

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Efeitos da Cristalização Superficial nas Propriedades Mecânicas do
Vidro de Isoladores de Alta-Tensão.

JANUSZ HENRYK STANKIEWICZ

ORIENTADOR: PROF. DR. CARLOS MAURÍCIO LEPIENSKI

CURITIBA
2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Efeitos da Cristalização Superficial nas Propriedades Mecânicas do
Vidro de Isoladores de Alta-Tensão.

JANUSZ HENRYK STANKIEVICZ

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiensi.

Curitiba
2007

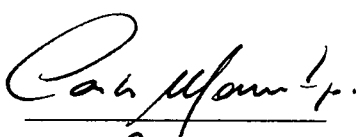
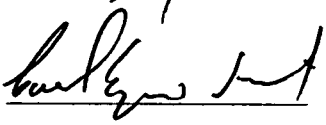
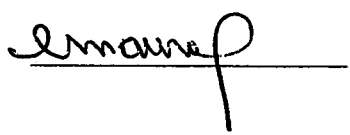
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FEDERAL

DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TITULO: “ EFEITOS DA CRISTALIZAÇÃO SUPERFICIAL NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO VIDRO ALUMINO - SILICATO DE SÓDIO ISOLADORES DE ALTA -TENSÃO.”

JANUSZ H. STANKIEVICZ

Em sessão pública iniciada às nove hora, nesta data, após um Seminário sob o título acima, e posterior arguição esta banca examinadora, esta decidiu atribuir ao candidato o conceito global A

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. CARLOS M. LEPIENSKI (Orientador/Presidente) (UFPR)		<u>A</u>
Prof. CARLOS E. FOERSTER (UEPG)		<u>A</u>
Prof. MAURO L. BAESSO (UEM)		<u>A</u>

Curitiba, 27 de fevereiro de 2007.

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação e Mestrado do estudante **Janusz H Stankiewicz** são de parecer favorável e consideram provada a redação final da Defesa de Dissertação cujo título é *Efeitos da Cristalização Superficial nas Propriedades Mecânicas do Vidro de Isoladores de Alta - Tensão.*

Curitiba, 27 de fevereiro de 2007.

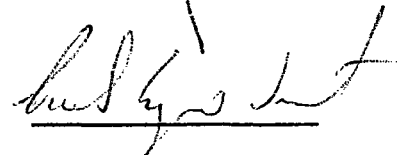
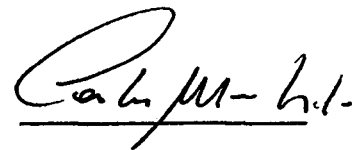
Banca Examinadora

Prof. CARLOS M. LEPIENSKI
(Orientador/ Presidente) (UFPR)

Prof. MAURO L. BAESSO
(UEM)

Prof. CARLOS E. FOERSTER
(UEPG)

Assinatura



RESUMO

Vitro-cerâmicos geralmente têm as propriedades mecânicas superficiais melhores que as dos vidros respectivos. Isoladores para linhas de transmissão de energia elétrica em alta-tensão apresentam falhas decorrentes do estado de suas superfícies. Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas superficiais de dispositivos isoladores de alta-tensão feitos de vidro ($SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-K_2O-CaO-MgO-BaO-Fe_2O_3$), estudamos a possibilidade de transformar este vidro em um material vitro-cerâmico. O estudo compreendeu análises térmicas, microscopias: óptica, de elétrons por varredura e de força atômica, avaliação da cinética de cristalização, difratometrias de raios-x, espectroscopias de energia dispersiva e micro-Raman além da determinação das propriedades mecânicas da região da superfície. A cristalização superficial foi promovida pelo aquecimento controlado após polimento mecânico realizado com diferentes agentes: óxido de cério, diamante, alumina, e lixa de SiC. A cinética de cristalização superficial foi avaliada com tratamentos térmicos nas temperaturas de 650°C e 670°C por intervalos de tempo de: 24, 48, 72 e 96 horas. Na investigação da cinética de cristalização pudemos concluir que o estado da superfície é um parâmetro que influencia a cristalização. Os agentes usados no polimento agiram de maneira diferente na cristalização. A fração cristalina superficial foi maior, em média, para as amostras polidas com óxido de cério seguido pelo polimento com diamante e alumina, nesta ordem. As taxas de nucleação obtidas assumiram valores da ordem de $10^4 m^{-2} h^{-1}$ até $10^7 m^{-2} h^{-1}$. O polimento com alumina foi o que mais favoreceu o crescimento dos cristais e o com lixa SiC granulometria 1200 o que mais favoreceu a nucleação. As microscopias óptica e de elétrons por varredura comprovaram a existência de várias morfologias cristalinas e a cristalização superficial. Espectroscopias de energia dispersiva comprovaram que o agente de polimento foi detectado na superfície e serviu, possivelmente, como sítio de nucleação e que alguns cristais tinham a mesma composição do vidro base. Por difratometrias de raios-x identificamos a existência da estrutura SiO_2 trigonal com um oxigênio deslocado. Espectroscopias Micro-Raman de alguns cristais forneceram dois espectros distintos que comprovaram que grande parte dos cristais é basicamente formado por monômeros SiO_4 esticados e por estruturas Al_2O_3 , este resultado ficou de acordo com as análises químicas dos cristais realizadas por espectroscopias de energia dispersiva e com as difratometrias de raios-x. Ocorreu cristalização superficial somente quando as amostras foram polidas. As frações cristalinas obtidas foram de, no máximo, 5%, e os resultados das análises térmicas mostraram que o material em questão não sofre cristalização a não ser, possivelmente, em temperaturas muito elevadas capazes de amolecer o vidro consideravelmente. Estes dois fatos, baixas frações cristalinas e altas temperaturas de cristalização, mostraram que é inviável a produção de um material vitro-cerâmico a partir deste vidro, pelo menos com as técnicas utilizadas neste trabalho.

ABSTRACT

Glass-ceramics usually have better superficial mechanical properties than those one of the respective glasses. Insulators for high voltage lines fail due flaws originated at the surfaces. The objective of this work was to improve the superficial mechanical properties of insulating devices of high voltage made of glass ($SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-K_2O-CaO-MgO-BaO-Fe_2O_3$) by surface crystallization transforming this glass into a glass-ceramic material. The study comprehend thermal analyses, optical microscopy, scanning electron microscopy and atomic force microscopy, evaluation of the crystallization kinetics, X-rays diffraction measurements, energy dispersive spectroscopy and Micro-Raman spectroscopy and obtaining of the mechanical properties. The superficial crystallization was promoted by controlled heating after the mechanical polishing made with different agents: Ce_2O , diamond, alumina, and SiC sandpaper with granulation 6,8 μm . The kinetics of superficial crystallization was determined from thermal treatments at temperatures of 650°C and 670°C after 24, 48, 72 and 96 hours. The crystallization kinetics indicated that the state of the surface is a parameter that influences in the crystallization. The agent used in the polishing acted in a different way in the crystallization. Samples polished with Ce_2O have the higher superficial crystalline fraction followed by samples polished with diamond and alumina, in this order. The nucleation taxes have values from $10^4 m^{-2}h^{-1}$ up to $10^7 m^{-2}h^{-1}$. The polishing with alumina favored the growth of the crystals and the polishing with sandpaper 1200 favored the nucleation. The optical and electronic scanning microscopies showed the existence of several crystalline morphologies and the superficial crystallization. Energy dispersive spectroscopy indicated, at least for the case of the polishing with Ce_2O , that the polishing agent remaining at the surface and it served, possibly, as nucleation sites. From X-ray diffractometry were identified the existence of the trigonal structure SiO_2 with moved oxygen. Micro-Raman Spectroscopy of some crystals result into two different spectra that indicated the crystals were formed by stretched SiO_4 structures and by Al_2O_3 structures. These results are in agreement with the chemical analyses of the crystals from EDX spectroscopy. Superficial crystallization only happened after sample polishing. Crystalline fractions were of at the most 5%. Thermal analyses showed that the material in subject doesn't suffer high level of crystallization except, maybe at higher temperatures, capable to soften the glass considerably. These two facts, low crystalline fractions and high crystallization temperatures, showed that production of a glass-ceramic material starting from this glass is not feasible, at least with the techniques used in this work.

Sumário

	Pág.
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
SUMÁRIO	iii
ÍNDICE DE TABELAS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
NOTAÇÃO	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Introdução á Vitros-Cerâmicos.....	3
2.2. Cristalização	4
2.2.1. Cinética da Nucleação Superficial.....	5
2.2.2. Teoria do Crescimento Cristais	7
2.2.3. Teoria da Cristalização Global	8
2.3. Cristalização Superficial em Vidros.....	10
2.4. Propriedades Mecânicas de Vitro-Cerâmicos	13
2.5. Análise Térmica Aplicada a Vitro-cerâmicos	17
2.6. Indentação Instrumentada na Análise de Superfícies Modificadas.....	18
2.7. Procedimentos Realizados na Determinação das Fases Cristalinas	19
2.8. Técnicas para Determinação das Propriedades Mecânicas	21
2.8.1. Microdurezas Knoop e Vickers	21
2.8.2. Tenacidade à Fratura	21
2.8.3 A Técnica da Indentação Instrumentada	22
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	24
3.1 Materiais;	24
3.2 Análise Química;	24
3.3 Análise Térmica;	25
3.4 Preparação das Amostras;	26
3.5 Tratamentos Térmicos;	27
3.6 Microscopia Óptica;	28
3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura;	28
3.8 Espectroscopia de Energia Dispersiva;	28
3.9 Microscopia de Força Atômica;	29

3.10 Difractometria de raios-x;	29
3.11 Espectroscopia Raman.	29
3.12 Cinética de Cristalização	29
3.13 Microdureza Vickers e Tenacidade à Fratura.....	30
3.14 Indentação Instrumentada	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5. CONCLUSÕES	61
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.2.1. Parâmetros da teoria JMAK para cristalização [20].....	9
Tabela 2.3.1. Sistema vítreo estudado e densidade de núcleos cristalinos. Ghussn, et al [29].	12
Tabela 2.3.2. Temperaturas e tempos dos tratamentos térmicos, taxa de crescimento de cristais U , densidade de núcleos cristalinos N_s . Ghussn, et al [29].	12
Tabela 2.4.1. Tenacidade à fratura de vitro-cerâmicos, K_{Ic} . Clifford e Hill [37]......	13
Tabela 2.4.2. Composição dos vidros em percentagem peso. Hu et al [23].	14
Tabela 2.4.3. Fase cristalina, coeficiente de expansão térmico, resistência à flexão, tenacidade à fratura de vitro-cerâmicos. Hu et al [23].	14
Tabela 2.4.4. Densidade ρ , coeficiente de Poisson μ , módulo de cisalhamento G , módulo de elasticidade E , tenacidade à fratura K_{Ic} , e constituintes microestruturais observados em diferentes tratamento térmicos. Wange te al [42]......	16
Tabela 2.8.1. Resumo da técnica de microdureza Vickers. Adaptado da referência [62].	21
Tabela 4.1. Constituintes do vidro como recebido expresso em porcentagem em peso. Obtido por análise química quantitativa.	31
Tabela 4.2. Temperaturas testadas e se houve ou não cristalização e amolecimento.	34
Tabela 4.3. Quantidade de núcleos por área N_s , Comprimento do maior cristal L e fração cristalina α para os intervalos de tratamento térmico	38
Tabela 4.4. Taxa de nucleação I , taxa de crescimento U , parâmetros de Avrami n e K . .	42
Tabela 4.5. Microdureza Vickers e Tenacidade à Fratura dos vidros CR e R submetidos ou não a tratamentos térmicos. Carga aplicada de 500gf (4,9N) tempo de retenção da carga 10 segundos.	56

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.8.1. Representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade do contato. P: carga da indentação, a: comprimento característico da impressão de indentação, h: profundidade de penetração, h_s : deslocamento elástico, h_c : profundidade de contato, h_f : profundidade residual. Os parâmetros estão descritos no decorrer do texto [67].	22
Figura 2.8.2. Representação esquemática da curva típica de carga (P) versus profundidade de penetração (h), e as interpretações gráficas. A grandeza S indica a rigidez e é o valor inclinação da reta tangente ao início da curva de descarregamento. P_{max} : carga máxima na indentação, h_{max} : profundidade máxima [67].	23
Figura 3.5.1. Diagrama do forno utilizado para tratamentos térmicos. Na parte de cima a direita é apresentado um índice que relaciona equipamento com seu nome a partir de um número.	27
Figura 4.1. Resultado da análise térmica DSC (10°C/min) para o vidro CR. Massa de pó de vidro analisada 30,500mg, material de referência vazio. A região de transição vítrea ($T_g \cong 580^\circ\text{C}$) é caracterizada no gráfico por T_g	32
Figura 4.2. Resultado da análise térmica DTA (5°C/min) para o vidro CR em pó (grãos com diâmetro menor que 100 μm , massa de pó utilizada: 24,6473mg, tratamento em atmosfera de oxigênio e material de referência oxigênio). As regiões de transição vítrea ($T_g \cong 580^\circ\text{C}$) e de um fenômeno exotérmico ($T_c \cong 980^\circ\text{C}$) são caracterizadas no gráfico por T_g e T_c respectivamente.	32
Figura 4.3. Resultado da análise térmica DTA (5°C/min) para o R em pó (grãos com diâmetro menor que 100 μm , massa de pó utilizada: 34,2071mg, tratamento em atmosfera de oxigênio e material de referência oxigênio). As regiões de transição vítrea ($T_g \cong 580^\circ\text{C}$) e de um fenômeno exotérmico ($T_c \cong 980^\circ\text{C}$) são caracterizadas no gráfico por T_g e T_c respectivamente.	32
Figura 4.4. Resultado da análise térmica TG (5°C/min) para o CR em pó (grãos com diâmetro menor que 100 μm , massa de pó utilizada: 34,2071mg, tratamento em atmosfera de oxigênio e material de referência oxigênio). Nenhum fenômeno envolvendo variação de massa é evidenciado.....	33
Figura 4.5. Resultado da análise térmica TG (5°C/min) para o R em pó (grãos com diâmetro menor que 100 μm , massa de pó utilizada: 34,2071mg, tratamento em atmosfera de oxigênio e	

material de referência oxigênio). Nenhum fenômeno envolvendo variação de massa é evidenciado.....	33
Figura 4.6.A. MO do CR após polimento com óxido de cério.	35
Figura 4.6.B. MO do CR após polimento com diamante ($\frac{1}{4}$) μ m.	35
Figura 4.6.C. MO do CR após polimento com alumina 1 μ m (marca AROTEC).	35
Figura 4.6.D. MO do CR após polimento com lixa SiC 6,8 μ m.	35
Figura 4.6.E. MO do R após polimento com óxido de cério.....	35
Figura 4.6.F. MO do R após polimento com diamante ($\frac{1}{4}$) μ m.	35
Figura 4.6.G. MO do R após polimento com alumina 1 μ m (marca AROTEC).	36
Figura 4.7.A. MO do CR após polimento com óxido de cério e tratamento térmico por 96 horas em 650°C.	37
Figura 4.7.B. MO em campo escuro da amostra CR após polimento com alumina 1 μ m e tratamento térmico por 96 horas em 650°C.....	37
Figura 4.7.C. Microscopia óptica da amostra R após polimento com alumina 1 μ m e tratamento térmico por 96 horas em 670°C.....	37
Figura 4.7.D. MO em campo escuro do CR após polimento com óxido de cério e tratamento térmico por 96 horas em 670°C.....	37
Figura 4.7.E. MO do CR após polimento com alumina 1 μ m e tratamento térmico por 96 horas em 650°C.	37
Figura 4.7.F. MO do R após polimento com diamante ($\frac{1}{4}$) μ m e tratamento térmico por 96 horas em 670°C.	37
Figura 4.8.A. Gráfico da quantidade de núcleos por área versus tempo de tratamento térmico. Alu/670°C: amostra de CR polida com alumina 1 μ m. Dia/670°C: amostra de CR polida com diamante ($\frac{1}{4}$) μ m. OCe/670°C: amostra de CR polida com óxido de cério. As linhas que ligam os pontos servem somente como guia de olhos.....	39
Figura 4.8.B. Gráfico da quantidade de núcleos por área versus tempo de tratamento térmico. Alu/650°C: amostra de CR polida com alumina 1 μ m. Dia/650°C: amostra de CR polida com diamante ($\frac{1}{4}$) μ m. OCe/650°C: amostra de CR polida com óxido de cério. Lix/650C: amostra de CR polida com lixa SiC 6,8 μ m. As linhas que ligam os pontos servem somente como guia de olhos.....	39

Figura 4.8.C. Gráfico da quantidade de núcleos por área versus tempo de tratamento térmico.	
Alu/650°C: amostra de R polida com alumina 1µm.	
Dia/650°C: amostra de R polida com diamante (1/4)µm.	
OCe/650°C: amostra de R polida com óxido de cério.	
As linhas que ligam os pontos servem somente como guia de olhos.....	39
Figura 4.9.A. Gráfico do comprimento do maior cristal versus tempo de tratamento térmico.	
Alu/670°C: amostra de CR polida com alumina 1µm.	
Dia/670°C: amostra de CR polida com diamante (1/4)µm.	
OCe/670°C: amostra de CR polida com óxido de cério.	
As linhas que ligam os pontos servem somente como guia de olhos.....	40
Figura 4.9.B. Gráfico do comprimento do maior cristal versus tempo de tratamento térmico.	
Alu/650°C: amostra de CR polida com alumina 1µm.	
Dia/650°C: amostra de CR com diamante (1/4)µm.	
OCe/650°C: amostra de CR polida com óxido de cério.	
Lix/650C: amostra de CR polida com lixa SiC 6,8µm.	
As linhas que ligam os pontos servem somente como guia de olhos.....	40
Figura 4.9.C. Gráfico do comprimento do maior cristal versus tempo de tratamento térmico.	
Alu/670°C: amostra de R polida com alumina 1µm.	
Dia/670°C: amostra de R polida com diamante (1/4)µm.	
OCe/670°C: amostra de R polida com óxido de cério.	
As linhas que ligam os pontos servem somente como guia de olhos.....	40
Figura 4.10.A. Gráfico de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ versus $\ln(t)$.	
Alu/670°C: amostra de CR polida com alumina 1µm.	
Dia/670°C: amostra de CR polida com diamante (1/4)µm.	
OCe/670°C: amostra de CR polida com óxido de cério.	
As linhas que ligam os pontos servem somente como guia de olhos.....	41
Figura 4.10.B. Gráfico de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ versus $\ln(t)$.	
Alu/650°C: amostra de CR polida com alumina 1µm.	
Dia/650°C: amostra de CR polida com diamante(1/4)µm.	
Oce/650°C: amostra de CR polida com óxido de cério.	
Lix/650C: amostra de CR polida com lixa SiC 6,8µm.	
As linhas que ligam os pontos servem somente como guia de olhos.....	41

Figura 4.10.C. Gráfico de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ versus $\ln(t)$.	
Alu/650°C: amostra de R polida com alumina 1 μm .	
Dia/650°C: amostra de R com diamante ($\frac{1}{4}$) μm .	
Oce/650°C: amostra de R polida com óxido de cério.	
As linhas que ligam os pontos servem somente como guia de olhos.....	41
Figura 4.11.A. MEV do CR após polimento com alumina e tratamento térmico por 96 horas em 650°C. Muitos cristais são mostrados. Os cristais são as regiões mais claras.....	44
Figura 4.11.B. MEV do CR após polimento com alumina e tratamento térmico por 24 horas em 650°C. Cristal da figura 4.11.B. em tamanho maior.	44
Figura 4.11.C. MEV do CR após polimento com alumina e tratamento térmico por 24 horas em 650°C. Um cristal de formato irregular esta em destaque.	44
Figura 4.12.A. MEV do CR após polimento com óxido de cério e tratamento térmico por 24 horas em 650°C. Muitos cristais são mostrados. Várias morfologias aparecem.....	44
Figura 4.12.B. MEV do CR após polimento com óxido de cério e tratamento térmico por 24 horas em 650°C.	44
Figura 4.12.C. MEV do CR após polimento com óxido de cério e tratamento térmico por 24 horas em 650°C. Um cristal de formato irregular, esta em destaque.	44
Figura 4.13.A. MEV do CR após polimento com diamante ($\frac{1}{4}$) μm e tratamento térmico por 24 horas em 650°C.	45
Figura 4.13.B. MEV do CR após polimento com diamante ($\frac{1}{4}$) μm e tratamento térmico por 24 horas em 650°C. Em destaque um cristal maior.....	45
Figura 4.14.A. EDX de um cristal encontrado na amostra de CR após polimento com alumina e tratamento térmico de 24h em 650°C. O espectro mostrado do lado direito mostra a distribuição das substâncias ao longo do caminho marcado pela linha vermelha na foto à esquerda. Observa-se um aumento na quantidade de alumínio e uma diminuição de silício no cristal em relação ao vidro base. Provavelmente a alumina neste caso agiu como um agente nucleante.....	45
Figura 4.14.B. EDX de um cristal encontrado na amostra de CR após polimento com alumina e tratamento térmico de 24h em 650°C. O espectro mostrado do lado direito mostra a distribuição das substâncias ao longo da direção marcada pela linha vermelha na foto à esquerda. Observa-se uma diminuição da quantidade de silício na região ocupada pelo cristal em relação ao vidro base. O sítio de nucleação deste cristal provavelmente foi um defeito superficial causado pelo polimento.	46

Figura 4.14.C. EDX de um cristal de morfologia hexagonal encontrado na superfície da amostra de CR após polimento com alumina e tratada termicamente por 24 horas em 650°C. Observa-se uma diminuição na quantidade de silício no cristal em relação à quantidade no vidro base devido a um buraco causado no cristal devido ao ataque químico realizado antes das microscopias.	47
Figura 4.14.D. EDX de um cristal encontrado na amostra de CR após polimento com óxido de cério e tratamento térmico de 24h em 650°C. O espectro mostrado do lado direito mostra a distribuição das substâncias ao longo da direção marcada pela linha vermelha na foto à esquerda. Observamos a presença de cério e titânio na composição do vidro.	48
Figura 4.15.A. AFM da superfície do CR polido com óxido de cério. A imagem da esquerda mostra uma visão de cima da superfície onde as diferentes cores denotam altura. A imagem da direita mostra uma visão tridimensional da superfície.	49
Figura 4.15.B. AFM da superfície do CR polido com óxido de cério. A imagem da esquerda mostra uma visão de cima da superfície onde as diferentes cores denotam altura. A imagem da direita mostra uma visão tridimensional da superfície.	49
Figura 4.16.A. AFM da superfície do CR polido com diamante ($\frac{1}{4}$) μ m. A imagem da esquerda mostra uma visão de cima da superfície onde as diferentes cores denotam altura. A imagem da direita mostra uma visão tridimensional da superfície.	50
Figura 4.16.B. AFM da superfície do CR polido com diamante. A imagem da esquerda mostra uma visão de cima da superfície onde as diferentes cores denotam altura. A imagem da direita mostra uma visão tridimensional da superfície.	50
Figura 4.17.A. AFM da superfície do CR polido com alumina 1 μ m (marca AROTEC). A imagem da esquerda mostra uma visão de cima da superfície onde as diferentes cores denotam altura. A imagem da direita mostra uma visão tridimensional da superfície.	51
Figura 4.17.B. AFM da superfície do CR polido com alumina 1 μ m (marca AROTEC). A imagem da esquerda mostra uma visão de cima da superfície onde as diferentes cores denotam altura. A imagem da direita mostra uma visão tridimensional da superfície.	51
Figura 4.18.A. AFM da superfície do CR polido com lixa SiC 6,8 μ m. A imagem da esquerda mostra uma visão de cima da superfície onde as diferentes cores denotam altura. A imagem da direita mostra uma visão tridimensional da superfície.	52
Figura 4.18.B. AFM da superfície do CR polido com lixa SiC 6,8 μ m. A imagem da esquerda mostra uma visão de cima da superfície onde as diferentes cores denotam altura. A imagem da direita mostra uma visão tridimensional da superfície.	52

Figura 4.19.A. Dureza versus profundidade de contato por indentação instrumentada.

Lix/96h/650°C: amostra de CR polida com lixa SiC 6,8µm tratado termicamente por 96 horas em 650°C.

OCe/48h/670°C: amostra de CR polida com óxido de cério tratada termicamente por 48 horas em 670°C.

Dia/48h/670°C: amostra de CR polida com diamante (¼)µm tratada termicamente por 48 horas em 670°C. 53

Figura 4.19.B. Dureza versus profundidade de contato por indentação instrumentada.

Alu/96h/670°C: amostra de CR polida com alumina e tratado termicamente por 96 horas em 670°C.

OCe/96h/670°C: amostra de CR polida com óxido de cério tratada termicamente por 96 horas em 670°C.

Dia/96h/670°C: amostra de CR polida com diamante (¼)µm tratada termicamente por 48 horas em 670°C. 53

Figura 4.19.C. Dureza versus profundidade de contato por indentação instrumentada.

Alu/96h/670°C: amostra de R polida com alumina tratado termicamente por 96 horas em 670°C.

OCe/96h/670°C: amostra de R polida com óxido de cério tratada termicamente por 96 horas em 670°C.

Dia/96h/670°C: amostra de R com diamante (¼)µm tratada termicamente por 48 horas em 670°C. 54

Figura 4.19.D. Módulo de elasticidade versus profundidade de contato por indentação instrumentada.

Lix/96h/650°C: amostra de CR polida com lixa SiC 6,8µm tratado termicamente por 96 horas em 650°C.

OCe/48h/670°C: amostra de CR polida com óxido de cério tratada termicamente por 48 horas em 670°C.

Dia/48h/670°C: amostra de CR polida com diamante (¼)µm tratada termicamente por 48 horas em 670°C. 54

Figura 4.19.E. Módulo de elasticidade versus profundidade de contato por indentação instrumentada.

Alu/96h/670°C: amostra de CR polida com alumina e tratado termicamente por 96 horas em 670°C.

OCe/96h/670°C: amostra de CR polida com óxido de cério tratada termicamente por 96 horas em 670°C.

Dia/96h/670°C: amostra de CR polida com diamante ($\frac{1}{4}$) μ m tratada termicamente por 48 horas em 670°C.	55
Figura 4.19.F. Módulo de elasticidade versus profundidade de contato por indentação instrumentada.	
Alu/96h/670°C: amostra de R polida com alumina tratada termicamente por 96 horas em 670°C.	
OCe/96h/670°C: amostra de R polida com óxido de cério tratada termicamente por 96 horas em 670°C.	
Dia/96h/670°C: amostra de R com diamante ($\frac{1}{4}$) μ m tratada termicamente por 48 horas em 670°C.....	55
Figura 4.20.A. MO do CR após polimento com óxido de cério e tratamento térmico por 96h em 650°C. Em destaque a impressão da microindentação Vickers. As setas indicam as trincas. O círculo indica um cristal.	57
Figura 4.20.B. MO do CR após polimento com diamante ($\frac{1}{4}$) μ m e tratamento térmico por 96h em 650°C. Em destaque a impressão da microindentação Vickers. Os círculos indicam cristais.....	57
Figura 4.21.A. Comportamento da difração de raios-x pela superfície do R polido com alumina tratado por 96 horas em 660°C. Picos característicos aparecem em 20,5°, 21,3°, 23°, 41,8°.....	58
Figura 4.21.B. Espectroscopia Raman de um cristal da superfície da amostra CR polida com óxido de cério e tratado termicamente por 96 horas em 670°C. As setas indicam os picos mais evidentes. O mesmo tipo de espectro foi obtido pela análise de vários outros cristais.....	59
Figura 4.21.C. Espectroscopia Raman de um cristal da superfície da amostra CR polida com diamante e tratado termicamente por 96 horas em 650°C. As setas indicam os picos mais evidentes.	60

NOTAÇÃO

A: constante pré-exponencial da equação 3.1 ou representa a projeção da área de contato de uma indentação.

a_0 : distância de salto, distância interatômica.

B_i ($i=0, 1, 2, \dots$): constantes que relacionam a área de contato durante uma nanoindentação com a profundidade de contato.

c_0 : comprimento da fratura radial.

D: coeficiente de difusão.

d_1 : comprimento da diagonal da microindentação Vickers.

E: módulo de elasticidade.

E_i : módulo de elasticidade da ponta utilizada em uma nanoindentação.

E_r : módulo de elasticidade reduzido.

$f(\theta)$: função do ângulo de molhamento.

f: fração de sítios na interface nos quais moléculas podem ser acomodadas.

g: parâmetro cujo valor esta relacionado a forma do cristal formado.

H: dureza.

h: profundidade de uma nanoindentação durante o carregamento.

h_c : Profundidade de contato em uma nanoindentação.

h_f : profundidade da impressão deixada após uma nanoindentação.

HK: microdureza Knoop.

h_{max} : deslocamento máximo alcançado por um indentador.

HV: microdureza Vickers.

I: taxa de nucleação de cristais.

I_{hom} : taxa de nucleação homogênea para sistemas condensados

K: constante de Avrami relacionada à morfologia da fase cristalina.

k: constante de Boltzmann.

K_{Ic} : tenacidade à fratura.

l: comprimento máximo de um cristal formado.

m: constante relacionada a curva de descarregamento de um nanoindentação.

n: constante de Avrami relacionada a morfologia da fase cristalina.

N: número de núcleos por área.

N_s : número de núcleos por área ou volume.

N_p : número de núcleos por área.

P: carga aplicada em uma indentação.

P: carga de indentação.

P_{max}: carga máxima aplicada durante uma nanoindentação.

Q: energia de ativação para a difusão das moléculas através do contorno de fase vidro-cristal.

S: inclinação da curva de descarregamento na parte inicial, ou derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto de carga máxima.

T: temperatura absoluta.

t: tempo.

t_{ind}: tempo de indução.

U: taxa de crescimento de cristais ou velocidade de crescimento de cristais.

U_r: velocidade de crescimento de cristais reduzida.

α: fração cristalizada.

ΔF^{*}: energia livre máxima para a formação de um núcleo estável.

ΔF^{*}_{het}: energia de ativação para nucleação heterogênea.

ΔF^{*}_{hom}: energia de ativação para nucleação homogênea.

ΔG: diferença de energia livre entre o cristal e o líquido super-resfriado.

ΔT: intervalo de super-resfriamento.

ε: parâmetro que depende da forma da ponta usada para nanoindentar.

η: viscosidade.

θ: ângulo de molhamento.

π: letra grega pi resultado da razão do valor da área delimitada pelo diâmetro pelo diâmetro de uma circunferência. ($\pi = 3,141592654\dots$).

τ: tempo de incubação.

τ_{het}: tempo de incubação para nucleação heterogênea.

ν: coeficiente de Poisson.

ν_i: coeficiente de Poisson da ponta utilizada em uma nanoindentação.

φ: constante geométrica empírica relacionada ao tipo de ponta usada para micro-indentar.

ω: constante relacionada a curva de descarregamento de um nanoindentação.

1. INTRODUÇÃO

Vitro-cerâmicos são sólidos policristalinos preparados por cristalização controlada de vidros [1]. Estes sólidos demonstram particularidades para várias aplicações, tais como: térmicas, químicas, biológicas e dielétricas, uma vez que apresentam grandes possibilidades de manipulação de suas propriedades, a saber: transparência, resistência mecânica, resistência à abrasão e coeficiente de expansão térmica, pelo controle da composição, extensão da cristalização, morfologia cristalina, tamanho dos cristais e proporção da fase cristalina [2]. A investigação e o desenvolvimento de vidro-cerâmicos estão intimamente relacionados ao estudo da nucleação e cristalização de líquidos super-resfriados, sendo de especial interesse neste campo [1].

Isolamento elétrico é uma parte vital de um sistema elétrico de transmissão de energia elétrica. Embora o custo do isolamento seja uma pequena fração do custo do aparato ou da linha de transmissão, a performance da linha é altamente dependente da integridade do isolamento. Falhas de isolamento podem causar danos permanentes em equipamentos e falhas em longo prazo. As possíveis perdas financeiras enfatizam a importância de uma forma segura de isolamento. O isolamento de um sistema elétrico é dividido em duas grandes categorias: isolamento interno e isolamento externo. O primeiro é protegido do meio ambiente, o segundo fica exposto a ele. Típicos isolamentos externos são os isoladores de porcelana ou de vidro que suspendem as linhas de transmissão. O isolamento externo de linhas de transmissão ou de subestações é exposto a tensões elétricas, mecânicas, e ambientais. A diferença de potencial aplicada pelo sistema elétrico de transmissão de energia elétrica produz tensões elétricas nos isoladores. O ambiente (frio, calor, umidade, etc), a água e os arredores (indústria, pó rural, oceanos, etc.) produzem tensões ambientais adicionais. O peso da linha de transmissão, o vento e o gelo geram tensões mecânicas. Os isoladores têm que resistir a estas tensões por longos períodos de tempo. É previsto que uma linha ou subestação operarão por mais de 20-50 anos sem mudar os isoladores. Porém, manutenção regular é necessária para minimizar o número de falhas anuais. Um número típico de falhas causadas por falhas de isolamento é 0,5-10 por ano, por 161 quilômetros de linha [3].

Conforme apresentado por Macmillan [1], os vidro-cerâmicos possuem, na maioria das vezes, propriedades mecânicas, químicas e dielétricas melhores que a dos vidros respectivos. Maiores valores de resistência mecânica, dureza, tenacidade à fratura e constantes elásticas, entre outras. Maior durabilidade química e maior resistência elétrica. Isto sugere que

isoladores de vidro-cerâmicos podem ser mais duráveis e eficientes que aqueles feitos de vidros.

Partindo do pré-suposto que a cristalização seja o parâmetro que permitirá a melhora das propriedades do vidro usado na fabricação de dispositivos isoladores de alta tensão e que grande parte das falhas deste tipo de isolamento é devido a problemas que envolvem o estado da sua superfície. Neste trabalho, foi iniciado o estudo para avaliar a possibilidade de obtenção de um isolador vidro-cerâmico, tendo por base o vidro usado como matéria prima na fabricação de dispositivos isoladores de redes de corrente alternada de 750kV, com o estudo da cinética de cristalização do vidro usado nesses isoladores e obtenção das suas propriedades mecânicas superficiais.

O vidro base foi analisado por calorimetria diferencial de varredura, análise térmica diferencial e termogravimetria a fim de se verificar as temperaturas nas quais os eventos térmicos relevantes como transição vítrea e cristalização ocorrem. De posse dos valores dessas temperaturas foi feito o estudo da cinética de cristalização do vidro, onde o vidro foi submetido a diferentes tratamentos de superfície através do processo de desgaste por lixas seguido de polimento, sendo o polimento feito com diferentes agentes, no caso: óxido de cério, diamante, alumina e lixa SiC com granulometria 6,8 μ m. O estado da superfície após o polimento foi analisado por microscopia óptica e de força atômica. Após o polimento fizemos tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e intervalos de tempo sendo então, a camada cristalina, analisada através de microscopia óptica de reflexão, microscopia de elétrons por varredura, difratometria de raios-X, espectroscopia de energia dispersiva e espectroscopia Raman. Através das microscopias foram obtidos os parâmetros necessários para o estudo da cinética de cristalização e morfologias das fases cristalinas formadas e das difratometria de raios-X e espectroscopias do vidro cristalizado foram obtidas as composições e estruturas das fases cristalinas formadas. A avaliação da cristalização indicou qual dos agentes de polimento mais favoreceu a cristalização. A análise das superfícies foi utilizada para explicar o motivo pelo qual cada agente influencia a cristalização de uma maneira diferente. As propriedades mecânicas foram obtidas pelas técnicas de microdureza e indentação instrumentada. Foram obtidos: dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Introdução a Vitro-cerâmicos

Vitro-cerâmicos são sólidos policristalinos preparados a partir da cristalização controlada de vidros. Vidro, segundo a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), é uma substância inorgânica produto da fusão que, quando resfriada, assume uma condição rígida sem cristalização (Esta definição não leva em conta vidros preparados por outras técnicas). Vidro é uma substância amorfa, ou seja, não possui ordem atômica por distâncias maiores que 10nm [1].

Se uma substância pura fundida é resfriada, geralmente observa-se que existe um ponto no qual a solidificação ocorre devido à cristalização. Entretanto, algumas vezes, é possível continuar o resfriamento do líquido além do ponto de solidificação sem ter cristalização. Neste caso o líquido é dito estar em um estado super-resfriado. Super-resfriamento não é um fenômeno raro e é provável especialmente se precauções forem tomadas para excluir qualquer coisa que atue como um núcleo para crescimento de cristais. Um líquido super-resfriado representa um estado metaestável, uma vez que possui energia livre mais alta que o estado cristalino e energia livre mais baixa que qualquer estrutura imediatamente na vizinhança [1]. Durante o resfriamento o líquido super-resfriado entra em uma região denominada transição vítrea que é geralmente caracterizada por uma determinada temperatura, temperatura de transição vítrea. Esta região se caracteriza por aumento considerável da viscosidade do material de tal maneira que, ultrapassando esta região ocorre o congelamento da atual estrutura sendo, portanto, retida a estrutura como líquido.

Na região de líquido super-resfriado a viscosidade é o parâmetro que estabelece se vai haver ou não cristalização, sendo que, quando ocorre a cristalização, pelo fato da baixa energia livre, nunca ocorre por todo o material. Quando vidro é aquecido até a região de líquido super-resfriado ele pode cristalizar-se, o que gera um material em parte amorfo, em parte cristalino, denominado vitro-cerâmico. Existem temperaturas que favorecem mais ou menos a cristalização. Estas temperaturas, entre outros parâmetros, podem ser obtidas por técnicas experimentais como DTA e DSC [4 - 7].

2.2. Cristalização

Cristalização é o processo pelo qual a rede regular de um cristal é gerada a partir de uma estrutura líquida menos ordenada. Em vidros, a cristalização é realizada sujeitando-os a um programado tratamento térmico cuidadosamente regulado o qual resulta na nucleação e crescimento da fase cristalina dentro do vidro [1]. Este tratamento térmico é realizado em temperaturas entre as de fusão e de transição vítrea do respectivo vidro, onde a viscosidade é suficientemente baixa para permitir o movimento atômico e, portanto a cristalização.

A nucleação envolve a formação de regiões em que o alcance da ordem atômica é maior que aquela presente na fase líquida. Estes estados intermediários instáveis são conhecidos como embriões, e os embriões que alcançam um tamanho crítico mínimo os quais são capazes de se desenvolver espontaneamente em partículas maiores de uma fase estável são conhecidos como núcleos. A nucleação pode ser homogênea ou heterogênea. Na nucleação homogênea os núcleos são da mesma composição química dos cristais que crescem sobre eles [1] e ocorre aleatoriamente, em todo o sistema, ou seja, não existem sítios preferenciais para formação de núcleos [8]. A nucleação heterogênea acontece quando há uma maior probabilidade de ocorrer nucleação sobre sítios preferenciais, pré-determinados, tais como contornos de grão, discordâncias, inclusões, bolhas ou partículas de impurezas que existem no interior do vidro. Neste caso, a nucleação ocorre com a formação de um núcleo cristalino numa superfície já existente [8]. Esta superfície é aquela que separa o vidro do sítio preferencial. Uma vez formados os núcleos, segue-se o processo de crescimento dos cristais. Os cristais diferem dos núcleos por possuírem planos preferenciais de crescimento e os núcleos, não. A teoria clássica da nucleação (TCN) é o modelo utilizado para descrever o processo de nucleação de cristais. Para o processo de crescimento de cristais três modelos são usados baseados em três interpretações da natureza da interface cristal-líquido (líquido super-resfriado). São eles: crescimento normal (“*Wilson-Frenkel*”) [8], crescimento em espiral (“*screw dislocation*”) [8] e crescimento controlado por nucleação superficial [8].

As bases teóricas para transição vítrea, nucleação e crescimento de cristais em vidros foram resumidas por Turnbull e Cohen [citado na referência 9], Rawson [citado na referência 9], Zarzycki [citado na referência 10], Strnad [citado na referência 11] e Kelton [citado na referência 8]. A teoria que trata da cinética de cristalização é baseada na descrição termodinâmica de sistemas heterogêneos desenvolvido por Gibbs [13] e o desenvolvimento inicial da teoria foi realizado por M. Avrami [14 - 16], A. N. Kolmogorov [citado na referência 9], e outros.

2.2.1. Cinética da Nucleação Superficial

O fenômeno da nucleação é discutido pela Teoria Clássica da Nucleação [17]. Uma equação geral para a taxa de nucleação homogênea em estado constante I_{hom} para sistemas condensados é [17]:

$$I_{hom} = A \exp\left[\frac{-(\Delta F_{hom}^* + Q)}{kT}\right] \quad (2.2.1)$$

onde A é uma constante e ΔF_{hom}^* é a energia livre máxima para a formação de um núcleo estável, Q é a energia de ativação para a difusão das moléculas através do contorno de fase líquido-cristal, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Na região onde os efeitos de saturação não são importantes, a taxa de nucleação após o tempo t é dada por [17]:

$$I(t) = I_{hom} \exp(\tau/t) \quad (2.2.2)$$

onde τ é o tempo de incubação [1]. Os efeitos de saturação são caracterizados pelo número constante de núcleos. A partir de um certo momento o número de núcleos formados permanece constante por haver criação e destruição de núcleos presentes. Dizemos então que o sistema esta saturado.

O tempo de incubação pode ser estimado experimentalmente pela relação [1]:

$$\tau = \frac{6}{\pi^2} t_{ind} \quad (2.2.3)$$

sendo t_{ind} é o intervalo de tempo necessário para formação de embriões estáveis, núcleos cristalinos, capazes de permitir o crescimento de cristais sobre eles.

O tempo de indução, t_{ind} , é determinado experimentalmente pela intersecção da assíntota com o eixo do tempo na curva número de núcleos por unidade de área ou volume versus tempo de tratamento térmico em uma temperatura fixa [18]. O tempo de indução é sempre menor que o tempo de incubação, logo podemos afirmar que tratamentos térmicos por intervalos de tempo menores que o tempo de indução não promoveram cristalização por não haver a formação de embriões estáveis.

Para nucleação heterogênea a energia de ativação pode ser expressa como [18]:

$$\Delta F_{het}^* = \Delta F_{hom}^* f(\theta) \quad (2.2.4)$$

A equação para taxa de nucleação heterogênea é obtida substituindo-se a Equação 2.2.4 em Equação 2.2.1. A constante A também é afetada. A nucleação heterogênea pode ser discutida em termos dos parâmetros que descrevem a nucleação homogênea e do parâmetro θ , denominado ângulo de molhamento. A função $f(\theta)$ é dada por [18]:

$$f(\theta) = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 / 4 \quad (2.2.5)$$

O tempo de incubação para nucleação heterogênea é dado por [64]:

$$\tau_{het} = \tau \cdot f(\theta) \quad (2.2.6)$$

Podemos concluir pelas Equações 2.2.4 e 2.2.5 que quanto menor o ângulo de molhamento maior facilidade para ocorrer a nucleação, uma vez que a energia de ativação máxima necessária para a formação de um núcleo estável diminui. Quando $\theta = 0$ temos $\Delta F_{het}^* = 0$, que corresponde a condição ideal para cristalização. A busca em estabelecer, pelo menos aproximadamente, a condição $\Delta F_{het}^* = 0$, é dada pela adição de novas substâncias nos vidros ou pela sujeição dos vidros a certos tratamentos superficiais capazes de causarem defeitos que agem como sítios de nucleação. Substâncias que adicionadas aos vidros que favorecem a cristalização são denominadas agentes nucleantes. A escolha de um agente nucleante eficaz se baseia na forma cristalina apresentada por este agente e pela forma cristalina que se espera ocorrer no vidro após submetido ao processo de cristalização sem o agente. Quanto mais próximos forem as formas cristalinas de ambos entre si mais baixo será o valor de θ e logo de ΔF_{het}^* .

O tempo de incubação também pode ser diminuído com a diminuição do ângulo de molhamento conforme Equação 2.2.6. Uma vez que a cristalização é favorecida pela diminuição do valor de ΔF_{het}^* também podemos esperar que o tempo necessário para formação de núcleos estáveis seja menor. O ângulo de molhamento é um parâmetro que representa na teoria os efeitos dos defeitos superficiais, inclusões, bolhas e agentes nucleantes, por exemplo.

Em termos práticos a taxa de nucleação pode ser estimada avaliando a quantidade de cristais formados, supondo que o crescimento de um cristal seja sobre um núcleo, em cada intervalo de tempo de tratamento térmico. Assim, seja qual for o tipo de nucleação, a taxa de nucleação pode ser determinada por [18]:

$$I = \frac{dN}{dt} \quad (2.2.7)$$

Onde N é o número de núcleos por área ou por volume, dependendo do mecanismo de cristalização, formados durante um determinado tratamento térmico [18].

2.2.2 Teoria do Crescimento de Cristais

A dependência da velocidade de crescimento dos cristais com a temperatura tem a seguinte forma geral [8]:

$$U = \frac{fD}{a_o} \left[1 - \exp \left(- \frac{\Delta G}{RT} \right) \right] \quad (2.2.8)$$

onde U é a taxa de crescimento de cristais, f é a fração de sítios na interface líquido-cristal nos quais as moléculas podem ser acomodadas, D é o coeficiente de difusão para transporte através da interface líquido-cristal, a_o é a distância interatômica entre os átomos das duas fases líquido-cristal, ΔG é a variação de energia livre de Gibbs com a transformação, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta em que ocorre o crescimento de cristais.

A Equação 2.2.8 pode ser analisada em termos do super-resfriamento $\Delta T = T_f - T$, onde T_f é a temperatura de fusão e T é a temperatura absoluta em que ocorre o crescimento, o valor de T é menor que T_f . O parâmetro f depende da forma de crescimento, logo para cada um dos três modelos de crescimento assume um valor diferente.

Os mecanismos de crescimento de cristais podem ser determinados usando a velocidade de crescimento reduzida U_r , que é proporcional a f como segue [8]:

$$U_r = \frac{U\eta}{1 - \exp(-\Delta G/KT)} = \frac{b}{a_o} f \quad (2.2.9)$$

O parâmetro η é a viscosidade na temperatura T . Os parâmetros b e a_o são determinados da substituição da Equação 2.2.8 na Equação 2.2.9. Supondo certas formas de crescimentos obtemos determinados valores para f . Destas novas relações obtidas podemos obter as equações relacionadas a cada processo de crescimento suposto. Para crescimento normal o gráfico da velocidade de crescimento reduzida versus super-resfriamento será uma reta horizontal, para crescimento em espiral será uma linha reta com inclinação positiva e para o crescimento por nucleação superficial ao traçar-se um gráfico de $\log(U\eta)$ versus $1/T\Delta T$ resulta numa reta de inclinação negativa [adaptado da referência 8].

Em termos práticos a determinação de U é feita avaliando-se os maiores cristais. Sendo U dado por [18]:

$$U = \frac{dl}{dt} \quad (2.2.10)$$

Onde l é o maior comprimento do maior cristal formado no correspondente tratamento térmico [18]. A determinação de U pode ser feita levando em conta outros parâmetros como no caso da morfologia esférica onde l seria o diâmetro dos maiores cristais formados.

2.2.3 Teoria da Cristalização Global

Nucleação de cristais seguida por crescimento resulta na cristalização global. Este processo pode ser descrito pela determinação da fração volumétrica ou superficial da fase transformada, $\alpha(t)$. A teoria formal da cinética da cristalização global sob condições isotérmicas foi desenvolvida nos anos 30 por Kolmogorov, Johnson & Mehl, e Avrami, e é conhecida por teoria JMAK. De acordo com esta teoria, o volume da fração da nova fase é dado por [19]

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left[-g \int_0^t I(t') \left[\int_{t'}^t U(t'') dt'' \right]^3 dt' \right] \quad (2.2.11)$$

Avrami propôs que, em geral, a seguinte relação pode ser usada [19]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (2.2.12)$$

Em aplicações típicas, a Equação 2.2.11 é empregada na forma: [19]

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \ln K + n \ln t \quad (2.2.13)$$

Os valores de K e n são estimados pelo ajuste de uma reta aos pontos experimentais relativos a $\alpha(t)$ conforme a equação 2.2.13. O coeficiente K inclui I e U , ou N e U . O coeficiente de Avrami, n , depende dos mecanismos de nucleação e de crescimento. O relacionamento do valor do coeficiente n com o mecanismo de cristalização e a morfologia dos cristais é

mostrado na Tabela 2.2.1. O mecanismo de cristalização tipo esfera indica crescimento tridimensional. O mecanismo tipo disco indica crescimento no plano, bidimensional. O mecanismo tipo cilíndrico indica crescimento em uma direção tipo agulha, unidimensional. O mecanismo esporádico indica que a nucleação ocorre em qualquer lugar sem preferência. O mecanismo pré-determinado indica que a cristalização ocorre em regiões preferenciais denominadas sítios de nucleação, que podem ser defeitos superficiais, inclusões e contaminação, por exemplo.

Tabela 2.2.1. Parâmetros da teoria JMAK para cristalização [20].

Mecanismo de Cristalização		Constantes de Avrami	Morfologia dos cristais	
		n	K	
Esferas	esporádico/homogêneo	4	$(\pi/3)IU^3$	Tridimensional
Esferas	pré-determinado/heterogêneo	3	$(4\pi/3)N_vU^3$	Tridimensional
Discos	esporádico/homogêneo	3	$(\pi/3)IU^2$	Bidimensional
Discos	pré-determinado/heterogêneo	2	$(\pi)N_vU^2$	Bidimensional
Cilíndricos	esporádico/homogêneo	2	$(\pi/4)IU$	Unidimensional
Cilíndricos	pré-determinado/heterogêneo	1	$(\pi/2)N_vU$	Unidimensional

Valores fracionários de n podem ser encontrados quando há taxas de crescimento não lineares ou quando existe a influência das superfícies que pode ocorrer em amostras pequenas uma vez que a teoria foi desenvolvida para amostras infinitamente grandes. Geralmente os parâmetros de cristalização são determinados para uma fase cristalina específica. Quando ocorrem formações de várias fases cristalinas os parâmetros são obtidos para cada fase individualmente. Isto evita problemas com a determinação de n e K , pois estão relacionados a mecanismos específicos de cristalização. Quando determinamos os parâmetros de todas as fases juntas desvios nos valores de n e K podem ocorrer, sendo que os valores obtidos podem ser considerados como aproximações dos mecanismos de cristalização predominantes.

2.3 Cristalização Superficial em Vidros

Vitro-cerâmicos abrem uma larga gama de possibilidades para o projeto de novos materiais. As propriedades dos vitro-cerâmicos são determinadas pelas fases cristalinas precipitadas a partir dos vidros e de suas microestruturas, as quais dependem da composição do vidro base, do tratamento térmico, da adição de agentes nucleantes [21] e da atmosfera de preparação [17, 22, 23].

Agentes nucleantes são substâncias que, quando colocadas na composição do vidro, favorecem sua cristalização. Os agentes nucleantes geralmente utilizados para a produção de vitro-cerâmicos são óxidos [2, 21, 24, 25], fosfatos, fluoretos [22, 26, 27] sulfetos e certos metais (vitro-cerâmicos fotossensíveis) em forma elementar. Quando vidros sem agentes nucleantes são tratados termicamente por um tempo determinado numa dada faixa de super-resfriamento cristais se formam preferencialmente na superfície e crescem em direção ao interior do vidro. Estudos preliminares indicam a viabilidade de se alcançar um alto desempenho mecânico, químico e eletrônico de artigos de vidro com uma camada cristalizada uniforme [8].

A cristalização nas superfícies livres dos vidros [2, 8, 28, 29] é comumente atribuída a vários fatores incluindo-se: defeitos superficiais, partículas de impureza e alterações na superfície. Defeitos superficiais podem ser inseridos nas superfícies de vidros pelo processo de polimento. O polimento pode ser realizado com várias substâncias como: óxido de cério [23, 30], óxido de cromo [23], alumina [23] e diamante [31].

Cardoso e colaboradores [citado na referência 8] observaram que amostras de vidro do sistema $Na_2O-CaO-SiO_2$ podiam ser cristalizadas somente após desgaste com lixas seguido de polimento e posterior tratamento térmico. Concluíram pela análise da quantidade de cristais por unidade de área que a nucleação além de ser heterogênea, ocorrendo nos defeitos superficiais causados pelo polimento, tinha taxa de nucleação constante. Volksch e Heide [22], variando os agentes usados no polimento, observaram que o agente usado no polimento tem um forte papel na densidade de cristais formados. Polindo vidro cordierita ($2MgO-2Al_2O_3-5SiO_2$) com diferentes agentes, como óxido de cério, diamante, alumina e óxido de cromo, eles observaram que o polimento com óxido de cério foi o que mais favoreceu a cristalização e o com óxido de cromo foi que menos favoreceu, sendo que as fases cristalinas formadas: μ -cordierita e fase-X, foram as mesmas independente do agente. Por microscopia de força atômica verificaram que a rugosidade da superfície variou conforme o agente utilizado no polimento o que levou a concluir que a forma da superfície após o polimento foi um fator que influenciou a cristalização. Estudando a nucleação e o crescimento de cristais na

superfície do vidro Anortita ($CaO-Al_2O_3-2SiO_2$), Wittman e Zanotto [30] observaram que a densidade do número de cristais na superfície e a relativa concentração de diferentes morfologias dependiam do polimento usado para preparar a superfície da amostra. As morfologias cristalinas apresentadas foram hexagonal quase isométrico, hexagonal alongado e cristais retangulares. Por espectroscopia de energia dispersiva obtiveram que para o caso da morfologia hexagonal, os cristais tinham a mesma composição do vidro base. Com respeito à cinética de cristalização, eles concluíram que as taxas de nucleação e de crescimento foram constantes.

Zanotto [32] determinou a cinética de cristalização superficial de vários vidros, entre eles vidros comerciais como o de lâminas de microscópio. Uma análise do número médio de cristais por unidade de área, das taxas de crescimento de cristais e da viscosidade do vidro indicou que as taxas de nucleação superficial foram muito altas e que a cristalização surge de um número fixo de sítios ativos (regiões que favorecem a cristalização). O número de cristais nucleados dependeu fortemente da condição da superfície, da composição do vidro base e da natureza da fase cristalina. Por exemplo, o número de cristais formados em uma lâmina de microscópio variou de zero, para superfícies polidas a fogo, até 3000mm^{-2} para superfícies como recebidas, sem tratamento superficial. Tabata [33] estudou a cristalização superficial, também de vários vidros: “*flint*”, borossilicato e sódio-lítio-sílica, por microscopia óptica e concluiu que o grau de cristalização estava relacionado com os defeitos superficiais.

Müller [34], em um trabalho bastante abrangente sobre nucleação superficial de cristais μ -cordierita, mostrou que a nucleação deste cristal inicia-se a partir de um número limitado de sítios que rapidamente são consumidos cristalizando-se, causando uma taxa de nucleação constante. Fazendo uma revisão de muitos outros trabalhos sobre tal cristal também detectou que o estado da superfície é um fator determinante na cristalização. Em outro trabalho, Muller e colaboradores [35], dando ênfase à cinética de cristalização superficial, discutiram a influência da qualidade da superfície, da presença de pontas, de rachaduras, de fraturas, de partículas estranhas e da atmosfera de preparação na cristalização. Apresentaram um resumo de equações com relação aos diferentes mecanismos de cristalização superficial e volumétrico, nos casos: homogêneo e heterogêneo. Com respeito à influência de danos mecânicos na superfície citam a alta dependência da nucleação com a rugosidade da superfície. Muito baixos valores de nucleação, abaixo de $5 \times 10^{-8} \mu\text{m}^{-2}$, frequentemente ocorrem para superfícies suaves. Baixos valores de nucleação ocorrem tipicamente para superfícies de vidros polidas a fogo. Valores médios de nucleação, entre $10^{-3} \mu\text{m}^{-2}$ e $10^{-6} \mu\text{m}^{-2}$ são evidentes em superfícies mecanicamente polidas em ambiente de laboratório. van't Hoen e colaboradores [26] investigaram a cristalização de oxi-apatita em vitro-cerâmicos. O mecanismo de cristalização apresentado pelas fases cristalinas formadas, oxi-apatita e leucita,

foi superficial. Eles concluíram que é possível obter vitro-cerâmicos contendo cristais de oxiapatita usando uma composição adequada de vidro e tratamento térmico específico.

A cristalização do vidro Fosfato de Níbio foi discutida por Ghussn e colaboradores [31]. Por microscopia óptica do vidro após tratamentos térmicos puderam concluir que a cristalização superficial foi o mecanismo de cristalização mais significativo. As fases cristalinas formadas foram KNb_3O_8 e $K_3NbP_2O_9$. A densidade superficial de núcleos N_s para amostras polidas com pasta de diamante $3\mu\text{m}$ foi de $(2,4 \pm 0,7) \times 10^8 \text{m}^{-2}$ para uma fase cristalina e $(9,8 \pm 0,8) \times 10^9 \text{m}^{-2}$ para outra fase cristalina quando as amostras foram tratadas a temperatura de 838°C por 17 horas sendo as entalpias de cristalização determinadas pela curva de Arrhenius ($\ln U$ vs. $1/T$), de 496kJ/mol e 513kJ/mol para cada fase cristalina, respectivamente. Em tratamentos térmicos realizados em outras temperaturas somente uma fase apareceu, KNb_3O_8 , com $N_s=5 \times 10^6 \text{m}^{-2}$. Os tratamentos térmicos foram realizados em duas temperaturas sendo estas determinadas a partir da análise térmica dos vidros. As fases formadas foram determinadas por difratometrias de raios-X. Nas Tabelas 2.3.1 e 2.3.2 são apresentados alguns valores para densidade de nucleação superficial obtidos no trabalho de Ghussn, e colaboradores [31]. Na Tabela 2.3.1 a quantidade de cristais por área é apresentada para vários sistemas vítreos, enquanto que na tabela 2.3.2 são apresentados os tratamentos térmicos realizados no vidro Fosfato de Níbio, as taxas de crescimento e a densidade de núcleos respectivos para ambas as fases formadas.

Tabela 2.3.1. Sistema vítreo estudado e densidade de núcleos cristalinos. Ghussn, et al [29].

Sistema	N_s (núcleos/ m^2)
$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (dissilicato de lítio)	6×10^{21}
$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ (anortita)	5×10^{16}
$\text{PbO}-\text{SiO}_2$	2×10^{13}
Cristobalita	2×10^9

Tabela 2.3.2. Temperaturas e intervalos de tempo dos tratamentos térmicos, taxa de crescimento de cristais U , densidade de núcleos cristalinos N_s . Ghussn, et al [29].

Tratamento térmico	Taxa de crescimento U_1 (m/h)	Taxa de crescimento U_2 (m/h)	Densidade de núcleos cristalinos N_{s1} ($1/\text{m}^2$)	Densidade de núcleos cristalinos N_{s2} ($1/\text{m}^2$)
$806^\circ\text{C}/24\text{h}$	$0,035 \pm 0,002$	$0,171 \pm 0,001$	$(1,3 \pm 0,4) \times 10^{10}$	$(8,3 \pm 0,8) \times 10^7$
$838^\circ\text{C}/12\text{h}$	$0,205 \pm 0,003$	$0,949 \pm 0,003$	$(3,9 \pm 1,2) \times 10^{10}$	$(2,4 \pm 0,5) \times 10^8$
$871^\circ\text{C}/2\text{h}$	$0,95 \pm 0,08$	$4,56 \pm 0,13$	$(6,4 \pm 0,9) \times 10^{10}$	$(2,9 \pm 0,6) \times 10^8$
$905^\circ\text{C}/35\text{min}$	$3,8 \pm 0,3$	$16,6 \pm 0,9$	$(8,4 \pm 1,8) \times 10^{10}$	$(6,7 \pm 2,2) \times 10^8$
$937^\circ\text{C}/10\text{min}$	$18,4 \pm 0,9$	$7,3 \pm 2$	Nd*	Nd*
$972^\circ\text{C}/3\text{min}$	Nd*	235 ± 25	Nd*	Nd*

Os índices 1 e 2 denotam as fases cristalinas formadas KNb_3O_8 e $K_3NbP_2O_9$, respectivamente. Nd*: não disponível.

2.4. Propriedades Mecânicas de Vitro-Cerâmicos

Uma das características da cristalização superficial é a obtenção de um aumento da resistência mecânica enquanto pouca ou nenhuma modificação ocorre na transparência do vidro [1]. Em alguns casos, o aumento da resistência mecânica é devido à geração de tensões compressivas permanentes na superfície do vidro base. A geração de altas tensões compressivas na superfície requer a produção de cristais com coeficiente de expansão térmica menor que o do vidro não cristalizado do interior do vidro [1]. A tenacidade à fratura é um parâmetro mecânico que pode informar se as tensões mecânicas causadas pela cristalização são compressivas ou não. O aumento do valor da tenacidade à fratura em relação ao valor do vidro base indica que os cristais geraram tensões compressivas, causando um aumento na resistência mecânica do material.

Marghussian e Sheikh-Mehdi Mesgar [36], avaliaram a resistência à compressão diametral e a tenacidade à fratura do vitro-cerâmico bioativo que tem por base o vidro de composição, $MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5$. Variando a quantidade de P_2O_5 em relação à de SiO_2 , eles obtiveram valores máximos de 36,6MPa e 2,74MPa $m^{0,5}$ e valores mínimos de 24MPa e 0,6 MPa $m^{0,5}$. Aqui a fase cristalina variou de acordo com a quantidade de P_2O_5 e aquele vitro-cerâmico obtido com maior quantidade de wollastonita forneceu os maiores valores das propriedades mecânicas medidas. Em outro trabalho, Clifford e Hill [37] medindo a cinética de cristalização de vários vidros baseados no sistema $(2-x)SiO_2-xP_2O_5-Al_2O_3-CaO-yCaF_2$, onde x e y são parâmetros variáveis, obtiveram além da cristalização volumétrica um considerável aumento da tenacidade à fratura conforme o tratamento térmico sujeitado ao vidro. Na Tabela 2.4.1 seguem os resultados obtidos para tenacidade à fratura do vidro com $x = 0,5$ e $y = 0,5$. Observamos que houve um aumento de aproximadamente quatro vezes no valor da tenacidade à fratura.

Tabela 2.4.1. Tenacidade à fratura de vitro-cerâmicos, K_{Ic} . Clifford e Hill [37].

Tratamento térmico	K_{Ic} (MPa $m^{0,5}$)	Desvio médio (n = 5)*
Nenhum	0,78	0,11
Nucleado	1,40	0,09
0,5 horas em 923°C	1,96	0,05
1,0 horas em 923°C	3,37	0,21

*desvio médio para cinco medidas.

Hu e colaboradores [23] produziram vitro-cerâmico spodumene-willemita substituindo Al_2O_3 em um alumino silicato de lítio por ZnO . Além de medirem a cinética de cristalização dos vidros, eles também obtiveram as propriedades mecânicas resistência à flexão e tenacidade à fratura. Outra propriedade medida foi o coeficiente de expansão térmica dos vitro-cerâmicos obtidos. Nas Tabelas 2.4.2 e 2.4.3 segue um resumo das composições e resultados respectivamente. Na Tabela 2.4.2 temos as composições dos vidros estudados por

Hu e colaboradores, conforme observado experimentalmente o mecanismo de cristalização foi preferencialmente o de volume o que ficou de acordo com os parâmetros de Avrami obtidos.

Tabela 2.4.2. Composição dos vidros em porcentagem peso. Hu et al [23].

Amostra ^a	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	ZnO	n ^b
Z0	6	22	67	3,5	1,5	0	2,8 ± 0,2
Z5	6	17	67	3,5	1,5	5	3,1 ± 0,3
Z10	6	12	67	3,5	1,5	10	3,3 ± 0,2
Z15	6	7	67	3,5	1,5	15	3,5 ± 0,3

^a Nome associado a composição. ^b Parâmetro de Avrami associado ao mecanismo de cristalização.

Na Tabela 2.4.3 temos os tratamentos térmicos realizados, as fases cristalinas formadas, os coeficientes de expansão térmica, os valores da resistência à flexão e tenacidade à fratura dos vidros avaliados. O maior valor assumido pela tenacidade à fratura foi de 2,1MPa m^{0,5} e para resistência à flexão foi de 135MPa.

Tabela 2.4.3. Fase cristalina, coeficiente de expansão térmico, resistência à flexão, tenacidade à fratura de vitro-cerâmicos. Hu et al [23].

Amostra	Tratamento térmico/°C/h*	Fase cristalizada	Coefficiente de expansão térmico (K ⁻¹)	Resistência à flexão (MPa)	Tenacidade à fratura (MPa m ^{0,5})
Z0	720/1 + 820/2	β-Quartzo	0,4 x 10 ⁻⁷	118	1,6
Z5	690/1 + 820/2	β-Quartzo, β-Spodumene	0,9 x 10 ⁻⁷	124	1,9
Z10	660/1 + 820/2	β-Quartzo, β-Spodumene, willemita	3,8 x 10 ⁻⁷	135	2,1
Z15	620/1 + 820/2	β-Spodumene, willemita	5,3 x 10 ⁻⁷	125	1,9

*Notação para tratamento térmico: temperatura do tratamento/tempo do tratamento, para nucleação mais (+) crescimento.

Nesse trabalho [23] a temperatura de nucleação foi escolhida de maneira que a energia para o crescimento da fase cristalina fosse a menor possível, ou seja, a temperatura de nucleação ideal. A determinação de temperatura ideal foi realizada pela análise das repostas dadas pelas análises térmicas diferenciais realizadas dos vidros.

Deve-se observar o aumento da resistência à flexão e da tenacidade à fratura conforme a amostra e o tratamento térmico. Pode-se verificar que as fases cristalizadas são um parâmetro importante nas propriedades mecânicas. Os parâmetros de Avrami foram calculados pela equação de Augis-Bennett [23], o valor três indica cristalização tridimensional de acordo com o observado experimentalmente. As fases cristalinas foram determinadas por difratometrias de raios-x.

Hua e colaboradores [38], estudando a cristalização e as propriedades do alumínio silicato de lítio, obtiveram as propriedades mecânicas resistência à flexão, módulo de elasticidade, dureza Vickers e tenacidade à fratura de vitro-cerâmicos nucleados em diferentes condições e então cristalizados em 850°C por duas horas. A resistência à flexão do vitro-cerâmico nucleado em 745°C por 2 horas teve o seu mais alto valor (116MPa), ligeiramente

maior que aquele nucleado em 745°C por seis horas (113MPa). Aquele nucleado em 760°C por seis horas teve a mais baixa resistência à flexão (104MPa). O módulo de elasticidade de 93,4GPa para o nucleado em 745°C por duas horas, 93,3GPa para o nucleado em 745°C por seis horas e 93,7GPa para o vitro-cerâmico nucleado em 760°C por seis horas. Isto significa que o módulo de elasticidade independeu da temperatura de nucleação. Os valores para dureza Vickers são 4,37 e 4,32GPa para aqueles nucleados em 745°C por duas horas e 746°C por seis horas, e 4,23GPa para a temperatura de nucleação 760°C. Os valores para tenacidade à fratura foram 1,6MPa m^{0,5} e 1,3MPa m^{0,5} para aqueles nucleados em 745°C por duas horas e 760°C por seis horas, respectivamente. Pôde ser visto que os vitro-cerâmicos com grãos menores (cristais menores) tiveram os mais altos valores das propriedades mecânicas. Isto está de acordo com a relação de Hall-Petch [38].

Tulyaganov e colaboradores [39] produziram vitro-cerâmicos a partir de vidros do sistema $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-MgO-CaO-Na_2O-F$. Os resultados mostraram que a cristalização no volume foi mais provável que a superficial. Trabalhando com duas variações, uma contendo P_2O_5 e outra não, mediram algumas propriedades mecânicas. A maior resistência à flexão obtida foi para a amostra contendo P_2O_5 , que foi sinterizada por uma hora a 800°C, e teve o valor 109,21MPa. Para microdureza Vickers obtiveram $(4,01 \pm 0,20)$ MPa e $(4,43 \pm 0,66)$ MPa para a amostra sem P_2O_5 e com P_2O_5 respectivamente. Também com vidros deste sistema J. Ventura e colaboradores [40] produziram vitro-cerâmicos via sinterização de pó de vidro compactado em baixas temperaturas entre 750°C e 800°C. Variando a quantidade dos componentes trabalharam com três composições diferentes. Valores de microdureza ficaram em torno de 2856MPa e 5160MPa dependendo do vidro e do tratamento térmico, da mesma forma para resistência à flexão tivemos valores entre 73,1MPa e 116MPa. A evolução das fases cristalinas com a temperatura do tratamento térmico foi analisada por difratometrias de raios-x.

Wei-hong e colaboradores [41] investigaram a cristalização e as propriedades mecânicas do vitro-cerâmico do sistema $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ com adição de Y_2O_3 . A adição de 3,25% de Y_2O_3 elevou o valor da resistência a ruptura de 84MPa para 110MPa. O aumento da resistência foi justificado pela cristalização orientada de cristais de wollastonita. Para maior quantidade de Y_2O_3 a cristalização orientada não ocorreu, e como consequência o valor da resistência diminuiu.

Wange e colaboradores [42] submeteram o vidro de composição: $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$, a um duplo tratamento térmico produzindo resistentes vitro-cerâmicos. A máxima tenacidade à fratura obtida foi de 4,3MPa m^{0,5} (acompanhado de um módulo de elasticidade de 139GPa e uma dureza de 9,5GPa) quando o vidro foi submetido a um duplo tratamento térmico: nucleação em 800°C seguido por crescimento em 1080°C. A transição da fase cristalina de β -quartzo para α -quartzo foi a chave para a obtenção de um vitro-cerâmico de alta resistência. Estas fases foram identificadas por difratometrias de raios-X. Na Tabela 2.4.4

são apresentados os resultados obtidos por Wange [42]: densidade, coeficiente de Poisson, módulo de cisalhamento, módulo de elasticidade, tenacidade à fratura, dureza Vickers e fases cristalinas observadas.

Tabela 2.4.4. Densidade ρ , coeficiente de Poisson μ , módulo de cisalhamento G , módulo de elasticidade E , tenacidade à fratura K_{Ic} , e constituintes microestruturais observados em diferentes tratamento térmicos. Wange, et al[42].

Amostra	Tratamento térmico temperatura (C)/time(h)	ρ (g/cm^3)	μ	G (GPa)	E (GPa)	Dureza Vickers (GPa)	K_{Ic} (MPa $m^{0,5}$)	Fases cristalinas observadas ^a
G	-----	2,632	0,26	40,9	103	6,7±0,1	1,5±0,3	-----
GC1	800/3	2,645	0,26	41,6	105	6,9±0,1	1,5±0,1	SSQ
GC2	800/2 →1050/3	2,712	0,23	46,7	114	8,4±0,2	2,1±0,3	SSAQ, MAT,MAS
GC3	800/2 →1080/3	2,957	0,19	58,1	139	9,5±0,2	4,3±0,6	MAT,MAS,SS BQ
GC4	800/2 →1200/3	2,630	0,21	47,8	116	7,9±0,2	2,0±0,3	TA, Cordierita, Cristobalita, Rutila

Os erros referem-se a desvios calculados de 10 medidas. ^a SSQ - solução sólida de quartzo, SSAQ - solução sólida de α -quartzo, MAT - magnésio-alumino-titanato, MAS - "silica-rich spinell", TA -titanato de alumínio.

Morimoto e Emem [43] investigaram a relação entre a resistência à fratura e o tamanho dos cristais em vitro-cerâmicos transparentes do sistema LiO_2-SiO_2 . Foi determinado que a resistência à fratura aumentou linearmente com o aumento dos cristais que tiveram de 20nm a 60nm de comprimento para as amostras sem e com tratamento químico. Puderam expressar a resistência à fratura como função do tamanho do cristal, d (nm), por: $\sigma = 100,5 + 2,32d$ (MPa) (sem tratamento químico) e $\sigma = 56,3 + 0,9d$ (MPa) (com tratamento químico). Os resultados mostraram oposição à tendência de resultados anteriores para vitro-cerâmicos com cristais da ordem de micrometros.

Microdureza Vickers de um vitro-cerâmico magnético foi obtida por Francis [44]. Para amostras cristalizadas por 2 horas em 900°C a dureza determinada foi de 8,13GPa e para aquelas cristalizadas em 1100°C, 6,88GPa. Ele pôde concluir que, com o aumento da cristalinidade, o valor da dureza aumentou. A cristalização nas amostras ocorreu tanto na superfície quanto no volume, conforme o parâmetro de Avrami médio obtido ($n \sim 2,11$) pela equação de Augis-Bennette [23]. Outros parâmetros relacionados com a cinética de cristalização, como a energia de ativação da cristalização e a temperatura de cristalização, puderam ser obtidos pelos resultados das análises térmicas realizadas.

2.5. Análise Térmica Aplicada a Vitro-cerâmicos

Análise térmica é definida como a medida das mudanças nas propriedades físicas de uma substância como função da temperatura enquanto a substância está sujeita a um programado controle de temperatura. Tem sido sugerido que a definição de análise térmica também inclua rápido aquecimento da amostra para alguma elevada temperatura, seguida por medida da propriedade com o tempo sob condições isotérmicas (taxa de aquecimento nula) [45]. Dentre as análises térmicas existentes duas técnicas são muito comuns quando se trabalha com vitro-cerâmicos: a análise térmica diferencial [4-7] (ou DTA do inglês *differential thermal analysis*) e a calorimetria diferencial de varredura [44, 46] (ou DSC do inglês *differential scanning calorimetry*). Estas técnicas permitem determinar em qual faixa de temperaturas ocorre a transição vítrea, as temperaturas mais adequadas para cristalização e a temperatura de fusão, enfim as temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de fusão.

Hua e colaboradores [38] empregaram a técnica DTA para determinar a temperatura de nucleação ideal para o vidro $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ e o tempo ideal de tratamento térmico. Usando a resposta do DTA determinaram primeiramente as temperaturas de transição vítrea e de cristalização do vidro, então trataram termicamente amostras em temperaturas entre estas e realizaram DTA destas amostras. A resposta para cada amostra foi diferente informando uma nova temperatura de cristalização. Quanto menor esta temperatura menos energia é necessária para a cristalização logo a temperatura de nucleação que implica menor temperatura de cristalização é a temperatura ideal para nucleação. O tempo de tratamento na temperatura ideal de nucleação influenciou muito pouco na temperatura de cristalização. Também a partir das respostas do DTA, foi avaliada a cinética de nucleação e crescimento de cristais. Consistindo em experimentos não isotérmicos a expressão de Kissinger [como citado na referência 38] e a equação de Augis-Bennett [como citado na referência 38] foram utilizadas para determinar as energias de ativação da cristalização e o parâmetro de Avrami respectivamente.

Rezvani e colaboradores [47] utilizaram o DTA para investigar o mecanismo de cristalização de vidros $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO(R_2O)$ através dos métodos de Matusita, Marotta e Kissinger modificado. Picos de cristalização mais largos implicaram cristalização predominantemente na superfície, enquanto picos mais estreitos, no volume. Thokchom e Kumar [46], em um trabalho sobre condutividade iônica de vitro-cerâmicos, realizaram DSC de três diferentes formulações da composição $14Li_2O-9Al_2O_3-38TiO_2-39P_2O_5$ os quais exibiram distintos e intensos picos exotérmicos, associados à cristalização, ao redor de $680^\circ C$.

Fayek e colaboradores [48] discutiram a cinética de cristalização do vidro calcogênio $As_{30}Se_{70-x}Sn_x$ (onde $x=1, 2, 3$) sob condições não isotérmicas. O comportamento térmico dos vitro-cerâmicos formados foi investigado por DTA realizados com diferentes taxas de

aquecimento. O processo de cristalização foi compreendido pela obtenção dos parâmetros: energia de ativação para transição vítrea, o parâmetro de Avrami n relacionado com o mecanismo da cristalização e a energia de ativação da cristalização. O fato das bases teóricas para interpretação dos resultados fornecidos pelas análises térmicas serem providos pela teoria formal das transformações de fase desenvolvida por Johnson, Mehl e Avrami permitiu que estes parâmetros fossem obtidos.

2.6. Indentação Instrumentada na Análise de Superfícies Modificadas

A nanoindentação ou indentação instrumentada pode ser utilizada para medir propriedades elásticas e plásticas em escala de força ou de profundidade muito pequenas, sendo útil para medir propriedades mecânicas como: dureza, módulo de elasticidade, fluência e tenacidade à fratura. A indentação instrumentada consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante no material, controlando e registrando a carga P e a profundidade de penetração h , sendo a sensibilidade da carga aplicada e da profundidade da ordem de microneutons e nanômetros, respectivamente. Os dados produzidos são colocados num diagrama força-deslocamento, o qual descreve uma curva denominada carga-descarga. O relacionamento desta curva com as propriedades mecânicas dureza e módulo de elasticidade foi estabelecido por Oliver e Pharr [49]. Dentre as aplicações da técnica de indentação instrumentada temos a determinação das propriedades mecânicas de filmes finos, camadas, materiais irradiados e materiais frágeis.

O fato da técnica de indentação instrumentada analisar superfícies e permitir um bom controle da região que sofre a indentação a torna conveniente ao estudo das propriedades mecânicas de vitro-cerâmicos, principalmente daqueles cristalizados superficialmente. Graças à precisão por trás de tal técnica o campo de tensões de um único cristal e sua influência na tenacidade à fratura assim como suas propriedades mecânicas dureza e módulo de elasticidade podem ser determinados.

Soares Jr. e Lepienski [50] mediram o campo de tensões ao redor de um cristal embutido em uma matriz vítrea usando indentação instrumentada com penetrador canto de cubo. O vitro-cerâmico utilizado foi o dissilicato de lítio. Concluíram que o campo de tensões residual ao redor dos cristais estão concentrados em regiões a distâncias menores que $100\mu\text{m}$ a partir do cristal.

Dérianio e colaboradores [21] submeteram o vidro sódio-calcio-silica a tratamentos térmicos em temperaturas e intervalos de tempo diferentes em atmosferas de ar N_2 e NH_3 . Sendo as propriedades mecânicas dos vidros tratados determinadas por indentação instrumentada. Camadas superficiais modificadas de cerca de 1 μm de profundidade promoveram significativas mudanças nas propriedades mecânicas. Medidas de indentação instrumentada mostraram que a dureza aumentou enquanto o módulo de elasticidade diminuiu. Eles puderam avaliar a partir das curvas de carga/descarga das indentações instrumentadas Vickers as energias de deformação elástica e plástica o que os levou a concluir que o vidro nanocristalizado tem resistência mais alta que do vidro base durante o carregamento Vickers. Medidas de indentação instrumentada Vickers foram realizadas por Narita e colaboradores [51] no vidro $10BaO-10Er_2O_3-80TeO_2$ nanocristalizado. Nanocristais de aproximadamente 100nm foram formados após tratamento térmico. A dureza universal encontrada ficou entre $(4,0 \pm 0,1)GPa$ e $(9,4 \pm 0,1)GPa$ e aumentou com a diminuição da penetração, sendo maior que a do vidro não cristalizado que ficou entre $(2,7 \pm 0,1)GPa$ e $(6,5 \pm 0,1)GPa$. A recuperação elástica durante o descarregamento foi de 53% até 61%. A profundidade de penetração ficou entre 200nm e 600nm.

2.7. Procedimentos Realizados na Determinação das Fases Cristalinas

A caracterização das fases cristalinas assim como imagens para estudo da cinética de cristalização são realizadas a partir de diferentes técnicas. O uso de uma determinada técnica decorre do quanto de informação que queremos obter com respeito à morfologia e estrutura das fases cristalinas precipitadas. Microscopia óptica [29] e de elétrons [42] (por varredura ou por transmissão), difratometria de raios-X [36], espectroscopia Raman [52], espectroscopia no infravermelho [53] e espectroscopia de energia dispersiva [54] estão entre as técnicas mais utilizadas.

Furi e colaboradores [54] estudaram um vitro-cerâmico com propriedades mecânicas especiais e fase cristalina de tamanho nanométrica formada por uma controlada cristalização por espectroscopia Raman. O vidro em questão foi um alumino-silicato, sendo a cristalização ativada pela adição de óxido de titânio. A espectroscopia foi aplicada para explicar o mecanismo do processo de cristalização e para estabelecer a influência do óxido de titânio nos

estágios iniciais da cristalização do vidro que precede a formação completa da fase cristalina. A aplicação da espectroscopia Raman no estudo da composição de fase do vitro-cerâmico poroso preparado a partir da cristalização do vidro $6Li_2O-24TiO_2-39CaO-31P_2O_5$ e ataque ácido das fases solúveis foi realizada por Gimenez e colaboradores [55]. Os resultados provenientes das espectroscopias Raman evidenciaram a presença de fases não detectadas por difratometrias de raios-x que foram realizadas do pó do vitro-cerâmico antes e depois do ataque ácido.

A cristalização de vidros com composição básica $CaO-MgO-SiO_2$ dopados com B_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O , e CaF_2 foi avaliada por Agathopoulos e colaboradores [56]. As fases cristalinas, wollastonita, diopsita, akermanita e fluorapatita, precipitadas foram determinadas por difratometrias de raios-x. Exceto a fase fluorapatita, as outras puderam ser correlacionadas com as unidades estruturais do vidro base obtidas por espectroscopia Raman. As unidades estruturais obtidas foram: Q^1 e Q^2 , que correspondem a $[Si_2O_7]^{6-}$ e $[Si_2O_3]^{2-}$ respectivamente, sendo Q^1 a unidade estruturas da akermanita e Q^2 a unidade das wollastonita e diopsita.

Morimoto e Emem [57], além da resistência à fratura, determinaram as fases cristalinas pela análise da difratometria de raios-X do pó dos vitro-cerâmicos e a estrutura superficial das amostras por microscopia eletrônica de varredura.

Em outro trabalho, Morimoto [58] investigou a separação de fase e a cristalização de vidros do sistema $SiO_2-Al_2O_3-P_2O_5-B_2O_3-Na_2O$. Além do DTA realizou difratometria de raios-X, microscopia de elétrons por varredura e espectroscopia óptica dos vitro-cerâmicos. Pelas respostas das difratometrias de raios-X foram possíveis obter as fases cristalinas, a quantidade porcentual da cristalização e o tamanho dos cristais, isso com ajuda do método de Ohlberg e Strickler [59] e da equação de Scherrer [51, 58].

A adição de LiF na composição do vitro-cerâmico spodumene-nefelina preparado a partir do vidro de composição $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ foi realizado por Esmat e Emad [60]. As difratometrias de raios-x informaram que a adição de LiF mudou o curso da reação de cristalização com a formação β -spodumene junto com nefelina. Esta adição de LiF também causou a redução das temperaturas de transição vítrea e de amolecimento do vidro base. A formação de β -spodumene foi associada a substituição de íons Na por íons Li .


2.8. Técnicas para Determinação das Propriedades Mecânicas

2.8.1. Microdurezas Knoop e Vickers

A dureza é uma propriedade mecânica cujo conceito se segue à resistência que um material, quando pressionado por outro material ou por marcadores padronizados, apresenta ao risco ou à formação de um marca permanente [61].

Uma técnica comum para se obter a microdureza de materiais é a microdureza Vickers. Na Tabela 2.8.1 segue um resumo sobre esta técnica.

Tabela 2.8.1..Resumo da técnica de microdureza Vickers. Adaptado da referência [62].

Teste	Indentador	Visão da impressão da indentação.	Carga	Fórmula.
Microdureza Vickers	Pirâmide de diamante		P	$HV = 1,854P / d_1^2$

2.8.2. Tenacidade à Fratura

Tenacidade à fratura esta correlacionada com a propagação de uma falha ou defeito preexistente no material. É uma propriedade muito importante, uma vez que a ocorrência de falhas ou defeitos não é completamente anulável durante o processamento, fabricação, ou serviço de um material ou componente. Falhas podem aparecer como rachaduras, espaços vazios, inclusões, defeitos, descontinuidades, ou uma mistura destes [63].

Anstis e colaboradores [50] mostraram que a tenacidade à fratura de materiais frágeis que apresentam trincas durante a indentação em um dos cantos da ponta de indentação esta relacionada à carga de indentação, P , e ao comprimento da fratura radial, c_0 (isto é à distância entre o centro da indentação e o final da fratura) pela expressão:

$$K_{Ic} = \varphi \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c_0^{3/2}} \right) \quad (2.8.1)$$

onde K_{Ic} é a tenacidade à fratura, e φ é uma constante geométrica empírica relacionada ao tipo de ponta usada e H e E são a dureza e o módulo de elasticidade respectivamente. Para uma ponta canto de cubo $\varphi = 0,036 \pm 0,004$. Para uma ponta piramidal (indentação Vickers) $\varphi = 0,016 \pm 0,004$ [16].

Uma equação alternativa para tenacidade à fratura é dada por Evans e Charles [64]:

$$K_{Ic} = 0,16HV \sqrt{d_1} \frac{1}{\sqrt{(c_0/d_1)^3}} \quad (2.8.2)$$

onde d_1 é o comprimento da diagonal da microindentação Vickers e HV a dureza Vickers.

2.8.3. A Técnica da Indentação Instrumentada.

O teste de nanoindentação [65 - 67] consiste em aplicar uma carga P no material, com um penetrador de diamante, e medir a profundidade da penetração h . A Figura 2.8.1 apresenta uma representação esquemática da superfície após a indentação e ilustra alguns parâmetros.

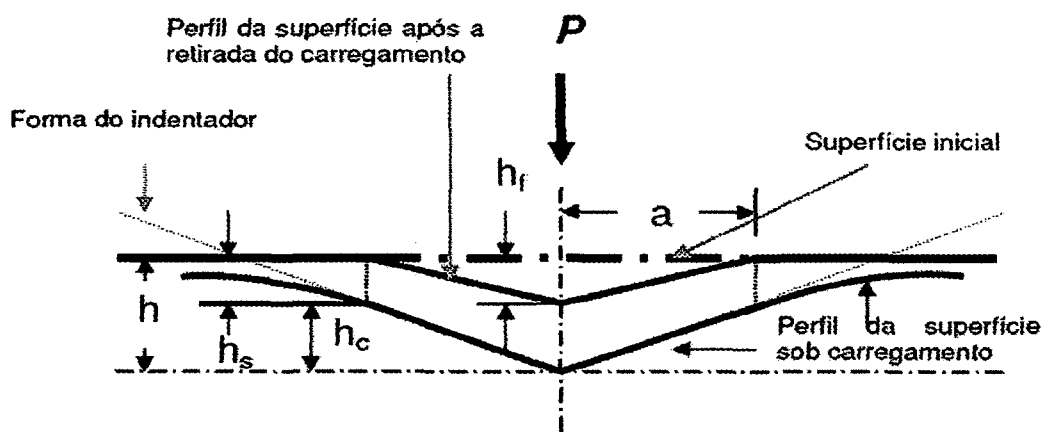


Figura 2.8.1. Representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade de contato. P : carga da indentação, a : comprimento característico da impressão de indentação, h : profundidade de penetração, h_s : deslocamento elástico, h_c : profundidade de contato, h_f : profundidade residual. Os parâmetros estão descritos no decorrer do texto [67].

A dureza pode ser definida como:

$$H = \frac{P}{A} \quad (2.8.3)$$

onde A representa a projeção da área de contato da indentação, a qual está relacionada com a profundidade de contato pela expressão:

$$A(h_c) = 24,5h_c^2 \quad (2.8.5)$$

Válida para um indutor Berkovich perfeito. O parâmetro h_c é a profundidade de contato.

A curva de descarregamento comporta-se de acordo com a seguinte lei de potência:

$$P = \omega(h - h_f)^m \quad (2.8.6)$$

onde $h - h_f$ é ao deslocamento elástico e ω e m são constantes. Na Figura 2.8.2 temos a representação esquemática da curva típica de carga (P) versus profundidade de penetração (h), e as interpretações gráficas.

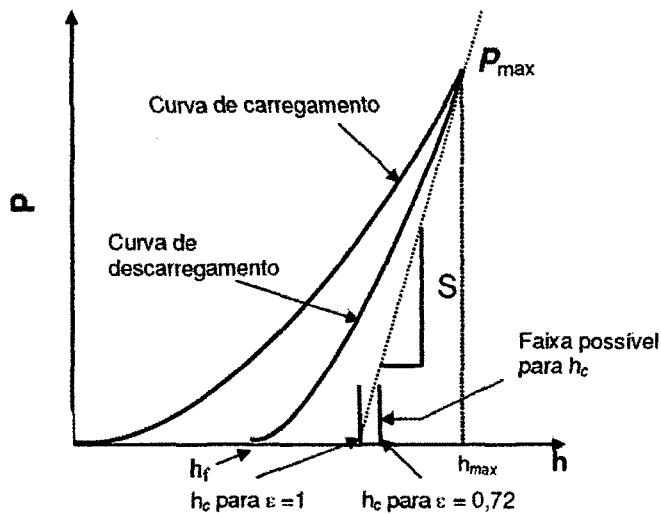


Figura 2.8.2. Representação esquemática da curva típica de carga (P) versus profundidade de penetração (h), e as interpretações gráficas. A grandeza S indica a rigidez e é o valor inclinação da reta tangente ao início da curva de descarregamento. P_{\max} : carga máxima na indentação, h_{\max} : profundidade máxima [67].

A partir da curva de descarregamento a profundidade de contato da ponta dentro do material durante a carga máxima é obtida de:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (2.8.7)$$

onde h_{\max} é o deslocamento máximo alcançado pelo indentador e P_{\max} é a carga máxima aplicada, $S = dP/dh$ é a inclinação da curva de descarregamento na parte inicial, ou derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto de carga máxima. A grandeza S é chamada rigidez. O parâmetro ε depende somente da forma da ponta e é igual a 0,75 para ponta com formato de pirâmide de base triangular (Berkovich) normalmente usada em indentação instrumentada. O módulo elástico reduzido E_r está relacionado aos valores mensurados pela relação:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2S} \frac{1}{\sqrt{A}} \quad \text{e} \quad \frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2.8.8)$$

onde E e ν são o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson do material analisado e E_i e ν_i são os do material do indentador.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. Materiais

O vidro utilizado neste trabalho foi obtido da quebra de um dispositivo isolador de alta tensão usado em redes de corrente alternada de 750kV. A quebra resultou em pedaços pequenos de formatos irregulares devido ao vidro ser temperado. A partir dos pedaços realizamos a fundição de certa quantidade a fim de obter pedaços de formato regular com superfícies retangulares para realização dos procedimentos seguintes. Devido a diferente coloração entre o vidro como recebido, aquele proveniente da quebra do isolador, e o vidro refundido seguimos com a caracterização de ambos. Chamando-os de CR (como recebido) e de R (refundido), respectivamente. Para análise térmica foi usado vidro em pó, depois de moído o vidro foi submetido a peneiramento a laser e estudo granulométrico. O equipamento utilizado foi o Granulômetro CILAS 1064. O diâmetro das partículas do pó de vidro utilizado na análise térmica foi menor que 100 μ m tanto para o vidro como recebido quanto para o refundido. Para realização das difratometrias de raios-X e espectroscopias Micro-Raman utilizou-se amostras polidas e tratadas termicamente. O ensaio de granulometria foi realizado no LAMIR -Laboratório de Análises Mineralógicas localizado na UFPR-Universidade Federal do Paraná.

3.2. Análise Química

O vidro como recebido teve sua composição química obtida por análise química quantitativa realizada pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais UFSCar / UNESP sob a identificação de Certificado de Análise AQ06-000166.

Método utilizado na análise química: A amostra foi solubilizada em meio ácido, sendo os constituintes de interesse determinados em espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES), modelo VISTA da marca Varian, exceto para os elementos Na e K que foram determinados em espectrofotômetro de absorção atômica com chama, modelo Spectra A640 da marca Varian (IT AQ-199 rev. 004). O elemento Si foi calculado por diferença.

3.3. Análise Térmica

Na análise térmica diferencial, também conhecida pela sigla “DTA”, do inglês: *Differential Thermal Analysis*, a diferença de temperatura de uma amostra em relação à de um material inerte de referência é medido, enquanto ambos estão sujeitos a idênticos tratamentos térmicos. A resposta obtida por tal análise é um gráfico da diferença de temperatura versus a temperatura da referência, os eventos térmicos são caracterizadas neste gráfico como mudanças abruptas de inclinação, para transições de fase de segunda ordem, e por picos ou vales, para transições de primeira ordem. Como exemplo de transição de fase de segunda ordem citamos a transição vítrea e de transição de primeira ordem a cristalização [45].

Na calorimetria diferencial de varredura, também conhecida por “DSC”, do inglês: *Differential Scanning Calorimetry* a potência fornecida às fontes que aquecem as amostras de referência e de estudo é monitorada, sendo que a potência fornecida à amostra de estudo varia de maneira que sua temperatura seja igual à temperatura da amostra de referência. A resposta obtida por tal análise é um gráfico da taxa de variação da potência fornecida a fonte que aquece a amostra de estudo versus a temperatura da amostra de referência. Os fenômenos térmicos detectados aqui são os mesmos detectados pelo DTA [45].

Na termogravimetria, também conhecida pela sigla “TG”, do inglês: *Thermogravimetry*, medidas de mudança na massa da amostra com a temperatura são realizadas. Esta técnica é limitada pelo fato de que nem todos os eventos térmicos são acompanhados por mudança de massa. Porém, para processos como decomposição e oxidação muitas informações podem ser obtidas por TG [45].

O equipamento utilizado para análise TG/DTA foi o TGA/SDTA 851e da METTLER-TOLEDO. Os ensaios foram realizados no LAMIR -Laboratório de Análises Mineralógicas localizado na UFPR- Universidade Federal do Paraná. Os vidros analisados estavam em pó com grãos de diâmetros menores que 100 μ m, sendo a massa de pó de vidro CR analisada de 24,6473mg e do R de 34,2071mg. As análises foram realizadas em cadinho de platina entre as temperaturas de 25°C e 1000°C com taxa de aquecimento 5°C/min em atmosfera de oxigênio e material de referência também oxigênio.

O equipamento utilizado para obtenção da análise DSC foi o NETZSCH DSC 404 e cadinho de platina. O ensaio DSC foi realizado no LAMAV -Laboratório de Materiais Vítreos do DEMA - Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar Universidade Federal de São Carlos. Esta análise foi realizada entre as temperaturas de 40°C e 1300°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, o material de referência foi o vazio. A massa de vidro analisada foi de 30,500mg.

3.4. Preparação das Amostras

Amostras de CR e de R seguiram processos diferentes de preparação. O processo de preparação das amostras de CR se dividiu em três etapas. A primeira foi o desgaste de pedaços, uma vez que eram de formas irregulares, até que obtivéssemos um lado plano, a fim de serem possíveis as colagens dos pedaços em um suporte adequado e eliminação de pontas para que elas, as pontas, não danificassem as lixas. A segunda etapa compreendeu o desgaste da superfície que seria polida, sendo o procedimento realizado lixando as amostras com lixas de diferentes granulometrias, de mais grossas até mais finas. Por fim, a terceira etapa compreendeu o polimento usando pano e agentes de polimento até que as amostras apresentassem uma superfície espelhada, embora isto nem sempre tivesse sido possível. Vários tamanhos de amostras foram obtidos, as áreas das superfícies planas ficaram entre $0,25\text{cm}^2$ e $0,70\text{cm}^2$.

Para as amostras de R a preparação compreendeu o desgaste em lixa fina e polimento, uma vez que já tinham um bom acabamento. Amostras de áreas de superfícies planas entre $0,84\text{cm}^2$ e $2,5\text{cm}^2$ foram obtidas. As amostras nem sempre tiveram o acabamento esperado, superfície tipo espelho. No caso do polimento realizado com alumina da marca AROTEC nenhuma das amostras ficou com bom acabamento, isto devido, provavelmente, a falta de qualidade do produto.

Foram preparadas 44 amostras de como recebido e 12 amostras de refundido. A limpeza das amostras após o polimento foi realizada em ultra-som por 10 minutos com as amostras mergulhadas em acetona. Após os tratamentos térmicos e quando houve necessidade as amostras foram limpas com algodão embebido em acetona ou papel de celulose molhado com acetona.

A politriz utilizada na preparação das amostras foi uma politriz mecânica DP-10 da marca PANAMBRA. As lixas utilizadas foram as de números 80, 180, 220, 400, 600, 800, 1000 e 1200 de várias marcas que usam a norma ANSI B74.18-1996 para graduação. Os panos de polimento utilizados foram da marca BUEHLER LTD. do CATÁLOGO No. 40-7618 TEXMET®. Os agentes de polimento utilizados foram: alumina para polimento metalográfico marca AROTEC $1\mu\text{m}$ e marca STRUERS $1\mu\text{m}$, diamante em suspensão para polimento metalográfico $(\frac{1}{4})\mu\text{m}$ marca AROTEC e óxido de cério em pó misturado com água potável.

Todos os procedimentos realizados na preparação das amostras foram feitos no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

3.5. Tratamentos Térmicos

As amostras foram tratadas termicamente em um forno elétrico construído no LAMAV (Laboratório de Materiais Vítreos e Vitro-Cerâmicas do DEMa-UFSCar) desenvolvido para tratamentos térmicos de vidros. A estabilidade do forno é da ordem de $\pm 1^\circ\text{C}$. Na Figura 3.5.1 é apresentado um diagrama do forno. Depois de polidas e limpas no ultra-som as amostras eram colocadas em cadinho de cerâmica e então colocadas dentro do forno.

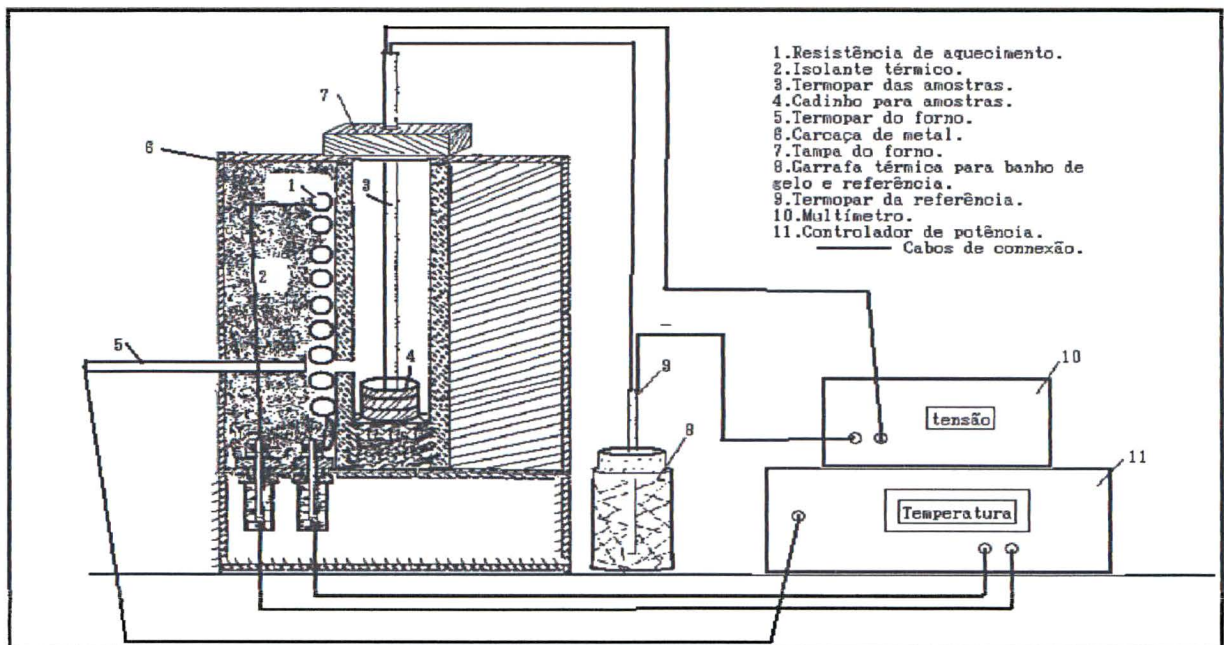


Figura 3.5.1. Diagrama do forno utilizado para tratamentos térmicos. Na parte de cima a direita é apresentado um índice que relaciona equipamento com seu nome a partir de um número.

Tratamentos térmicos preliminares foram realizados a fim de avaliar a cristalização e o amolecimento das amostras. Estes tratamentos foram de uma etapa, ou seja, em um determinado tempo em uma temperatura. Obtivemos que entre 600°C e 700°C houve cristalização superficial das amostras que foram polidas, as amostras CR e R sem polimento não apresentaram cristalização em nenhuma temperatura estudada. A cristalização, quando ocorreu, foi em tratamentos térmicos feitos por intervalos de tempo consideráveis como 24 horas. Intervalos de tempo menores como 10 horas não produziram cristalização, pelo menos não visível por microscopia óptica de reflexão.

Para estudo fizemos tratamentos nas temperaturas de 650°C e 670°C por intervalos de tempo de 24, 48, 72, 96 horas. Estas temperaturas foram as que forneceram mais cristalização superficial dentre as avaliadas. Os tratamentos térmicos foram realizados no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

3.6. Microscopia Óptica de Reflexão (MO)

O microscópio óptico OLYMPUS BX51 com câmera OLYMPUS U-PMTVC localizado no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná foi utilizado neste trabalho. Por microscopia óptica de reflexão pudemos verificar o estado da superfície depois do polimento e depois do tratamento térmico, a morfologia dos cristais formados e as imagens para análise da cinética de cristalização. Para determinação dos parâmetros necessários para obtenção da dureza Vickers e da tenacidade à fratura imagens de microscopia óptica de reflexão também foram utilizadas.

3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico utilizado foi da marca JOEL modelo JSM-6360LV Scanning Electron Microscope (300 milX) localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná . Esta técnica permitiu obter imagens dos cristais com mais qualidade que as obtidas por microscopia óptica, assim como a visualização de cristais que não eram visíveis por microscopia óptica. Para revelar melhor os cristais foram realizados ataque ácido nas amostras e metalização das superfícies cristalizadas das amostras com ouro. O ataque ácido foi realizado pelo mergulho das amostras por um minuto em solução 0,5% de ácido sulfúrico O metalizador utilizado foi da marca BALZERS modelo SCD030-Balzers Union FL 9496 Balzers.

3.8. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDX)

O equipamento utilizado para obtenção das espectroscopias de energia dispersiva está acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Esta técnica foi utilizada para análises químicas quantitativas de pequenas regiões. Foram feitas espectroscopias dos cristais e do vidro ao redor destes a fim de conhecer a distribuição dos elementos químicos. A tensão utilizada em todas as análises foi de 20kV.

3.9. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Utilizou-se o microscópio de força atômica SPM-9500J3 da Shimadzu do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná em modo contato. A partir deste tipo de microscopia pudemos obter imagens de três dimensões das superfícies polidas, verificando como cada agente de polimento agiu na superfície e dentro do possível relacionar a cristalização com a forma da superfície após o polimento.

3.10. Difractometria de Raios-X (DX)

O equipamento utilizado na obtenção dos espectros de raios-X foi o Shimadzu XRD-6000 localizado no Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná com tubo Cu-K α . A partir desta técnica foi possível identificar parcialmente as fases cristalinas. A técnica experimental θ - 2θ foi utilizada.

3.11. Espectroscopia Micro-Raman

Utilizou-se o equipamento marca Jobin-Yvon modelo U-1000 localizado no Laboratório de Química Ambiental e de Materiais do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Os espectros foram obtidos com a utilização de laser vermelho e um spot de diâmetro de 2 μ m. Por esta técnica foi possível identificar as ligações químicas presentes em um único cristal, direcionando o laser diretamente sobre ele. Espectroscopias dos cristais e do vidro foram realizadas, porém as do vidro não puderam ser obtidas devido à alta fluorescência.

3.12. Cinética de Cristalização

Para obtenção dos parâmetros da cinética de cristalização o procedimento foi a obtenção de imagens por microscopia óptica das superfícies cristalizadas, avaliação da cristalização por intermédio do programa computacional “*freeware*” UTHSCSA *ImageTool*, disponível na página <http://www.ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html> [68], e ajuste de curvas aos pontos experimentais. Obtiveram-se as imagens por microscopia óptica varrendo a região central das amostras. O procedimento para a realização das medidas por tal programa pode ser encontrado no menu “*Help*” do mesmo. A avaliação da cristalização foi realizada pela contagem do número de cristais em cada foto, medida do comprimento dos maiores cristais visualizados em cada foto e área ocupada pelos cristais em cada foto. O programa UTHSCSA *ImageTool* [68] permite a realização destas medidas com o uso de suas ferramentas. Foram obtidas aproximadamente 340 imagens, em torno de 10 para cada amostra, sendo todas analisadas. A área superficial analisada em cada amostra foi de aproximadamente

$8332960\mu\text{m}^2$. Estes parâmetros forneceram por intermédio do ajuste de retas aos pontos experimentais os valores das taxas de nucleação, taxas de crescimento, parâmetros de Avrami conforme as Equações 2.7.7, 2.7.10 e 2.7.13 respectivamente e tempo de indução. A taxa de nucleação é o coeficiente angular da reta ajustada aos pontos do gráfico: quantidade de núcleos por área, N_s , versus tempo de tratamento térmico, t . A taxa de crescimento é o coeficiente angular da reta ajustada aos pontos do gráfico: comprimento do maior cristal, L , versus tempo de tratamento térmico, t . O parâmetro de Avrami, n , é o coeficiente angular e o K é o coeficiente linear da reta ajustada aos pontos do gráfico: $\ln(-\ln(1-\alpha))$ versus $\ln(t)$.

3.13. Microdureza Vickers e Tenacidade à Fratura

Amostras mais cristalizadas e outras sem tratamento algum foram selecionadas para obtenção das microdureza Vickers e tenacidade à fratura. O procedimento seguiu com a fixação das amostras em suporte adequado, microindentações e imagens de microscopia óptica das impressões. Foram realizadas cinco microindentações em cada amostra. Pelas imagens e pelo programa computacional UTHSCSA *ImageTool* [68] medimos os comprimentos das trincas e das diagonais da impressão. A média dos comprimentos das trincas forneceu c_o para cada amostra, a média dos comprimentos das diagonais forneceu d_l para cada amostra. De posse desses valores e por intermédio da Equação 2.8.2 e da Tabela 2.8.1 onde é mostrada a equação para determinação da micro-dureza Vickers obtivemos os valores das tenacidade à fratura e microdureza Vickers de cada amostra analisada. Os ensaios de microindentações foram realizados por intermédio do equipamento Shimadzu HV-1000. As imagens de microscopia óptica foram obtidas logo após as indentações para minimizar o efeito do meio ambiente na trincas geradas.

3.14. Indentação Instrumentada

Algumas amostras foram selecionadas para os ensaios de indentação instrumentada. A seleção se baseou em amostras que apresentassem suas superfícies cristalizadas o menos onduladas possível. O procedimento seguiu com a fixação das amostras em suportes adequados, indentação instrumentada e organização dos resultados. O equipamento utilizado para indentação instrumentada foi o Nanoindenter XP system (MTS Instruments) localizado no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. Os ensaios foram realizados nas proximidades dos cristais, na parte amorfa, em regiões com muitos cristais a fim de estabelecer a influência deles nas propriedades do vidro. Ensaios realizados sobre os cristais não foram realizados por medida de segurança devido ao fato dos cristais se despedaçarem com facilidade durante indentações realizadas como testes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dois tipos de vidros foram estudados. O como recebido (denominado CR), com amostras provenientes da quebra de um dispositivo isolador e o refundido (denominado R), que foi o vidro como recebido refundido para a preparação de amostras com formatos regulares. A divisão foi feita entre vidro como recebido e vidro refundido pelo fato de visualmente o vidro refundido apresentar uma coloração um pouco diferente do vidro como recebido, o que pode ser devido à evaporação de alguma substância durante a re-fusão.

Na Tabela 4.1 é apresentada a composição química do vidro CR. As quantidades das substâncias presentes são apresentadas em porcentagem em peso.

Tabela 4.1. Constituintes do vidro como recebido expresso em porcentagem em peso. Obtido por análise química quantitativa.

Constituintes	SiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	BaO	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3
Vidro %	66,81	2,30	12,61	6,86	3,44	3,91	4,06	0,014

A composição química do vidro CR mostra que é um vidro silicato com 66,81% de SiO_2 . Os óxidos de potássio, sódio, cálcio, bário e magnésio são considerados como modificadores de rede, segundo a classificação de Zachariasen [1]. Os óxidos de potássio e sódio são normalmente inseridos nos vidros silicatos para mudanças de algumas propriedades, como diminuição da viscosidade [1]. Os óxidos de cálcio, bário e magnésio contribuem ligando a rede podendo dificultar o movimento atômico. Assim, algumas vezes, são considerados como prejudiciais à cristalização. O óxido de magnésio é um componente utilizado pela indústria de vidros para evitar cristalização indesejada [69]. O óxido de alumínio, que é um óxido intermediário, leva íons Al^{+3} , os quais farão parte da estrutura do vidro substituindo alguns íons Si^{+4} e garantirão a eletro-neutralidade que é afetada devido à inserção de íons positivos provenientes dos óxidos modificadores de rede [1].

Os resultados das análises térmicas são mostrados nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5. Na Figura 4.1 o resultado da DSC do vidro CR mostrando a temperatura de transição vítrea T_g em aproximadamente 580°C conforme a mudança abrupta de inclinação da curva. Nenhum fenômeno exotérmico foi evidenciado pela DSC. Nas Figuras 4.2 e 4.3 temos os resultados das DTA s para os vidros CR e R respectivamente. Elas mostram que ambos os vidros possuem comportamentos térmicos muito semelhantes, com as temperaturas de transição vítrea T_g em aproximadamente 580°C e a ocorrência de fenômenos exotérmicos em aproximadamente 980°C. Os fenômenos exotérmicos são evidenciados pelos picos largos apresentados entre 900°C e 1000°C.

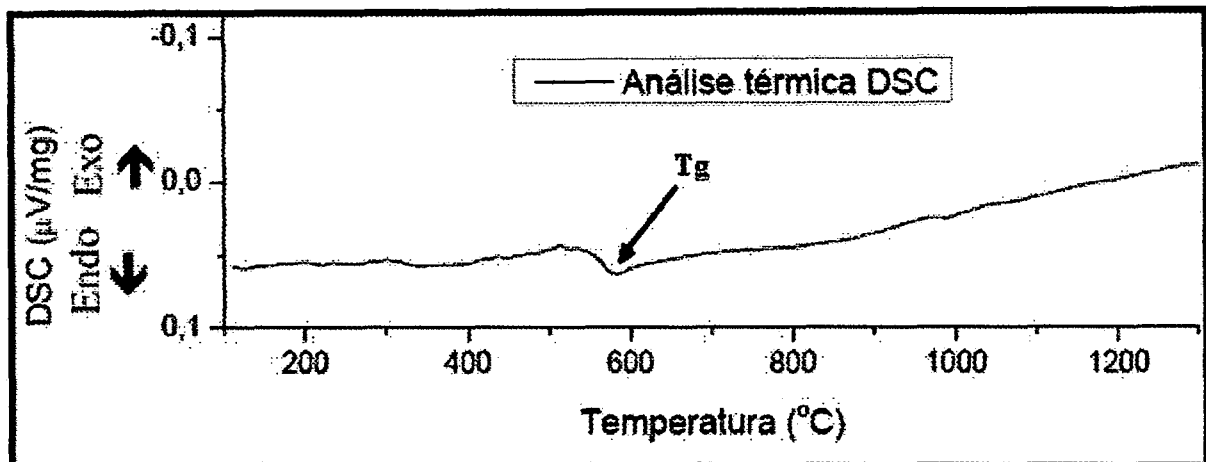


Figura 4.1. Resultado da análise térmica DSC ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para o vidro CR. Massa de pó de vidro analisada 30,500mg, material de referência vazio. A região de transição vítrea ($T_g \cong 580^{\circ}\text{C}$) é caracterizada no gráfico por T_g .

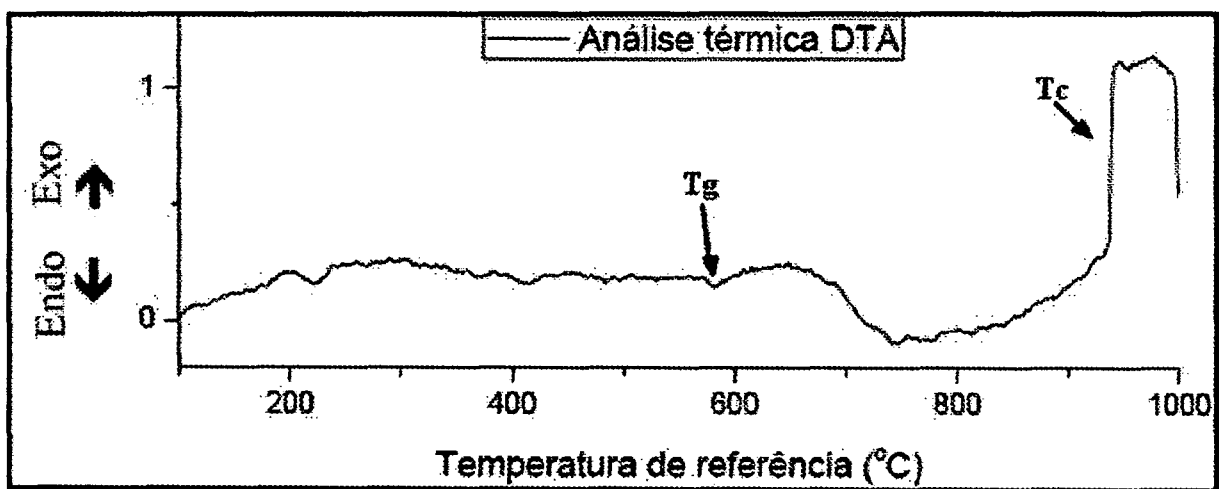


Figura 4.2. Resultado da análise térmica DTA ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para o vidro CR em pó (grãos com diâmetro menor que $100\mu\text{m}$, massa de pó utilizada: 24,6473mg, tratamento em atmosfera de oxigênio e material de referência oxigênio). As regiões de transição vítrea ($T_g \cong 580^{\circ}\text{C}$) e de um fenômeno exotérmico ($T_c \cong 980^{\circ}\text{C}$) são caracterizadas no gráfico por T_g e T_c respectivamente.

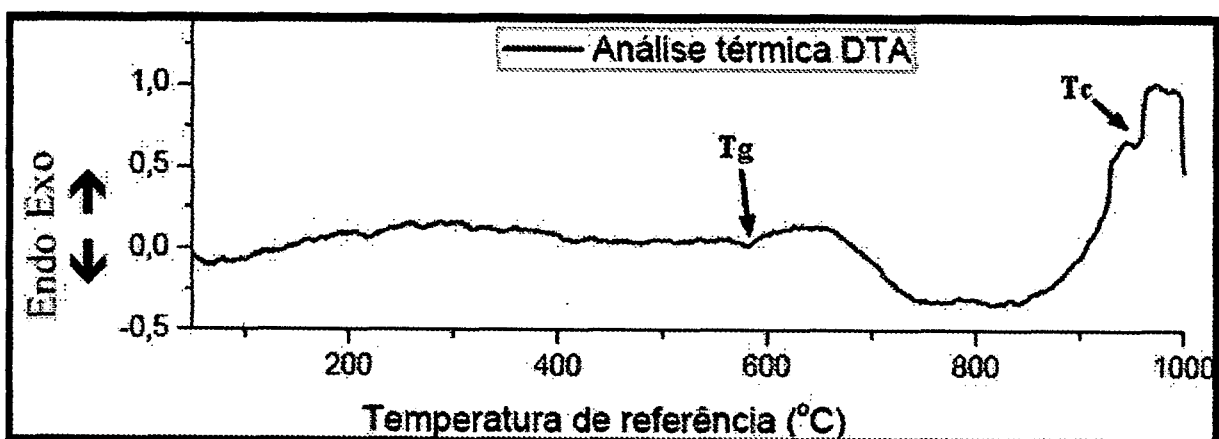


Figura 4.3. Resultado da análise térmica DTA ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para o vidro R em pó (grãos com diâmetro menor que $100\mu\text{m}$, massa de pó utilizada: 34,2071mg, tratamento em atmosfera de oxigênio e material de referência oxigênio). As regiões de transição vítrea ($T_g \cong 580^{\circ}\text{C}$) e de um fenômeno exotérmico ($T_c \cong 980^{\circ}\text{C}$) são caracterizadas no gráfico por T_g e T_c respectivamente.

O fenômeno exotérmico não foi evidenciado na DSC como vemos na Figura 4.1. Isto se deve provavelmente às diferentes taxas de aquecimento utilizadas nas análises térmicas. Na DSC a taxa de aquecimento foi de 10°C/min, nas DTA s foi de 5°C/min. O fato da taxa de aquecimento da DSC ser maior que das DTA pode não ter deixado a amostra analisada tempo o suficiente para o fenômeno exotérmico ser evidenciado como foi nas DTA s. Outros motivos que podem ser responsáveis pelo aparecimento dos fenômenos exotérmicos nas DTA s e não na DSC, quando considerarmos o fenômeno exotérmico como uma cristalização, podem ser a contaminação das amostras utilizadas nas DTA durante a moagem, agindo esta contaminação como agente nucleante, ou o fato das análises serem realizadas em atmosferas diferentes, agindo a atmosfera de oxigênio utilizada nas DTA como um agente nucleante. Nas Figuras 4.4 e 4.5 temos os resultados das TG para os vidros CR e R respectivamente. Como mostram estas figuras nenhum evento térmico envolvendo variação de massa ocorreu.

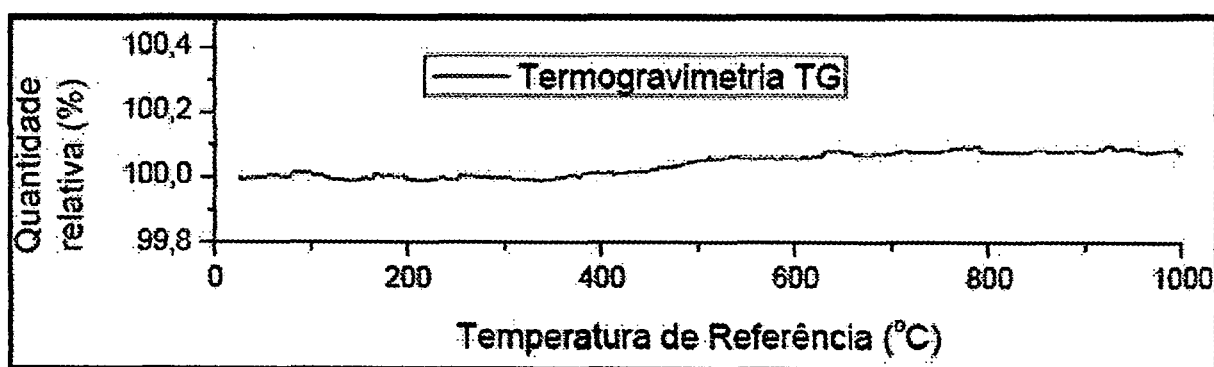


Figura 4.4. Resultado da análise térmica TG (5°C/min) para o vidro CR em pó (grãos com diâmetro menor que 100µm, massa de pó utilizada: 34,2071mg, tratamento em atmosfera de oxigênio e material de referência oxigênio). Nenhum fenômeno envolvendo variação de massa é evidenciado.

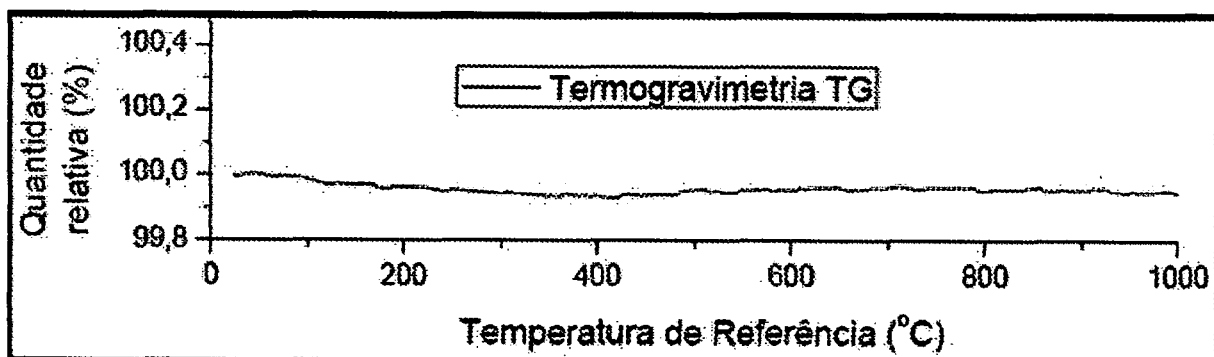


Figura 4.5. Resultado da análise térmica TG (5°C/min) para o vidro R em pó (grãos com diâmetro menor que 100µm, massa de pó utilizada: 34,2071mg, tratamento em atmosfera de oxigênio e material de referência oxigênio). Nenhum fenômeno envolvendo variação de massa é evidenciado.

Tratamentos térmicos acima de 700°C inutilizavam as amostras para os procedimentos seguintes devido ao amolecimento, isto não permitiu que avaliássemos o fenômeno exotérmico em 980°C. Com o objetivo de encontrar uma temperatura que ocorresse cristalização sem amolecimento fizemos vários tratamentos térmicos em amostras sem nenhum tratamento superficial. Variando a temperatura de 500°C até 800°C e o tempo de minutos até horas. Verificamos que não houve cristalização em nenhuma situação. A fim de promover a cristalização superficial usamos o fato de que o estado da superfície do vidro influencia na cristalização. Conforme relatados na literatura, defeitos superficiais, partículas de impureza e alterações na superfície funcionam como sítios de nucleação [34, 35]. Defeitos superficiais e partículas de impureza podem ser inseridos nas superfícies de vidros pelo processo de polimento mecânico [34]. Com polimento mecânico com óxido de cério e tratamentos térmicos variando a temperatura de 500°C até 800°C de minutos até horas, foi verificado que houve cristalização superficial em temperaturas acima de 600°C. Amolecimento foi observado nos tratamentos realizados em temperaturas próximas de 700°C e bastante amolecimento após poucas horas de tratamento em temperaturas acima de 750°C. Na Tabela 4.2 são apresentadas as temperaturas dos tratamentos térmicos realizados como testes para verificar a ocorrência de cristalização. Do fato de que a cristalização só ocorria após polimento mecânico, propusemos o estudo da cinética de cristalização superficial influenciada por polimento mecânico com vários agentes de polimento. Escolhemos como agentes aqueles mais comuns conforme a literatura: óxido de cério [23, 28], alumina [23] e diamante [29]. Utilizamos óxido de cério em pó diluído em água potável, alumina de granulometria 1µm e diamante de granulometria (¼)µm. Os polimentos foram realizados após o desgaste das amostras com lixas SiC de várias granulometrias.

Tabela 4.2. Temperaturas testadas e se houve ou não cristalização e amolecimento.

Temperatura (°C)	500	580	610	620	630	650	670	700	800
Cristalização superficial	não	não	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
Amolecimento	não	não	não	não	não	não	sim	sim	sim

obs:quando houve cristalização foi superficial e após horas de tratamento térmico ocorrendo somente em amostras polidas.

Para estudo da cinética de cristalização superficial e influência da cristalização superficial nas propriedades mecânicas de superfície, propusemos tratamentos térmicos nas temperaturas de 650°C e 670°C, temperaturas que, aparentemente, forneciam mais cristalização superficial, por intervalos de 12, 24, 48, 72 e 96 horas. Submetemos, inicialmente, amostras de CR a tratamentos térmicos na temperatura de 670°C. Todos os polimentos ficaram aparentemente de boa qualidade, superfície como espelho, conforme as imagens de MO mostraram. Porém, podíamos observar que as superfícies não ficavam homoganeamente polidas. Os cantos das amostras, principalmente, tinham aspectos diferentes

dos centros. Isto ocorreu devido à dificuldade de desgastar as amostras de maneira que suas superfícies ficassem planas. O polimento com alumina 1 μ m (marca Struers) resultou em superfícies semelhantes às resultadas pelo polimento com óxido de cério (Figura 4.6.A), e diamante ($\frac{1}{4}$) μ m (Figura 4.6.B). Nas Figuras 4.6.(A-G) são mostradas imagens das superfícies polidas pelos diversos agentes de polimento. Nas Figuras 4.6.(A, B, E, F) temos superfícies como espelho. Nas Figuras 4.6.(C e G) temos os resultados do polimento com alumina 1 μ m (marca AROTEC), as superfícies não ficaram como se esperava (superfície como espelho). Na Figura 4.6.D temos uma imagem da superfície polida com lixa SiC 6,8 μ m.

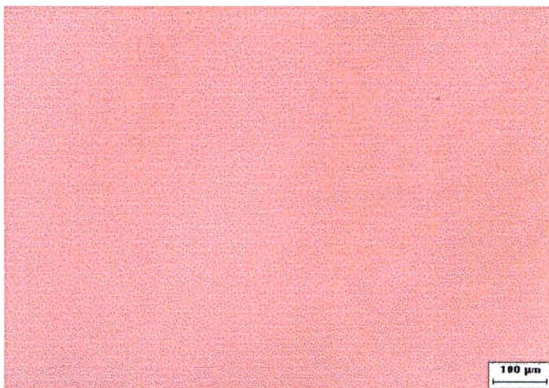


Figura 4.6.A. MO do CR após polimento com óxido de cério.

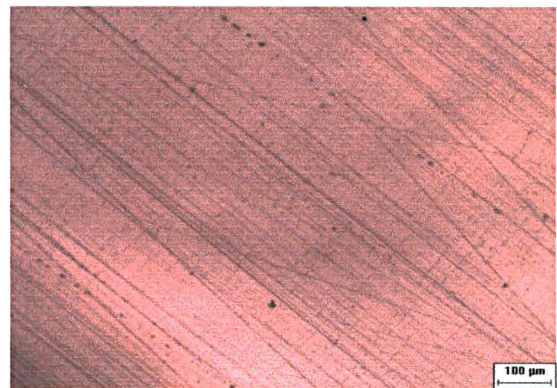


Figura 4.6.D. MO do CR após polimento com lixa SiC 6,8 μ m.

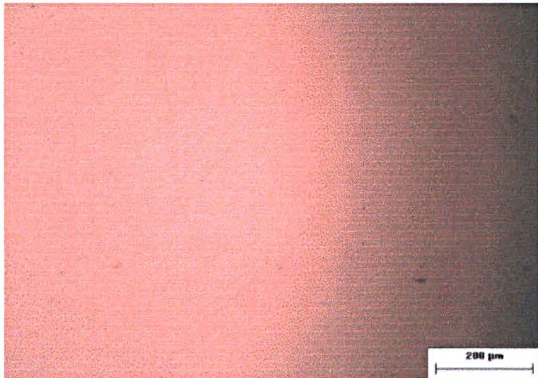


Figura 4.6.B. MO do CR após polimento com diamante ($\frac{1}{4}$) μ m.

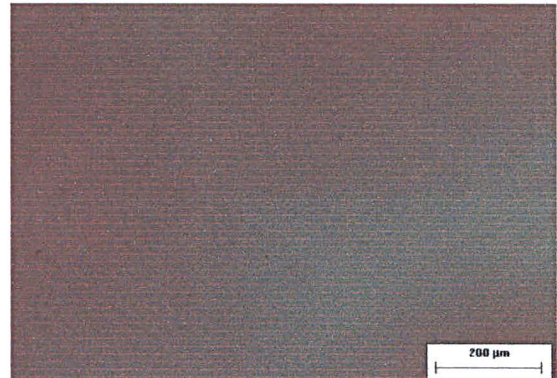


Figura 4.6.E. MO do R após polimento com óxido de cério.

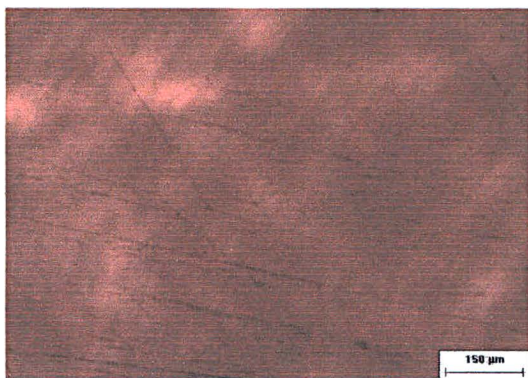


Figura 4.6.C. MO do CR após polimento com alumina 1 μ m (marca AROTEC).

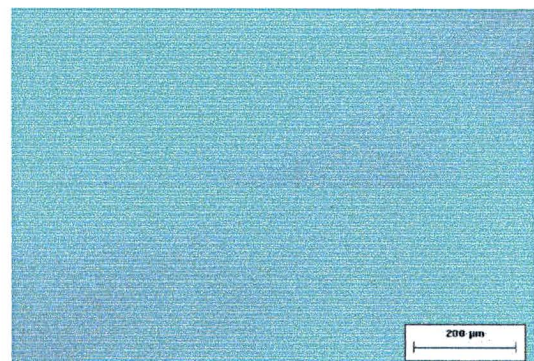


Figura 4.6.F. MO do R após polimento com diamante ($\frac{1}{4}$) μ m.

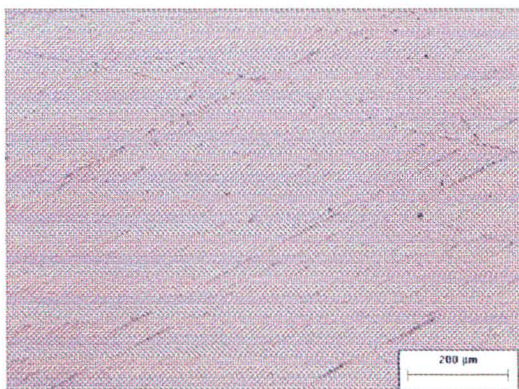


Figura 4.6.G. MO do R após polimento com alumina 1 μ m (marca AROTEC).

Os tratamentos térmicos foram realizados do maior intervalo de tempo para o menor. Desta maneira pudemos obter o tempo de indução, que é um indicativo do tempo mínimo de tratamento térmico para nucleação de cristais antes de fazer os tratamentos de menores intervalos de tempo, 12 e 24 horas. O tempo de indução assumiu o menor valor para o caso do polimento com alumina, 15 horas, como mostra a Tabela 4.4 mais adiante. Assim pudemos prever que, no tratamento térmico por 12 horas, caso houvesse cristalização, esta seria muito pequena, não contribuindo de maneira adequada para os resultados pretendidos. Logo, foi eliminado o tratamento térmico por 12 horas. Após cada tratamento térmico obtivemos imagens por MO das superfícies cristalizadas a fim de avaliar a cinética de cristalização.

Nas Figuras 4.7.(A-F) são mostradas imagens obtidas por MO das superfícies das amostras após os tratamentos térmicos. É evidente que as superfícies foram modificadas pelos tratamentos térmicos pelo aparecimento de uma nova fase ou de várias fases. Como mostram as Figuras 4.7.(A-F) cristais se formaram nas superfícies. Nas Figuras 4.7.(A e D) temos imagens obtidas por MO da amostra CR polida com óxido de cério após tratamento térmico por 96 horas em 650°C e 670°C respectivamente. Nas Figuras 4.7.(B e E) temos imagens da MO da amostra CR polida com alumina 1 μ m após tratamento térmico por 96 horas em 670°C. Na Figura 4.7.G temos uma imagem da MO da amostra CR polida com diamante (1/4) μ m após tratamento térmico por 96 horas em 670°C.

Os cristais, em todas as imagens apareceram mais brilhantes, dispersos na superfície, e em vários formatos. Veja na Figura 4.7.D alguns cristais formados, sendo o maior cristal com aproximadamente 30 μ m de maior comprimento e outros menores que 25 μ m.

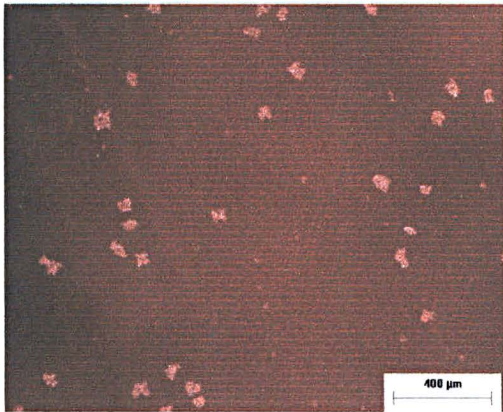


Figura 4.7.A. MO do CR após polimento com óxido de cério e tratamento térmico por 96 horas em 650°C.

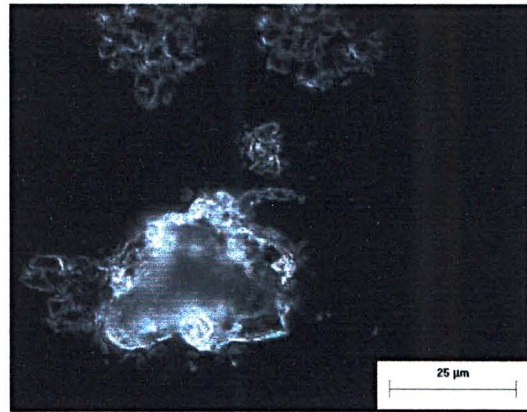


Figura 4.7.D. MO em campo escuro do CR após polimento com óxido de cério e tratamento térmico por 96 horas em 670°C.



Figura 4.7.B. MO em campo escuro da amostra CR após polimento com alumina 1μm e tratamento térmico por 96 horas em 650°C.

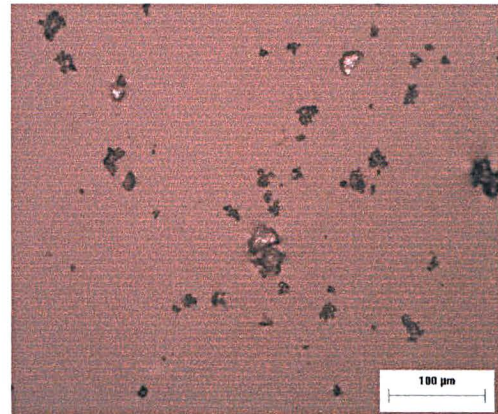


Figura 4.7.E. MO do CR após polimento com alumina 1μm e tratamento térmico por 96 horas em 650°C.

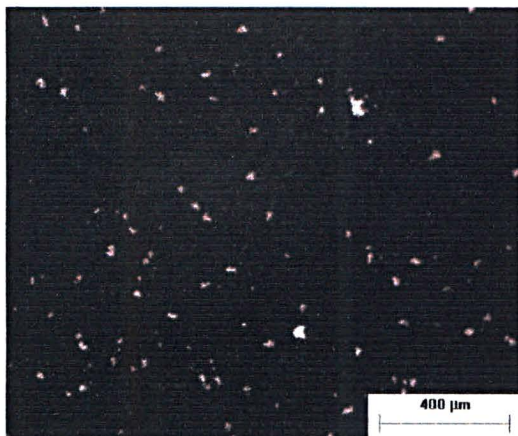


Figura 4.7.C. Microscopia óptica da amostra R após polimento com alumina 1μm e tratamento térmico por 96 horas em 670°C.

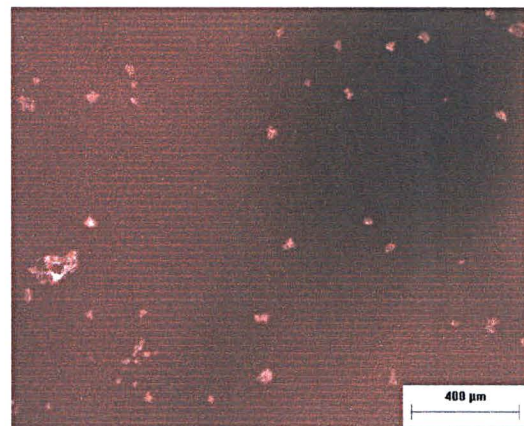


Figura 4.7.F. MO do R após polimento com diamante (1/4)μm e tratamento térmico por 96 horas em 670°C.

Após a análise das imagens das superfícies cristalizadas construímos a Tabela 4.3, onde são mostrados: a quantidade de núcleos por área N_s , o maior comprimento do maior cristal visualizado L e a fração da área total ocupada pelos cristais α . A partir destes resultados construímos os gráficos, por intermédio de um programa computacional, de N_s versus t (Figuras 4.8.(A-C)), L versus t (Figuras 4.9.(A-C)) e $\ln(\ln(1-\alpha))$ versus $\ln(t)$ (Figuras 4.10.(A-C)). Os gráficos mostrados nas Figuras 4.8.(A-C) permitiram concluir que o processo de nucleação de cristais, para a maioria das vezes, se dava de maneira linear com tempo. O mesmo nós concluímos, para a maioria das vezes, para o crescimento de cristais conforme as figuras 4.9.(A-C). Nos casos em que o comportamento linear foi acentuado ajustamos retas aos pontos experimentais a fim de obter a taxa de nucleação e a taxa de crescimento, conforme as Equações 2.2.7 e 2.2.10, e o tempo de indução. Os resultados para estas taxas são apresentados na Tabela 4.4. Para obtenção dos parâmetros de Avrami n e K , assumimos como verdadeira a relação proposta por Avrami Equação 2.2.13, embora as amostras utilizadas possuam pequenas áreas e a cristalização ter sido pouca. Ajuste de retas aos pontos dos gráficos $\ln(\ln(1-\alpha))$ versus $\ln(t)$ mostrados nas Figuras 4.10.(A-C) permitiram a obtenção dos valores destes parâmetros os quais são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.3. Quantidade de núcleos por área N_s , Comprimento do maior cristal L e fração cristalina α para os intervalos de tratamento térmico.

Amostra*	$N(\times 10^7 \text{m}^{-2})$				$L(\times 10^{-6} \text{m})$				$\alpha(\%)$			
	24	48	72	96	24	48	72	96	24	48	72	96
CR/OCe/670	14,7	15,3	16,0	16,8	47	58	75	95	1,9	2,7	3,8	5,3
CR/OCe/650	2,48	2,69	2,88	3,19	37	60	86	113	0,18	1,3	2,7	4,7
CR/Dia/670	7,87	8,46	15,6	23	57	66	67	73	1,9	2,5	4,1	5,5
CR/Dia/650	8,32	21,5	51,3	95,8	30	31	33	17	0,64	0,91	2,3	2,6
CR/Alu/670	7,88	9,68	11,3	12,4	80	97	136	155	1,6	1,9	2,8	3,5
CR/Alu/650	7,6	10,2	15,4	8,42	22	23	21	46	0,78	1,1	2,2	1,6
CR/lixa/650	14	13x10	20x10	44x10	3,9	5,1	7,0	9,2	0,7	1,1	2,0	2,6
R/OCe/670	1,5	2,1	1,63	3,4	54	58	62	67	0,9	1,1	1,6	2,1
R/Dia/670	34	37	17	16	3,0	6,2	43	69	1,0	1,5	3,5	2,6
R/Alu/670	1,9	2,5	4,6	5,3	45	52	46	99	0,61	0,81	1,3	1,6

*Amostra/Pol/h/T. Amostra CR=como recebido e R=refundido/Pol=agente de polimento (Alu=alumina, Dia=diamante, Cério=óxido de cério)/h=tempo de tratamento térmico em horas/T=temperatura de tratamento térmico em graus Celcius. **Intervalo de tempo do tratamento térmico, unidade hora.

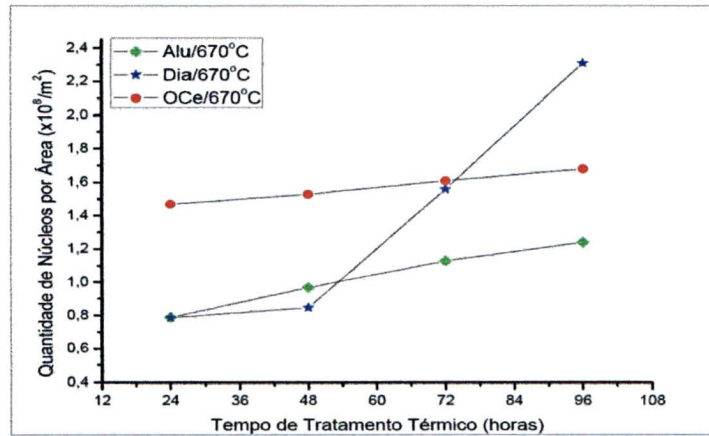


Figura 4.8.A. Gráfico da quantidade de núcleos por área versus tempo de tratamento térmico.
Alu/670°C: amostra de CR polida com alumina 1µm.
Dia/670°C: amostra de CR polida com diamante (1/4)µm.
Oce/670°C: amostra de CR polida com óxido de cério.
 As linhas que ligam os pontos servem somente como guia de olhos.

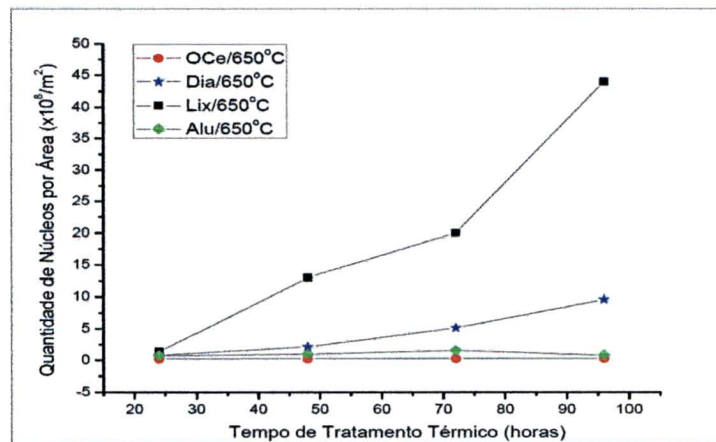


Figura 4.8.B. Gráfico da quantidade de núcleos por área versus tempo de tratamento térmico.
Alu/650°C: amostra de CR polida com alumina 1µm.
Dia/650°C: amostra de CR polida com diamante (1/4)µm.
Oce/650°C: amostra de CR polida com óxido de cério.
Lix/650°C: amostra de CR polida com lixa SiC 6,8µm.
 As linhas que ligam os pontos servem somente como guia de olhos.

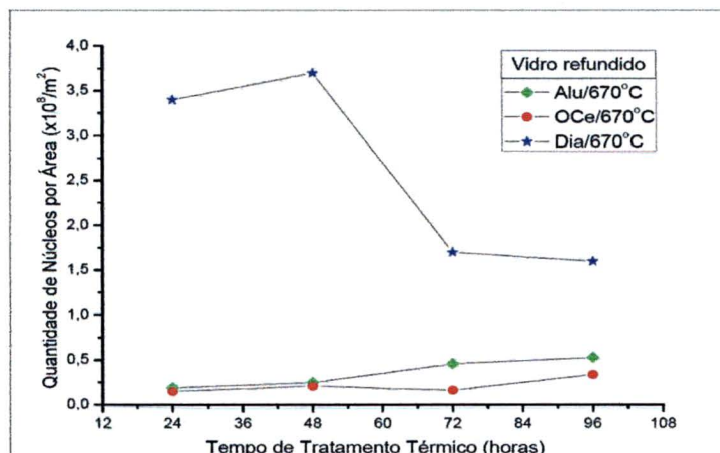


Figura 4.8.C. Gráfico da quantidade de núcleos por área versus tempo de tratamento térmico.
Alu/670°C: amostra de R polida com alumina 1µm.
Dia/670°C: amostra de R polida com diamante (1/4)µm.
Oce/670°C: amostra de R polida com óxido de cério.
 As linhas que ligam os pontos servem somente como guia de olhos.

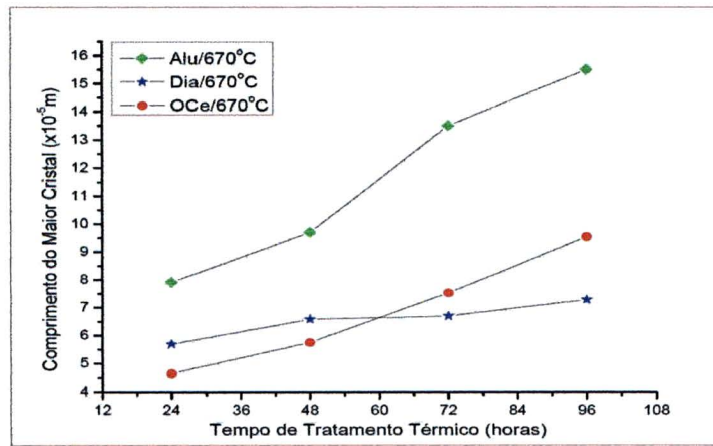


Figura 4.9.A. Gráfico do comprimento do maior cristal versus tempo de tratamento térmico.
Alu/670°C: amostra de CR polida com alumina 1 μ m.
Dia/670°C: amostra de CR polida com diamante (1/4) μ m.
OCe/670°C: amostra de CR polida com óxido de cério.
 As linhas que ligam os pontos servem somente como guia de olhos.

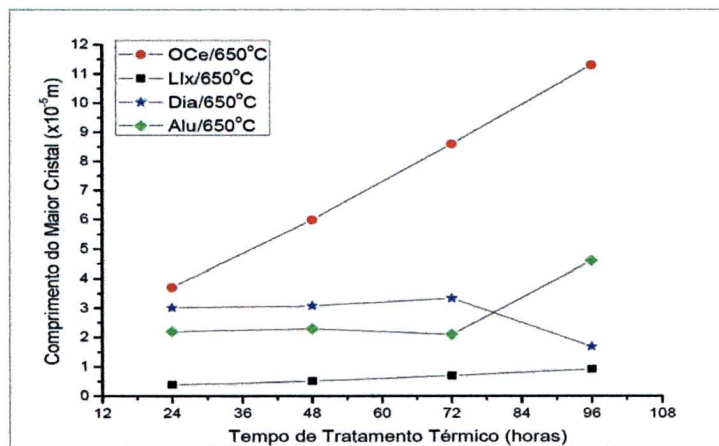


Figura 4.9.B. Gráfico do comprimento do maior cristal versus tempo de tratamento térmico.
Alu/650°C: amostra de CR polida com alumina 1 μ m.
Dia/650°C: amostra de CR com diamante (1/4) μ m.
OCe/650°C: amostra de CR polida com óxido de cério.
Lix/650C: amostra de CR polida com lixa SiC 6,8 μ m.
 As linhas que ligam os pontos servem somente como guia de olhos.

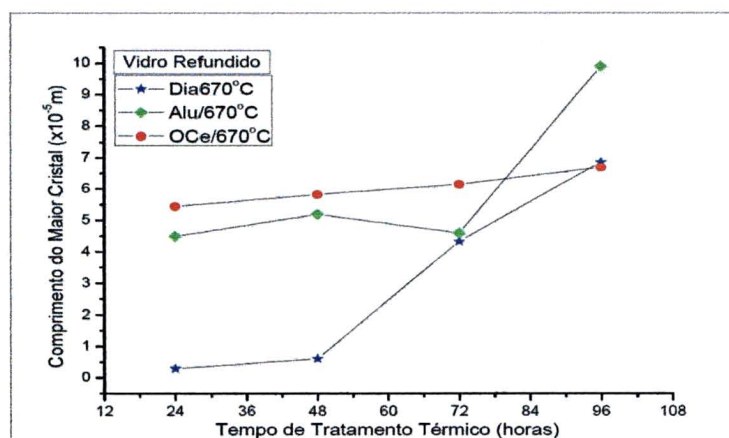


Figura 4.9.C. Gráfico do comprimento do maior cristal versus tempo de tratamento térmico.
Alu/670°C: amostra de R polida com alumina 1 μ m.
Dia/670°C: amostra de R polida com diamante (1/4) μ m.
OCe/670°C: amostra de R polida com óxido de cério.
 As linhas que ligam os pontos servem somente como guia de olhos.

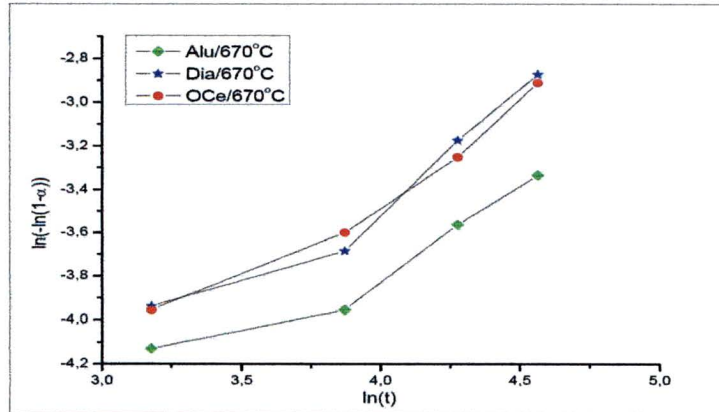


Figura 4.10.A. Gráfico de $\ln(-\ln(1-a))$ versus $\ln(t)$.

Alu/670°C: amostra de CR polida com alumina 1 μ m.

Dia/670°C: amostra de CR polida com diamante (1/4) μ m.

Oce/670°C: amostra de CR polida com óxido de cério.

As linhas que ligam os pontos servem somente como guia de olhos.

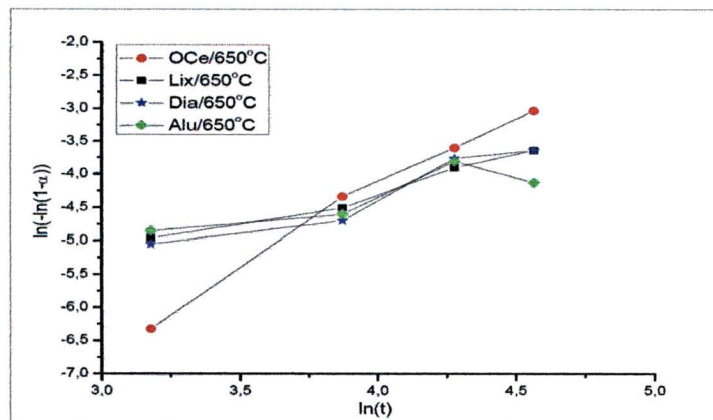


Figura 4.10.B. Gráfico de $\ln(-\ln(1-a))$ versus $\ln(t)$.

Alu/650°C: amostra de CR polida com alumina 1 μ m.

Dia/650°C: amostra de CR polida com diamante (1/4) μ m.

Oce/650°C: amostra de CR polida com óxido de cério.

Lix/650°C: amostra de CR polida com lixa SiC 6,8 μ m.

As linhas que ligam os pontos servem somente como guia de olhos.

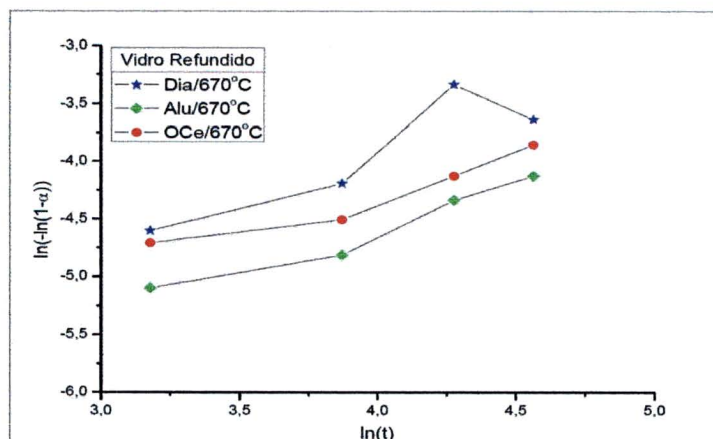


Figura 4.10.C. Gráfico de $\ln(-\ln(1-a))$ versus $\ln(t)$.

Alu/650°C: amostra de R polida com alumina 1 μ m.

Dia/650°C: amostra de R com diamante (1/4) μ m.

Oce/650°C: amostra de R polida com óxido de cério.

As linhas que ligam os pontos servem somente como guia de olhos.

Tabela 4.4. Taxa de nucleação I , taxa de crescimento U , parâmetros de Avrami n e K .

Amostra/Pol/T*	I ($m^{-2}h^{-1}$)	U (m/h)	n	K	t_{ind} (horas)
CR/OCe/670	$(3,0 \pm 0,2) \times 10^5$	$(6,9 \pm 0,6) \times 10^{-7}$	$0,73 \pm 0,09$	$(1,8 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	19
CR/OCe/650	$(6,9 \pm 0,8) \times 10^4$	$(1,05 \pm 0,03) \times 10^{-6}$	$2,4 \pm 0,2$	$(1,1 \pm 0,6) \times 10^{-6}$	17
CR/Dia/670	$(2,2 \pm 0,5) \times 10^6$	$(2,0 \pm 0,4) \times 10^{-7}$	$0,8 \pm 0,2$	$(1,5 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	25
CR/Dia/650	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^7$	NA	$1,1 \pm 0,3$	$(1 \pm 1) \times 10^{-4}$	24
CR/Alu/670	$(6,3 \pm 0,5) \times 10^5$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	$0,6 \pm 0,1$	$(2,4 \pm 0,9) \times 10^{-3}$	15
CR/Alu/650	NA	NA	NA	NA	NA
CR/lixa/650	$(6 \pm 1) \times 10^7$	$(7,4 \pm 0,7) \times 10^{-8}$	$1,0 \pm 0,1$	$(3 \pm 1) \times 10^{-4}$	16
R/OCe/670	NA	$(1,7 \pm 6,1) \times 10^{-7}$	$0,6 \pm 0,1$	$(1,2 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	NA
R/Dia/670	NA	$(10 \pm 2) \times 10^{-7}$	NA	NA	NA
R/Alu/670	$(5,1 \pm 0,8) \times 10^5$	NA	$0,7 \pm 0,1$	$(6 \pm 2) \times 10^{-4}$	19

*Amostra/Pol/T. Amostra CR=como recebido e R=refundido/Pol=agente de polimento (Alu=alumina 1 μ m, Dia=diamante (1/4) μ m, Cério=óxido de cério, lixa = lixa SiC 6,8 μ m) /T=temperatura de tratamento térmico em graus Celsius.

NA: Não avaliado porque não foi possível obter imagens por MO de qualidade.

Para o caso do CR tratado em 670°C o polimento com diamante (1/4) μ m foi o que mais favoreceu a nucleação, sendo a taxa de nucleação $(2,2 \pm 0,5) \times 10^6 m^{-2}h^{-1}$. O polimento que mais favoreceu o crescimento foi com alumina, sendo a taxa de crescimento $(1,1 \pm 0,1) \times 10^6 mh^{-1}$. A constante de Avrami, n , nos três casos, polimento com óxido de cério, e alumina, apresentaram valores menores que 1 o que informa predominância do mecanismo de cristalização pré-determinado/heterogêneo e morfologia dos cristais unidimensional, segundo Tabela 2.1.1. Este resultado não era o esperado. Conforme as MO (Figuras 4.7.(A-F)) e as MEV (Figuras 4.11(A-C), 4.12(A-C) e 4.13 (A e B)) pudemos observar que os cristais tiveram um crescimento discóide , ou seja, em duas dimensões o qual estaria relacionado à $n \approx 2$. Isto se deve provavelmente ao pequeno tamanho das amostras utilizadas e a baixa fração cristalina α . O polimento com óxido de cério e diamante (1/4) μ m forneceram frações cristalinas 5,3% e 5,5% , respectivamente, as maiores obtidas, conforme mostra a Tabela 4.4.

O estudo da cinética de cristalização do CR seguiu com os tratamentos na temperatura de 650°C. Aqui um novo agente de polimento foi incluído, a lixa SiC granulometria 6,8 μ m. Nesta parte o polimento com alumina (marca Arotec) não apresentou o mesmo resultado de antes como mostra a Figura 4.6.G. Novamente o polimento com diamante (1/4) μ m forneceu a maior taxa de nucleação $(1,2 \pm 0,2) \times 10^7 m^{-2}h^{-1}$. Sendo que, o polimento com óxido de cério forneceu $(6,9 \pm 0,8) \times 10^4 m^{-2}h^{-1}$. Neste caso os parâmetros da cinética não foram avaliados para o caso do polimento com alumina, pelo fato dos pontos experimentais obtidos já informarem grandes desvios nas medidas. Isto, possivelmente, sendo decorrência do inadequado estado da superfície após o polimento. Os resultados do polimento com lixa SiC granulometria 6,8 μ m forneceram a mais alta taxa de nucleação, $(6 \pm 1) \times 10^7 m^{-2}h^{-1}$, e a menor taxa de crescimento, $(7,4 \pm 0,7) \times 10^{-8} m/h$ entre todos os tratamentos realizados. A taxa de crescimento para o polimento com diamante (1/4) μ m não foi possível de determinar. Os valores para o parâmetro

de Avrami n novamente ficaram próximos de 1, indicando predominância do mecanismo de cristalização esporádico/heterogêneo e morfologia dos cristais unidimensional, segundo tabela 2.1.1. Aqui, novamente, o resultado não era o que esperávamos. A exceção ficou para o caso do polimento com óxido de cério que apresentou valor $(2,4 \pm 0,2)$ para n , que está de acordo com o observado experimentalmente: mecanismo de cristalização discóide, pré-determinado/heterogêneo e morfologia dos cristais bidimensional.

A avaliação da cinética de cristalização do R foi realizada para temperatura de 670°C e apresentou grandes dificuldades, estas decorrentes do estado apresentado pelas superfícies polidas após os tratamentos térmicos e da não homogênea distribuição de cristais ao longo das superfícies. Assim, nem todos os parâmetros necessários para descrever a cinética de cristalização foram obtidos. A taxa de nucleação do polimento com alumina foi de $(5,1 \pm 0,8) \times 10^5 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ muito próximo do valor apresentado pelo como recebido $(6,3 \pm 0,5) \times 10^5 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Novamente o coeficiente de Avrami n apresentado foi próximo de 1.

Os resultados da cinética de cristalização indicaram que o estado da superfície influencia a cristalização. Cada agente de polimento utilizado forneceu um comportamento distinto dos outros. O polimento com diamante $(\frac{1}{4})\mu\text{m}$ favoreceu mais a nucleação que os outros polimentos, mas não foi tão eficaz no crescimento de cristais quanto foi o óxido de cério ou alumina. O polimento com lixa SiC granulometria $6,8\mu\text{m}$ forneceu a maior taxa de nucleação, porém o menor valor da taxa de crescimento. Houve predominância do mecanismo de cristalização esporádico/heterogêneo e morfologia dos cristais unidimensional, conforme os resultados próximos de 1 para o parâmetro n . Esperava-se para este parâmetro o valor 2, porém o pequeno tamanho das amostras utilizadas e as baixas frações cristalinas fizeram com que este valor fosse subestimado. A maior fração cristalina foi obtida, em média, com o polimento com óxido de cério seguido pelos com diamante $(\frac{1}{4})\mu\text{m}$ e alumina $1\mu\text{m}$, nesta ordem.

As imagens obtidas por MEV comprovaram as diferentes morfologias cristalinas já identificadas por MO. As Figuras 4.11.(A-C), 4.12.(A-C), 4.13.(A e B) são apresentadas algumas das morfologias cristalinas. Nas Figuras 4.11.(A-C) temos imagens obtidas por MEV da superfície cristalizada do CR após polimento com alumina e tratamento térmico por 24 horas (Figuras 4.11.(B e C)) e 96 horas (Figura 4.11.(A)) em 650°C . Nas figuras 4.12.(A-D) e 4.13.(A-D) temos imagens obtidas por MEV das superfícies cristalizadas do CR após polimento com óxido de cério e diamante, respectivamente, e tratamento térmico por 24 horas em 650°C . Nas Figuras 4.14.(A-D) temos outras morfologias cristalinas apresentadas acompanhadas pelas análises químicas dos cristais por EDX.



Figura 4.11.A. MEV do CR após polimento com alumina e tratamento térmico por 96 horas em 650°C. Os cristais são as regiões mais claras.

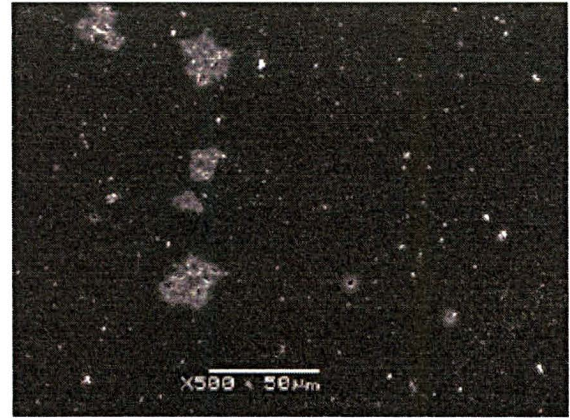


Figura 4.12.A. MEV do CR após polimento com óxido de cério e tratamento térmico por 24 horas em 650°C. Muitos cristais são mostrados. Várias morfologias aparecem.



Figura 4.11.B. MEV do CR após polimento com alumina e tratamento térmico por 24 horas em 650°C.



Figura 4.12.B. MEV do CR após polimento com óxido de cério e tratamento térmico por 24 horas em 650°C.



Figura 4.11.C. MEV do CR após polimento com alumina e tratamento térmico por 24 horas em 650°C. Um cristal de formato irregular esta em destaque.



Figura 4.12.C. MEV do CR após polimento com óxido de cério e tratamento térmico por 24 horas em 650°C. Um cristal de formato irregular, esta em destaque.

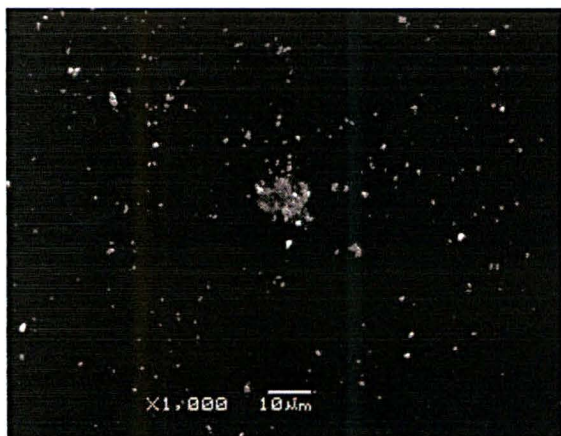


Figura 4.13.A. MEV do CR após polimento com diamante ($\frac{1}{4}$) μm e tratamento térmico por 24 horas em 650°C .

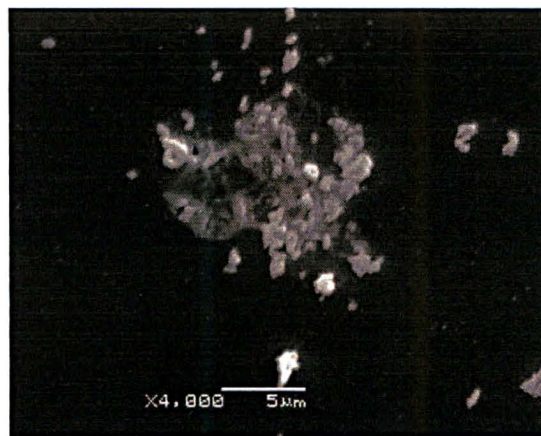


Figura 4.13.B. MEV do CR após polimento com diamante ($\frac{1}{4}$) μm e tratamento térmico por 24 horas em 650°C . Em destaque um cristal maior.

Na Figura 4.14.A temos a EDX de um cristal encontrado na amostra de CR após polimento com alumina seguido de tratamento térmico por 24h em 650°C . O espectro mostrado do lado direito mostra a distribuição das substâncias ao longo do caminho marcado pela linha vermelha da imagem do cristal à esquerda. Observa-se um aumento na quantidade relativa de alumínio e uma diminuição relativa de silício no cristal em relação ao vidro base. O alumínio presente no cristal é certamente proveniente do agente do polimento (alumina $1\mu\text{m}$) utilizado devido a sua alta quantidade relativa. Provavelmente a alumina neste caso agiu como um sítio nucleante.

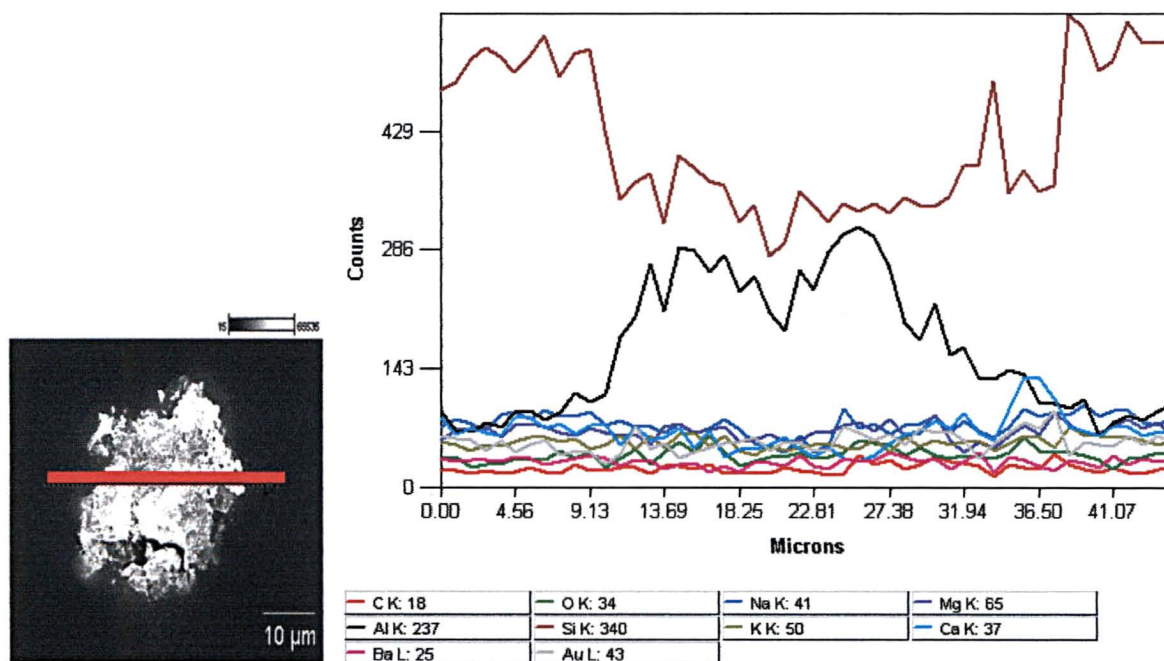


Figura 4.14.A. EDX de um cristal encontrado na amostra de CR após polimento com alumina e tratamento térmico de 24h em 650°C . O espectro mostrado do lado direito mostra a distribuição das substâncias ao longo do caminho marcado pela linha vermelha na foto à esquerda. Observa-se um aumento na quantidade de alumínio e uma diminuição de silício no cristal em relação ao vidro base. Provavelmente a alumina neste caso agiu como um agente nucleante.

Na figura 4.14.B temos a EDX de um cristal encontrado na amostra de CR após polimento com alumina e tratamento térmico 24h em 650°C. O espectro mostrado do lado direito mostra a distribuição das substâncias ao longo do caminho marcado pela linha vermelha na foto à esquerda. Observa-se uma pequena diminuição da quantidade de silício na região ocupada pelo cristal em relação ao vidro base. Diferente da Figura 4.14.A a quantidade de alumínio presente no cristal não mudou em relação a do vidro. O sítio de nucleação deste cristal provavelmente foi um defeito superficial causado pelo polimento.

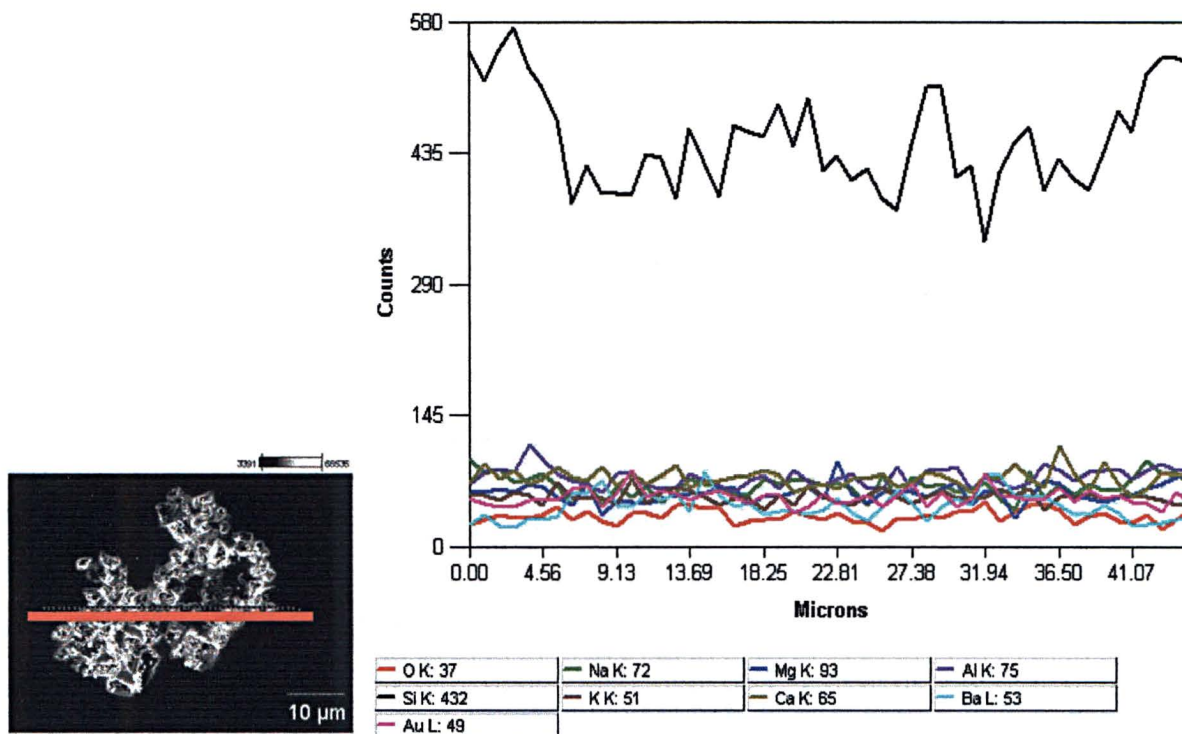


Figura 4.14.B. EDX de um cristal encontrado na amostra de CR após polimento com alumina e tratamento térmico de 24h em 650°C. O espectro mostrado do lado direito mostra a distribuição das substâncias ao longo da direção marcada pela linha vermelha na foto à esquerda. Observa-se uma diminuição da quantidade de silício na região ocupada pelo cristal em relação ao vidro base. O sítio de nucleação deste cristal provavelmente foi um defeito superficial causado pelo polimento.

Na Figura 4.14.C temos a EDX de um cristal de morfologia hexagonal encontrado na superfície da amostra de CR após polimento com alumina e tratamento térmico por 24 horas em 650°C. Observa-se uma diminuição relativa na quantidade de silício do cristal em relação à quantidade no vidro base. Esta diminuição da quantidade de silício se deve ao buraco formado neste cristal devido ao ataque químico realizado antes das obtenções das MEV.

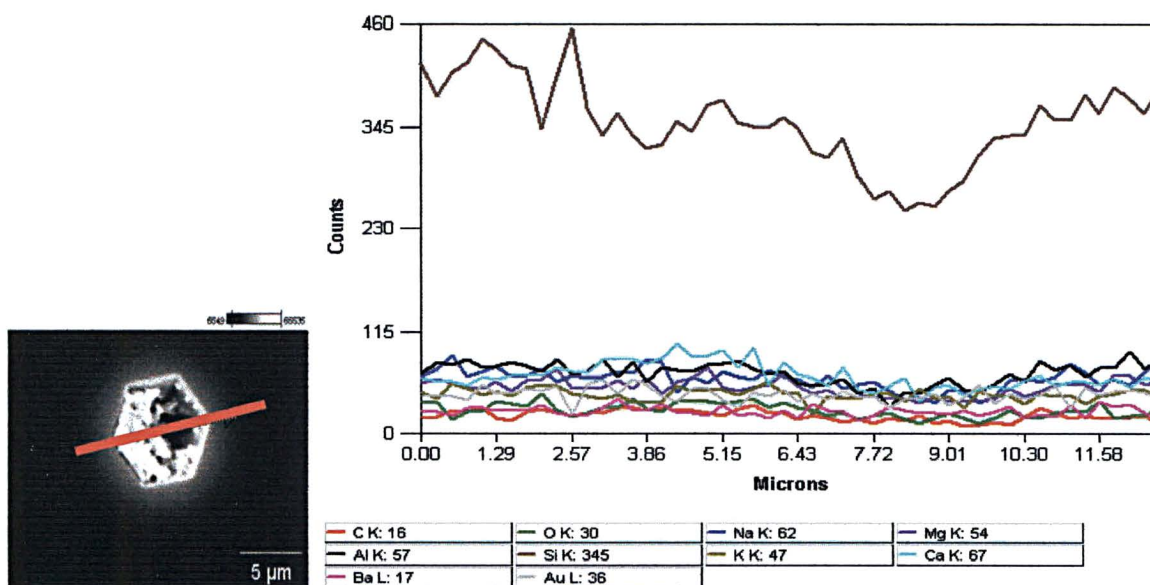


Figura 4.14.C. EDX de um cristal de morfologia hexagonal encontrado na superfície da amostra de CR após polimento com alumina e tratada termicamente por 24 horas em 650°C. Observa-se uma diminuição na quantidade de silício no cristal em relação à quantidade no vidro base devido a um buraco causado no cristal devido ao ataque químico realizado antes das microscopias.

Na figura 4.14.D a EDX de um cristal encontrado na amostra CR polida com óxido de cério seguido de tratamento térmico de 24h em 650°C. Podemos observar uma quantidade relativa maior de cálcio presente no cristal além da presença de cério e titânio. Aquele proveniente do agente de polimento utilizado, este uma contaminação que deve ter ocorrido durante o processo de preparação da amostra. Provavelmente o óxido de cério agiu como um sítio de nucleação.

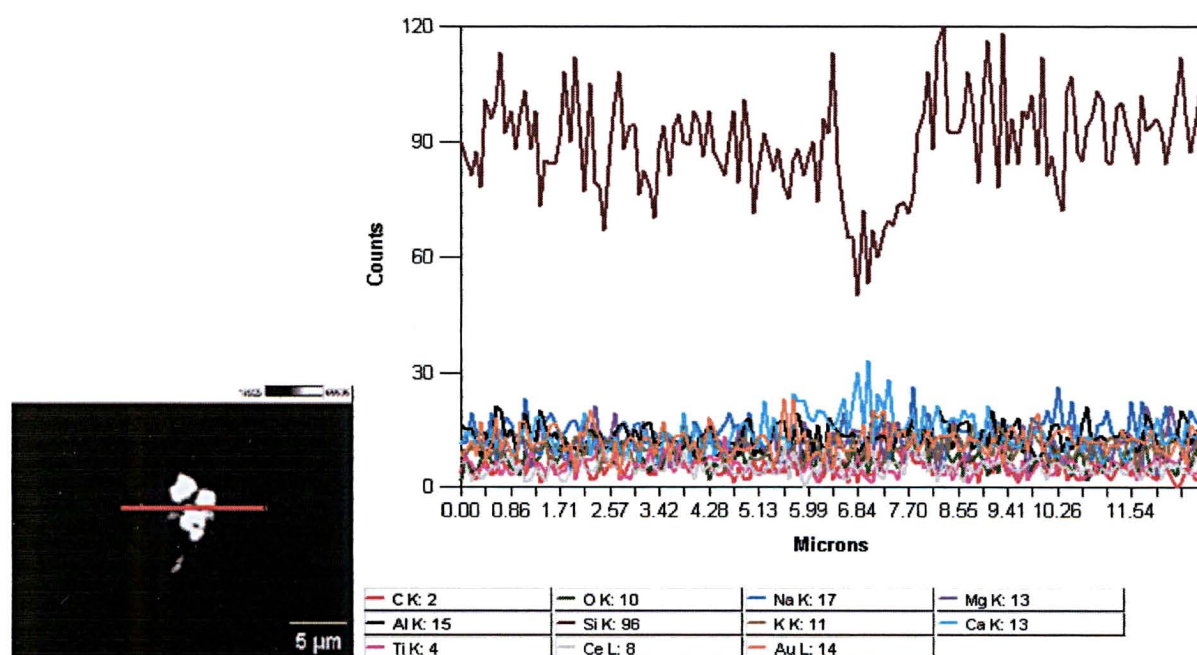


Figura 4.14.D. EDX de um cristal encontrado na amostra de CR após polimento com óxido de cério e tratamento térmico de 24h em 650°C. O espectro mostrado do lado direito mostra a distribuição das substâncias ao longo da direção marcada pela linha vermelha na foto à esquerda. Observamos a presença de cério e titânio na composição do vidro.

Outros cristais foram analisados por EDX. A maioria dos resultados obtidos informou que os cristais possuíam composição química igual a do vidro base sem grandes variações relativas na quantidade de alumínio ou aparecimento de cério. Estes cristais tiveram como sítios nucleantes os danos causados nas superfícies pelos agentes de polimento.

Esperava-se poder relacionar os resultados das microscopias de força atômica realizadas nas amostras polidas com os diferentes resultados da cristalização. Isto não foi possível devido á impossibilidade de diferenciar os AFM de amostra diferentes. AFM realizadas em diferentes posições em uma mesma amostra, como podemos observar nas figuras 4.16.A e 4.16.B, forneceram resultados bastante diferentes. AFM de superfícies de amostras polidas com diferentes agentes forneceram resultados semelhantes. Podemos observar nas Figuras 4.15.A e 4.15.B esta semelhança. Estes dois argumentos anulariam qualquer possibilidade de relação entre o estado da superfície após o polimento e a cristalização. Nas figuras 4.15.A e 4.15.B temos AFM da superfície do CR após polimento com óxido de cério de duas regiões diferentes.

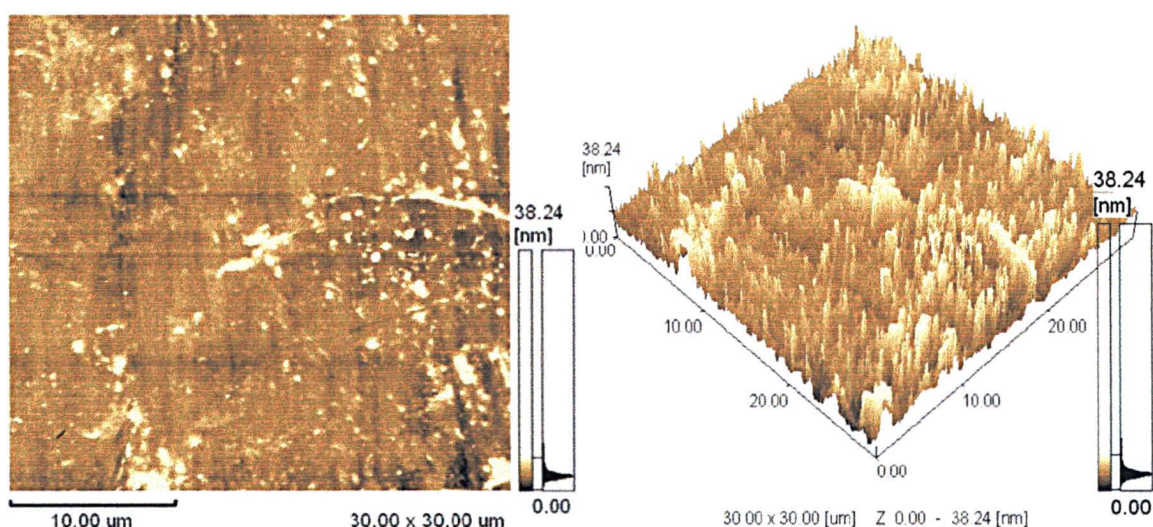


Figura 4.15.A. AFM da superfície do CR polido com óxido de cério. A imagem da esquerda mostra uma visão de cima da superfície onde as diferentes cores denotam altura. A imagem da direita mostra uma visão tridimensional da superfície.

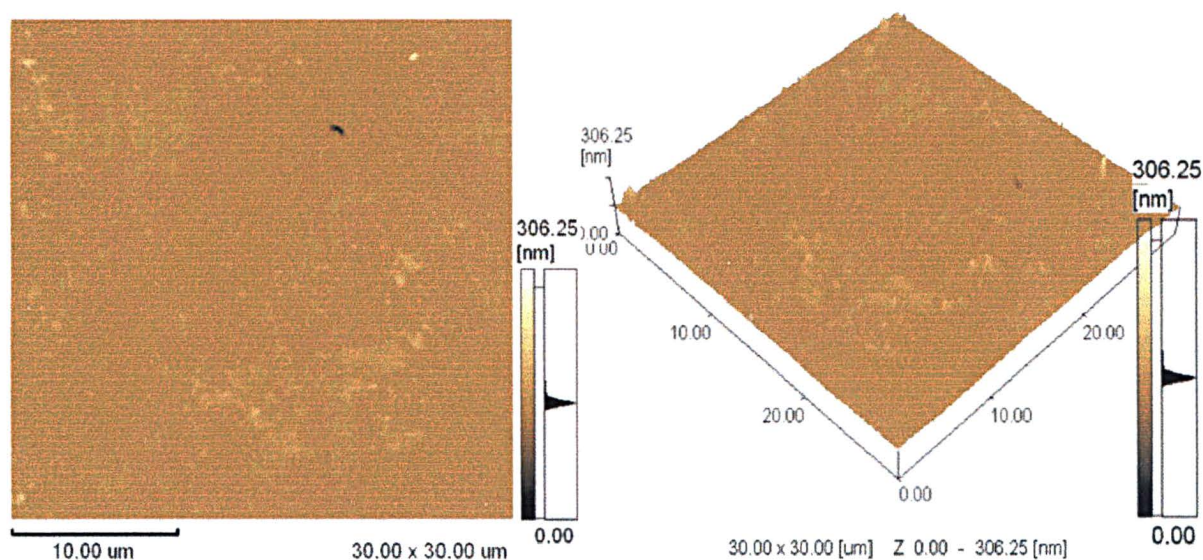


Figura 4.15.B. AFM da superfície do CR polido com óxido de cério. A imagem da esquerda mostra uma visão de cima da superfície onde as diferentes cores denotam altura. A imagem da direita mostra uma visão tridimensional da superfície.

Nas figuras 4.16.A e 4.16.B temos AFM da superfície do CR após polimento com diamante ($\frac{1}{4}$) μm de duas regiões diferentes.

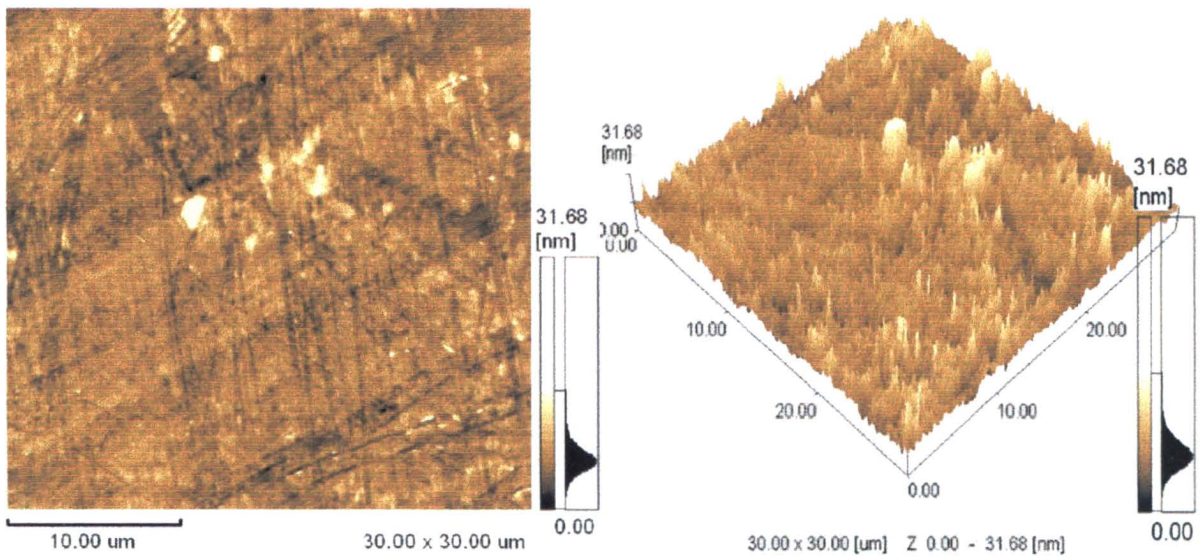


Figura 4.16.A. AFM da superfície do CR polido com diamante ($\frac{1}{4}$) μm . A imagem da esquerda mostra uma visão de cima da superfície onde as diferentes cores denotam altura. A imagem da direita mostra uma visão tridimensional da superfície.

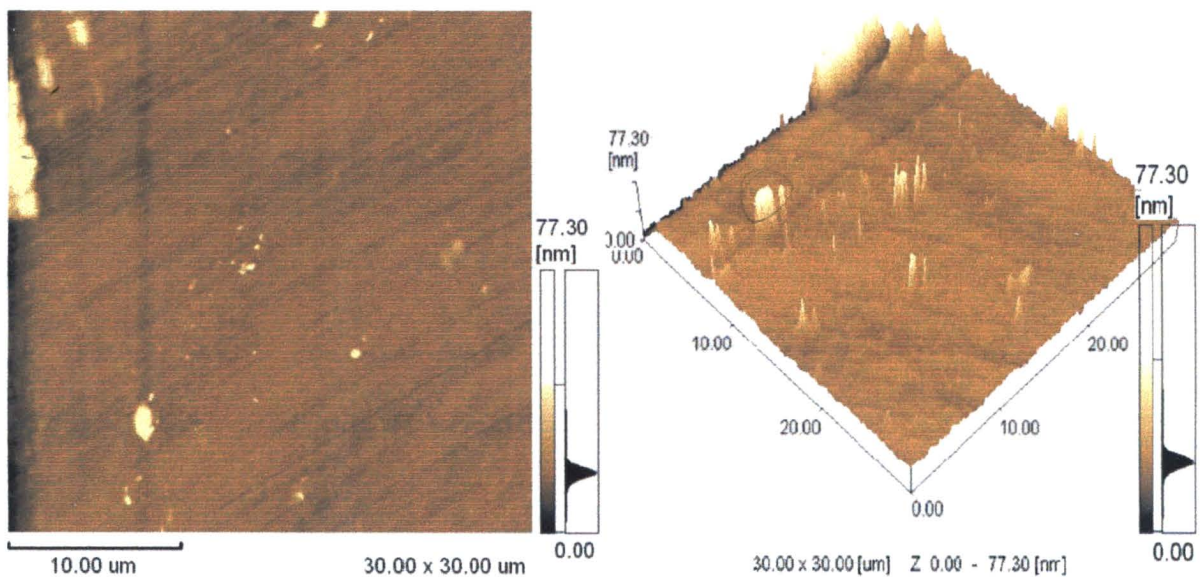


Figura 4.16.B. AFM da superfície do CR polido com diamante. A imagem da esquerda mostra uma visão de cima da superfície onde as diferentes cores denotam altura. A imagem da direita mostra uma visão tridimensional da superfície.

Nas figuras 4.16.A e 4.16.B temos AFM da superfície do CR após polimento com alumina 1 μ m (marca AROTEC) de duas regiões diferentes.

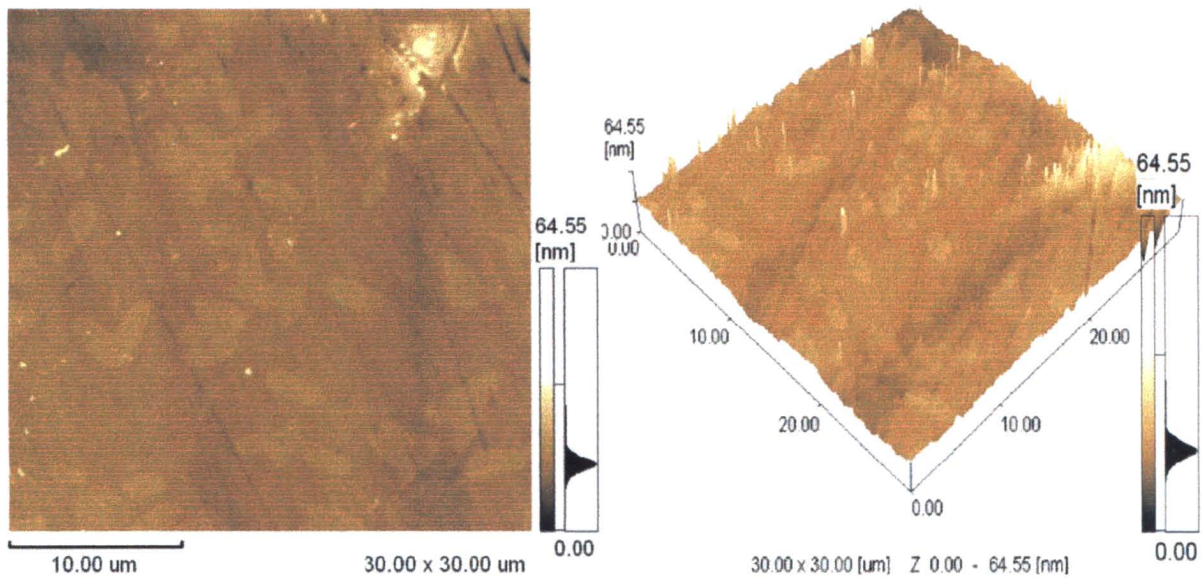


Figura 4.17.A. AFM da superfície do CR polido com alumina 1 μ m (marca AROTEC). A imagem da esquerda mostra uma visão de cima da superfície onde as diferentes cores denotam altura. A imagem da direita mostra uma visão tridimensional da superfície.

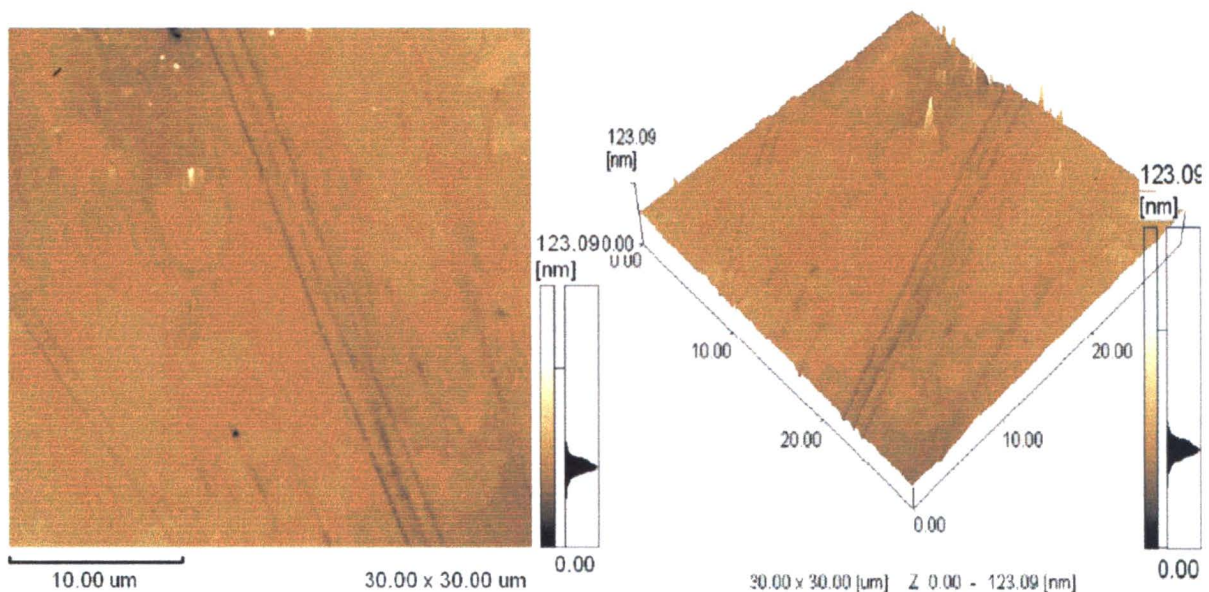


Figura 4.17.B. AFM da superfície do CR polido com alumina 1 μ m (marca AROTEC). A imagem da esquerda mostra uma visão de cima da superfície onde as diferentes cores denotam altura. A imagem da direita mostra uma visão tridimensional da superfície.

Nas figuras 4.16.A e 4.16.B temos AFM da superfície do CR após polimento com lixa SiC 6,8 μ m de duas regiões diferentes. Neste caso as imagens são semelhantes entre si e muito diferentes daquelas do outros polimentos.

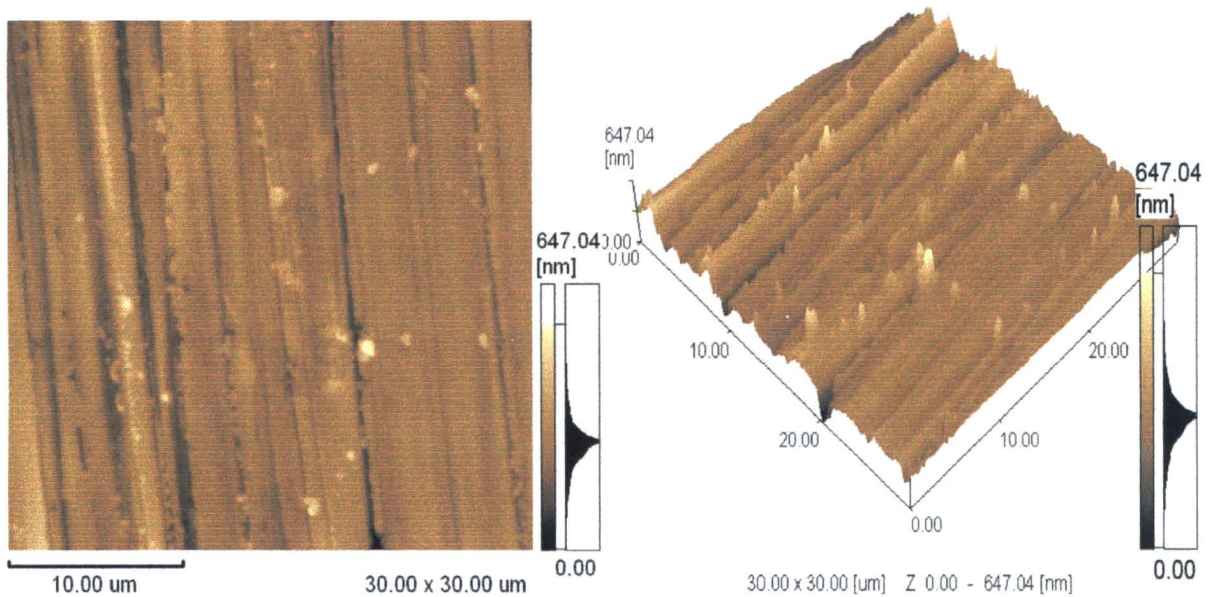


Figura 4.18.A. AFM da superfície do CR polido com lixa SiC 6,8 μ m. A imagem da esquerda mostra uma visão de cima da superfície onde as diferentes cores denotam altura. A imagem da direita mostra uma visão tridimensional da superfície.

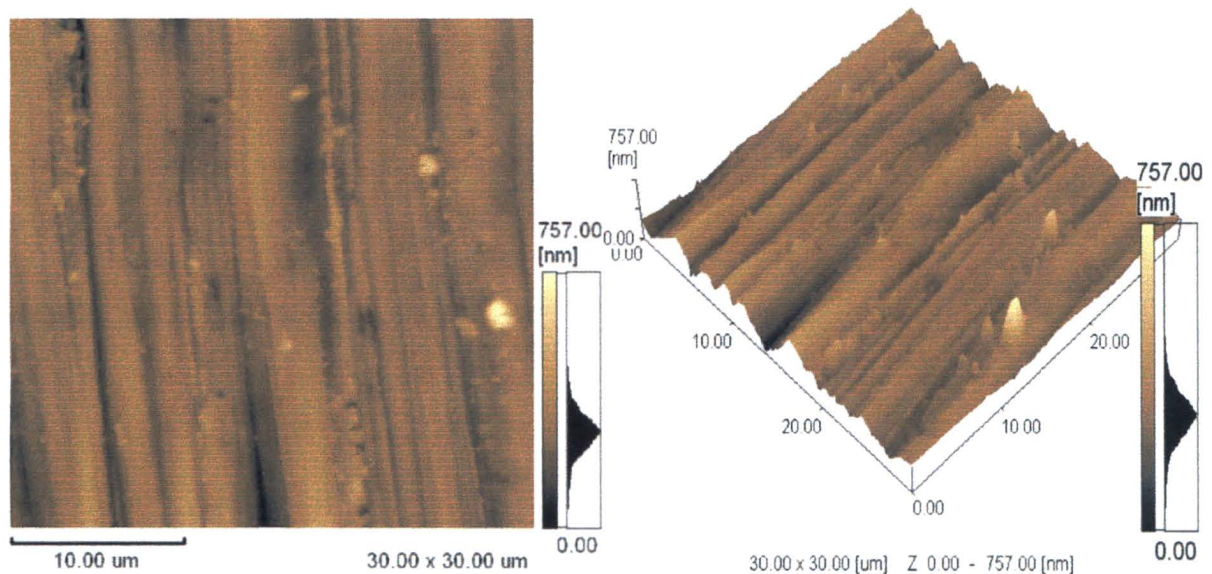


Figura 4.18.B. AFM da superfície do CR polido com lixa SiC 6,8 μ m. A imagem da esquerda mostra uma visão de cima da superfície onde as diferentes cores denotam altura. A imagem da direita mostra uma visão tridimensional da superfície.

Os gráficos da dureza e do módulo de elasticidade versus profundidade de contato dos vidros cristalizados superficialmente ou não obtidos por indentação instrumentada são mostrados nas Figuras 4.19(A-C) e 4.19(E-F) respectivamente.

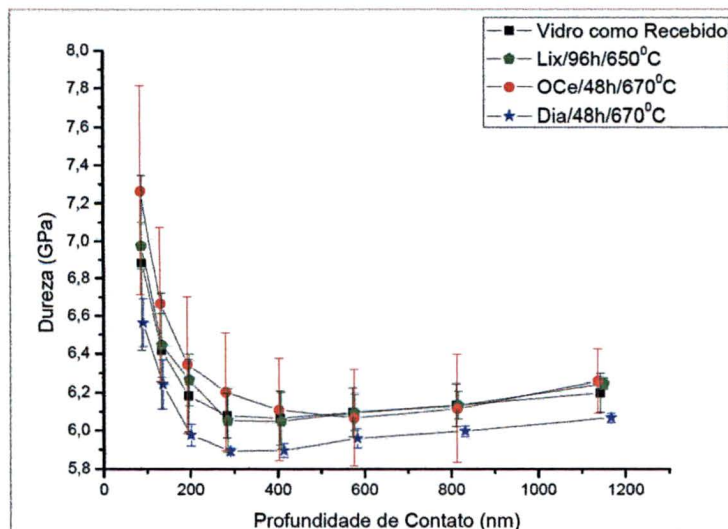


Figura 4.19.A. Dureza versus profundidade de contato por indentação instrumentada.

Lix/96h/650°C: amostra de CR polida com lixa SiC 6,8 μ m tratada termicamente por 96 horas em 650°C.

Oce/48h/670°C: amostra de CR polida com óxido de cério tratada termicamente por 48 horas em 670°C.

Dia/48h/670°C: amostra de CR polida com diamante (1/4) μ m tratada termicamente por 48 horas em 670°C.

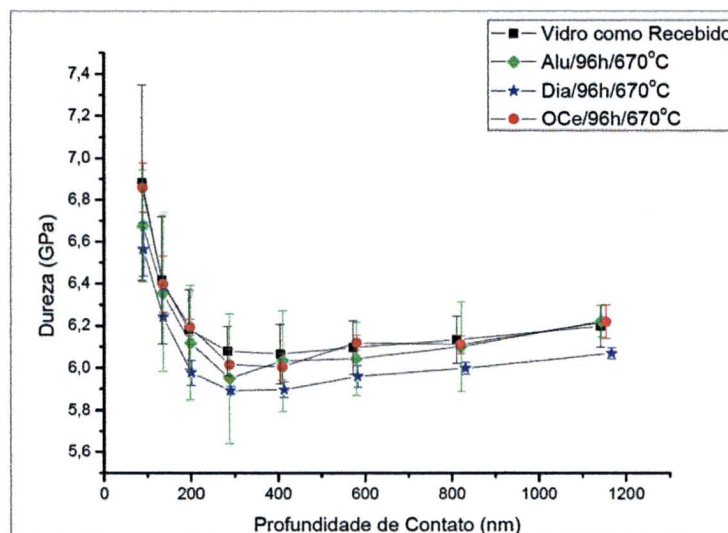


Figura 4.19.B. Dureza versus profundidade de contato por indentação instrumentada.

Alu/96h/670°C: amostra de CR polida com alumina e tratada termicamente por 96 horas em 670°C.

Oce/96h/670°C: amostra de CR polida com óxido de cério tratada termicamente por 96 horas em 670°C.

Dia/96h/670°C: amostra de CR polida com diamante (1/4) μ m tratada termicamente por 48 horas em 670°C.

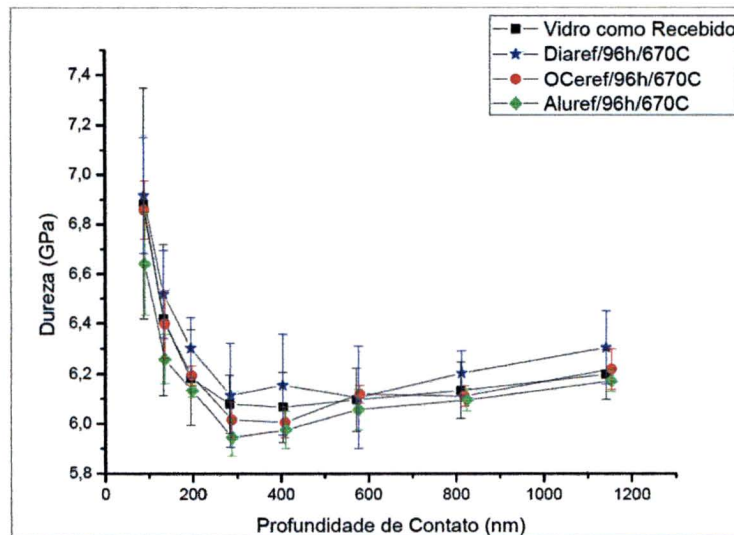


Figura 4.19.C. Dureza versus profundidade de contato por indentação instrumentada.

Alu/96h/670°C: amostra de R polida com alumina tratado termicamente por 96 horas em 670°C.
OCe/96h/670°C: amostra de R polida com óxido de cério tratada termicamente por 96 horas em 670°C.

Dia/96h/670°C: amostra de R com diamante (¼)µm tratada termicamente por 48 horas em 670°C.

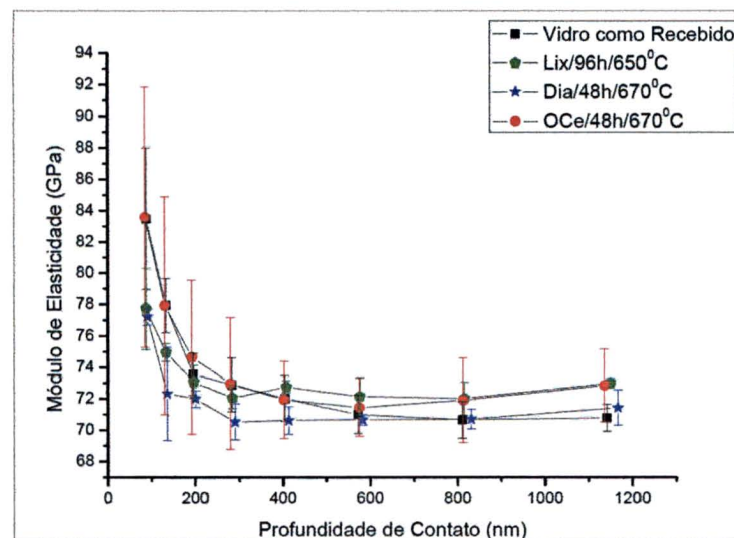


Figura 4.19.D. Módulo de elasticidade versus profundidade de contato por indentação instrumentada.

Lix/96h/650°C: amostra de CR polida com lixa SiC 6,8µm tratado termicamente por 96 horas em 650°C.

OCe/48h/670°C: amostra de CR polida com óxido de cério tratada termicamente por 48 horas em 670°C.

Dia/48h/670°C: amostra de CR polida com diamante (¼)µm tratada termicamente por 48 horas em 670°C.

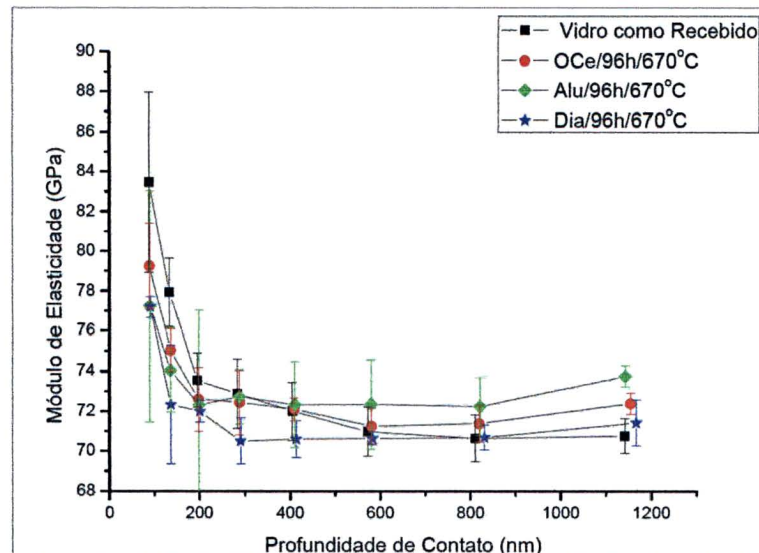


Figura 4.19.E. Módulo de elasticidade versus profundidade de contato por indentação instrumentada.

Alu/96h/670°C: amostra de CR polida com alumina e tratado termicamente por 96 horas em 670°C.

OCe/96h/670°C: amostra de CR polida com óxido de cério tratada termicamente por 96 horas em 670°C.

Dia/96h/670°C: amostra de CR polida com diamante ($\frac{1}{4}$) μ m tratada termicamente por 48 horas em 670°C.

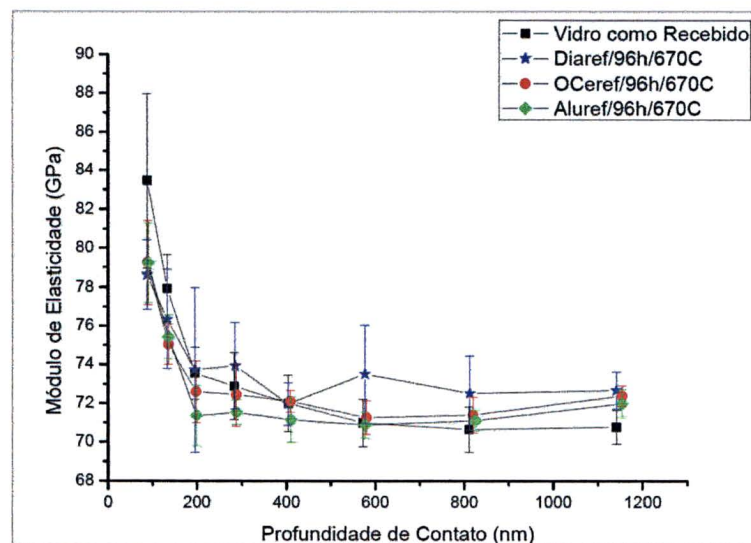


Figura 4.19.F. Módulo de elasticidade versus profundidade de contato por indentação instrumentada.

Alu/96h/670°C: amostra de R polida com alumina tratado termicamente por 96 horas em 670°C.

OCe/96h/670°C: amostra de R polida com óxido de cério tratada termicamente por 96 horas em 670°C.

Dia/96h/670°C: amostra de R com diamante ($\frac{1}{4}$) μ m tratada termicamente por 48 horas em 670°C.

Conforme as Figuras 4.19(A-C) e 4.19(E-F), a cristalização não modificou as propriedades mecânicas analisadas. Isto é provavelmente devido às baixas frações cristalinas apresentadas.

Na Tabela 4.5 temos a microdureza Vickers e a tenacidade à fratura de algumas amostras tratadas e de outras sem tratamentos. Não houve mudanças nos valores dessas duas grandezas. A dispersão dos dados foi grande para o caso da tenacidade à fratura. Isto é devido ao acúmulo de erros provenientes da determinação dos comprimentos das diagonais e das trincas. Os desvios para a amostra de R sem tratamento algum são os menores entre todos, fato decorrente da qualidade da superfície desta amostra, já que não precisou ser desgastada por lixas.

Tabela 4.5. Microdureza Vickers e Tenacidade à Fratura dos vidros CR e R submetidos ou não a tratamentos térmicos. Carga aplicada de 500gf (4,9N) tempo de retenção da carga 10 segundos.

Amostra/Pol/h/T *	a (μm)	D** a (μm)	c (μm)	D** c (μm)	H _v (GPa)	D* H _v (Gpa)	K _{IC} (MPam ^{0,5})	D* K _{IC} (MPam ^{0,5})
CR/Sem tratamento	33	6	106	7	8	3	1	1
CR/Alu/96/670	32	5	108	8	9	2	1,3	0,9
CR/Dia/96/670	34	4	11x10 ¹	10	8	1	1,3	0,8
CR/Cério/96/650	35	5	115	7	8	2	1,2	0,8
CR/Alu/96/650	36	4	116	7	7	1	1,1	0,6
CR/Dia/96/650	34	5	108	9	8	2	1,3	0,9
R/Sem tratamento	33	6	12x10 ¹	20	9	3	1,1	0,1
R/Cério /96/670	37	6	113	9	7	2	1,2	0,9
R/Alu/96/670	38	2	11x10 ¹	10	6	6	1	3
R/Dia/96/670	37	6	11 x10 ¹	10	7	2	1	1

*Amostra/Pol/h/T. Amostra CR=como recebido e R=refundido/Pol=agente de polimento (Alu=alumina, Dia=diamante, Cério=óxido de cério)/h=tempo de tratamento térmico em horas/T=temperatura de tratamento térmico em graus Celcius.

a: comprimento médio da diagonal da impressão da indentação;

c:comprimento médio da fratura decorrente da indentação, do centro da impressão até o fim da fratura;

H_v: microdureza Vickers;

K_{IC}: tenacidade à fratura pela equação de Evans e Charles.

D*:erro da grandeza da coluna imediatamente anterior.

D**: denota coluna correspondente ao desvio médio de 5 indentações da quantidade da coluna imediatamente à esquerda.

Nas Figuras 4.20.A e 4.20.B temos imagens de microscopia óptica de micro-indentações Vickers de amostras tratadas. Em destaque são mostrados cristais atravessados por trincas. Esperava-se que a cristalização aumenta-se o valor da tenacidade à fratura, pois, geralmente, a cristalização causa a geração de campos de tensões ao redor dos cristais [50]. Podemos supor que nestas regiões a energia para propagação das trincas seja diferente da energia para propagação nas regiões mais afastadas dos cristais, logo podemos esperar que os

cristais possam perturbar a propagação normal das trincas podendo até mesmo interromper suas propagações. Observamos na figura 4.20.A uma trinca atravessando um cristal sem sofrer nenhuma ação deste. O cristal está indicado pelo círculo em preto, as trincas estão indicadas por setas. Na figura 4.20.B cristais atravessados por trincas estão indicados por círculos pretos. Ficou evidente que os cristais não influenciaram na propagação das trincas, logo não influenciaram a tenacidade à fratura. Isto provavelmente se deve ao pequeno tamanho dos cristais e à baixa fração de ocupação dos cristais na superfície.

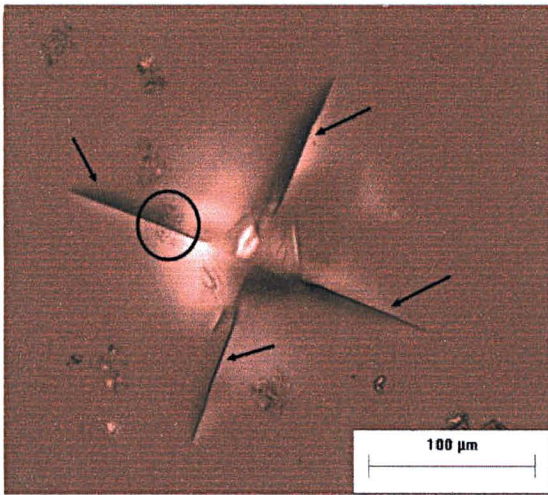


Figura 4.20.A. MO do CR após polimento com óxido de cério e tratamento térmico por 96h em 650°C. Em destaque a impressão da microindentação Vickers. As setas indicam as trincas. O círculo indica um cristal.

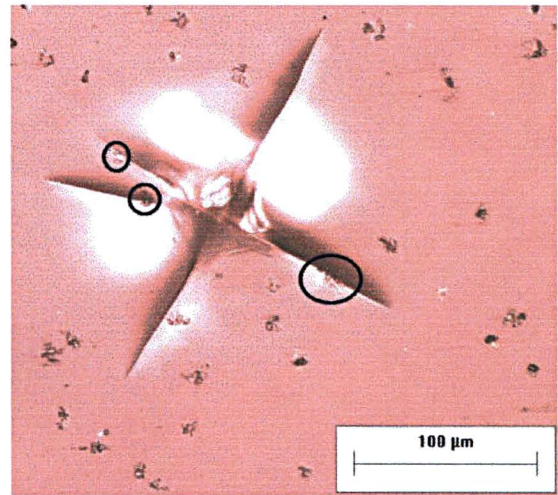


Figura 4.20.B. MO do CR após polimento com diamante ($\frac{1}{4}\mu\text{m}$) e tratamento térmico por 96h em 650°C. Em destaque a impressão da microindentação Vickers. Os círculos indicam cristais.

Para a caracterização das fases cristalinas foram realizadas difratometrias de raios-X de superfícies cristalizadas e para identificação das ligações químicas presentes nos cristais foram realizadas espectroscopias micro-Raman. Na Figura 4.21.A temos a difratometria de raio-X θ - 2θ ($2\theta = 10^\circ$ até 50°) da superfície da amostra de R polido com óxido de cério e tratado termicamente por 96 horas em 670°C .

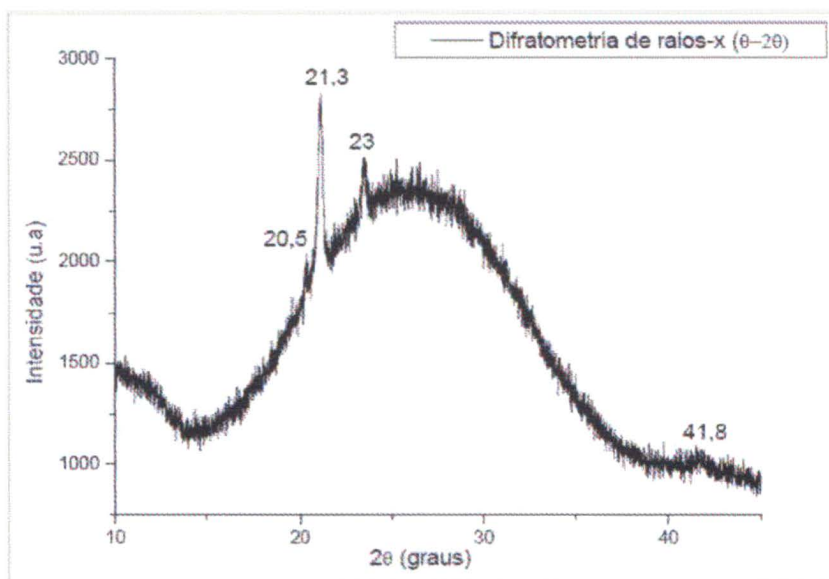


Figura 4.21.A. Comportamento da difração de raios-x pela superfície do R polido com alumina tratado por 96 horas em 660°C . Picos característicos aparecem em $20,5^\circ$, $21,3^\circ$, 23° , $41,8^\circ$.

Picos foram apresentados em $20,5^\circ$, $21,3^\circ$, 23° , $41,8^\circ$. A região $2\theta > 50^\circ$ não apresentou picos conforme outras difratometrias realizadas. O pico em $21,3^\circ$ foi associado a uma estrutura SiO_2 trigonal com um oxigênio deslocado conforme o cartão [14-0654]. Os demais picos não puderam ser associados com estruturas cristalinas. As seguintes estruturas podem ser responsáveis por estes picos: $\text{CaO } 2\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [07-0302], $4\text{Na}_2\text{O}_3 \text{ CaO } 0,5\text{SiO}_2$ [10-0053], $2\text{Na}_2\text{O } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [10-0057], $\text{Na}_2\text{O } \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [10-04559], $\text{Na}(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{15} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ [14-0298], $2\text{CaO } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16-0388]. A presença de SiO_2 ocorre em todas estas estruturas. O evidente pico em $21,3^\circ$ mostra que os cristais são em grande parte formados por estruturas SiO_2 trigonal. O oxigênio deslocado em SiO_2 trigonal indica a presença de um cátion, provavelmente Al^+ ou Na^+ , o atraindo, desta maneira perturbando a estrutura SiO_2 . A região larga apresentada entre 15° e 35° é típica de um material amorfo. Outras difratometrias foram realizadas, porém nenhuma mostrou um resultado tão bom quanto aquele mostrado na Figura 4.21.A. Algumas difratometrias mostraram indícios dos picos entre 20° e 25° .

De acordo com estudos de espectroscopias Raman prévios em vidros alcalinos e alcalinos-terrosos [56], bandas na região entre 800cm^{-1} e 1300cm^{-1} são assinadas por vibrações assimétricas de SiO_4 tetragonal, onde o preciso comprimento de onda do pico

depende do número de oxigênios não ligantes (ONL) constituindo o tetraedro. Em particular, bandas próximas de 1100cm^{-1} são atribuídas a um único ONL afastado de um tetraedro de SiO_4 ($\text{SiO}_3\text{O}^-: Q^3$) devido à presença de um cátion modificador de rede. Similarmente, bandas próximas de 950cm^{-1} têm sido assinadas por ligações esticadas de Si-O em unidades tetraédricas de silicato com 2 ONL's ($\text{SiO}_2\text{O}^{2-}: Q^2$), enquanto bandas próximas de 900cm^{-1} são para unidades tetraédricas de silicato com 3 ONL's ($\text{SiOO}^{3-}: Q^1$). Bandas próximas de 850cm^{-1} são assinadas por vibrações de monômeros esticados SiO_4 (Q^0). Bandas de baixa frequência na região entre 550cm^{-1} e 750cm^{-1} estão associadas às vibrações já comentadas. Em particular, estudos anteriores têm atribuído a banda 650cm^{-1} às ligações Si-O-Si movendo-se em unidades Q^2 [56]. Vemos na Figura 4.21.B o espectro Raman de um cristal da superfície da amostra CR polida com óxido de cério e tratado termicamente por 96 horas em 670°C . As setas indicam os picos mais evidentes. O mesmo tipo de espectro foi obtido pela análise de vários outros cristais da mesma amostra e de cristais de amostras polidas com outros agentes. Veja a existência de vários picos na região entre 800cm^{-1} e 1300cm^{-1} estes picos podem ser associados às bandas de vibração do SiO_4 conforme:

- Bandas próximas de 950cm^{-1} assinadas por ligações de Si-O esticadas em unidades tetraédricas de silicato com 2 ONL's ($\text{SiO}_2\text{O}^{2-}: Q^2$);
- Bandas próximas de 850cm^{-1} assinadas por vibrações de esticados monômeros SiO_4 (Q^0);
- Bandas próximas de 650cm^{-1} assinadas por ligações Si-O-Si movendo-se em unidades Q^2 ;
- Bandas menores, em torno de 200cm^{-1} , podem ser associadas a vibrações de Al_2O_3 ou Na_2O .

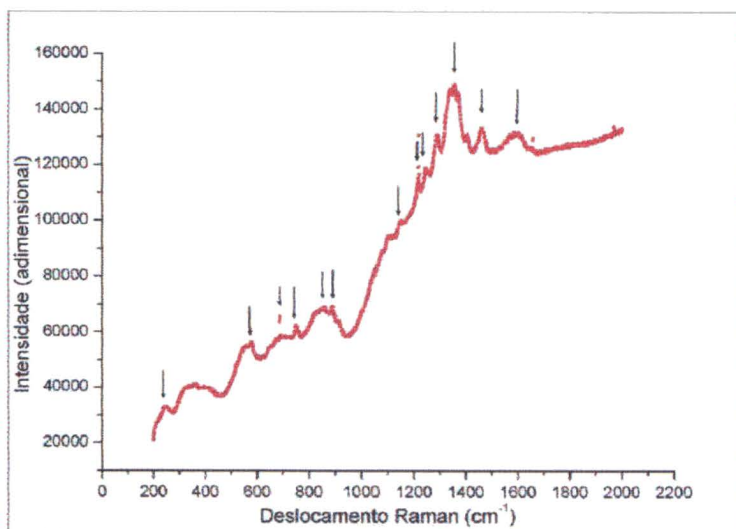


Figura 4.21.B. Espectroscopia Raman de um cristal da superfície da amostra CR polida com óxido de cério e tratado termicamente por 96 horas em 670°C . As setas indicam os picos mais evidentes. O mesmo tipo de espectro foi obtido pela análise de vários outros cristais desta mesma amostra e também de outras amostras polidas com outros agentes.

Na Figura 4.21.C temos a espectroscopia Raman de um cristal da superfície da amostra de R polido com diamante e tratado termicamente por 96 horas em 650°C. As setas indicam os picos mais evidentes. Espectros de outros cristais da mesma amostra e de amostras polidas com outros agentes apresentaram espectros semelhantes ao mostrado na Figura 4.21.C.

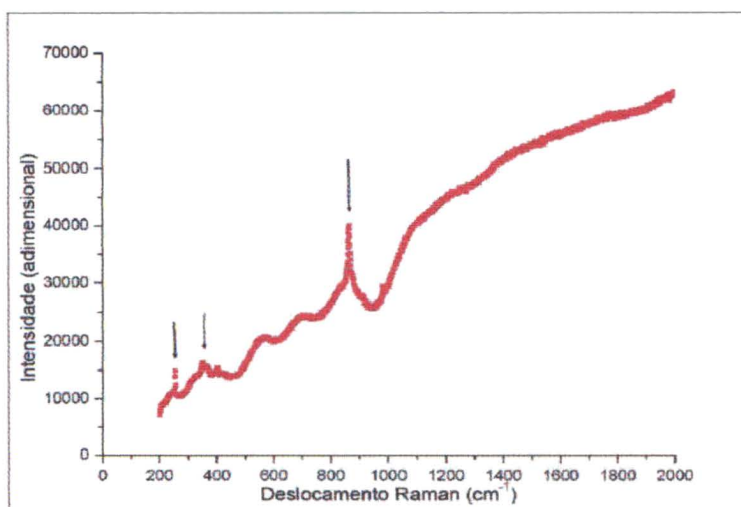


Figura 4.21.C. Espectroscopia Raman de um cristal da superfície da amostra CR polida com diamante e tratado termicamente por 96 horas em 650°C. As setas indicam os picos mais evidentes.

Dos três picos destacados com setas dois merecem destaque por serem mais intensos o de 250cm⁻¹ e o de 860cm⁻¹ aproximadamente. O pico de 860cm⁻¹ se deve provavelmente a vibrações de monômeros esticados SiO_4 (Q^0). O pico em 250cm⁻¹ se deve provavelmente a vibrações de Al_2O_3 ou Na_2O . Pudemos identificar pelas difratometrias de raios-x a presença da estrutura SiO_2 trigonal com um oxigênio deslocado. Isto está de acordo com os picos das espectroscopias Raman realizadas uma vez que grande parte dos picos pôde ser associada a ligações $Si-O$ esticadas.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho investigamos a possível produção de um material vitro-cerâmico a partir de um vidro usado na produção de dispositivos isoladores de alta-tensão. A cinética de cristalização superficial, a avaliação dos efeitos da cristalização superficial nas suas propriedades mecânicas, e a caracterização das fases cristalinas formadas foram realizadas. O vidro em questão mostrou-se incapaz de formar um vitro-cerâmico. O vidro só pôde ser cristalizado superficialmente com baixos valores de fração cristalina após muitas horas de tratamento térmico quando a cristalização foi promovida por polimento mecânico. A fração cristalina obtida após 96 horas de tratamento térmico em 670°C foi de 5% no máximo, aproximadamente. Os cristais formados não modificaram as propriedades mecânicas obtidas, provavelmente devido à baixa fração de ocupação dos cristais na superfície.

Na investigação da cinética de cristalização concluímos que o estado da superfície é um parâmetro que influencia na cristalização. Amostras de vidro sem tratamento superficial não apresentaram cristalização em nenhuma temperatura avaliada. Porém, quando polidas mecanicamente, apresentaram cristalização superficial em temperaturas próximas de 650°C. Foi observado pelos resultados da cinética de cristalização, que cada agente usado no polimento agiu de uma determinada maneira na cristalização. A fração cristalina superficial foi maior em média para o polimento com óxido de cério seguido pelo polimento com diamante e alumina, nesta ordem. As taxas de nucleação obtidas assumiram valores que estão dentro dos encontrados em outros trabalhos, entre $10^{-3}\mu\text{m}^{-2}$ e $10^{-6}\mu\text{m}^{-2}$ [34], que são evidentes em superfícies mecanicamente polidas em ambiente de laboratório.

Várias morfologias cristalinas foram apresentadas conforme pudemos observar pelas microscopias óptica e de elétrons por varredura.

A partir das análises EDX observamos que alguns cristais formados continham as substâncias usadas no polimento agindo como sítios de nucleação, fato comprovado nos casos da alumina e do óxido de cério, isto fica de acordo com outros trabalhos [23]. Também por EDX pudemos comprovar que grande parte dos cristais formada teve como sítios de nucleação os defeitos causados pelos agentes de polimento. As difratometrias de raios-X identificaram a presença da estrutura SiO_2 trigonal com um oxigênio deslocado como sendo a estrutura predominante nos cristais. Pelas espectroscopias Raman pudemos comprovar os resultados das difratometrias de raios-X com a presença de ligações esticadas de Si-O .

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da influência da cada uma das substâncias presentes no vidro estudado neste trabalho nas propriedades do vidro. Propriedades como temperatura de fusão, transição vítrea, temperatura de cristalização, mecânicas, entre outras. E quando houver cristalização: energias, entalpias de transformação e outros parâmetros relacionados. Este estudo também pode ser feito com adição de novas substâncias ou em substituição as já presentes. Podem ser adicionadas, por exemplo, agentes nucleantes conhecidos, como: óxido de titânio, óxido de zircônio e óxido de cério. Outras substâncias interessantes podem ser ouro, prata e platina, comuns em vitro-cerâmicos fotossensíveis. Relacionar os resultados experimentais com as teorias de transição de fase e de formação de vidros.
- Estudo da cinética de cristalização, propriedades mecânicas e dielétricas dos seguintes vidros:
 1. BaO-TiO₂-SiO₂ [28, 59];
 2. CaO-MgO-SiO₂ [2];
 3. CaO-Al₂O₃-SiO₂ [41, 70];
 4. SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO [47];
 5. SiO₂-Al₂O₃-MgO-TiO₂-ZnO [54];
 6. Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ [71];
 7. MgO-Al₂O₃-SiO₂ [24];
 8. outros

Estes vidros apresentam em grande parte substâncias presentes no vidro estudado neste trabalho e são de interesse científico e tecnológico. A cristalização de alguns destes vidros pode ser controlada nos parâmetros superficial ou volumétrico de acordo com a temperatura utilizada no tratamento térmico. Isto permite o estudo, por exemplo: da condutividade elétrica superficial e/ou volumétrica e das propriedades mecânicas de superfície e/ou de volume de acordo com a cristalização predominante.

- Submeter o vidro estudado neste trabalho a tratamentos térmicos em atmosferas diferentes, como: oxigênio, vácuo, nitrogênio e amônia, com polimento das superfícies ou não. Estudar os efeitos de cada tipo de tratamento na cristalização, quando houver, e nas propriedades mecânicas superficiais. Veja, por exemplo, a referência [22].
- Obter vitro-cerâmicos nanocristalizados, por métodos convencionais ou não, de vidros novos, como o estudado neste trabalho, ou de já estudados, como os citados anteriormente. Estabelecer as diferenças nas respostas mecânicas, ópticas e outras

desses vidros em relação àqueles cristalizados em escala micrométrica ou maior [72, 73]. Relacionar o tamanho dos cristais com as propriedades mecânicas [43].

- Avaliar o motivo pelo qual a composição usada no vidro estudado neste trabalho é adequada para produção de dispositivos isoladores de alta-tensão, o que esta composição tem de diferente das outras no que diz respeito à resposta a campos elétricos aplicados. Simulação computacional, por exemplo, veja a referência [74, 75], do comportamento dos íons frente à aplicação de campos elétricos. Buscar melhorar o vidro com respeito ao seu comportamento dielétrico a partir dos resultados previstos nas simulações.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] McMillan, P. W. "*Class Ceramics*", 2nd ed., Academic Press New York, 1979.
- [2] D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, J.M. Ventura, M.A. Karakassides, O. Fabrichnaya, J.M.F. Ferreira, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 1463.
- [3] Karady, George G. "Transmission System" *The Electric Power Engineering Handbook* "Ed. L.L. Grigsby Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.
- [4] Marotta, A., Buri, A. and Branda, F., Nucleation in glass and differential thermal analysis, *J. Mater. Sci.* 1981, 16, 341.
- [5] Marotta, A. et al., Activation energy for the crystallization of glass from DDTA curves. *J. Mater. Sci.* 1982, 17, 105.
- [6] Matusita, K. and Sakka, S., Study on crystallization kinetics in glass by differential thermal analysis. *Thermochim. Acta* 1979, 33, 351.
- [7] Matusita, K. and Sakka, S., Kinetics Study on crystallization of glass by differential thermal analysis-criterion on application of Kissinger plot. *J. Non-Cryst. Sol.* 1980, 38/39, 741.
- [8] Díaz-Nora, Nora, *Cristalização Superficial em Vidros de Cordierita: Morfologia e cinética*, Tese. São Carlos SP, 1994.
- [9] Turnbull, D. e Cohen, M. H., *J. Chem. Phys.* 29, (5), (1958), p. 1049.
- [10] Zarzycki, J. "*Les Verres et l'État Vitreux*", Paris, Masson, 1982.
- [11] Strnad, Z. "*Glass Ceramics Materials*" (*Glass Science and Technology*, Vol. 8) Amsterdam, Elsevier, 1986.
- [12] Kelton, K. F., *Phys. Stat. Solids*, 45, 1991, p.45.
- [13] J.W. Gibbs, *The Collected Works*, vol.1, Thermodynamics, Longmans & Green, New York, 1928.
- [14] Mélvyn Avrami, *Journal of Chemical Physics*, 7 (1939) 1103.
- [15] Mélvyn Avrami, *Journal of Chemical Physics*, 8 (1940) 212.
- [16] Mélvyn Avrami, *Journal of Chemical Physics*, 9 (1941) 177.
- [17] R. Müller, E.D. Zanotto, V.M. Fokin, *J. of Non-Crystalline Solids* 274 (2000) 208.
- [18] Vladimir M. Fokin, Nikolay S. Yuritsyn, and Edgar D. Zanotto, "Nucleation Theory and Applications". Editado por J. W. P. Schmelzer Copyright © 2005 Wiley GmbH & Co. KgaA.
- [19] *Nucleation Theory and Applications*, edited by J. W. P. Schmetzer Copyright © 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA ISBN 3-527-40469-4.
- [20] Wunderlich, B. *Em Macromolecular Physics: Crystal Nucleation, Growth, Annealing*, Academic Press: New York, 1976.
- [21] A. M. Hu, M. Li, D. L. Mao Dali, K. M. Liang, *Thermochimica Acta* 437 (2005) 110.

- [22] S. Dériano, T. Rouxel, S. Malherbe, J. Rocherullé, G. Duisit, G. Jézéquel, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2803.
- [23] G. Völksch, K. Heide, *Journal of Non-Crystalline Solids* 219 (1997) 119.
- [24] Hua Shao, Kaiming Liang, Fei Peng, *Ceramics International* 30 (2004) 927.
- [25] M. Mirkazemi, V.K. Marghussian, A. Beitollahi, S.X. Dou, D. Wexler, K. Konstantinov, *Ceramics International* 35 (2006) 654.
- [26] Christian van't Hoen, Volker Rheinberger, Wolfram Holand, Elke Apel, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 1579.
- [27] En Ma, Zhongjian Hu, Yuansheng Wang, Feng Bao, *Journal of Luminescence* 118 (2006) 131.
- [28] Yasuo Ochi, Tomonori Meguro, Kazuyuki Kakegawa, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 627.
- [29] Hoi Kwan Lee, Young Su Lee, Amar S. Bhalla, Won Ho Kang, *Materials Letters* 4 (2006) 352.
- [30] Elmar Wittman, Edgar Dutra Zanotto *J. of Non-Crystalline Solids* 271 (2000) 94.
- [31] L. Ghussn, M.O. Prado, D.O. Russo, J.R. Martinelli, *Journal of Non-Crystalline Solids* 274 (2006) 209.
- [32] Edgar Dutra Zanotto, *Journal of Non-Crystalline Solids* 129 (1991) 183.
- [33] K. Tabata, *J. Am. Ceram. Soc.* 10 (1927) 6.
- [34] Ralf Müller, *Journal of Non-Crystalline Solids* 219 (1997) 110.
- [35] R. Müller, E.D. Zanotto, V.M. Fokin, *J. of Non-Crystalline Solids* 274 (2000) 208.
- [36] V.K. Marghussian, A. Sheikh-Mehdi Mesgar, *Ceramics International* 26 (2000) 415.
- [37] A. Clifford, R. Hill *Journal of Non-Crystalline Solids* 196 (1996) 346.
- [38] An-Min Hua, Kai-Ming Liang, Ming Li, Da-Li Mao, Ping An Pong, *Materials Chemistry and Physics* 123 (2005) 321.
- [39] D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, H.R. Fernandes, J.M.F. Ferreira, *Ceramics International* 32 (2006) 195.
- [40] J.M.G. Ventura, D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, J.M.F. Ferreira, *Materials Letters* 60 (2006) 1488.
- [41] Zheng Wei-hong, Cheng Jin-shu, Quan Jian, Lou Xian-chun, Liu Jian, Tay Chi Chu-An, *Trans. Nonferrous Met. SOC China* 16(2006) s105.
- [42] Peter Wange, Thomas Höche, Christian Rüssel, Jürgen Dieter Schnapp, *Journal of Non-Crystalline Solids* 298 (2002) 137.
- [43] Shigeki Morimoto e Waraoprn Emem, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 112[5] 259 (2004).

- [44] A.A. Francis, *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 1146.
- [45] *Introduction to Thermal Analysis, Techniques and applications*, Michael E. Brown, editora Chapman and Hall 1988.
- [46] Joykumar S. Thokchom, Binod Kumar, *Solid State Ionics* 177 (2006) 727.
- [47] M. Rezvani, B. Eftekhari Yekta, V. K. Marghussian, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 1525–1530.
- [48] S.A. Fayek, S.S. Fouad, M.R. Balboul, M.S. El-Bana, *Physica B* 388 (2007) 230.
- [49] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564.
- [50] P.C. Soares Jr., C.M. Lepienski, *Journal of Non-Crystalline Solids* 348 (2004) 139.
- [51] K. Narita, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, *Journal of Non-Crystalline Solids* 316 (2003) 407.
- [52] C.A.C. Feitosa, V.R. Mastelaro, A.R. Zanatta, A.C. Hernandez, E.D. Zanotto, *Optical Materials* 156 (2005) 651.
- [43] Hoi Kwan Lee, Young Su Lee, Amar S. Bhalla, Won Ho Kang, Jack Chan Lau, *Materials Letters* 24 (2006) 696.
- [53] M. Mirkazemi, V.K. Marghussian, A. Beitollahi, S.X. Dou, D. Wexler, K. Konstantinov, *Ceramics International* 288 (2006) 356.
- [54] Kresimir Furic, Leszek Stoch, Jan Dutkiewicz, *Spectrochimica Acta Part A* 61 (2005) 1653.
- [55] I. de Fátima Gimenez, I.O. Mazali, O.L. Alves, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62 (2001) 1251.
- [56] S. Agathopoulos, D.U. Tulyaganov, J.M.G. Ventura, S. Kannan, A. Saranti, M.A. Karakassides, J.M.F. Ferreira, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 322.
- [57] Shigeki Morimoto e Waraporn Emem, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 112[5] 259 (2004).
- [58] S. Morimoto, W. Emem, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 112 (2004) 259.
- [59] S.M. Ohlberg, D.W. Strickler, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 170.
- [60] Esmat M.A. Hamzawy, Emad M. El-Meliegy, *Ceramics International* 654 (2005) 456.
- [61] *Ensaio dos Materiais*, Amauri Garcia, Jaime Álvares Spim e Carlos Alexandre dos Santos, editora LTC.
- [62] *Materials Science and Engineering an Introduction*, Willian D. Callister, Jr., 6º edição.
- [63] <http://www.ndted.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Mechanical/FractureToughness.htm>
- [64] Peter Wange, Thomas Höche, Christian Rüssel, Jürgen Dieter Schnapp, *Journal of Non-Crystalline Solids* 298 (2002) 137.

- [65] Franz Brotzen, George Pharr, Carlos Mauricio Lepienski, Propriedades Nanomecânicas de Superfícies, Filmes Finos e Revestimentos, Apostila do Curso Proferido no 13º CBCIMAT-VI SEMEL.
- [66] Andréia C. Tavares, Joseane V. Gulmine, Leni Akcelrud, Carlos M. Lepienski, Polymer Degradation and Stability.
- [67] Milton Domingos Michèl, Propriedades Mecânicas e Fraturas Induzidas por Nanoindentação em Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado, Tese. Curitiba PR, 2005.
- [68] UTHSCSA ImageTool program, University of Texas Health Science Center at San Antonio, Texas, available from <http://www.ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>.
- [69] Comunicação Privada. E. D. Zanoto.
- [70] Mathieu Roskosz, Michael J. Toplis, Pascal Richet, Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 180.
- [71] An-Min Hua, Kai-Ming Liang , Ming Li, Da-Li Maoa, Mao Tse Tung, Materials Chemistry and Physics 331 (2005) 464.
- [72] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, Progress in Materials Science 51 (2006) 427.
- [73] S.C. Tjong, Haydn Chen, Materials Science and Engineering R 45 (2004) 1.
- [74] Eun-Tae Kang, Seong-Joo Lee, Alex C. Hannon, Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 725.
- [75] R. Robert, S. M. Berleze, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 8 No2, Abril 2001.