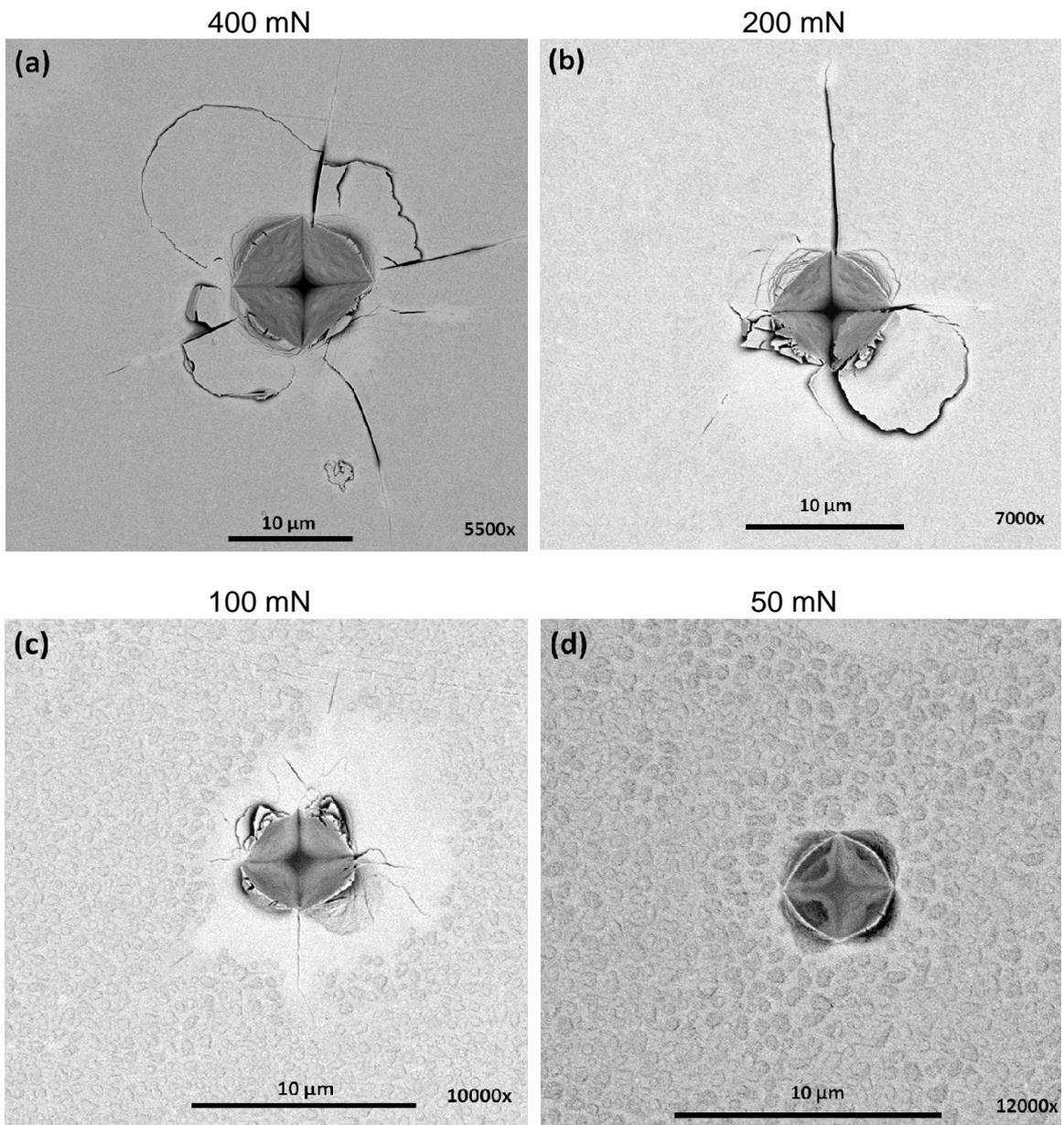


Figura A.2.3. Imagens de MEV de impressões geradas em vitrocerâmica nucleada a 454°C por 5 horas e cristalizada a 610°C por 10 minutos ( $F_C=4,2\%$ ) por um penetrador com geometria de quatro faces e semi-ângulo de  $35^{\circ}26'$  com carga aplicada de: (a) 400 mN; (b) 200 mN; (c) 100mN e (d) 50 mN.

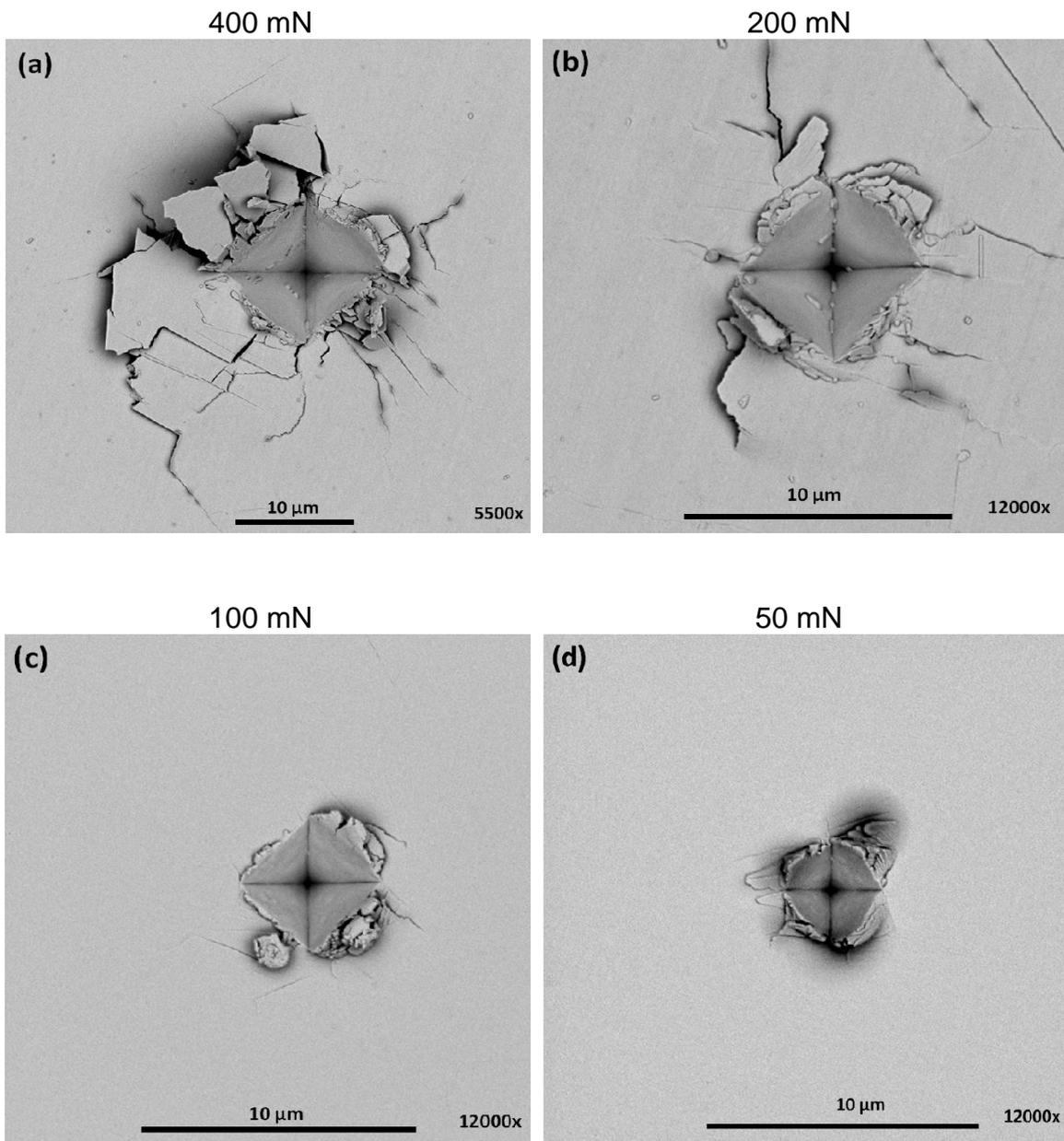


Figura A.2.4. Imagens de MEV de impressões geradas em vitrocerâmica nucleada a 454°C por 5 horas e cristalizada a 610°C por 30 minutos ( $F_C=100$ ) por um penetrador com geometria de quatro faces e semi-ângulo de  $35^{\circ}26'$  com carga aplicada de: (a) 400 mN; (b) 200 mN; (c) 100mN e (d) 50 mN.

# Referências Bibliográficas

- [01] PARTRIDGE, G. An overview of glass ceramics. Part 1. Development and principal bulk applications. *Glass technology*, v. 35, 1994, pp. 116 -127.
- [02] McMILLAN, P. W. *Glass-Ceramics*. Volume 1, 2ª Edição, 1979.
- [03] MORAES, M. C. C. S. B. de. *Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias*. Rio de Janeiro, 2004. Proposta de Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia.
- [04] CADIOLI, L.P.; BAITÉLO, L. G. Materiais cerâmicos: um estudo sobre vitrocerâmico. *Revista de Ciência e Tecnologia*. 2009, v. 4, nr. 4, pp. 147 – 161.
- [05] JAMES P. F. Kinetics of crystal nucleation in lithium silicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*. 1974; Volume 15, nr.4, pp. 95-105.
- [06] BRAUM, S. E. Efeito do Grau de Cristalização nas Propriedades Mecânicas de Vitocerâmicas de Dissilicato de Lítio. Curitiba, 2008. Dissertação (Mestrado), Curso de Pós-Graduação em Ciências, Universidade Federal do Paraná.
- [07] SOARES, P.C.; LEPIENSKI, C.M. Residual stress determination on lithium disilicate glass-ceramic by nanoindentation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.348, 2004, pp. 139–143.
- [08] LAWN, B. R. *Fracture of Brittle Solids*. Second edition. New York: Cambridge University Press, 1995. Chapter 1 e 2.
- [09] NIIHARA, K., 1983. A fracture-mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. *Journal of Materials Science Letters* 2 (5), 221.223.
- [10] CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5ª edição, Rio de Janeiro: LTC, 2002. [11] FOKIN, V. M., YURITSYN, N. S. and ZANOTTO, E. D. Nucleation Theory and Applications, Chapter 4. Nucleation and Crystallization Kinetics in Silicate Glasses: Theory and Experiment. 2005, pp. 74 – 125.
- [12] HU, A.M.;LI, Li. M.; MAO, D. L. D.L. Growth behavior, morphology and properties of lithium aluminosilicate glass ceramics with different amount of CaO, MgO and TiO<sub>2</sub> additive.

- [13] WITTMAN, E., ZANOTTO, E. D. Surface nucleation and growth in Anorthite glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 271, 2000, pp. 94-99.
- [14] SOARES, P. C. Mecanismo de Cristalização em vidros Dissilicato de Lítio. São Carlos, 2002. Tese (Doutorado), Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.
- [15] JACQUIN, J. R.; TOMOZAWA, M. Crystallization of lithium metasilicate from lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 190, 1995, pp. 233-237.
- [16] SOARES, P. C.; ZANOTTO, E. D.; FOLKIN, V. M.; JAIN, H. TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 331, 2003, pp. 217-227.
- [17] ZANOTTO E.D., LEITE M.L.G. The nucleation mechanism of lithium disilicate glass revisited (1996). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 202 (1-2), pp. 145-152.
- [18] MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. *Princípios de Metalurgia Mecânica*. 1a ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1982. Capítulo 1, pp. 1-57.
- [19] MICHÉL, M. D. *Propriedades Mecânicas e Fraturas Induzidas por Nanoindentação em Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado*. Curitiba, 2005. Dissertação (Doutorado), Curso de Pós-Graduação em Ciências, Universidade Federal do Paraná.
- [20] ALAN, T. Z. *Fracture Mechanics*. Sibley School of Mechanical and Aerospace Engineering Cornell University, Ithaca, NY, 2007.
- [21] DUBIEL, A. S. *Propriedades Mecânicas de Junções Supercondutoras de YBCO*. Curitiba, 2005. Dissertação (Mestrado), Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Paraná.
- [22] COOK, R. F.; PHARR, G. M. Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 73, 1990, pp. 787-817.
- [23] MIKOWSKI, A. *Propriedades Nanomecânicas e Processos de Fratura de Materiais Lamelares*. Curitiba, 2008. Dissertação (Doutorado), Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Paraná
- [24] CLEBER, F. *Apostila Mecânica da Fratura*. Assistência Técnica Consumível - ESAB , 2003.

- [25] LEPIENSKI, C. M.; ODO, G. Y.; KUROMOTO, N. K. Propriedades Nanomecânicas de Superfícies, Filmes Finos e Revestimentos. Parte I. Apostila do 13º CBECIMAT-VI SEMEL. 1998 - Curitiba – PR.
- [26] GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, A. S. Ensaios dos Materiais. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- [27] KLANSKY, J. Mechanical Testing. Illinois: Buehler Ltd., 2007. Disponível em [http://media.wiley.com/product\\_data/excerpt/28/04712688/0471268828.pdf](http://media.wiley.com/product_data/excerpt/28/04712688/0471268828.pdf) no site: 27/09/07
- [28] LEPIENSKI, C. M.; FOERSTER, C. E. Nanomechanical Properties by Nanoindentation. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Edited by H. S. Nalwa. Volume X, pp.1-20. 2003.
- [29] OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal Materials Research, v. 7, 1992, pp. 1564-1583.
- [30] FISCHER-CRIPPS, A. C. Nanoindentation. second edition. New York: Springer-Verlag, 2004, Chapter 10, pp. 159-177.
- [31] MARSHALL, D.B.; LAWN, B.R. Indentation of Brittle Materials. Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering. ASTM STP 889, P. J. Blau and B. R. Lawn, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1986, pp. 26-46.
- [32] LAWN, B. R.; FULLER, E. R. Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture. Journal of Materials Science, v. 10, 1975, pp. 2016-2024.
- [33] ANSTIS, G. R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B. R.; MARSHALL, D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. Journal of the American Ceramic Society, v. 64, 1981, pp. 533-538.
- [34] HARDING, D. S.; OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Cracking during nanoindentation and its use in the measurement of fracture toughness. Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 356, 1995, pp. 663-668.
- [35] ZHANG, T.; FENG, Y.; YANG, R.; JIANG, P. A method to determine fracture toughness using cube-corner Indentation. Scripta Materialia, v. 62, 2010, pp. 199–201.

- [36] MASTELARO, V. R.; ZANOTTO, E. D. Anisotropic residual stresses in partially crystallized Li<sub>2</sub>O-2SiO<sub>2</sub> glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 247, 1999, pp. 79-86.
- [37] ODO, G. Y.; NOGUEIRA, L. N.; LEPIENSKI, C. M. Ionic migration effects on the mechanical properties of glass surfaces, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 247, 1999, pp. 232-236.
- [38] MTS SYSTEMS CORPORATION. TestWorks<sup>®</sup> 4. United States, 1995-2001. Programa desenvolvido para o controle e tratamento de dados gerados pelo Nanoindenter XP. CD-ROM.
- [39] ZENG, K.; ROWCLIFFE, D. J. Experimental Measurement of Residual Stress Field Around a Sharp Indentation in Glass. 1994, *Journal of the American Ceramic Society*. v. 77, pp. 524–530.
- [40] UNIVERSITY OF TEXAS HEALTH SCIENCE CENTER. UTHSCSA ImageTool. San Antonio – Texas, 2006. Programa desenvolvido para tratamento de imagens. Disponível em 27/09/07 na internet via FTP: <ftp://maxrad6.uthscsa.edu>.
- [41] SOUZA, G. B.; FOERSTER, C. E.; SILVA, S. L. R.; LEPIENSKI, C. M. Nanomechanical properties of rough surfaces. *Materials Research*, v. 9, 2006, pp. 159 - 163.
- [42] SOARES, P. C. Nanoindentação e Tensões Residuais em Vitro-cerâmicas. Curitiba, 2001. Proposta de Projeto (PROFIX), Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Paraná.
- [43] SHIFFMANN, K. I. Determination of fracture toughness of bulk materials and thin films by nanoindentation: Comparison of different models. *Philosophical Magazine*. 2010, PP. 1–16.
- [44] AZEVEDO, E. C.; CLARO, S. N.; CHIERICE, G. O.; LEPIENSKI, C. M. Aplicação de Indentação Instrumentada na Caracterização Mecânica de Poliuretana Derivada de Óleo de Mamona. Artigo técnico científico - Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2009, v. 19, nr. 4, pp. 336-343.
- [45] MICHEL, M. D.; MIKOWSKI, A.; LEPIENSKI, C. M.; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C. High temperature microhardness of soda-lime glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004, v. 348, pp. 131-138.

- [46] MECHOLSKY, J. J.; RICE, R. W.; FREIMAN, S. W. Prediction of Fracture Energy and Flaw Size in Glasses from Measurements of Mirror Size. *Journal of The American Ceramic Society*. 1974, v. 57, nr. 10, pp. 440 – 443.
- [47] LAWN, B.R., EVANS, A.G., MARSHALL, D.B. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: The median/radial crack system. *Journal of the American Ceramic Society*. 1980, v. 63, nr. 9-10, pp. 574.581.
- [48] KESE, K. O.; ROWCLIFFE, D. J. Residual Stress in soda-lime glass – A nanoindentation method using the cube corner indenter. *Materials Science Forum*, 2002, v. 404 – 407, pp. 855 – 860.
- [49] BANERJEE, R. Cracking phenomena in lithium-di-silicate glass ceramics. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 24, No. 2, 2001, pp. 157–160.
- [50] ARAI, R. Estudo teórico-experimental do efeito da flexão da ferramenta no processo de microfresamento. São Carlos, 2008. Curitiba, 2008. Dissertação (Mestrado), Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.
- [51] PAGANINI, C.; MIRANDA, C. B.; BOTTINO, M, C. Avaliação da tenacidade à fratura de diferentes sistemas cerâmicos. 2003, *Journal of Applied Oral Science*. v. 11, nr. 1, pp. 69 – 75.
- [52] CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. 2nd. edition – Addison Wesley, 1978.
- [53] THOMPSON, J. Y.; ANUSAVICE, K. J.; BALASUBRAMIAM, B. Effect of microcracking on the fracture-toughness and fracture surface fractal dimension of Lithia-based glass-ceramics. 1995, *Journal of the American Ceramic Society*. v. 78, pp. 3045-3049. doi: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb09081.x
- [54] IMAGE – PRO EXPRESS 5.0. Programa desenvolvido para obter, analisar e tratar imagens.