

MANOEL PEREIRA DE SOUZA FILHO

**VITROCERÂMICAS DE ALTA RESISTÊNCIA MECÂNICA OBTIDAS
A PARTIR DA CRISTALIZAÇÃO DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$
COM ADIÇÃO DE ZrO_2 e B_2O_3**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Elson de Campos
Coorientador: Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo

Guaratinguetá
2013

S725v Souza Filho, Manoel Pereira de
Vitrocerâmicas de alta resistência mecânica obtidas a partir da cristalização do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ com adição de ZrO_2 e B_2O_3 / Manoel Pereira de Souza Filho.- Guaratinguetá : [s.n.], 2013
117 f.: il.
Bibliografia: f. 109-114

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2013
Orientador: Prof. Dr. Elson de Campos
Co orientador: Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo

1. Vidro I. Título


CDU 666.1

MANOEL PEREIRA DE SOUZA FILHO

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Céccheri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ELSON DE CAMPOS
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. ROGÉRIO PINTO MOTA
Unesp-Feg


Prof. Dr. ANTONIO JORGE ABDALLA
Unesp-Feg


Prof. Dr. LUIS ANTONIO GENOYA
IPEN


Prof. Dr. FRANCISCO PIORINO NETO
DCTA

Agosto de 2013

DADOS CURRICULARES

MANOEL PEREIRA DE SOUZA FILHO

NASCIMENTO 19.11.1952 – Araióses – MA

FILIAÇÃO Manoel Pereira de Souza
Hilda da Silva Souza

Cursos de Graduação

1971/1978 Engenharia Metalúrgica – Universidade Federal Fluminense

1998/1982 Engenharia Civil – Universidade do Vale do Paraíba

Cursos de Pós-Graduação

1986 Engenharia de Segurança do Trabalho - Fundacentro/MTE

2004/2006 Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, área de materiais, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

2009/2013 Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, área de materiais, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, *Hilda e Manoel* (*in memoriam*), que me deram o pouco que tinham - *educação e bondade*, sem nada pedir em troca. A você, *Odiná*, por seu amor e tolerância, que me deu força para continuar, que sofreu por mim, e me ensinou a crescer.

Aos meus tesouros, *André e Carolina*, por tudo que nos envolve, que de muito longe vieram, trazendo no silêncio profundo do olhar, a luz, a esperança e a determinação infinita do alcançar.

AGRADECIMENTOS

Todo aquele que se propõe a realizar uma obra dessa magnitude, um doutorado, compreende o valor do que é solidariedade, pois descobre no dia-a-dia, nos menores detalhes de um gesto amigo o sentido da generosidade infinita do universo. Nesse momento, o sentimento de gratidão e retribuição se perpetua em vida, assinalando, que são tantas pessoas, tantos atos de bondade, tantas atitudes de grandeza e desprendimento, que o agradecimento assume dimensões que não se pode mensurar. Assim, na impossibilidade de um agradecimento pessoal a todos aqueles a quem gostaria, manifesto minha infinita gratidão, referindo-me a alguns, com o profundo respeito na intenção de fazê-lo a todos.

INSTITUCIONAIS

À Universidade Estadual Paulista, especialmente a Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, que distintamente através do corpo docente da Pós Graduação dedicou a atenção e apoio para documentar e registrar essa obra.

À Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Departamento de Ciência Tecnologia Aeroespacial, que me proporcionou todo o conhecimento técnico e infraestrutura necessária para o desenvolvimento desse trabalho de pesquisa, e ao Comando da Aeronáutica que condicionou o suporte econômico para aquisição de material e equipamento para pesquisa e desenvolvimento deste projeto.

PESSOAIS

- Ao meu orientador, *Prof. Dr. Elson de Campos*, pela sua dedicação, orientação e atenção dispensada em todas as ocasiões solicitadas; pela grandeza infinita da sua generosidade, compreensão e paciência nos momentos difíceis; pela condução segura, alicerçada na experiência e domínio da matéria, tornando possível alcançar o objetivo dessa obra; pelo incentivo constante, participação e comprometimento, que me concedeu a liberdade de dizer, que: *tenho um amigo para sempre*.

- Ao meu coorientador, *Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo*, pela dedicação sem medidas, tamanha presteza e comprometimento em todos os momentos dessa

obra; pelos ensinamentos dessa arte real, que muito domina e sabe, fez, diante dos óbices, prevalecer o profundo conhecimento técnico, experiência, tão fundamentais na condução dessa obra; pelo constante estímulo, nos momentos de adversidade, soube orientar o tempo com o traço da régua, e com a precisão do compasso, a medida certa para a conclusão ordenada e objetiva dessa obra;

- Ao Prof. Dr. *Júlio Cesar dos Santos* - Dpto. de Biotecnologia - DEBQ-EEL-USP, pelas sábias orientações e solicitude em todos os momentos que precisei; pela lição de humildade e equilíbrio, tão marcante; pela presteza e disponibilidade, sem mesuras, nas atividades para as quais não dispunha de habilidade para executá-las; pela infindável paciência e palavras de estímulo em todos os momentos desse trabalho, conciliando seu precioso tempo e dedicando o máximo da sua energia para que tudo se concretizasse. A esse amigo, o meu eterno respeito, pela grandeza de espírito e generosidade que a vida lhe concedeu

- Aos amigos pessoais, *Maj Med Estelamaris Seccarecha* e *Dr. Eliézer Zac*, que me apoiaram em todos os instantes com palavras tantas de incentivo, e com sabedoria, na minha ausência, souberam conduzir com responsabilidade toda gestão técnico-administrativa com competência e maestria. Aos sábios conselhos, ensinamentos e orientações, só tenho uma palavra: *gratidão*.

- Ao Prof. *João Jorge Souza dos Santos*, amigo de todas as horas, um presente de lealdade, amizade e companheirismo que a vida me concedeu, que sempre esteve do meu lado incentivando-me com palavras de coragem em todas essas missões. Amigo de fé, lhe dedico a gratidão a mais profunda de apreço e respeito;

- Ao Cel Int *Humberto de Faria Alvim* e ao Ten Cel *Élbio de Souza*, Comandante e Vice- Comandante do Grupamento de Infraestrutura e Apoio – GIA-SJ / DCTA, pelo apoio incondicional, desde o primeiro instante em que lhes solicitei permissão para realizar este sonho; pela compreensão e colaboração em todas as instâncias em que precisei ausentar-me em nome da pesquisa e da ciência; pelo incentivo e disponibilidade ajudar-me no que fosse necessário; pela confiança em mim depositada na crença do cumprimento dessa missão;

- Ao Dr. *Carlos Alberto Aves Cairo*, Chefe da Divisão de Materiais – AMR/IAE/DCTA, que proporcionou a infraestrutura necessária da Divisão - onde iniciei e

concluí com a colaboração de todos um ciclo do conhecimento, sobretudo desejado - disponibilizando-a em tempo integral para que pudesse alcançar esse objetivo; pelo apoio incontestado em todas as atividades tornando possível a conclusão desta pesquisa. A minha gratidão à sua presteza e seu notável profissionalismo.

- Aos Técnicos, *João Batista Rodrigues e Claudemir Patuci*, do Laboratório de Metalografia da Divisão de Materiais - AMR/IAE/DCTA, meu agradecimento pelo apoio na preparação das amostras, pela disponibilidade e dedicação na execução dos ensaios, tornando possível a realização deste trabalho;

- Ao Eng^o *João Marcos Kruszyński*, nos Laboratórios de Cerâmicos e de Microscopia Eletrônica de Varredura, da Divisão de Materiais - AMR/IAE/DCTA, que desde o início desta pesquisa, me apoiou com sua experiência e conhecimento técnico, desde a preparação das matérias-primas até a identificação das fases cristalinas do material vitrocerâmico. Agradeço a sua presteza, dedicação e companheirismo, sempre;

- Ao Sub-Oficial *Jefferson Rodrigues Tavares*, do Laboratório de Fotografia da Divisão de Materiais-AMR/IAE/DCTA, pela dedicação, competência e apurada sensibilidade técnica na arte de retratar a matéria, expressando vida e identidade a luz da sua óptica. Grato pela manifesta colaboração e disponibilidade;

- Ao amigo pessoal, *Ronaldo Rodrigues da Cunha*, do Laboratório de Difração de raios-X da Divisão de Materiais - AMR/IAE/DCTA, pela competência técnica incontestada, presteza e boa vontade, tantas vezes demonstrada em servir e ajudar na realização e interpretação das análises difratométricas do material amostrado, sem as quais seria impossível o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa. Agradeço-te amigo, pela amizade advinda no convívio de muitos anos de trabalho. É um legado para ficar.

“Cada sonho que você deixa para trás,
é um pedaço do seu futuro que deixa de existir.”

Steve Job

SOUZA FILHO, M. P. **Vitrocerâmicas de alta resistência mecânica obtidas a partir da cristalização do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ com adição ZrO_2 e B_2O_3** , 2013. 117 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2013.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se as vitrocerâmicas obtidas a partir de vidro base do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ com adição de ZrO_2 , como agente nucleante e do B_2O_3 , que tem a função de reduzir a viscosidade do sistema durante o processo de fusão. Os vidros precursores foram obtidos por fusão na temperatura de 1650 °C, em cadinhos de mulita-zirconia. Os vidros fundidos foram vertidos em molde de grafite para obtenção das amostras monolíticas, e em água para obtenção do material particulado. Este material foi moído e passou por processo de prensagem uniaxial e isostática, antes da sinterização. Para produção das vitrocerâmicas foram realizados tratamentos térmicos em duas condições diferentes. Na primeira as amostras foram aquecidas até 1100 °C, com taxa de 10 °C/min, e, na segunda, aquecimento inicial até a temperatura de 780 °C, com taxa de 10 °C/min e, em seguida, aquecimento até 1100 °C, com taxa de 1°C/min. Sobre os vidros foram feitas análises de dureza indicando valores em torno de 7,0 GPa. Com relação às vitrocerâmicas, os maiores valores de dureza, em torno de $9,2 \pm 0,5$ GPa, foram verificados nas amostras monolíticas cristalizadas no volume e que estiveram sob tratamento térmico com duas taxas de aquecimento (10 °C/min até 780 °C e 1 °C/min até 1100 °C).

Palavras-chave: Vitrocerâmicas, Dureza, Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, Vidro.

SOUZA FILHO, M. P. **Glass ceramics with high mechanical strength obtained from the crystallization system SiO₂-Al₂O₃-MgO-ZrO₂ addition to Li₂O and B₂O₃.** In 2013. 117 f. Thesis (Ph.D. in Mechanical Engineering) - College of Engineering Campus Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2013.

ABSTRACT

This work presents the results of the study with glass-ceramics obtained from base glass of the MgO-Al₂O₃-SiO₂-Li₂O system with addition of ZrO₂ as nucleating agent and B₂O₃, which has the function to reduce the viscosity of the system during the melting process. The parent glasses were obtained by fusing at the temperature of 1650 °C in crucible zirconia-mullite. The molten glasses were poured into a graphite mold to obtain the monolithic samples and also in water in order to obtain particulate material. Such material was grinded and then pressed by the uniaxial and isostatic pressing method before being sintered. Both the monolithic and pressed samples were performed under two different conditions of heat treatment for their nucleation and crystallization. In the first one the samples were heated to 1100 °C with a heating rate of 10 °C/min In the second one there was an initial heating rate of 10 °C/min until reaching 780 °C. Such temperature was kept for 5 minutes. After that, the samples were heated to 1100 °C at a rate of 1 °C/min microhardness analysis showed that base glass presented values around 7.0 GPa. The glass-ceramics obtained from the sintering powder had microhardness values smaller than those obtained from the monolithic samples. The highest hardness values were obtained in samples that were treated (10 °C/min to 780 °C and 1 °C/min to 1100 °C) which reached values around 9.2 ± 0.5 GPa.

KEYWORDS: Glass-ceramics, Hardness, SiO₂-Al₂O₃-MgO-Li₂O system, Glass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Diagrama volume temperatura para líquidos formadores de vidros	31
Figura 2 –	Processo de obtenção de vitrocerâmico	38
Figura 3 –	Varição esquemática das taxas de nucleação (I) e de crescimento (U) com a temperatura	39
Figura 4 –	Comparação entre os métodos de tratamento térmico em duas etapas A e em uma única etapa B	40
Figura 5 –	Representação esquemática da dependência da taxa de nucleação e crescimento do cristal no superesfriamento do material líquido	41
Figura 6 –	Representação esquemática da nucleação de uma partícula sólida em uma matriz desordenada.	42
Figura 7 –	Representação esquemática da evolução da variação total de energia livre (ΔG) com o raio do embrião	43
Figura 8 –	Formação de um núcleo cristalino sobre a superfície do substrato.	47
Figura 9 –	Fator de conversão da barreira energética $f(\theta)$ em função do ângulo de contato θ	49
Figura 10 –	Mostra da interface líquido/sólido no processo de crescimento de cristais.	49
Figura 11 –	Representação esquemática da interface líquido/sólido no processo de crescimento de cristais.	52
Figura 12 –	Fluxograma do processo de desenvolvimento das vitrocerâmicas. – parte 1	61
Figura 13 –	Fluxograma do processo de desenvolvimento das vitrocerâmicas – parte 2	62
Figura 14 –	Foto do equipamento de difração de raios X	67
Figura 15 –	Foto do equipamento de análise térmica diferencial - DTA	67
Figura 16 –	Fotografia do equipamento utilizado no ensaio de dureza Vickers.	68
Figura 17 –	Fotografia do microscópio eletrônico de varredura-MEV	69
Figura 18 –	Cadinho com 78% de mulita [$3(\text{Al}_2\text{O}_3).2(\text{SiO}_2)$] e 22% de zircônia[(ZrO_2)]	70

Figura 19 –	(a) Forno elétrico programável com mesa elevatória; (b) Cadinho com matéria prima apoiado sobre outro cadinho contendo alumina eletrofundida (c) Molde de grafite (d) Vazamento do vidro fundido no molde de grafite (e) Recipiente em aço inox com água a temperatura ambiente e (f) Vazamento do vidro fundido no recipiente de inox contendo água.	71
Figura 20 –	(a) Vidro vertido em recipiente de inox com água; (b) Detalhe dos vidros retirados do recipiente; (c) Vidro moído (frita); (d) Prensa utilizada na prensagem uniaxial; (e) Prensa isostática; e (f) Material prensado em forma de discos	72
Figura 21 –	(a) Imagens dos vidros base retirado do molde de grafite (Monolítico); (b), Máquina de corte (c), Amostra do vidro monolítico cortado	72
Figura 22 –	Curvas dos tratamentos térmicos aplicados aos vidros bases. (a) TT1 e (b) TT2	74
Figura 23 –	Difratograma da amostra de sílica (SiO_2) – Areia Jundu	75
Figura 24 –	Difratograma da amostra da alumina (Al_2O_3)	76
Figura 25 –	Difratograma da amostra do óxido de magnésio (MgO)	76
Figura 26 –	Difratograma da amostra do carbonato de lítio (Li_2CO_3)	77
Figura 27 –	Difratograma da amostra de zirconita (ZrSiO_4)	77
Figura 28 –	Difratograma da amostra de ácido bórico (H_3BO_3)	78
Figura 29 –	Difratogramas dos vidros base SAM.LZ1	78
Figura 30 –	Difratogramas dos vidros base SAM.LZ2	79
Figura 31 –	Difratogramas dos vidros base. SAM.L2ZB	79
Figura 32 –	Difratogramas dos vidros base. SAM.L5ZB	79
Figura 33 –	Análise diferencial térmica do vidro SAM.LZ1	81
Figura 34 –	Análise diferencial térmica do vidro SAM.LZ2	81
Figura 35 –	Análise diferencial térmica do vidro SAM.L2ZB	82
Figura 36 –	Análise diferencial térmica do vidro SAM.L5ZB	82
Figura 37 –	Difratometria de raios X da amostra SAM.LZ1 tratada a 1100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriado no forno até temperatura ambiente	87

Figura 38 –	Difratometria de raios X da amostra SAMLZ.2 tratada a 1100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriado no forno até temperatura ambiente	87
Figura 39 –	Difratometria de raios X da amostra SAM.LZ1 tratada a 780 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e reaquescida até 1100 °C com taxa de 1°C/min.	88
Figura 40 –	Difratometria de raios X da amostra SAM.LZ2 tratada a 780 °C com taxa de aquecimento de 10°C/min e reaquescida até 1100 °C com taxa de 1°C/min.	88
Figura 41 –	Difratometria de raios X da amostra SAM.L2ZB tratada a 1100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriado no forno até temperatura ambiente	89
Figura 42 –	Difratometria de raios X da amostra SAM.L5ZB tratada a 1100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriado no forno até temperatura ambiente	90
Figura 43 –	Difratometria de raios X da amostra SAM.L2ZB tratada a 780 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e reaquescida até 1100 °C com taxa de 1 °C/min.	90
Figura 44 –	Difratometria de raios X da amostra SAM.L5ZB tratada a 780 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e reaquescida até 1100 °C com taxa de 1 °C/min.	91
Figura 45 –	(a) MEV da amostra SAM.L5ZB, que passou por uma única taxa de aquecimento, (b) Análise por EDS	92
Figura 46 –	(a) MEV da amostra SAM.L2ZB, que passou por uma única taxa de aquecimento, (b) análise por EDS	92
Figura 47 –	Micrografias da amostra SAM.LZ2, que passou por uma taxa de aquecimento	93
Figura 48 –	Micrografias da amostra SAM.L2ZB, que passou por uma taxa de aquecimento	94
Figura 49 –	Micrografias da amostra SAM.L5ZB, que passou por uma taxa de aquecimento	95
Figura 50 –	Micrografias da amostra SAM.L5ZB, que passou por duas taxas de aquecimento	96
Figura 51 –	Micrografias da amostra SAM.L2ZB, que passou por duas taxas de aquecimento	97

Figura 52 –	Difratometria de raios X da amostra SAM.LZ1 (mono) tratada a 1100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriado no forno até temperatura ambiente	100
Figura 53 –	Difratometria de raios X da amostra SAM.LZ2(mono) tratada a 1100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriado no forno até Temperatura ambiente	100
Figura 54 –	Difratometria de raios X da amostra SAM.LZ.1(mono) tratada a 780 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e reauecida até 1100 °C com taxa de 1 °C/min.	101
Figura 55 –	Difratometria de raios X da amostra SAM.LZ2 (mono) tratada a 780 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e reauecida até 1100 °C com taxa de 1 °C/min.	101
Figura 56 –	Difratometria de raios X da amostras SAM.L2ZB tratada a 1100 °C com taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriado no forno até temperatura ambiente	102
Figura 57 –	Difratometria de raios X das amostra SAM.LZ2B(mono) tratada a 1100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriado no forno até temperatura ambiente	102
Figura 58 –	Difratometria de raios X das amostras SAM.L2ZB(mono) tratada a 780 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e reauecida até 1100 °C com taxa de 1°C/min.	103
Figura 59 –	Difratometria de raios X da amostra SAM.L5ZB tratada a 780 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e reauecida até 1100 °C com taxa de 1 °C/min.	103
Figura 60 –	(a) MEV da amostra SAM.LZ1, que passou por uma única taxa de aquecimento, (b) Análise por EDS	104
Figura 61 –	Micrografias da amostra SAM.LZ1(mono), que passou por duas taxas de aquecimento	105
Figura 62	Micrografias da amostra SAM.L2ZB(mono), que passou por duas taxas de aquecimento	105
Figura 63	Micrografias da amostra SAM.L5ZB(mono), que passou por duas taxas de aquecimento	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Óxidos formadores e modificadores	36
Tabela 2 –	Natureza química de alguns compostos empregados nos vidros produzidos por fusão/resfriamento	37
Tabela 3	Composições dos sistemas de vidros bases	60
Tabela 4 –	Matérias-primas utilizadas para a produção dos vidros	63
Tabela 5 –	Composição da areia quartzosa	63
Tabela 6 –	Composição da alumina (Al_2O_3)	64
Tabela 7 –	Composição do óxido de magnésio (MgO)	64
Tabela 8 –	Composição do carbonato de lítio (Li_2CO_3)	65
Tabela 9 –	Composição da zirconita ($ZrSiO_4$)	65
Tabela 10 –	Composição do ácido bórico (H_3BO_3)	66
Tabela 11 –	Quantidade, em massa, dos materiais precursores utilizados na preparação dos vidros base.	66
Tabela 12 –	Tratamento térmicos aplicados aos vidros em estudo	74
Tabela 13 –	Valores obtidos após o ensaio de dureza dos vidros base	83
Tabela 14 –	Resultados da análise de porosidade das amostras SAMLZ.1 e SAMLZ.2 sinterizadas	84
Tabela 15 –	Resultados da análise de porosidade das amostras SAM.L2ZB e SAM.L5ZB sinterizadas	85
Tabela 16 –	Resultados da dureza das amostras SAMLZ.1 e SAMLZ.2 sinterizadas sem boro	85
Tabela 17 –	Resultados de dureza das amostras SAM.L2ZB e SAM.L5ZB sinterizadas com boro	86
Tabela 18 –	Resultados da análise de porosidade das amostras SAM.LZ1 e SAM.LZ2 monolíticas	98
Tabela 19 –	Resultados da análise de porosidade das amostras SAM.L2ZB e SAM.L5ZB monolíticas	98
Tabela 20 –	Resultados de dureza das amostras SAMLZ.1 e SAMLZ.2 monolíticas	99
Tabela 21 –	Resultados de dureza das amostras SAM.L2ZB e SAM.L5ZB monolíticas	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.C.	Antes de Cristo
AMR/IAE	Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço
DCTA	Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
DTA	Análise térmica diferencial (Differential Thermal Analyses)
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios- X (Energy Dispersive Spectrometer)
EEL/USP	Escola de Engenharia de Lorena - Universidade do Estado de São Paulo
FEG–UNESP	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - Universidade Estadual Paulista
LAMEV/AMR	Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da Divisão de Materiais
LAS	Sistema Vitrocerâmico Lítio–Alumínio-Silício
LMM- LAIMAT	Laboratório de Microscopia e Microanálise do Laboratório de Imagens de Materiais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PA	Puro de Análise
RAF	Royal Air Force
TT1	Tratamento Térmico com taxa de aquecimento único
TT2	Tratamento Térmico com duas taxa de aquecimento
XRD	Difratômetro de raios-X (X-ray diffractometer)

LISTA DE SÍMBOLOS

ZnCl₂	Cloreto de zinco
CdCl₂	Cloreto de cádmio
BiCl₃	Cloreto de bismuto
ThCl₄	Cloreto de tório
BeF₂	Fluoreto de berílio
AlF₃	Fluoreto de alumínio
ZrF₄	Fluoreto de zircônio
HfF₄	Fluoreto de háfnio
KNO₃	Nitrato de potássio
Ca(NO₃)₂	Nitrato de cálcio
Au₄Si	Fase cristalina da liga amorfa Au-Si
Pd₄Si	Fase cristalina da liga amorfa Pd-Si
Na(CH₃COO)	Acetato de sódio
Li(CH₃COO)	Acetato de lítio
K₂CO₃	Carbonato de potássio
MgCO₃	Carbonato de magnésio
KHSO₄	Sulfato ácido de potássio
NaAlSiO₄	Nefelina
KAlSiO₂	Calsilita
HCl	Ácido clorídrico
H₂O	Água
Li₂CO₃	Carbonato de lítio
NH₄	Amônio
NO₃	Nitrato
SO₄	Sulfato
(Zr.Hf)O₂	Óxido combinado de zircônio e háfnio
H₃BO₃	Ácido bórico
Al₂SiO₅	Silimanita
ZrSiO₄	Silicato de zircônio
ZrO₂	Óxido de zircônio
SiO₂	Óxido de silício
B₂O₃	Óxido de boro
Al₂O₃	Óxido de alumínio

MgO	Óxido de magnésio
Li₂O	Óxido de lítio
ZrO₂	Óxido de zircônio
B₂O₃	Óxidos de boro
ZnO	Óxido de zinco
CaO	Óxido de cálcio
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_f	Temperatura de fusão
Pa.s	Pascal.segundo
Na₂O	Óxido de sódio
GeO₂	Dióxido de germânio
P₂O₅	Pentóxido de fósforo
As₂O₃	Trióxido de arsênio
As₂O₅	Pentóxido de arsênio
V₂O₅	Pentóxido de vanádio
K₂O	Óxido de potássio
CaO	Óxido de cálcio
BaO	Óxido de bário
PbO	Óxido de chumbo
ZnO	Óxido de zinco
CdO	Óxido de cádmio
TiO₂	Óxido de titânio
T₁	Temperatura de início da nucleação
T₂	Temperatura de início do crescimento do cristal
T₃	Temperatura final da nucleação
T₄	Temperatura final do crescimento de cristal
ΔG	Variação total da energia livre
σ	Energia interfacial sólido/ líquido
$\overline{\Delta G}$	Aumento da energia livre por unidade de volume
r	Variação total da energia livre
ΔG*	Barreira de energia livre associada ao tamanho crítico do embrião
r*	Raio crítico
h	Constante de Planck
k	Constante de Boltzmann
I	Taxa de nucleação

N_s	Número de átomos que cruza a interface por segundo
ΔG_a	Barreira Cinética da Nucleação
ΔS_f	Relação entre energia livre de volume e a temperatura absoluta
ΔT	Superesfriamento
T	Temperatura absoluta em Kelvin
K	Unidade de temperatura Kelvin
ΔH_f	Calor de fusão por unidade de volume
T_m	Temperatura de fusão
θ	Ângulo de contato
σ_{ls}	Energia interfacial líquido-substrato
v_c	Volume do sólido
S_{lc}	Energia interfacial líquido-substrato
S_{cs}	Área da interface sólido-substrato
σ_{lc}	Energias interfaciais entre líquido-sólido
σ_{cs}	Energias interfaciais entre sólido-substrato
v_m	Volume molar da fase cristalina
$\Delta G_{(het)}^*$	Barreira termodinâmica da energia livre para nucleação heterogênea
$\Delta G_{(hom)}^*$	Barreira termodinâmica da energia livre para nucleação homogênea
$f(\theta)$	Fator de forma
ν_o	Frequência do átomo em função da energia térmica
l	Revestimento do cristal
s	Número de átomos no líquido
c	Outro lado da interface
u	Taxa de crescimento do cristal
ν	Volume ocupado pelo átomo
λ	Espaçamento interatômico
ν_0	Frequência do átomo em função da energia térmica
R	Constante do gás
%	Porcentagem
g/cm³	Grama por centímetro cúbico
rpm	Rotação por minuto
μm	Micrometro
A. Ag	Absorção de água

<i>P. Ap</i>	Porosidade aparente
<i>Dens.</i>	Densidade
<i>N</i>	Número de átomos por unidade de volume
γ	Energia superficial do vidro
a_0	Raio inicial dos poros esféricos
η	Viscosidade
$\eta(T)$	Viscosidade em função da temperatura
ρ	Densidade do compacto
GPa	Giga Pascal
°C/min	Grau Celsius por minuto
SAM.LZ1	74% SiO ₂ ; 19,5% Al ₂ O ₃ ; 4,5% MgO; 2Li ₂ O; 4 ZrO ₂ ; (vidro obtido na forma granulada – <i>frita</i>)
SAM.LZ1(mono)	74% SiO ₂ ; 19,5% Al ₂ O ₃ ; 4,5% MgO; 2 Li ₂ O; 4 ZrO ₂ ; (vidro obtido na forma de monobloco – <i>monolítico</i>)
SAM.LZ2	71% SiO ₂ ; 19,5% Al ₂ O ₃ ; 4,5% MgO; 5 Li ₂ O; 4 ZrO ₂ ; vidro obtido na forma granulada (<i>frita</i>)
SAM.LZ2(mono)	71% SiO ₂ ; 19,5% Al ₂ O ₃ ; 4,5% MgO; 5 Li ₂ O; 4 ZrO ₂ ; vidro obtido na forma de um monobloco (<i>monolítico</i>)
SAM.L2ZB	74% SiO ₂ ; 19,5% Al ₂ O ₃ ; 4,5% MgO; 2 Li ₂ O; 4 ZrO ₂ ; 5 % B ₂ O ₃ ; vidro obtido na forma granulada (<i>frita</i>)
SAM.L2ZB(mono)	74% SiO ₂ ; 19,5% Al ₂ O ₃ ; 4,5% MgO; 2 Li ₂ O; 4 ZrO ₂ ; 5% B ₂ O ₃ ; vidro material obtido na forma de um monobloco (<i>monolítico</i>)
SAM.L5ZB	71% SiO ₂ ; 19,5% Al ₂ O ₃ ; 4,5% MgO; 5 Li ₂ O; 4 ZrO ₂ ; 5% B ₂ O ₃ ; vidro obtido na forma granulada (<i>frita</i>)
SAM.L5ZB(mono)	71% SiO ₂ ; 19,5% Al ₂ O ₃ ; 4,5% MgO; 5 Li ₂ O; 4 ZrO ₂ ; 5% B ₂ O ₃ ; vidro obtido na forma de um monobloco (<i>monolítico</i>)
TT1	Tratamento térmico aplicado em uma etapa de aquecimento - 27 °C a 1100 °C; taxa de aquecimento única – 10 °C/min; e resfriamento lento no forno até a temperatura ambiente.
TT2	Tratamento térmico aplicado em duas etapas - 27 °C a 780 °C ; taxa de aquecimento - 10 °C/min; patamar de 5min; retomada de aquecimento até 1100 °C; e resfriamento lento no forno até a temperatura ambiente.
t	Tempo
\emptyset	Diâmetro
mono	Monolítico
V	Volt
μV	Microvolt
Li₂O.Al₂O₃.4SiO₂	Silimanita

LiAlSi₄O₁₀	Petalita
LiAlSi₂O₆	Virgilita
Li₂O.Al₂O₃.4SiO₂	β-espodumênio
3(Al₂O₃).2(SiO₂)	Mulita
α-SiO₂	Tridimita (Sílica na forma polimorfa)
β,α -SiO₂	Cristobalita (Sílica na forma polimorfa)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	Considerações importantes e objetivos	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	Vidros – considerações e conceitos	29
2.2	Cristalização controlada de vidros	30
2.3	Nucleação em sistemas formadores de vidros	33
2.4	Formadores e modificadores de rede	34
2.5	Materiais vitrocerâmicos	37
2.6	Considerações teóricas da nucleação em vidros	40
2.6.1	Nucleação homogênea	41
2.6.2	Nucleação heterogênea	46
2.7	Crescimento de cristais	49
2.8	Sinterização	52
2.8.1	Sinterização em vitrocerâmicos	54
2.9	Vitrocerâmicas aplicadas como materiais de alta resistência	56
2.10	Cristalização do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ e sua aplicação em blindagem balística	57
3	MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1	Composições dos vidros base	60
3.2	Matérias-primas empregadas na preparação dos vidros	63
3.3	Composição dos vidros	66
3.4	Equipamentos utilizados na caracterização dos vidros base e da vitrocerâmicas	66
3.5	Preparação dos vidros	69
3.6	Preparação das vitrocerâmicas	73
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	75

4.1	Caracterização da matéria-prima	75
4.2	Caracterização dos vidros	78
4.2.1	Difratometria de raios-X	78
4.2.2	Análise térmica dos vidros	80
4.2.3	Dureza do vidro	83
4.3	Caracterização das vitrocerâmicas	84
4.3.1	Caracterização das vitrocerâmicas obtidas pela sinterização de particulados	84
4.3.1.1	Densidade e porosidade aparente	84
4.3.1.2	Dureza	85
4.3.1.3	Difratometria de raios-X das vitrocerâmicas após sinterização	86
4.3.1.4	Microscopia eletrônica de varredura com EDS	91
4.3.2	Caracterização das vitrocerâmicas monolíticas	97
4.3.2.1	Densidade e porosidade aparente	97
4.3.2.2	Dureza	98
4.3.2.3	Difração de raios-X	99
4.3.2.4	Microscopia eletrônica de varredura com análise por EDS	104
5	CONCLUSÕES	107
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108
	REFERÊNCIAS	109
	ANEXO A – Cálculo estequiométrico das composições SAM.L2ZB, SAM.L5ZB, SAMLZ.1 e SAMLZ.2.	115

1 INTRODUÇÃO

Os materiais vitrocerâmicos têm despertado grande interesse, nos últimos anos, nos meios científico e tecnológico. Dados divulgados pelas estatísticas anuais, painéis científicos, volume de artigos publicados, periódicos, trabalhos e patentes registradas oferecendo tecnologias viáveis com possibilidades de transferência ao setor produtivo são indicadores potenciais desse material com características diferenciadas e em plena expansão no mercado.

Por apresentar características próprias, em geral, as vitrocerâmicas obtidas de formulações de matérias-primas puras, têm como referência características de baixa dilatação, boas propriedades dielétricas e alta resistência mecânica. Já, as vitrocerâmicas oriundas de rochas basálticas trazem características de grande inércia química, boa condutividade elétrica, alta resistência a abrasão e boa resistência mecânica (VICENTE-MINGARRO et al. 1993). As provenientes de resíduos industriais, que permitem a reciclagem de escórias, cinzas volantes, lodos e rejeitos minerais que podem ser inertizados e convertidos em matérias-primas úteis para obtenção dos novos produtos, sobretudo de materiais arquitetônicos, são alternativas que podem transformar a ciência desenvolvida em tecnologias para o segmento produtivo (KINIESS et al. 2002).

Desta forma, as vitrocerâmicas estão sendo utilizadas em diversos campos, como: medicina, mecânica, óptica, eletrônica, meio ambiente, defesa, aeroespacial, utilidades domésticas, construção civil, arquitetônica, proteção química, armazenamento de resíduos tóxicos, e muitas outras, em função da grande variedade de produtos com características diversas possíveis de serem obtidos.

Neste cenário, uma das grandes perspectivas no campo da tecnologia de proteção na atualidade é o desenvolvimento das vitrocerâmicas de alta resistência ao impacto, aplicadas na salvaguarda de pessoas e equipamentos sujeitos as ações deletérias de projéteis e fragmentos de alta velocidade.

É sabido que os materiais cerâmicos são usados particularmente em blindagens no qual baixo peso é importante, principalmente em coletes a prova da bala, aeronaves, helicópteros, especialmente em *cockpits* ou assentos, na proteção das partes funcionais importantes e em visores de proteção usados no desarme de artefatos bélicos (ZANOTTO, 2010).

A alumina, primeiro material cerâmico e ainda hoje usado em blindagens, apresenta um alto módulo de elasticidade e dureza, porém, sua massa específica é elevada, aproximadamente na ordem de $3,98 \text{ g/cm}^3$. Outros, como o carbetto de silício e o carbetto de

boro, muito duros e menos densos, trazem a desvantagem de serem obtidos em temperaturas muito elevadas, além do custo do processo de fabricação ser alto.

Por apresentarem dureza e módulos de elasticidade um pouco menor que os materiais cerâmicos descritos, as vitrocerâmicas têm como vantagem, baixa massa específica, baixo custo, facilidade no processamento e obtenção de partes e componentes funcionais de alta complexidade.

Contudo, tem-se verificado, ao buscar referência na literatura específica que; publicações, patentes relativas à blindagem, em particular com vitrocerâmicas, pouco tem sido publicado, quando comparado a outras que tratam das aplicações desse material, visto ser pesquisa de caráter confidencial, relacionada a interesse militar (ZANOTTO, 2010). Mesmo assim, tem-se a intenção e o objetivo de estudar uma linha viável do processamento e caracterização de vitrocerâmicas de alta resistência ao impacto para aplicação em blindagens contra projéteis e fragmentos de alta velocidade.

Pesquisas realizadas na literatura mostraram um estudo precursor que analisava a cristalização de vitrocerâmica do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, com adição do óxido de zircônio (ZrO_2), como nucleante, concluindo ser possível obter vitrocerâmicas com resistência mecânica elevada com potencial de aplicação específica em sistema de defesa, mais principalmente em blindagem balística. A proposta de desenvolver um estudo adicionando o óxido de boro (B_2O_3) em conjunto com o óxido de Zircônio (ZrO_2) a esse sistema composto de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, foi considerado tecnologicamente viável, visto que óxido de boro (B_2O_3), como agente modificador, induz rompimento da rede estrutural do sistema, modificando suas propriedades, possibilitando a existência de condições tecnologicamente favoráveis para obtenção de vitrocerâmicas de alta resistência mecânica. De forma complementar, pesquisas realizadas na literatura sobre o assunto, mostraram não haver estudos evidenciando a presença do óxido de Boro (B_2O_3) nas condições acima propostas, motivando assim, o estudo em proposição.

Desta forma, foram processadas composições de vidros do sistema proposto $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ com adição conjunta dos óxidos de zircônio (ZrO_2) e boro (B_2O_3), na forma monolítica e sinterizada, sendo submetidos ao processo térmico de cristalização controlada para obtenção de um material mais resistente e com propriedades distintas do vidro original. Para isso, a metodologia aplicada, obedeceu à procedimentos técnicos definidos e em conformidade com a linha de pesquisa desde a seleção, preparação e processamento dos materiais e matérias-primas com o propósito de obter uma vitrocerâmica com elevada

uniformidade da microestrutura, baixa porosidade e elevada dureza, ou seja, um material com características estruturais que proporcione uma *elevada resistência mecânica*.

1.1 Considerações importantes e objetivos

A importância tecnológica dos materiais vitrocerâmicos com elevado potencial de aplicação em situações que exigem alta resistência mecânica, concomitantemente, elevada dureza, tem despertado interesse em aplicações como materiais estruturais, principalmente em sistemas e equipamentos de defesa que necessita de proteção para manutenção da integridade física das pessoas operacionalmente envolvidas em atividades de risco.

Cunha et al., (2007) cita em seu trabalho, que apesar de muitas publicações referentes a aplicação na engenharia de produto utilizando vitrocerâmicas pouco foi pesquisado sobre o uso deste material de blindagem balística e na área de defesa.

Dentre os primeiros a conduzir assuntos relacionados a essa forma de aplicação está Beall & Duke (1969), com vitrocerâmicas do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, contendo óxido de zircônio (ZrO_2), como agente nucleante, e os resultados alcançados, favoreceram a obtenção de vitrocerâmicas com transparência óptica elevada, baixo coeficiente de expansão térmica e elevada resistência mecânica obtidos por meio da modificação da superfície do material por têmpera química.

O interesse de Horsfall et al (2000) em estudar as propriedades mecânicas de um sistema de proteção estrutural composto de placas de aramida, material vitrocerâmico do sistema $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ e de um polímero reforçado com fibra de vidro para servir de blindagem balística em aeronaves de transporte (Cargueiro militar) Hercules RAF C-130, serviu de referência ante os excelentes resultados alcançados. Esse material com propriedades semelhantes aos sistemas usados com alumina sinterizada, era cerca de 38% mais leve e custo médio mais baixo, em torno de 23%.

Posteriormente, Moreira (2004), apresentou um estudo empregando o sistema vitrocerâmico $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ com adição do óxido de zircônio (ZrO_2), também visando a viabilidade de obtenção e caracterização de vitrocerâmicas com potencial de aplicação em blindagem balística em aeronaves civis e militares.

Silva et al (2006) sugeriram o desenvolvimento de vitrocerâmicas com alta resistência ao impacto para aplicação em blindagem balística por meio da formulação de um sistema vitrocerâmico $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, o qual apresentou excelente resistência ao impacto em ensaio realizados com projétil usados em arma calibre 7,62 à 775 m/s de velocidade.

Além disso, um estudo apresentado por Meirelles Filho (2009) propunha a análise e o desenvolvimento de um painel blindado para proteção da fuselagem dos sistemas aviônicos e ocupantes de uma aeronave contra fragmentos gerados por despallhetamento de turbinas de aeronave, usando como requisito vitrocerâmicas do sistema $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, cuja eficiência foi mostrada através de ensaio de impacto para avaliar a retenção de fragmentos resultantes de falha de rotor de motores turbofan de aeronaves.

Assim sendo, foi elaborado essa pesquisa com vitrocerâmicas do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, contendo o excesso de 4% em peso de óxido de zircônio (ZrO_2) e adição de óxido de boro (B_2O_3) com o objetivo de desenvolver vitrocerâmicas com elevada resistência mecânica e massa específica baixa, com potencial de aplicação em sistemas de defesa

Com esse propósito, os objetivos específicos a serem alcançados nesta pesquisa, são:

- Estudar e desenvolver vitrocerâmicas do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ com 2% e 5% de óxido de lítio (Li_2O), visando reduzir a viscosidade do sistema.
- Avaliar a influência do óxido boro (B_2O_3) nas composições do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, com os percentuais de 2% e 5% de óxido de lítio (Li_2O), com relação a densificação das vitrocerâmicas cristalizadas no volume (monolítico) e sinterizadas.
- Analisar as propriedades físicas obtidas em relação aos processos de tratamento de sinterização e cristalização no volume (monolítico), aplicados às vitrocerâmicas do sistema em estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O fenômeno da cristalização controlada de vidros é a essência fundamental para obtenção de vitrocerâmicas. O processo de cristalização é realizado por tratamentos térmicos sucessivos e envolve duas etapas: nucleação e crescimento cristalino. Logo, a obtenção de materiais vitrocerâmicos tem início a partir do vidro, assim, é fundamental que se discorra inicialmente sobre sua definição e, por conseguinte os fenômenos relacionados à nucleação e crescimento de cristais.

2.1 Vidros – considerações e conceitos

Os vidros fazem parte de um grupo de materiais de ampla aplicação e de fundamental importância e que estão entre os mais antigos materiais da história da humanidade, cujo seu completo conhecimento estrutural e sua aplicabilidade estão longe de se esgotar.

O termo vidro vem do latim *vitrum* e existem vidros naturais formados quando alguns tipos de rochas são fundidas a elevadas temperaturas e, em seguida, solidificadas rapidamente. Essas situações podem ocorrer nas erupções vulcânicas. Esses vidros naturais recebem o nome de *obsidian* e *tektites* e permitiram aos humanos na Idade da Pedra confeccionar ferramentas de corte para o uso doméstico e para sua defesa (IDALGO JÚNIOR, 2005, ALVES 2001, SANTANA, 2010).

De acordo com Idalgo Júnior (2005), Plínio, o grande naturalista romano, nascido no ano 23 de nossa era, em sua enciclopédia *Naturalis História* atribui aos fenícios a obtenção dos vidros. Segundo o relato, ao desembarcarem nas costas da Síria há cerca de 7000 a.C., os fenícios improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Observaram que, passando algum tempo de fogo vivo escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente. Admite-se que os fenícios dedicaram muito tempo à reprodução daquele fenômeno, chegando à obtenção de materiais utilizáveis. Porém, peças de vidro foram descobertas no antigo Egito que datam 3000 a.C. Não obstante, há indícios de que a descoberta e manufatura do vidro provém da Mesopotâmia a aproximadamente 4500 a.C.

Segundo a definição de Navarro (2003a), vidros são substâncias termodinamicamente instáveis, estruturalmente desordenadas, quimicamente complexas e heterogêneas, tecnologicamente de propriedades e aplicações diversas. Diferem dos cristais por apresentarem irregularidades nos arranjos de suas moléculas constituintes e não periodicidade

a longo alcance (DOREMUS, 1994). A existência de vazios neste tipo de reticulado permite a localização de átomos de tamanhos variados, originando vidros com diferentes composições e propriedades (SANTANA, 2010).

Pode-se acrescentar a essa definição de Navarro (2003a), a afirmação de que os vidros são sólidos não-cristalinos obtidos pelo resfriamento de líquidos super-resfriados com taxas de resfriamento, de tal maneira que seja evitada a cristalização (MASSARDO, 2011; PAUL, 1990). Essa taxa, chamada de taxa crítica de resfriamento, deve ser da ordem de (10^{-6}) , e é a taxa que produz o menor grau de cristalização possível.

2.2 Cristalização controlada de vidros

O estudo da transformação de fase ou cristalização controlada de vidros (devitrificação) visa o controle da separação de fases cristalinas, ou seja, a estabilização da fase vítrea, possibilitando a obtenção da vitrocerâmicas com composição e morfologia específica.

Como os vidros ou substâncias vítreas se encontram em um estado de sub-resfriamento com um conteúdo energético maior que o equilíbrio termodinâmico, os mesmos podem desenvolver em condições favoráveis para formar fases cristalinas estáveis. Esse fenômeno conhecido como cristalização controlada constitui um ordenamento, que contraria a própria natureza do vidro.

As bases científicas sobre a cristalização de líquidos sub-resfriado foram estabelecidas por Tammann (1926), cujas pesquisas revelaram a existência das etapas principais que determinou o processo de cristalização controlada (apud VICENTE-MINGARRO et al., 1993). Esse avanço, sob o ponto de vista histórico, tem origem em Vogel (1921) que fez uso de forma matemática para descrever a viscosidade de líquidos. Posteriormente Fulcher (1925) comparou dados de viscosidade de óxidos de vidro existentes na literatura com uma variedade de fórmulas empíricas, mostrando que os estudos iniciais conduziram ao estágio atual sobre a dinâmica da cristalização controlada de vidros, que depende de fatores estruturais e composicionais, de comportamento termodinâmico e cinético, que determinarão os ciclos térmicos mais adequados para a obtenção do vidro final que se deseja (apud NASCIMENTO; APARICIO, 2007).

Assim, quando um material fundido é resfriado abaixo do ponto de fusão, de maneira que uma fase cristalina não é formada, tem-se um estado super-resfriado de um líquido em equilíbrio metaestável. Caso esse material seja resfriado a uma taxa de resfriamento constante

muito maior que a taxa de estabelecimento do equilíbrio metaestável, esse equilíbrio pode ser estabelecido, então em uma determinada temperatura, denominada temperatura de transição vítrea (T_g), que representa o início de intervalo da transição vítrea no qual o sistema sob resfriamento transforma-se gradualmente do estado super-resfriado para o estado vítreo (GIMENEZ et al, 2008).

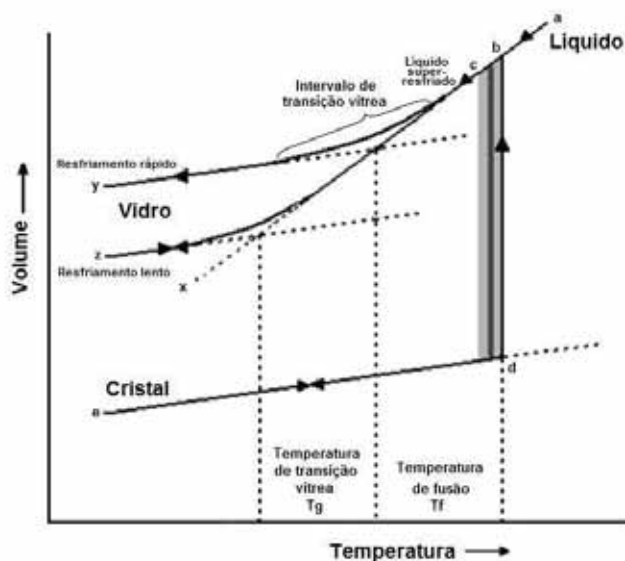


Figura 1 – Diagrama volume temperatura para líquidos formadores de vidros
Fonte: Varshneya (1994)

Se o líquido é resfriado a partir do ponto (**a**) o volume diminui gradualmente ao longo de (**abc**). O ponto (**b**) corresponde ao ponto de fusão (T_f) do cristal, podendo ser definido como a temperatura onde o sólido e líquido tem a mesma energia livre de Gibbs. Nessa condição, uma quantidade muito pequena de cristais está em equilíbrio termodinâmico com o líquido. Desse modo para que um nível de cristalização seja perceptível é necessário que uma quantidade finita de resfriamento do líquido ocorra até o ponto (**c**), abaixo da temperatura de fusão (T_f). A cristalização só ocorrerá se houver um número suficiente de núcleos no líquido e a taxa de crescimento de cristais for alta. (FREDERICCI, 1997).

Se cristalização não ocorrer abaixo de T_f , o líquido passa para o estado de líquido super-resfriado ao longo de (**bcx**), sendo que (**x**) depende da força motriz termodinâmica gerada pelo resfriamento para passar um grupo de átomos do estado líquido para o estado cristalino e da velocidade que os átomos do líquido poderão ser transportados na interface cristal-líquido. Condição esta representada pela área sombreada na Figura 1, demonstrando que a

cristalização provoca uma brusca diminuição do volume até o ponto (**d**) e continua a contrair, e o sólido formado tenha temperatura diminuída ao longo (**de**) (FREDERICCI, 1997).

Se a taxa de resfriamento for suficientemente rápida, a cristalização não ocorre em T_f e, em valores abaixo o líquido passa para o estado de líquido super-resfriado ao longo de (**bx**).

Com o abaixamento da temperatura a difusão dos átomos diminui, proporcionando um rápido aumento da viscosidade do líquido, impossibilitando assim, qualquer movimentação das moléculas, umas em relação às outras. No caso da temperatura ainda mais baixa os grupos moleculares não são capazes de se rearranjar para alcançar o volume característico daquela temperatura, ocorrendo uma mudança de inclinação do segmento (**bcx**), resultando no segmento (**by**), se o líquido for resfriado rapidamente, ou se no segmento (**bz**) caso o líquido seja resfriado mais lentamente. Quando o líquido abaixa a temperatura começa a se deslocar da linha de líquido super-resfriado até o ponto de temperatura, onde em termos práticos, não ocorre qualquer arranjo estrutural ordenado, devido a baixa mobilidade dos grupos moleculares formando um intervalo de temperatura denominado intervalo de transição vítrea (**Tg**), o material obtido abaixo desse intervalo(**Tg**) é considerado vidro. Embora apresente estar em equilíbrio esse se encontra em equilíbrio metaestável quando relacionado ao cristal (FREDERICCI, 1997). No estado vítreo os rearranjos estruturais são muito lentos. No líquido super-resfriado as mudanças de propriedades são mais rápidas. Somente no intervalo de transição vítrea o tempo de relaxação molecular é da ordem de grandeza do tempo de observação experimental, isso significa que a estrutura relaxa a uma taxa perceptível e pode ser observada pelos métodos convencionais, a exemplo, análise térmica diferencial e dilatação térmica. (VARSHNEYA, 1994).

Cristalizar um vidro é submetê-lo a tratamentos térmicos no intervalo de temperatura correspondente ao seu estado de líquido super-resfriado, no caso, entre **Tg** e **Tf**. Nesse intervalo, a viscosidade está abaixo de 10^{12} Pa.s, o que permite a mobilidade dos átomos para a difusão. Nesse estado o vidro tende a atingir o estado de mínima energia, que é o estado de um cristal. (GIMENEZ et al., 2008).

Entretanto a maioria dos vidros inorgânicos pode ser transformada de um estado não-cristalino para um estado cristalino mediante um tratamento térmico apropriado a altas temperaturas.

Essa técnica, conhecida como devitrificação ou cristalização controlada, permite que se obtenha um material policristalino com grãos finos, vitrocerâmica (CALLISTER, 2006).

Portanto, o estudo de transformação de fase ou cristalização controlada proporciona o conhecimento necessário para melhor realizar o controle da separação de fases cristalinas,

estáveis, metaestáveis, pela formação de soluções sólidas durante o processo de solidificação permitindo assim a obtenção de vitrocerâmicas potencialmente utilizáveis.

2.3 Nucleação em sistemas formadores de vidros

Um líquido super-resfriado pode produzir um vidro se a cristalização for evitada. São empregadas as teorias cinéticas de transformação de fases para explicar a nucleação e a cristalização em vidros. A cristalização de uma fase homogênea - líquido ou vidro - ocorre em pequenos centros ou núcleos, que se estendem progressivamente através do material.

Um dos estágios da cristalização é a nucleação. Nesse estágio são formados os embriões que servem de início para o desenvolvimento de regiões ordenadas. Os embriões formam-se e desaparecem devido a flutuações térmicas. Para que esse embrião sirva como ponto de início do desenvolvimento de uma nova fase (cristalina), é preciso que ele atinja um determinado tamanho crítico, isto é, ele deve constituir um núcleo.

A nucleação que ocorre de uma maneira totalmente aleatória através do sistema é a nucleação homogênea. A condição necessária para este tipo de nucleação é que a matriz deve ser química, estrutural e energeticamente idêntica.

Isto seria possível se o volume todo fosse quimicamente homogêneo e livre de imperfeições, o que na prática é difícil alcançar, pois só a superfície já constitui uma imperfeição e partículas estranhas também podem estar presentes. Neste caso, a energia necessária para a formação do núcleo é abaixada e a nucleação ocorre preferencialmente na interface. Este processo é chamado nucleação heterogênea.

Embora, sob o ponto de vista teórico, questione-se a ocorrência ou não da nucleação homogênea, uma vez que cada fase real contém algum defeito, como inclusões sólidas, impurezas, superfícies estranhas, etc. (ZELINSKI, 1986). Por outro lado, experimentos realizados por James et. al., (1978), mostraram fortes evidências de que a nucleação volumétrica dos vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ é predominantemente homogênea. Há evidências de que alguns vidros, como, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ e $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, apresentam nucleação volumétrica homogênea.

Os vidros são, tradicionalmente, obtidos a partir do método de fusão-resfriamento (ARAÚJO, 1997). Este método consiste em aquecer uma mistura, constituída pelos elementos que formarão o vidro, até a fusão de todos os elementos. Depois disso, submete-se a massa fundida a um processo de resfriamento rápido, conhecido como *melt-quenching*. “O material,

no processo de resfriamento, pode passar por dois processos distintos: a transição vítrea e a cristalização” (ARAÚJO, 1997; ALVES, 2001; SHELBY, 2005; SANTANA, 2010).

De acordo com a função que exercem, os materiais empregados para a formação dos vidros são classificados em: formadores de reticulados, modificadores, intermediários e componentes secundários (NAVARRO, 2003b; NORTON, 1973; SENE, 2002; VIEIRA, 2008; SANTANA, 2010).

2.4 Formadores e modificadores de rede

Considerando que os vidros são baseados em óxidos, as teorias estruturais mais difundidas, aquelas estudadas Goldschmidt(1926), Zachariasen(1932) e Stanworth (1950), conseguem explicar e prever com sucesso a formação dos vidros.

Como quantidades apreciáveis de óxidos podem ser incorporadas aos vidros, Stanworth (1950) procurou justificar o papel dos diferentes tipos de cátions em um vidro misto, com base nas suas eletronegatividades, classificando:

Formadores de rede – cátions cuja ligação com oxigênio fiquem em torno de 50% iônica e 50% covalente. São os elementos que podem substituir o silício (Ge, P, B, As e Sb) (ALVES et al., 2001).

Os formadores ou vitrificantes fazem parte da estrutura fundamental dos vidros, proporcionando as características principais e a denominação genérica (vidros de silicatos, de borossilicatos, por exemplo) (NAVARRO, 2003b; VIEIRA, 2008). A tendência covalente das ligações do tipo Si-O, Ge-O, P-O, B-O, As-O e Sb-O, faz com que os óxidos desses elementos formem vidros (SENE, 2002).

A areia, constituída essencialmente pelo mineral quartzo (SiO_2) é a principal matéria-prima para a fabricação de um vidro. Portanto, é considerada o mais importante óxido formador de rede (NAVARRO, 1995c). A sílica vítrea embora sua produção seja limitada, devido à necessidade altas temperaturas (geralmente > que 2000 °C) é o mais simples dos vidros silicatos (NAVARRO, 1995c).

Como a grande maioria dos vidros contém aditivos que modificam suas condições de processamento e conseqüentemente suas propriedades esses aditivos são chamados de modificadores de rede e intermediários (ARKEMAN, 2005).

Modificadores de rede ou fundentes alcalinos – cátions com eletronegatividades muito baixas e cuja ligação com oxigênio apresenta um caráter fortemente iônico causando uma

descontinuidade na rede (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , alcalinos-terrosos, entre outros) ao se ajustarem nos vazios do reticulado, enfraquecem as ligações ocasionando uma redução da temperatura de fusão do vidro (NORTON, 1973; SENE, 2002; ALVES et al., 2001).

São compostos que ao serem adicionados à sílica vítrea, diminuem a temperatura de fusão da mistura, resultando em viscosidade e menor temperatura de transição vítrea (CHIANG, 1997). O principal tipo de fundente é o Na_2O (cuja matéria prima é a barrilha, composta por Na_2CO_3). A adição de Na_2CO_3 numa quantidade correspondente a 25% de Na_2O reduz a temperatura de fusão para 800 °C (BRITISH GLASS).

Modificações nas propriedades do vidro se deve a perda de conectividade, transformando a ligação de oxigênio covalente em iônica podendo fornecer íons extra de oxigênio, aumentando assim a relação O/Si do vidro (ZARZYCKI, 1982). A presença desses oxigênios extras causa o rompimento de uma das ligações do oxigênio-pontante com um dos silícios ao qual estava ligado (1).

Esses oxigênios suprem a ligação não-satisfeita do outro silício, levando à criação de dois oxigênio não-pontantes nos vértices de cada tetraedro, possibilitando a formação de um par -Si-O- (CHIANG, 1997; ZARZYCKI, 1982).

Os óxidos alcalinos são modificadores de rede muito eficiente, porém os vidros resultantes não possuem durabilidade química, sendo solúveis em água em teores acima de 50% (CHIANG, 1997). Contudo tais ligações são facilmente rompidas com a presença da água, o que caracteriza a solubilização da ligação (FUGITA, 2004).

Óxidos estabilizantes – outros tipos de modificadores de rede, os chamados óxidos estabilizantes, evitam a solubilização. O principal deles é o CaO , sendo que o MgO e Al_2O_3 também são importantes.

A adição de óxido de cálcio melhora a durabilidade química do material, mantendo a facilidade de fusão, ou seja, reduz a temperatura de processamento sem os inconvenientes de um silicato alcalino. Isto ocorre porque o catião Ca^{2+} é bivalente e somente um catião é suficiente para neutralizar a carga negativa dos dois oxigênios não pontantes (ZARZYCKI, 1982). Assim, a tendência de formação de vidros é mantida.

Intermediários – cátions que, por si só não formam vidros com facilidade, mas que quando misturados aos formadores típicos, podem substituí-los na rede, contribuindo para sua estabilidade (Pb^{2+} , Be^{2+} , Al^{3+} , etc) (ALVES et al., 2001).

Alguns íons como, por exemplo, o Fe^{3+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Zn^{4+} , Sn^{4+} e Ga^{3+} são denominados formadores de vidro intermediários, pois podem atuar como modificadores ou formadores de rede.

Na Tabela 1, tem-se os óxidos clássicos formadores e modificadores de estrutura. São ditos secundários os materiais que, embora minoritários, apresentam função determinada na composição do vidro. Neste contexto se inserem os agentes colorantes (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , etc.) e os agentes descolorantes ($\text{Se} + \text{Co}_2\text{O}_3$) (ALVES et al., 2008; NAVARRO, 2003b).

Tabela 1 – Óxidos formadores e modificadores

Formadores de vidro	Modificadores	Intermediários
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
GeO_2	Na_2O	PbO
B_2O_3	K_2O	ZnO
P_2O_5	CaO	CdO
As_2O_3	BaO	TiO_2
As_2O_5		
V_2O_5		

Fonte: (IDALGO JUNIOR, 2005; ARAÚJO, 1997; SANTANA, 2010)

Os vidros podem ser obtidos pelas mais variados processos e técnicas de preparação como: deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons, processo sol-gel e fusão/resfriamento (ALVES et al., 2008; NAVARRO, 2003b; VIEIRA, 2008).

Os vidros convencionais são produzidos tradicionalmente por meio deste último método e consiste na fusão de uma mistura a altas temperaturas, seguida de resfriamento rápido (ALVES et al., 2008).

Na Tabela 2 é apresentada a natureza química dos elementos empregados na produção de vidro por meio do processo fusão/resfriamento.

Tabela 2 – Natureza química de alguns compostos empregados nos vidros produzidos por fusão/resfriamento

Tipos de materiais	Natureza química	Compostos empregados
	Óxidos	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, LiO ₂ , B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , GeO ₂ , As ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ , SnO ₂ , Tl ₂ O ₃ , Na ₂ O, PbO ₂ , SeO ₂
	Sulfetos	As ₂ S ₃ , CS ₂ , Sb ₂ S ₃ Vários compostos de B, Ga, In, Te, Ge, Sn, N, P, Bi
	Selenetos	Vários compostos de Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Si, P
	Teluretos	Vários compostos de Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Ge
	Haletos	Vidros cloretos multicomponentes baseados em ZnCl ₂ , CdCl ₂ , BiCl ₃ , ThCl ₄ Vidros fluoretos à base de BeF ₂ , AlF ₃ , ZrF ₄ , HfF ₄
	Nitratos	KNO ₃ -Ca(NO ₃) ₂ e muitas outras misturas binárias contendo nitratos alcalinos e alcalino-terrosos
	Sulfatos	KHSO ₄ e outras misturas binárias e ternárias
	Carbonatos	K ₂ CO ₃ -MgCO ₃
	Acetatos	Na(CH ₃ COO), Li(CH ₃ COO)
Orgânicos simples		o-terfenil, tolueno, 3-metil-hexano, 2,3-dimetilcetona, álcool etílico, glicerol, glicose, etc.
Orgânicos poliméricos		Poliestireno (-CH ₂ -) _n
Ligas metálicas		Au ₄ Si, Pd ₄ Si

Fonte: (adaptado de ALVES et al., 2008; SANTANA, 2010)

2.5 Materiais vitrocerâmicos

Vitrocerâmicos são sólidos policristalinos que apresentam uma fase vítrea residual sendo preparados a partir da fusão e resfriamento de um vidro precursor, posteriormente sujeito a uma cristalização controlada, resultando na obtenção de um sólido com propriedades específicas (STRAND, 1986; OLIVEIRA et al., 1996). O conceito de cristalização controlada do vidro consiste na obtenção de uma fase cristalina a partir de uma fase vítrea (que pode ser equiparada a uma matriz, tomando como analogia um material compósito) na forma de

pequenos cristais, onde o número de cristais, a sua velocidade de crescimento e o seu tamanho final são controlados por um tratamento térmico adequado (STRAND, 1986).

Segundo Strand (1986), para a preparação de um vitrocerâmico é necessário assegurar a formação de um número suficientemente grande de núcleos a partir dos quais possa crescer a fase cristalina no seio da matriz vítrea. Estes, com o aumento da temperatura, devem desenvolver uniformemente no interior do todo e crescer continuamente até que a fase cristalina ocupe entre 50 – 100% do volume de vidro inicial.

A técnica mais comumente utilizada na preparação de vitrocerâmicos consiste na fusão, conformação, nucleação (induzida por catalisadores ou agentes nucleantes) e crescimento de cristais no volume de peças monolíticas vítreas, Figura 2. Este processo resulta em vitrocerâmicos completamente densos. Os chamados agentes nucleantes são compostos que quando adicionados à composição do vidro, induzem o processo de cristalização e influenciam as fases que irão se desenvolver. Em vitrocerâmicos obtidas a partir de silicatos, os agentes nucleantes mais comumente usados são platina, TiO_2 , ZrO_2 e P_2O_5 em concentrações que vão de 0,01 a 10% em massa (DOREMUS, 1994).

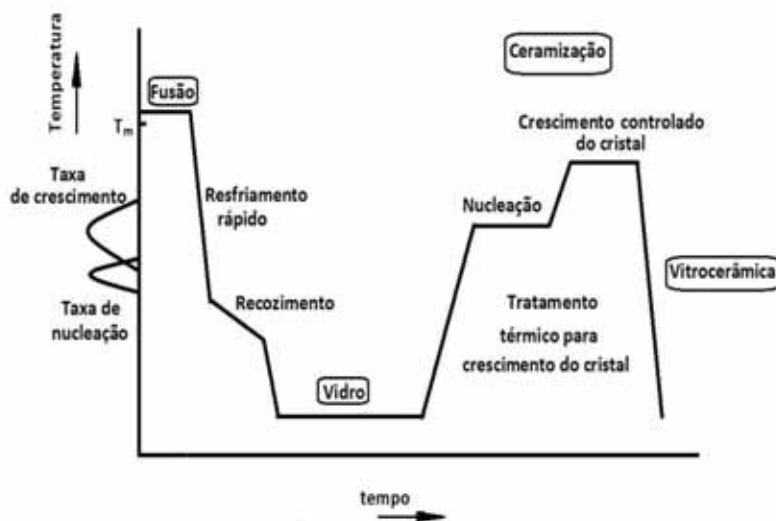


Figura 2 – Processo de obtenção de vitrocerâmico
Fonte: Schaffer (1999)

Outra técnica considerada alternativa, a sinterização de vidros, proposta por Sack (1965), usada para a preparação de vitrocerâmicos, é um processo que consiste na fabricação de um vidro com determinada composição, que ao ser moído resulta em um pó a ser conformado e sinterizado (apud PANNHORST, 1997). Em geral, durante o processo de sinterização a cristalização da superfície das partículas vítreas ocorre simultaneamente. Com isso, a viscosidade do sistema aumenta, impedindo a densificação completa por fluxo viscoso,

fazendo chegar a um corpo poroso e parcialmente cristalizado. Isto ocorre devido à extensa área superficial disponível para a nucleação (PANNHORST, 1997).

Dentre os processos de obtenção das vitrocerâmicas, estão as composições baseadas em fosfatos (biovidros), uso do processamento por solução-gel, os compósitos de matriz vitrocerâmicas, os materiais com alta resistência mecânica e alta tenacidade e as vitrocerâmicas com baixo coeficiente de expansão térmica (JAMES, 1995; PANNHORST, 1997), mas, normalmente um vitrocerâmico é preparado inicialmente como um vidro normal, ou seja, por meio de um resfriamento rápido do material líquido fundido, normalmente óxidos inorgânicos com uma composição formadora de vidro, até uma temperatura inferior à das zonas de nucleação e crescimento para evitar a cristalização não controlada. Posteriormente ao resfriamento, recomenda-se realizar, sob um patamar de recozimento, um resfriamento gradual para eliminar algumas tensões internas que possam ter sido formadas com o resfriamento brusco. Para processar a cristalização, o vidro é aquecido sob temperatura controlada para que se desenvolvam as fases cristalinas.

O processo de cristalização deve ser controlado e pode ser realizado de duas formas: através de um tratamento térmico em duas etapas, ou em uma única etapa. No tratamento térmico com duas etapas de aquecimento, a cristalização pode ser completamente controlada se as curvas das taxas de nucleação e crescimento estiverem separadas, ou seja, se a diferença das temperaturas T_3-T_2 conforme observado na Figura 3, forem muito pequenas (STRAND,1986). Deste modo é realizado o primeiro patamar a uma temperatura entre T_1 e T_2 , tendo como objetivo a nucleação da fase cristalina. Após algum tempo de permanência nesse patamar a temperatura é aumentada até a temperatura de cristalização do vitrocerâmico, entre T_2 e T_4 .

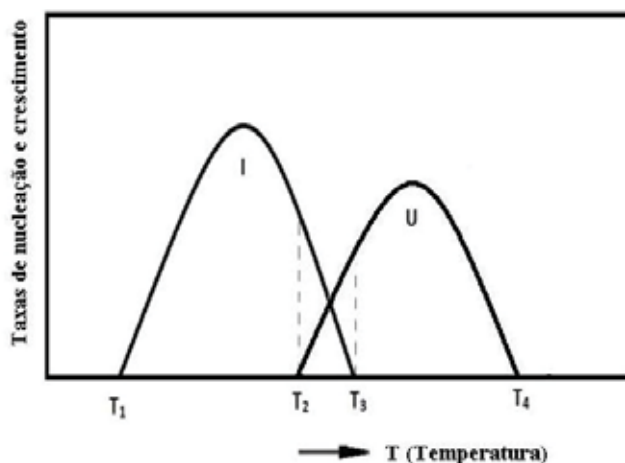


Figura 3 – Variação esquemática das taxas de nucleação (I) e de crescimento (U) com a temperatura
Fonte: Strand (1986)

O método de tratamento térmico, em uma única etapa, é utilizado quando a nucleação ocorre de forma simultânea com a cristalização, quando já existem alguns núcleos originados durante o processo de resfriamento, ou durante o aquecimento até à temperatura em que é realizada a cristalização.

Desse modo, a diferença entre os procedimentos utilizados em cada um dos métodos anteriormente descritos esta ilustrada na Figura 4. Após os tratamentos aplicados de cristalização, considera-se o produto final um *vitrocerâmico*.

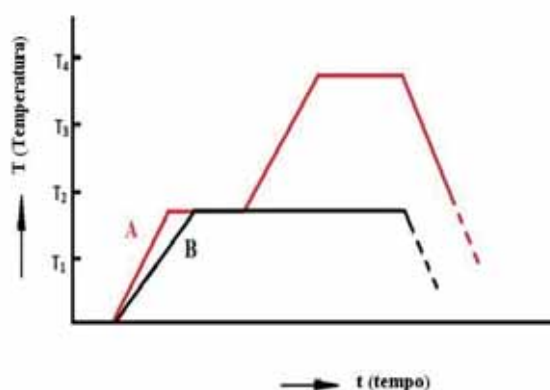


Figura 4 – Comparação entre os métodos de tratamento térmico em duas etapas A e em uma única etapa B
Fonte: Strand (1986)

Assim, a preparação de vitrocerâmicos é então caracterizada pela formação de um vidro, seguido de cristalização, gerando, de preferência, grãos pequenos e com propriedades desejadas, resultante de um tratamento térmico controlado (STRAND,1986)

2.6 Considerações teóricas da nucleação em vidros

Explicações extensivas a respeito da teoria da nucleação têm sido descritas na literatura. Apesar disso será mostrado uma breve discussão da cinética da nucleação aplicada a sistemas formadores de vidro.

A primeira investigação sistemática da cristalização de vidros foi apresentada por Tammann, 1903 e 1904 (apud SCHIFFNER, 1995). Ele descobriu que a transformação de um líquido para o estado cristalino, ou de uma solução, pode ser descrito essencialmente nos termos do processo da nucleação e subsequente crescimento de cristal (SCHIFFNER,1995; FELTZ, 1993). Portanto, quando um líquido é resfriado abaixo do ponto de fusão, ocorre a cristalização pelo crescimento de cristais em uma taxa finita de um número finito de núcleos.

A formação de um vidro pode ser atribuída a uma baixa taxa de crescimento do cristal, bem como, de uma baixa taxa de formação do núcleo ou da combinação de ambos. O primeiro agregado submicroscópico cristalino de tamanho definido, isto é, o núcleo, deve se formar, e assim, ocorrer o crescimento do cristal sobre este núcleo. A curva típica da Figura 5 mostra a dependência da taxa de nucleação e o crescimento do cristal na temperatura.

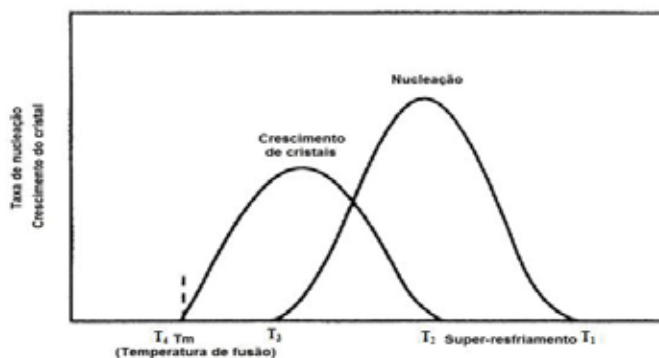


Figura 5 – Representação esquemática da dependência da taxa de nucleação e crescimento do cristal no superesfriamento do material líquido

Fonte: Schiffner (1995).

Por um lado, o reconhecimento de altas taxas de nucleação, e por outro, a sobreposição entre as duas curvas ser tão pequena quanto possível, são condições necessárias para obter no vidro base o maior número de núcleos possíveis, no qual, em altas temperaturas os cristais remanescentes podem crescer.

A base da teoria clássica da nucleação foi traçada com ideias de Wolmer e Weber (1926) e Becker e Doring (1935). Primeiro, eles caracterizaram o fenômeno da simples nucleação pela condensação da fase de um gás puro. Por último, Turnbull e Fischer (1949), mudaram a teoria da nucleação para transformação de fase líquido/sólido e descreveram a solidificação de metais fundidos. (apud SCHIFFNER, 1995)

2.6.1 Nucleação homogênea

A nucleação homogênea ocorre a partir de uma fase homogênea, onde a partícula pode ser nucleada aleatoriamente em qualquer ponto do líquido sem a participação energética de agente externo que estimule a formação do núcleo.

Quando um grupo de átomos com ordenação cristalina (Figura 6) se junta para formar o embrião no meio da massa líquida em desordem é provável ocorrer a diminuição da energia livre associada ao volume, devido a transformação de uma fase em outra, possibilitando assim, a formação de uma superfície que separa a fase sólida do líquido em desordem, determinante para estabilidade do sistema. À medida que essa superfície cresce, agindo como

barreira à cristalização, a energia livre do sistema associado a essa superfície por unidade área, aumenta.

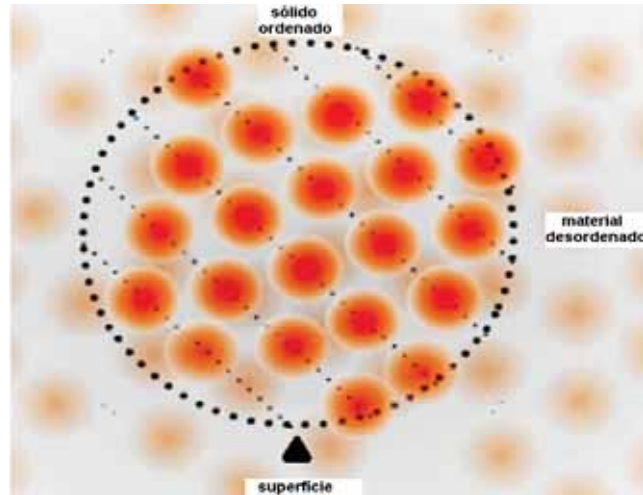


Figura 6 - Representação esquemática da nucleação de uma partícula sólida em uma matriz desordenada
Fonte: Cardoso (2005)

A estabilidade de uma partícula de uma nova fase em uma nucleação homogênea dependerá de duas contribuições: uma da diferença de energia livre entre as duas fases e outra de energia interfacial. No ponto de fusão a energia livre de uma dada quantidade de material é a mesma na fase cristalina e na forma líquida (PAUL, 1990).

Para que haja sobrevivência do embrião é necessário que a energia livre total diminua. Portanto, essa condição sugere que a nucleação homogênea possa ocorrer por meio da formação de embriões esféricos, já que essa formação geométrica é a que apresenta a menor relação superfície/volume, ou seja, a geometria mais indicada energeticamente para a sobrevivência do embrião (GARCIA, 2000).

Nesse estado a variação total da energia livre ΔG , envolvida na formação do núcleo de raio r é dada por:

$$\Delta G = \overline{\Delta G} + \sigma \quad (1)$$

Sendo que os termos $\overline{\Delta G}$ e σ representam as variações da energia livre associada ao volume e à superfície, respectivamente, e σ , a energia superficial sólido/líquido.

Considerando o núcleo esférico e de raio r tem-se que $\frac{4}{3}\pi r^3$ é representativo do volume e $4\pi r^2$, da superfície do núcleo.

Então, a energia livre é dada por:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \overline{\Delta G} + 4\pi r^2 \sigma \quad (2)$$

Sendo os termos da expressão:

- $\overline{\Delta G}$ – Aumento da energia livre por unidade de volume para a transformação do cristal-líquido
- $\frac{4}{3}\pi r^3$ – Volume do núcleo (cristal)
- r – Raio do núcleo
- σ – Energia interfacial sólido/ líquido
- $4\pi r^2$ – Área da superfície do núcleo (partícula)

Considerando o valor de r em relação ao núcleo, tem-se:

Para valores pequenos de r o termo da superfície da partícula será dominante e ΔG torna-se positivo.

Porém, como r aumenta, o termo do volume da partícula será dominante e ΔG torna-se negativo. A Figura 7 representa os dois termos da equação (2), obtida em função de r com o somatório mostrado na linha do sólido.

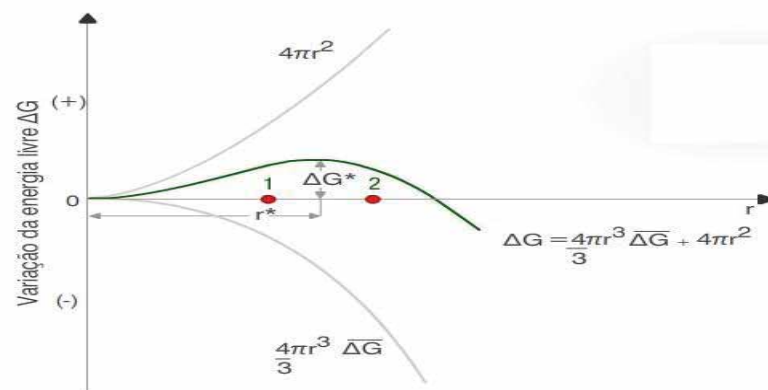


Figura 7 – Representação esquemática da evolução da variação total de energia livre (ΔG) com o raio do embrião

Fonte: Cardoso (2005)

Como o valor da energia superficial é sempre positivo e o crescimento do embrião proporciona valor semelhante à superfície do núcleo, nota-se com isso que o termo $4\pi r^2 \sigma$ cresce positivamente com r . De outro modo, como $\overline{\Delta G}$ depende do superesfriamento, torna-se

negativa para valores positivos do superesfriamento. O somatório das duas componentes da energia leva a uma curva resultante, cujo valor máximo, que pode ser considerado como a energia de ativação (ΔG^*), precisa ser alcançado para formação de um núcleo estável de raio crítico r^* . (COSTA, 2010).

O raio crítico pode ser obtido por meio da derivada ΔG , considerando $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$, tem-se na equação (3),

$$\frac{d\Delta G}{dr} = -12\pi r^2 \cdot \overline{\Delta G} + 8\pi r \sigma = 0 \quad (3)$$

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G} \quad (4)$$

Partícula com $r < r^*$ são chamadas de embrião, e são instáveis, devido o decréscimo da energia livre que acompanha a redução em tamanho.

Partícula com $r > r^*$ chamadas de núcleo são estáveis, uma vez que o crescimento é acompanhado por um decréscimo da energia livre (PAUL,1990).

A barreira de energia livre ΔG^* associada com a formação do tamanho crítico do embrião é obtida ajustando o valor r^* na equação 5 (PAUL, 1990).

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G)^2} \quad (5)$$

As partículas com $r = r^*$ chamadas de núcleo com tamanho críticos poderão crescer ou dissolver-se, visto que os processos aplicados produzirão a diminuição da energia livre. (COSTA, 2010).

A adição de um único átomo ao material fundido pode fazer crescer o embrião de tamanho crítico e formar o núcleo. A taxa de formação do núcleo é dado pelo produto do número de núcleos de tamanho crítico presente por unidade de volume e a taxa na qual os átomos estão ligados ao embrião. O número de vezes por segundo que um átomo tenta ultrapassar a interface líquido-embrião é dado pela frequência vibracional do átomo que é igual ao termo kT/h onde k , constante de Boltzmann a $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/átomos. h é a constante de Planck ($h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s).

A taxa de nucleação "I" é dada pela expressão: (PAUL, 1990)

$$I = N_s \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \cdot N \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (6)$$

Sendo:

O primeiro termo $N_s \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right)$ corresponde o número de átomos próximos a interface que a cruzam por segundo e N_s número de átomos que cruza a interface por segundo.

O segundo termo $\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$ representa a probabilidade dada a temperatura T da formação de um núcleo maior que o tamanho crítico e N , o número de átomos por unidade de volume.

Turnbull e Cohen (1960 apud PAUL, 1990) chamaram ΔG^* de *Barreira Termodinâmica da Nucleação*. O primeiro termo $\exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right)$ é análogo à difusão da matéria durante a formação de núcleos. ΔG_a é chamado por Turnbull e Cohen de *Barreira Cinética da Nucleação*.

Como a energia livre da cristalização, ΔG , aumenta com a queda de temperatura abaixo do ponto de fusão, a uma taxa dada pela relação, tem-se:

$$\frac{d\overline{\Delta G}}{dr} = - \Delta S_f \quad (7)$$

Assim, para uma determinada temperatura em que ΔT está a um certo intervalo de temperatura abaixo do ponto de fusão, tem-se:

$$\overline{\Delta G} = \Delta T \cdot \Delta S_f = \Delta T \cdot \frac{\Delta H_f}{T_m} \quad (8)$$

Sendo:

ΔS_f - entropia de fusão na temperatura T

T_m - temperatura de fusão

$\Delta T = T_m - T$ (superesfriamento)

T - temperatura absoluta em Kelvin

ΔH_f - calor de fusão por unidade de volume

Combinando as equações 5, 6 e 8 obtém-se:

$$I = N_s \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \cdot N \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3\Delta T^2 \Delta H_f^2 kT}\right) \quad (9)$$

De acordo com essa equação, conclui-se que a taxa de formação de núcleos no líquido é bastante sensível para variações de temperatura.

Examinando o termo exponencial da equação $\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$ este será zero à temperatura *liquidus* e aumentará à medida que ΔT aumentar. Para grandes super resfriamentos, o termo $\exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right)$ é dominante e a taxa de nucleação diminui com mais resfriamento após ter passado do máximo.

2.6.2 Nucleação heterogênea

A teoria da nucleação descreve que a maioria dos processos de nucleação ocorre de forma heterogênea, envolvendo a formação de núcleos de uma nova fase à superfície de interfaces pré-existentes (VARSHNEYA, 1994), isto é, devido a partículas estranhas presentes no sistema, consideradas agentes catalisadores (substratos), que agem como facilitadores energéticos do processo de cristalização. Esses substratos podem ser partículas sólidas dispersas no líquido, paredes do recipiente que contém o líquido, bolhas, etc. (PAUL, 1990; GARCIA, 2000).

A condição essencial para que haja a nucleação heterogênea é que a superfície venha servir de catalisadora do processo de nucleação, e deva ter afinidade físico-química com a nova fase nucleada. (COSTA, 2010; CARDOSO, 2005; GARCIA, 2000).

No caso da nucleação ocorrer junto à superfície do recipiente contendo o fundido, ou junto à interface com o ar, a cristalização dar-se-á desde a superfície até o centro do material fundido, denominando-se *cristalização superficial*.

Como na cristalização de vitrocerâmicos o propósito é promover a cristalização em volume, é necessário que os agentes catalisadores estejam uniformemente distribuídos por todo o líquido precursor. Desse modo, nos sistemas onde não ocorre a nucleação homogênea, ou só ocorre a taxas muito pequenas, é comum adicionar substâncias que atuam como *agentes nucleantes*, possibilitando assim, que se desenvolva uma cristalização em volume, com uma taxa de nucleação mais elevada (VARSHNEYA, 1994).

Um dos mecanismos que ocorre durante a ação dos agentes nucleantes é a nucleação heterogênea, que é explicada pela diminuição da barreira termodinâmica da nucleação (STRAND, 1986). A Figura 8 mostra a formação de um núcleo numa superfície preexistente de uma fase sólida dentro do líquido super-resfriado, cuja forma, a de uma calota esférica de raio r , se forma sobre a superfície do sólido, com ângulo de contato (θ), entre o núcleo (sólido) e a parede do molde (substrato).

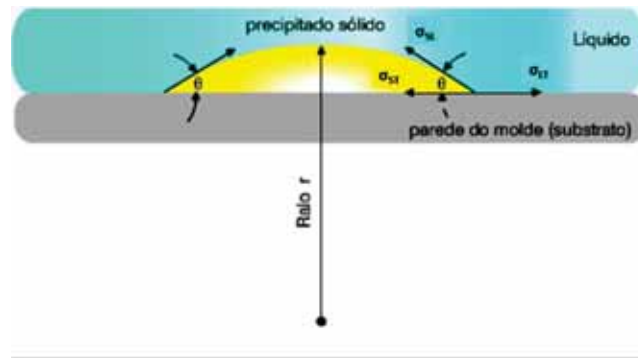


Figura 8 – Formação de um núcleo cristalino sobre a superfície do substrato.
Fonte: Cardoso (2005)

Portanto, no caso da nucleação heterogênea em que a energia livre envolvida na formação do núcleo muda provocando um decréscimo da barreira de nucleação, a variação de energia livre é dada pela equação (2), como segue abaixo (PAUL, 1990).

$$\Delta G = -\frac{v_c}{v_m} \cdot \overline{\Delta G} + S_{lc} \cdot \sigma_{lc} + S_{cs} (\sigma_{cs} - \sigma_{ls}) \quad (10)$$

onde

$$v_c - \text{volume do sólido} = \left[\frac{4}{3} \pi r^3 \left(\frac{2-3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right) \right]$$

v_m - volume molar da fase cristalina

$$S_{lc} - \text{área da superfície líquido-sólido} = [2\pi r^2 (1 - \cos \theta)].$$

$$S_{cs} - \text{área da interface sólido-substrato} = [\pi r^2 \text{sen}^2 \theta]$$

σ_{lc} , σ_{cs} e σ_{ls} - energias interfaciais entre líquido-sólido, sólido-substrato e líquido-substrato, respectivamente

$$\sigma_{ls} - \text{energia interfacial líquido-substrato} = [\sigma_{cs} + \sigma_{lc} \cos \theta]$$

Então, considerando o núcleo uma calota esférica de raio r e assumindo um equilíbrio estático entre as três fases, e que o substrato é plano, a equação seguinte pode ser derivada, tomando-se os termos a seguir:

Assim, substituindo valores acima na equação (10) e fazendo a diferenciação em relação ao raio r e a energia livre ΔG^* ($\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{lc}^3 v_m^2}{3(\Delta G)^2}$), obtém-se a seguinte forma. (PAUL, 1990).

$$\Delta G_{het}^* = \frac{16\pi\sigma_{lc}^3 v_m^2}{3(\Delta G)^2} \cdot f(\theta) \quad \therefore \quad \Delta G_{het}^* = \frac{16\pi\sigma_{lc}^3 v_m^2}{3(\Delta G)^2} \cdot \frac{2-3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \quad (11)$$

Onde,

- $f(\theta)$ - fator de forma $\left[f(\theta) = \frac{2-3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right] \Rightarrow$ fator de conversão da barreira energética. Determinante na diferenciação entre a nucleação homogênea e heterogênea.
- r^* – raio crítico $\Rightarrow r^* = -\frac{2\sigma_{lc} v_m}{\Delta G}$. O raio crítico para calota esférica é o mesmo aplicado para a calota esférica da nucleação homogênea.
- $\Delta G_{(het)}^* = \Delta G_{(heterogênea)}^* \Rightarrow$ barreira termodinâmica da energia livre para nucleação heterogênea
- $\Delta G_{(homo)}^* = \Delta G_{(homogênea)}^* \Rightarrow$ barreira termodinâmica da energia livre para nucleação homogênea

A equação (11) diferencia da equação (5), obtida para nucleação homogênea pelo fator de forma $f(\theta)$ conforme mostra Figura 9

$$\Delta G_{(heterogênea)}^* = \Delta G_{(homogênea)}^* f(\theta) \quad (12)$$

O fator $f(\theta)$ demonstra que a barreira energética para a nucleação heterogênea diminui com o abaixamento de θ (ângulo de contato), e que essa se aproxima de zero, na mesma proporção de θ .

Assim,

Para $\theta = 0^\circ \Rightarrow \Delta G_{het}^* = 0$, ou seja, teoricamente não há barreira energética para nucleação sobre o substrato

Para $\theta = 90^\circ \Rightarrow \Delta G_{het}^* = \frac{\Delta G_{hom}^*}{2}$, mostra que a energia necessária para a nucleação heterogênea é a metade do valor da energia para nucleação homogênea, e

Para $\theta = 180^\circ \Rightarrow \Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^*$, a variação crítica da energia livre é a mesma que para nucleação homogênea (COSTA, 2010).

Assim, o valor de ΔG_{het}^* é sempre inferior ΔG_{hom}^* , para ângulos de contato inferiores a 180° , sendo que neste caso limite, a condição dos dois mecanismos de nucleação se igualam.

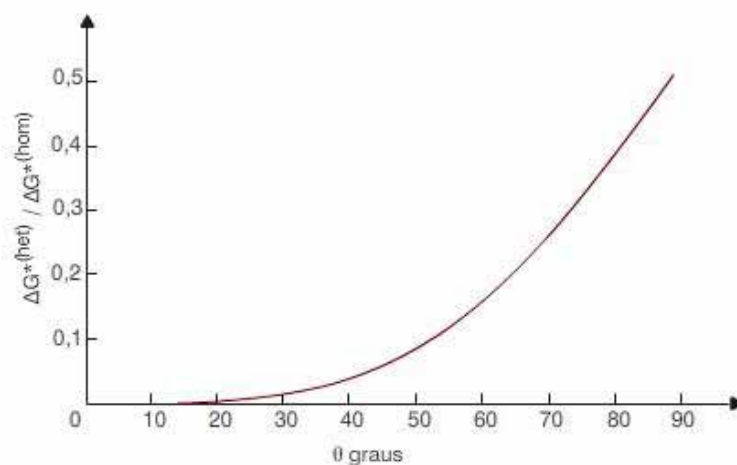


Figura 9 – Fator de conversão da barreira energética $f(\theta)$ em função do ângulo θ
 Fonte: Cardoso (2005).

2.7 Crescimento de cristais

A consolidação de um núcleo cristalino no interior de um líquido tem como consequência o surgimento do fenômeno do crescimento, que ocorre pela junção de unidades estruturais (átomos) a esse núcleo, Figura 10.

Quando os átomos chegam à interface-cristal líquido e juntam-se a esse de forma a se tornar um sólido uniforme em todos os pontos da superfície do cristal, tem-se o crescimento de um cristal (PAUL, 1990).



Figura 10 – Mostra da interface líquido/sólido no processo de crescimento de cristais.
 Fonte: Cardoso (2005).

Esse processo é referido como um crescimento normal, visto que os átomos podem ultrapassar a interface existente entre o cristal e o líquido, adquirindo a energia de ativação ΔG_a .

Desta forma, o número de átomos que atravessa a interface, i , por unidade de tempo será dado pela expressão,

$$\frac{di}{dt}(1 \rightarrow c) = sv_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \quad (13)$$

Sendo,

s - número de átomos no líquido

l - revestimento do cristal

c - outro lado da interface

v_0 - Frequência do átomo em função da energia térmica

O termo exponencial na equação acima representa a probabilidade do átomo alcançar energia suficiente para deixar o líquido e unir-se ao cristal.

Uma vez que o átomo atravessou a interface do cristal, a sua energia é reduzida, expresso pelo termo $\frac{v\Delta G}{v_m}$ (relativo a energia de um átomo no líquido), onde, v é o volume ocupado pelo átomo e v_m é o volume molar da fase cristalina. Portanto, taxa de crescimento do cristal u é dada por

$$u = \lambda v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{v\Delta G}{v_m kT}\right)\right] \quad (14)$$

Se $\frac{v}{v_m k} = \frac{1}{R}$ onde R é a constante do gás, a expressão para u pode ser simplificada por

$$u = \lambda v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right] \quad (15)$$

Sendo,

v_0 - Frequência do átomo em função da energia térmica

λ é aproximadamente o espaçamento interatômico.

A expressão 15 descreve a forma modificada da conhecida equação de Hillig e Turnbull (apud PAUL, 1990). A equação prediz que a taxa máxima de crescimento será observada, pois o termo termodinâmico aumenta com o superesfriamento, enquanto o cinético diminui. Além disso, a taxa de crescimento deve ser observada experimentalmente na proximidade do ponto de fusão ou da temperatura *liquidus*. Para uma dada temperatura a taxa de crescimento será constante, mas não será linear em função do tempo.

Considerando os dois casos limites, tem-se:

Primeiro, para pequenos super-resfriamentos,

$$1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \approx \frac{\Delta G}{RT} \quad (16)$$

Assim

$$u = \lambda v_0 \frac{\Delta G}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \quad (17)$$

Então, u é diretamente proporcional a força motriz termodinâmica ΔG . Para um sistema componente $u \propto \Delta T$.

De forma secundária, para um grande superesfriamento, tem-se,

$$\exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \ll 1 \quad (18)$$

Então,

$$u = \lambda v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right). \text{ Portanto, } \log u \text{ é proporcional a } 1/T. \quad (19)$$

Como no processo de nucleação a temperatura correspondente à taxa máxima de crescimento aumenta na medida em que aumenta a difusão da energia de ativação ΔG_a ; o máximo crescimento ocorre para superesfriamentos muito menores, do que aquele para taxa de nucleação máxima, como mostrado qualitativamente na Figura 11. Portanto, a energia de ativação para o crescimento e nucleação pode não ser necessariamente igual para um dado sistema, visto que o movimento atômico envolvido pode ser completamente diferente para os dois processos (PAUL, 1990).

Desta forma o mecanismo de crescimento normal é visto como um modelo onde os átomos podem ser adicionados ou retirados da interface líquido-cristal, considerando os processos moleculares individuais como simples processo de ativação (COSTA, 2010; SANTOS, 2006).

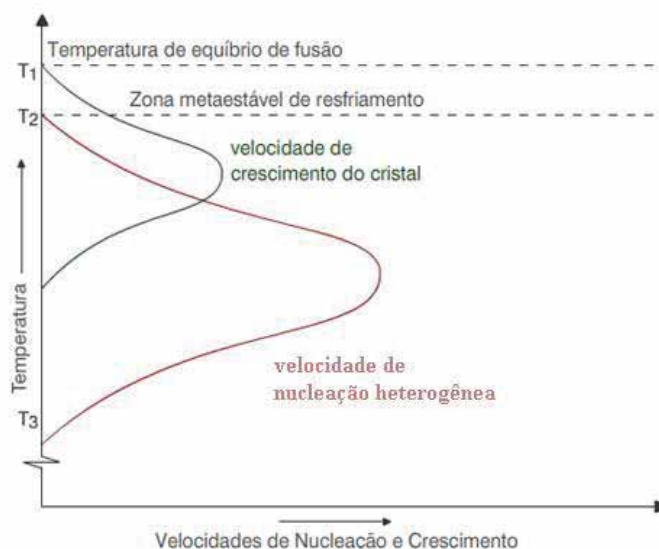


Figura 11 – Representação esquemática da interface líquido/sólido no processo de crescimento de cristais.
Fonte: Cardoso (2005).

2.8 Sinterização

Vários modelos têm sido propostos para descrever a cinética de cristalização. O modelo de sinterização por fluxo viscoso proposto por Frenkel (1945 apud SOARES, 2007) descreve o estágio inicial do processo de sinterização para partículas esféricas e monodispersas, permitindo calcular a taxa de retração de duas partículas cujos centros se aproximam com o aquecimento e fluxo viscoso.

Nesse processo, o fluxo viscoso é responsável pelo transporte de massa que produz a densificação. Este modelo é aplicado somente para os primeiros 10% de retração linear do corpo. Para um compacto cuja densidade relativa inicial é de 0,60, após 10% de retração linear sua densidade relativa seria 0,80.

Esse modelo assume uma sinterização isotrópica. Isso equivale considerar um arranjo cúbico de partículas esféricas onde cada partícula possui seis pontos de contato.

Em sistemas reais, como as partículas não são perfeitamente esféricas, e dados experimentais mostram que o número de pontos de contato por partícula varia de 3 a 8. Assim, a incorporação de outras variáveis nesse modelo, como o fator de forma, é necessário que leve em consideração partículas com formas geométricas não esféricas.

Mackenzie e Schuttleworth (1949 apud SOARES, 2007) desenvolveram um modelo para explicar o estágio final de sinterização, onde são considerados poros esféricos

monodispersos inseridos em uma matriz vítrea. Esse é aplicável para densidades relativas acima de 0,90, onde a taxa de densificação é dada pela equação (20):

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{2a_0\eta(T)} (1 - \rho) \quad (20)$$

Onde,

t é o tempo de sinterização;

γ é a energia superficial do vidro;

a_0 é o raio inicial dos poros esféricos;

$\eta(T)$ a viscosidade em função da temperatura ρ é a densidade do compacto.

Scherer (1987) propõe um modelo capaz de solucionar o problema da lacuna entre as densidades relativas entre 0,80 e 0,90, deixada por outros modelos, e ainda, explicar este intervalo. Assim, fez uso de uma célula básica, constituída de um arranjo de cilindros que se interceptam. Para conhecer a distribuição de tamanho de poros, realizou medidas por porosimetria de mercúrio e os valores obtidos foram usados como dado de entrada para o modelo.

Considerando que em situações reais, os pós de vidro utilizados para sinterização não possuem uma distribuição de partículas monodispersas como referenciado nos modelos acima. Assim, Giess (1984) observou que em um compacto de partículas polidispersas menores sinterizavam mais rapidamente, atingindo o segundo estágio de sinterização, conforme descrito por Mackenzie e Schuttelworth (apud SOARES, 2007), enquanto as partículas maiores ainda se encontravam no primeiro estágio de sinterização, já descrito por Frenkel (apud SOARES, 2007).

Fundamentado nas considerações acima, (PRADO; ZANOTTO, 2001; PRADO et al., 2001), propuseram o modelo de clusters (embriões), que considera que, no corpo a verde, as partículas menores formam aglomerados nos espaços abertos deixado pelas partículas maiores e sinterizam mais rápido. No entanto, há um complicador adicional, pois a grande maioria dos pós de vidros tem tendência a cristalizar na superfície quando tratado termicamente e qualquer parte ainda não sinterizada, que cristalize, impede a posterior sinterização por fluxo viscoso (MULLER et al., 2000; GUTZOW, 1998). Assim, indiferente do modelo de sinterização, proporcionalmente a taxa de densificação deveria diminuir proporcionalmente com a fração cristalizada da superfície. Desse modo, pela expressão da equação (21), onde, ρ_c é a densidade

do compacto; t o tempo de cristalização e α_s a fração cristalizada, a densificação isotérmica seria (PRADO et al, 2001):

$$\frac{d\rho_c}{dt} = \frac{d\rho}{dt} \cdot (1 - \alpha_s) \quad (21)$$

2.8.1 Sinterização em vitrocerâmicos

Originalmente, os materiais vitrocerâmicos foram desenvolvidos a partir da fusão de óxidos, conformação do líquido viscoso e posterior tratamento térmico controlado (MONTEDO et al., 2011; FERNANDES, 2012). A tecnologia do pó empregada para obtenção desses materiais através da sinterização de vidros é um método alternativo proposto por Sack (1965) para a preparação de vitrocerâmicas (PANNHORST, 1997).

Por ser uma alternativa válida, essa técnica, oferece um custo benefício pela redução da temperatura do processo e a possibilidade de uso dos mesmos equipamentos de uma planta de cerâmica para obtenção de componentes com geometria complexa (SUNG, 1995; MONTEDO et al. 2006).

A preparação de vitrocerâmicos por sinterização de pós de vidro, seguido de um tratamento térmico de cristalização já foi estudado previamente. Rabinovich (1982), analisou a sinterabilidade de vidros de cordierita ($2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$), constatando que os vidros contendo óxido de titânio (TiO_2), como agente nucleante, cristalizavam prematuramente, e ainda mostravam sinterização pobre, exceto aqueles que continham Na_2O . Outros pesquisadores, como Knickerbocker et al. (1993), estudaram o comportamento da sinterização de vitrocerâmicas a base de cordierita com e sem adição do óxido de boro (B_2O_3) e do óxido fósforo (P_2O_5), e descobriram que vidros de composição fora do campo de composição estequiométrica da cordierita têm menor viscosidade e taxa de crescimento do cristal lenta, resultando em boa sinterabilidade (SUNG, 1995).

O processo consiste na fabricação de um vidro, com determinada composição, que é moído resultando em um pó que é conformado e sinterizado. Neste caso, o pó precursor vitrocerâmicos (vidro) é conformado na forma desejada e, então, submetido a um tratamento térmico, compreendido pelas etapas de sinterização e cristalização, que resulta na consolidação e definição das propriedades de compactos de pós (MONTEDO et al., 2011). A sinterização seguida de cristalização tem sido proposta como uma rota alternativa para a

obtenção de vitrocerâmicas com propriedades desejadas (GIASSI, 2005; MANDAL, 2004, FERNANDES, 2012).

Em sistemas de vidros e vitrocerâmicos a sinterização ocorre pelo fluxo viscoso de uma fase do vidro (KHESHEN; ZAWRAH, 2002). Geralmente durante o processo de sinterização, a cristalização da superfície das partículas vítreas ocorre simultaneamente. Com isto, a viscosidade do sistema aumenta, impedindo a densificação completa por fluxo viscoso e levando a um corpo poroso e parcialmente cristalino. Isto acontece devido à elevada área superficial disponível para a nucleação e crescimento cristalino dificultando a obtenção dos materiais mais densos (PRADO et al., 2001).

A porosidade residual, todavia, pode ser uma limitação prejudicial em certas aplicações. Sua redução pode ser obtida mediante tratamento térmico adequado a sinterização e cristalização. Por outro lado, ajustes ou modificações das características e propriedade do pó precursor vitrocerâmico também podem propiciar maior densificação do material. Tratamentos químicos podem ser uma alternativa para modificar a superfície das partículas de pós de vidros e, assim, retardar um processo de nucleação e cristalização, aumentando um intervalo de sinterização para uma temperatura mais elevada. (MONTEDO et al., 2011).

A redução da cristalização superficial das partículas durante a sinterização, também, é uma alternativa para favorecer a densificação por fluxo viscoso e permitir a obtenção de vitrocerâmica densas via sinterização. A corrosão superficial por soluções aquosas, por exemplo, pode ser um processo capaz de reduzir o teor de íons lítio da superfície das partículas e assim diminuir a cristalização (MULLER et al., 2000).

Partridge (1987) verificou que a implantação de íons sódio e potássio na superfície de um vidro LAS, através de troca iônica, dificulta a cristalização superficial, que ocorrerá, somente quando os íons lítio presentes no interior do vidro migrarem para a superfície.

Tulyganov (2004) verificou que a introdução de MgO, ZnO, B₂O₃ e BaO na composição de um vidro β-espodumênio (Li₂O.Al₂O₃.4SiO₂) levou à formação de uma fase similar ao β-quartzo – denominada virgilita (Li.Al.Si₂O₆) – formada a 700° C, sendo que esta fase transformava-se em uma solução sólida de β-espodumênio com o aumento da temperatura (SOARES, 2007).

Vários pesquisadores, Scherer (1987), Rahaman e Dejonghe (1987) estudaram a sinterização viscosa com inclusão rígida em vidro e de um sistema compósitos vidro/cerâmica visando alcançar a sinterização e a total densificação em sistemas dessa natureza,

Rabinovich (1985), também sugeriu que somente vidros com baixas taxas de cristalização superficial podem densificar por sinterização.

Em contraste Budd (1993), relatou que a realização prévia da sinterização, antes do início da cristalização, nem sempre é um pré-requisito para obtenção da alta densidade final (KHESHEN; ZAWRAH, 2002).

2.9 Vitrocerâmicas aplicadas como materiais de alta resistência

A cinética de transformação da fase de vidros é um fenômeno onde ocorre o controle da separação das fases cristalinas, ou seja, da estabilização da fase vítrea para assim obter vitrocerâmicas com composição e morfologia.

Em geral as vitrocerâmicas são materiais sólidos policristalinos que apresentam uma fase vítrea residual, que está sujeita a cristalização controlada, o que proporciona a obtenção desses sólidos com propriedades específicas (CAMPOS et. al., 2003). Devido a elevada resistência mecânica, inércia química e resistência a abrasão, além do alto grau de dureza e do coeficiente de expansão térmica variável, as vitrocerâmicas encontram uma gama de aplicações por apresentarem uniformidade de microestrutura, ausência ou baixa porosidade, baixa alteração de volume na transformação do vidro em vitrocerâmica e no amplo intervalo de propriedades obtidas na mudança de composição química e tratamento térmico (CAMPOS et al., 2003; MOREIRA, 2004). Para isso, é necessário que a cristalização controlada, que envolve a separação da fase cristalina da fase vítrea na forma de minúsculos cristais, onde o número de cristais, a taxa de crescimento e seu tamanho final, sejam controlados por tratamento térmico adequado (STRAND, 1986).

A resistência mecânica de uma vitrocerâmica pode ser aumentada através da modificação da sua superfície, mediante a técnica de troca iônica. A modificação na superfície do material cristalizado pode permitir, por exemplo, uma resistência mecânica acima de 350 MPa para uma vitrocerâmica baseada na fase cristalina β -espodumênio (KASTERTER; VOSS, 1967). Duke et al. (1967 apud SILVA et al., 2006), estudaram a troca iônica em vitrocerâmicas baseadas na fase cristalina nefelina e observaram, após imersão em um banho de sais de potássio, que essas exibiam um alto valor de resistência a flexão em torno de vinte vezes maior do que a vitrocerâmica sem têmpera química, devido a transformação dos cristais de nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) da superfície, em Kalsilita (KAlSi_2O_6) (SILVA et al., 2006). De fato, (MONTEDO et. al., 2011), ao estudar a sinterabilidade de pós de precursor vitrocerâmico do sistema LZSA tratados por troca iônica, relataram, que os tratamentos térmicos por troca iônica afetaram fortemente a sinterabilidade dos compactos obtidos a partir de pós tratados

ionicamente, conferindo maior densificação, maior esferoidicidade da porosidade residual em relação ao não tratado ionicamente, indicando que o tratamento superficial adotado promoveu o fenômeno de sinterização conferindo ao material propriedades de alta resistência.

2.10 Cristalização do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ e sua aplicação em blindagem balística.

Em vários sistemas vitrocerâmicos a cristalização de vidros proporcionou um aumento das propriedades mecânicas. A presença de fases cristalinas com ligações atômicas muito fortes e módulos elevados favorece o aumento da resistência do vitrocerâmico de modo proporcional a fração do volume de partículas precipitadas (REZVANI, 2010; LUCENA, 2004).

Embora esteja entre os primeiros sistemas vitrocerâmicos desenvolvidos, o sistema LAS - lítio-alumino-silicato ($\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), é um dos mais valiosos sistemas (SERBENA et al., 2011), e tem sido usado extensivamente em muitos campos de aplicação, devido as características de alta resistência ao calor, baixa expansão térmica, excelentes propriedades mecânicas e destacada resistência à corrosão.

Visto como referencia de vários sistemas vitrocerâmicos, muitos estudos têm sido concentrado no sistema LAS ($\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), principalmente no mecanismo da cristalização, microestrutura e propriedades (GUO et al., 2012), servindo para o desenvolvimento de outros sistemas potenciais de grande importância industrial e econômica.

As fases cristalinas mais importantes desse sistema são as soluções sólidas metaestáveis da estrutura de alto quartzo (β -quartzo) ou Keatita (SiO_2 tetragonal), que está entre a composição estequiométrica da (Eucryptita) e SiO_2 , assim como, a Virgilita e β -espodumênio ($\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-4SiO}_2$) (SERBENA et al., 2011; ANAULT et al.; 2000, REZVANI, 2010). Ambas adotam a estrutura tridimensional polimorfa da SiO_2 com o AlO_4 tetraedra, ligada de forma ordenada ou desordenada através dos vértices da SiO_2 tetraedra, formando uma estrutura tridimensional (GUEDES et al., 2001). Outras, também de grande importância como a β -eucryptita ($\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$), β -petalita ($\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-8SiO}_2$), se destacam compondo a estrutura do sistema (SERBENA et al., 2011).

A cristalização desse sistema é favorecida pela neutralidade da carga, devido a elevada intensidade de campo os íons de Li^+ ocupam cavidades na estrutura (MULLER, 1995).

A expansão térmica das fases cristalinas são altamente anisotrópicas, devido a ocorrência de estruturas não cúbicas de cristais, fato que conduz a uma dependência

cristalográfica de tensões residuais para uma fração de volume de baixa cristalinidade (SERBENA et al., 2011). Coeficientes de expansão térmica baixos ou negativos (variando de $-86 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para β -eucryptita e $9 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para β -espodumênio) permitem a adequação da vitrocerâmica com elevada resistência térmica ao choque e boa estabilidade. Além disso, o sistema vitrocerâmico LAS apresentar características de alta transparência e boas propriedades mecânicas (resistência de aproximada 150 MPa e módulo de estabilidade de aproximadamente 100GPa para a fase β -espodumênio (GUEDES, 2001). Portanto é necessário o conhecimento exato do fenômeno da cristalização para possibilita o controle tecnológico na elaboração dos vitrocerâmicos.

Moreira (2004), ao estudar o sistema vitrocerâmico $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, variante do sistema LAS, tomou como referencia os trabalhos de Beall & Duke (1969), que estudaram esse sistema, usando 4% de ZrO_2 em peso, como agente nucleante, buscando a obtenção de vitrocerâmicas transparentes com de alta resistência mecânica. Para a cristalização do sistema, Beal & Duke, aplicaram um tratamento térmico em três etapas procurando garantir a transparência do material.

A primeira etapa, consistiu da aplicação do tempo em torno de 2 a 6 horas na temperatura de $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para promover a nucleação. Nesta etapa foi notado que a primeira fase cristaliza e a zircônia tetragonal precipitaram, formando cristais menores $< 0,05\mu\text{m}$ de diâmetro, ocorrendo ainda a presença da zircônia cúbica.

A segunda etapa - visava atingir o mínima de opacidade, sem perda de transparência, consistiu da aplicação do tempo de 1 a 4 horas entre $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, tendo sido observado a presença da fase cristalina β -quartzo.

A terceira etapa - visava o crescimento de cristais, ocorreu temperatura entre $880 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, tempo de 2 a 4 horas, para assegurar a alta cristalinidade do material. O tamanho médio do cristal entre $0,1\mu\text{m}$ a $0,25\mu\text{m}$.

Experimentos a $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, na ordem de meia até três horas, resultaram em material opaco, devido ao crescimento de cristal. Possibilitou ainda, transformação de fase da zircônia tetragonal para zircônia monoclinica.

Neilson (1966) que estudou a nucleação por ZrO_2 em um vidro com composição semelhante ao de Beal & Duke, concluiu, após estudos por difração de raios X da nucleação da ZrO_2 com esse sistema, que o processo inicial que conduz à nucleação é uma separação da fase rica em zircônia. Durante o processo de separação foi observado que as regiões contendo zircônia aumentam sua massa específica, mas não crescem em tamanho. Quando a quantidade

de zircônia se torna crítica, a cristalização se inicia. Assim, cada grupo de cristalitos cresce ao mesmo tempo, através de um processo controlado por difusão.

Portanto, o processo de cristalização das vitrocerâmicas derivados do sistema Lítio Alumino-Silicato (LAS), especialmente das espécies e das quantidades dos agentes nucleantes é fundamental para a obtenção de vitrocerâmicas com propriedades físicas e químicas elevadas.

Em recentes avanços nas pesquisas com agentes nucleantes, Idris e Khater (2007 apud REZVANI, 2010), demonstraram que a utilização simultânea de dois núcleos cristalinos, no caso TiO_2 e ZrO_2 , tem mostrado uma condição de nucleação mais eficiente quando comparado com a utilização individual de um agente nucleante. Em vários sistemas vitrocerâmicos a cristalização de vidros levou a um crescimento das propriedades mecânicas. A presença de fases cristalinas com ligações atômicas muito fortes e módulos elevados aumentaram a resistência de tal modo nos vitrocerâmicos, proporcional a fração do volume de partículas precipitadas. (REZVANI, 2010; DERIANO et al., 2004).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as matérias-primas utilizadas, as técnicas empregadas para caracterização dos vidros base e das vitrocerâmicas. Além disso, será descrito todo processamento envolvido na obtenção e caracterização das vitrocerâmicas produzidas neste trabalho.

3.1 Composições dos vidros base

Tendo com base o sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, neste estudo avaliou-se a influência da adição de óxido de boro, óxido de lítio e óxido de zircônio para produção de vitrocerâmicas. Na Tabela 3 são apresentadas as composições definidas para a obtenção dos vidros base. Todas as amostras têm a adição de 4%, em massa, de zircônia. Esta quantidade entra como excedente na composição, ou seja, o sistema do vidro base perfaz 100%. A primeira composição SAM.LZ1 tem como referência o sistema precursor elaborado por Beall & Duke (1969), com o uso da zircônia como elemento nucleante, como já estudado por Moreira (2004) e Meirelles (2009). As demais composições são variações desta amostra, que será utilizada como referência.

A principal função da zircônia no sistema é atuar como agente nucleante visando a maior formação de cristais na fase de cristalização. Essa ação garante a produção de vitrocerâmicas com maior dureza, essencial na produção de materiais para blindagem balística, tendo como meta uma dureza em torno de 9 GPa, para esse sistema.

Tabela 3 – Composições dos sistemas dos vidros base

Amostra	Composição					
	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	MgO (%)	Li_2O (%)	ZrO_2 (%)	B_2O_3 (%)
SAM.LZ1	74	19,5	4,5	2	4	-
SAM.LZ2	71	19,5	4,5	5	4	-
SAM.L2ZB	74	19,5	4,5	2	4	5
SAM.L5ZB	71	19,5	4,5	5	4	5

Na amostra SAM.LZ2 verifica-se um aumento na quantidade de óxido de lítio, que tem como função a diminuição da viscosidade final do vidro base. Essa redução de viscosidade permite verter mais facilmente o vidro, melhor escoamento, permitindo melhor conformação na obtenção dos corpos de prova monolítico, bem como um maior rendimento do vidro final.

Na amostra SAML2ZB inclui-se o óxido de boro, que visa também reduzir a viscosidade do vidro fundido, facilitando a operação de vazamento do líquido. Na amostra SAML5ZB tem o aumento do óxido de lítio juntamente com a presença do óxido de boro. Portanto, nesta composição tem-se o aumento dos elementos que irão atuar como fundentes juntamente com o boro que atua como modificador de rede.

Para descrever como foi desenvolvido este trabalho foi elaborado um fluxograma geral, dividido em duas partes, Figura 12 e 13 consecutivamente, contendo as etapas sequenciais do processo.

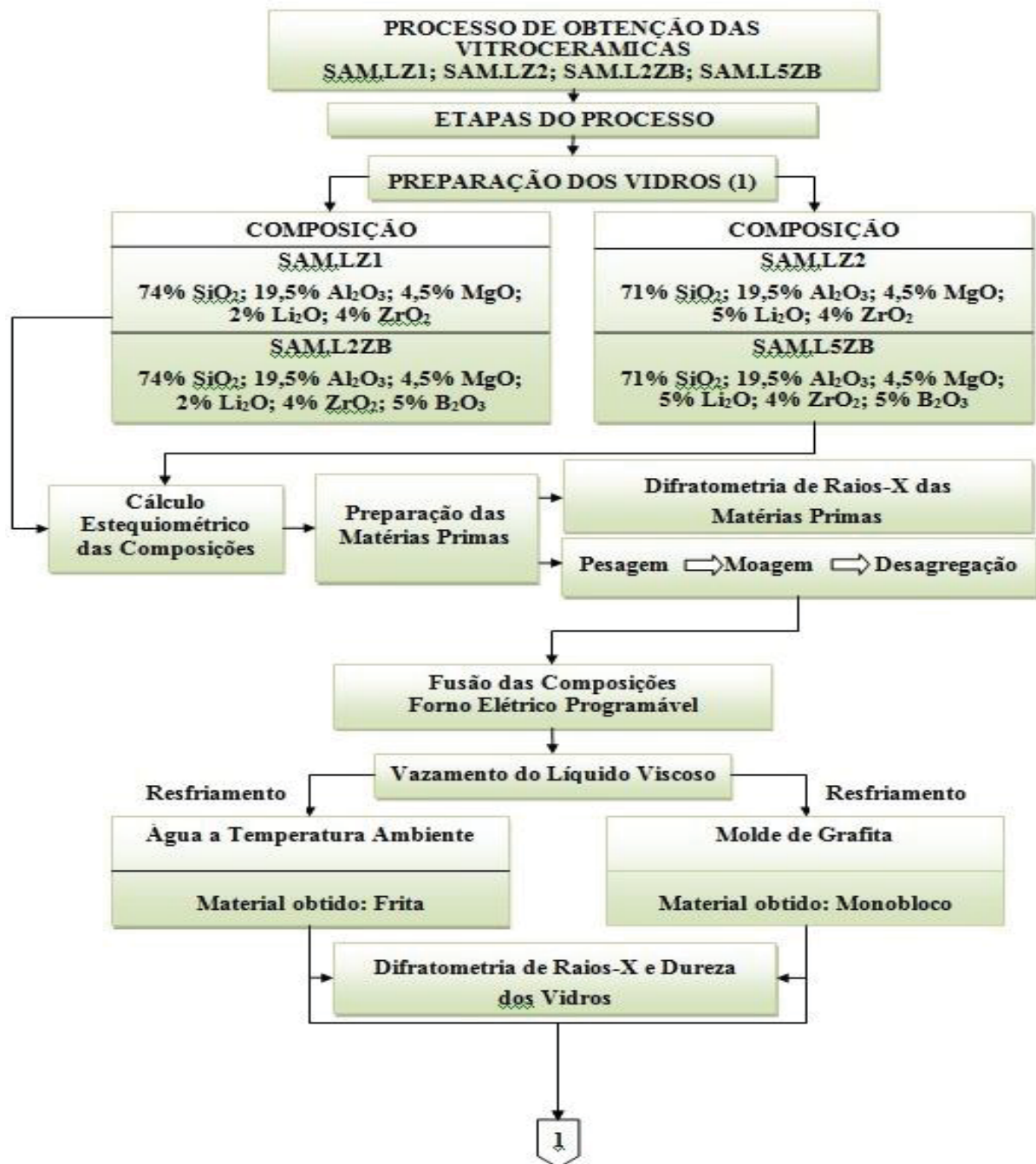


Figura 12 – Fluxograma do processo de desenvolvimento das vitrocerâmicas. parte 1

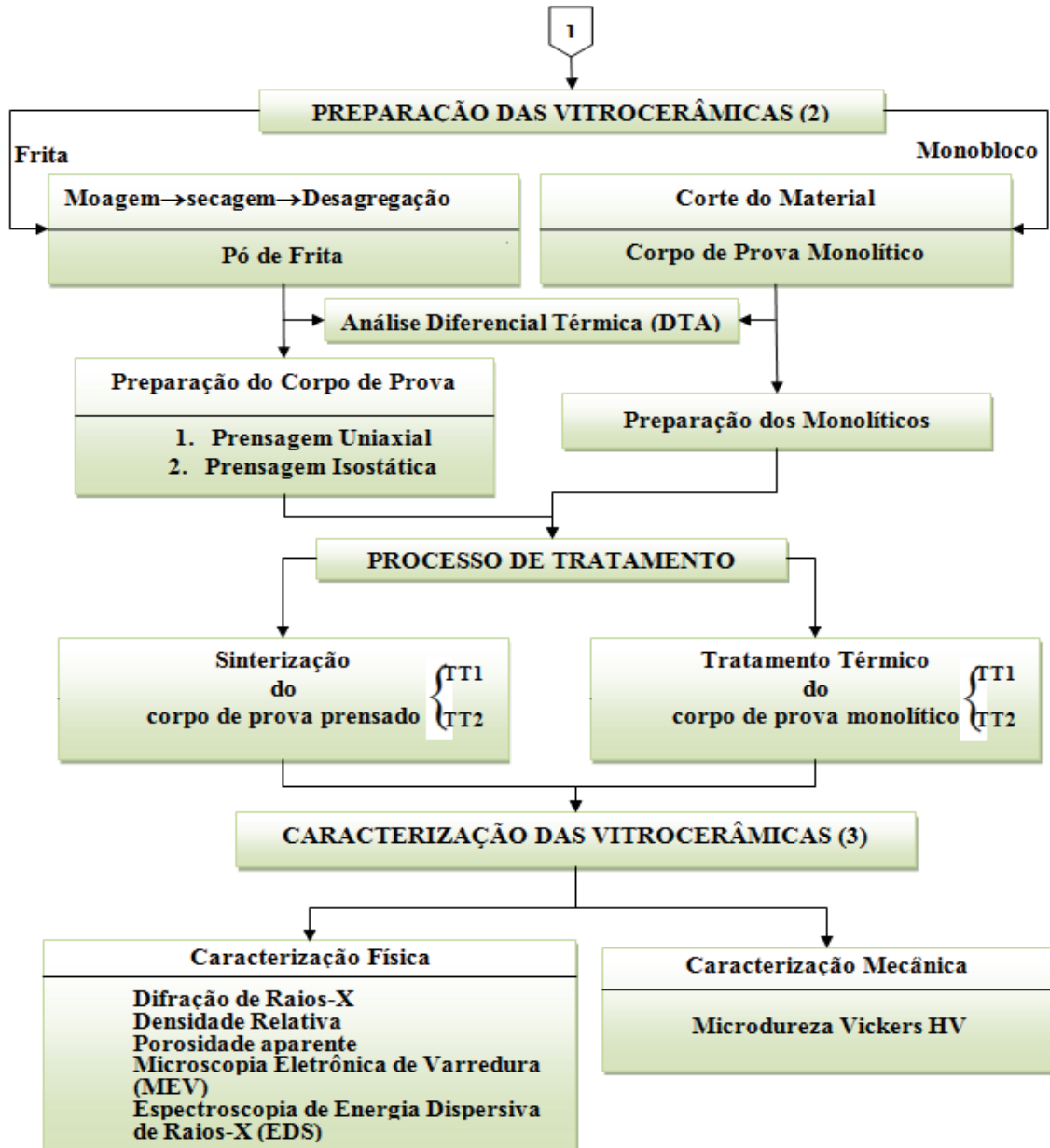


Figura 13 – Fluxograma do processo de desenvolvimento das vitrocerâmicas – parte 2

3.2 Matérias-primas empregadas na preparação dos vidros

Na Tabela 4 são apresentadas as matérias-primas utilizadas na elaboração dos vidros e fórmulas químicas dos principais componentes. Para a obtenção do óxido de lítio, óxido de boro e óxido de zircônio utilizou-se, respectivamente, carbonato de lítio, ácido bórico e zirconita.

Tabela 4 – Matérias-primas utilizadas para a produção dos vidros

Matéria Prima	Fórmula do Química
Areia Quartzosa - AQ-60-150G	SiO ₂
Alumina Calcificada - CT – 3000 SG	Al ₂ O ₃
Óxido de Magnésio PA	MgO
Carbonato de Lítio PA	Li ₂ CO ₃
Zirconita - MAC 325	ZrSiO ₄
Ácido Bórico PA	H ₃ BO ₃

A Areia Quartzosa Industrial – AQ-60-150G foi fornecida pela Mineração Jundu, Ltda-SP. Na Tabela 5 apresenta-se a composição da areia quartzosa.

Tabela 5 – Composição da areia quartzosa.

Composição	%
SiO ₂	99,5
Al ₂ O ₃	0,094
Fe ₂ O ₃	0,015
TiO ₂	0,016
Perda do Fogo	0,25

A alumina (Al₂O₃) Calcificada – CT – 3000SG foi produzida pela Almatís GmbH – Alemanha. Na Tabela 6 apresenta-se a composição da alumina.

Tabela 6 – Composição da alumina (Al₂O₃)

Composição	%
Al ₂ O ₃	99,78
Na ₂ O	0,08
Fe ₂ O ₃	0,02
SiO ₂	0,03
CaO	0,02
MgO	0,07

O óxido de magnésio (Puro de Análise) foi proveniente da Vetec Química Fina Ltda – RJ. A Tabela 7 apresenta-se a composição do óxido de magnésio.

Tabela 7 – Composição do oxido de magnésio (MgO)

Composição	%
MgO min	95
Insolúvel e HCl diluído máx.	0,02
Subst. Solúveis em H ₂ O máx.	0,4
Perda por Ignição máx.	2
Ppt de NH ₄ OH máx.	0,02
Cloreto (Cl) máx.	0,01
Nitrato (NO ₃) Max.	0,005
Sulfeto e Sulfito como SO ₄ máx.	0,02
Cálcio (Ca) máx.	0,05
Bário (Ba) máx.	0,005
Metais pesados (como Pb) máx	0,003
Ferro (Fe) máx.	0,01
Manganês (Mn) máx	5 ppm
Potássio (K) máx.	0,005
Sódio(Na) máx.	0,5
Estrôncio (Sr) máx.	0,005

O carbonato de lítio é fornecido Labsynth Produtos para Laboratório Ltda – SP. Na Tabela 8 apresenta-se a composição do carbonato de lítio.

Tabela 8 – Composição do carbonato de lítio (Li_2CO_3).

Composição	%
Teor Li_2CO_3 min	99
Amônio (NH_4) máx. impurezas	5 ppm
Cálcio (Ca)	0,01
Cloreto (Cl)	0,005
Ferro (Fe)	0,002
Insolúveis em HCl diluído	0,01
Metais pesados (Pb)	0,002
Nitratos (NO_3)	5 ppm
Sulfatos (SO_4)	0,35

Fonte: Labsynth (2013)

O silicato de zircônio (zirconita) - ALW, foi proveniente da Nuclemon (Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda. – São Paulo. Na Tabela 9 apresenta-se a composição da Zirconita.

Tabela 9 – Composição da zirconita (ZrSiO_4)

Composição	%
$(\text{ZrHf})\text{O}_2$	65,00
SiO_2	33,50
Al_2O_3	-
Fe_2O_3	0,05
TiO_2	0,10

O ácido bórico foi proveniente da Proquímios Reagentes Analíticos – RJ. Na Tabela 10 apresenta-se a composição do ácido bórico.

Tabela 10 – Composição do ácido bórico (H_3BO_3)

Composição (máx. impurezas)	%
Não voláteis em Metanol	0,05
Cloreto (Cl)	0,001
Fosfato (PO_4)	0,001
Sulfato (SO_4)	0,01
Arsênio (As)	0,0001
Cálcio (Ca)	0,005
Metais pesados (Pb)	0,001
Ferro (Fe)	0,001
H_3BO_3 min	99,5

3.3 Composição dos vidros

A Tabela 11 apresenta as quantidades de cada componente presente na composição dos materiais estudados. As quantidades foram determinadas por cálculo estequiométrico, conforme detalhado no Anexo A, e os valores para Li_2O , ZrO_2 , e B_2O_3 são apresentados na tabela segundo o teor do reagente utilizado.

Tabela. 11 – Quantidade, em massa, dos materiais precursores utilizados na preparação dos vidros base.

	SAM.LZ1	SAM.LZ2	SAM.L2ZB	SAM.L5ZB
Comp.	Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)	Massa(g)
SiO_2	72,05	69,05	72,05	69,05
Al_2O_3	19,5	19,5	19,5	19,5
MgO	4,5	4,5	4,5	4,5
Li_2O	4,95 (Li_2CO_3)	12,38 (Li_2CO_3)	4,95 (Li_2CO_3)	12,38 (Li_2CO_3)
ZrO_2	5,95 ($ZrSiO_4$)	5,95 ($ZrSiO_4$)	5,95 ($ZrSiO_4$)	5,95 ($ZrSiO_4$)
B_2O_3			8,87 (H_3BO_3)	8,87 (H_3BO_3)

3.4 Equipamentos utilizados na caracterização dos vidros base e da vitrocerâmicas

Neste trabalho a difração de raios X foi realizada por meio de um aparelho Philips modelo X Pert – Pro 3060 Pan Analytical – Holland, do Laboratório de Difractometria, da Divisão de Materiais – AMR/IAE, do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial-

DCTA, São Jose dos Campos, utilizando-se difratômetro de raios X – XJ10-60, radiação Cu K α níquel filtrado, faixa de radiação de 5 a 90°, velocidade de 0,2°/s, 10 s/passos, usando dispositivo X-Accelerator com redutor do tempo de análise. Na Figura 14 mostra-se a foto do equipamento de difração de raios X utilizado para análise das matérias-primas, dos vidros e das vitrocerâmicas.



Figura 14 – Foto do equipamento de difração de raios X

A análise térmica diferencial (DTA) para determinação das temperaturas de transição vítrea e cristalização das amostras dos vidros em estudo, Figura 15, foi realizada com um termoanalisador LabSys Evo – TG-DTA – Setaram Instruments, France, do Laboratório de Análises Térmicas, do Departamento de Engenharia de Materiais, Campus Lorena – EEL/USP, utilizando-se um sensor de barra - platina (27 °C – 1200 °C), cadinho - alumina (Al₂O₃), temperatura de processo (23 °C a 40 °C) com taxa de aquecimento 0,5 °C/min e de (40 °C a 1100 °C), com taxa de aquecimento 10° C/min em atmosfera a ar.



Figura 15 – Foto do equipamento de análise térmica diferencial - DTA

Para a determinação da porosidade aparente, utilizou-se a balança digital marca Marte, Modelo AL 500C do Laboratório de Materiais Cerâmicos – FEG – UNESP - Campus Guaratinguetá. Todas as medidas foram realizadas usando-se uma balança analítica com precisão de $\pm 0,001$ g e assumindo a densidade da água destilada $1,0 \text{ g/cm}^3$. As medidas das durezas dos vidros precursores e vitrocerâmicas foram medidas com o equipamento Digital Micro Hardness Tester - Micro Durômetro Digital FM 7, Future Tech Corp – Japan, da Divisão de Materiais – AMR/IAE/DCTA, mostrado na Figura 16.



Figura 16 – Fotografia do equipamento utilizado no ensaio de dureza Vickers.

Para análise da microestrutura das vitrocerâmicas, as amostras foram inicialmente preparadas usando lixadeiras mecânicas, com lixas marca Norton, na grana 800 e 1200, sob lâmina de água por 5 minutos cada, na velocidade de 500 rpm, para desbaste leve e refino da superfície. Em seguida, leve polimento com politriz mecânica Polypan, modelo Pantech, com pano de polimento, marca Extec Durawool PSA 17599, sob uma suspensão polidora de sílica coloidal OPS, na velocidade 300 rpm, por 10 min. O polimento e acabamento final foi feito em politriz automática, Imptech, modelo DPS 2200, South Africa, com pano de polimento, marca Extec Alphagam Cloth PSA 17258, com porta-amostra para três amostras, polimento em pasta de diamante de 1 e 3 μm , pressão 08 - 12 BAR, velocidade média - 180 rpm, e tempo aproximado de polimento, 120 min.

Antes da aquisição das imagens, as amostras passaram por ataque químico e térmico visando melhor contraste para identificação das fases. Esse ataque químico foi realizado com ácido fluorídrico, na proporção 1:1, por 10 segundos, seguido de ataque térmico em forno elétrico programável EDG 3P-S, temperatura ambiente a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, taxa de aquecimento $30^\circ\text{C}/\text{min}$, resfriamento lento no forno até a temperatura ambiente. As imagens das superfícies

das vitrocerâmicas foram feitas por um Microscópio MEV - Zeiss EVO LS-15 do Laboratório de Microscopia e Microanálise - FEG/UNESP (LMM-LAIMAT), conforme mostrado na fotografia da Figura 17 e por Microscópio Zeiss DSM 950 (IAE/AMR). As imagens com ampliações de 1000, 3000 e 5000 vezes foram obtidas por elétrons secundários (SE) e por elétrons retroespalhados (BSE) com uma energia do feixe (EHT) de 5 a 15 kV.

Com o objetivo de determinar a composição de maneira qualitativa das amostras junto ao MEV tem-se acoplado o sistema de EDS (*Energy Dispersive System*). Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos presentes naquele local, e assim, identificar o material que está sendo observado.



Figura 17 – Fotografia do microscópio eletrônico de varredura-MEV

3.5 Preparação dos vidros

Inicialmente, foi necessário processar a sílica (SiO_2), proveniente da Mineração Jundu, para adequar a granulometria dessa aos demais componentes da composição dos vidros. O material, com massa equivalente a 1000g de areia, foi pesado e acondicionado em um pote de alumina, e submetido à moagem por via úmida, com esferas de alumina, $\text{Ø} \cong 15\text{mm}$, em moinho de bolas, com rotação horizontal, por 48 h. A suspensão de sílica obtida foi colocada em um Becker e levada para estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h, para secagem em estufa Fanem, modelo: 315E, Brasil. O material seco foi desagregado por peneiramento, na peneira malha

42, abertura da malha 0,355mm, e em seguida, acondicionado em saco plástico hermeticamente fechado.

Com a preparação da sílica, os componentes da matéria-prima de cada vidro, calculados em peso, conforme Anexo 1, com base nas Tabelas 4, 5, 6, 7, 8 e 9 foram selecionados e submetidos a pesagem individual, em balança Metler, de precisão, marca Toledo, modelo – PB 3002, faixa de 0,5g a 3100g.

Na sequencia, os componentes pesados foram misturados manualmente e colocados em pote de poliestireno de alta densidade, com esferas de alumina de diâmetro aproximado - Ø15mm, para mistura e homogeneização a seco, no moinho planetário Tristsch, Germany, por 30 min, velocidade de operação 120 rpm.

Em seguida, o material seco agregado foi desaglomerado na peneira malha 42, abertura da malha 0,355mm e depositado em cadinho de material cerâmico, composto de 78% mulita[$3(\text{Al}_2\text{O}_3).2(\text{SiO}_2)$] e 22% zircônia[(ZrO_2)] e capacidade máxima, em peso, equivalente a 100g. Esses cadinhos, como o mostrado na Figura 18, foram confeccionados no Laboratório de Materiais Cerâmicos do AMR/IAE/DCTA.



Figura 18 – Cadinho com 78% de mulita[$3(\text{Al}_2\text{O}_3).2(\text{SiO}_2)$] e 22% de zircônia[(ZrO_2)]

O conjunto, cadinho e matéria-prima, foram assentados sobre uma cama de alumina eletrofundida, previamente depositada no cadinho-base, 80% da sua altura, usado como segurança e contenção nos casos de vazamento, quebra, etc., como pode ser observado na Figura 19, e preparados para fusão em forno elétrico, programável, com mesa elevatória acionada eletricamente, marca Nabertherm GmbH, modelo LTH 02/17 LBR, Germany, temperatura máxima 1700 °C .

Obedecendo a programação previamente estabelecida, a partida do forno é dada a 40 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, até atingir 1500 °C; permanência por 5min nessa temperatura e reinício com taxa de aquecimento 5 °C/min até a temperatura de 1650 °C. Dado

um patamar de 30 min, visando homogeneização, e, em seguida, início a operação de vazamento.

Os vidros fundidos foram vertidos em molde de grafite para obtenção dos *monolíticos*, e em água, para obtenção do material particulado, *a frita*. Este último foi submetido ao processo de moagem, seguido da prensagem em prensa uniaxial (40 MPa) e isostática (200 MPa) para obtenção dos corpos de prova a serem submetidos a sinterização. Esses valores de pressão têm como referência os melhores valores de dureza obtidos por Meirelles (2009).



(a)



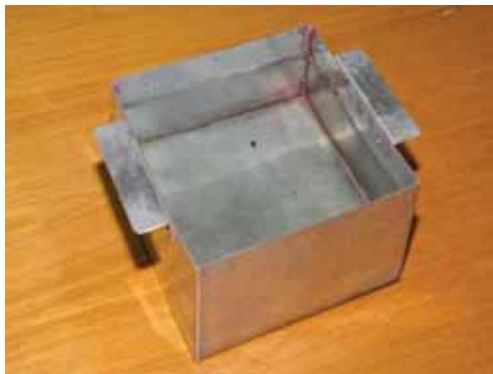
(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 19 – (a) Forno elétrico programável com mesa elevatória; (b) Cadinho com matéria prima apoiado sobre outro cadinho contendo alumina eletrofundida (c) Molde de grafite (d) Vazamento do vidro fundido no molde de grafite (e) Recipiente em aço inox com água a temperatura ambiente e (f) Vazamento do vidro fundido no recipiente de inox contendo água.

Na Figura 20 são apresentadas imagens referentes ao processo para obtenção de material particulado e posterior confecção das amostras prensadas.

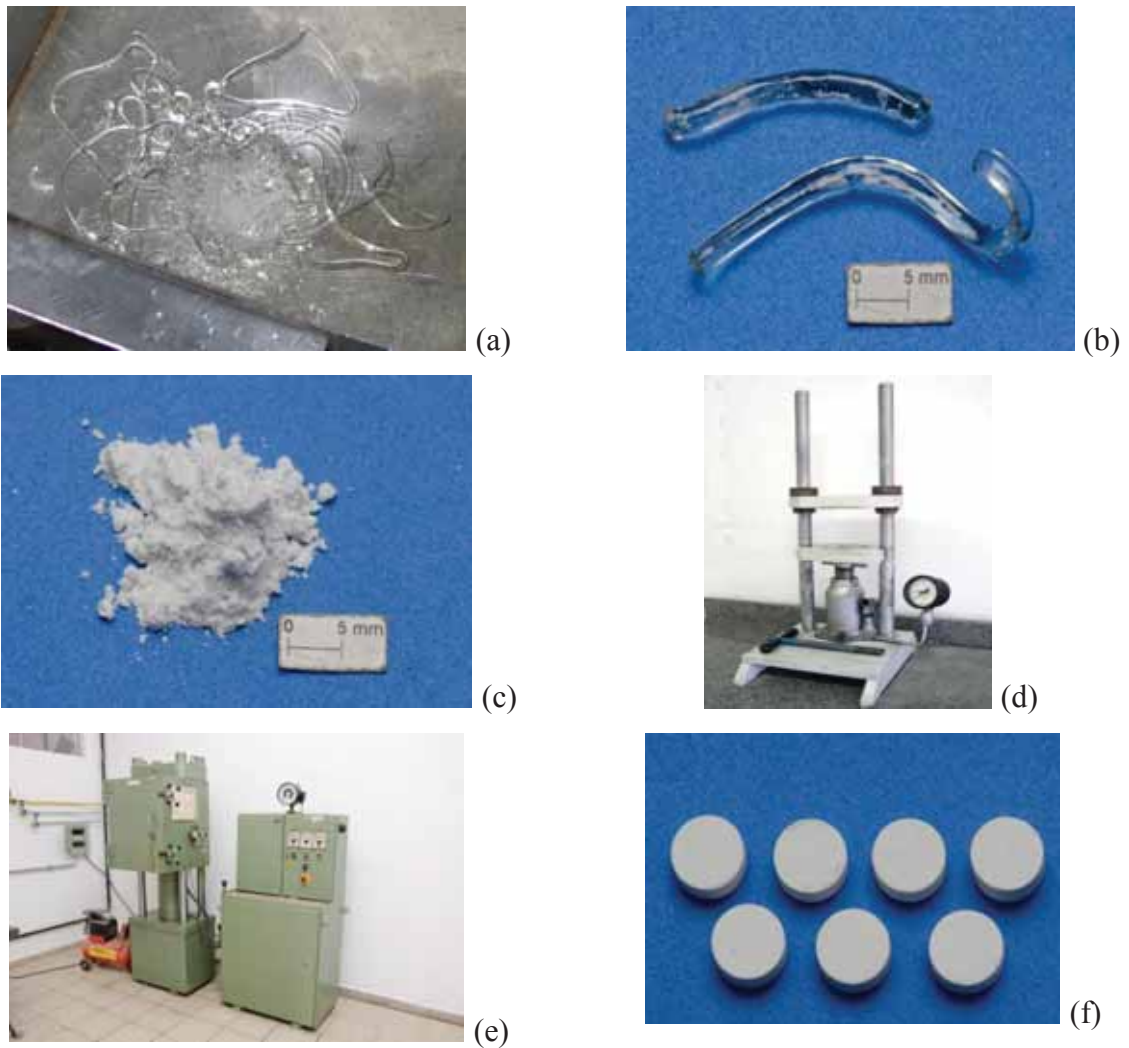


Figura 20 – (a) Vidro vertido em recipiente de inox com água; (b) Detalhe dos vidros retirados do recipiente; (c) Vidro moído (frita); (d) Prensa utilizada na prensagem uniaxial; (e) Prensa isostática; e (f) Material prensado em forma de cilindros.

Na Figura 21 observa-se o vidro obtido no formato monolítico e o equipamento de corte utilizado para obtenção dos corpos de prova.

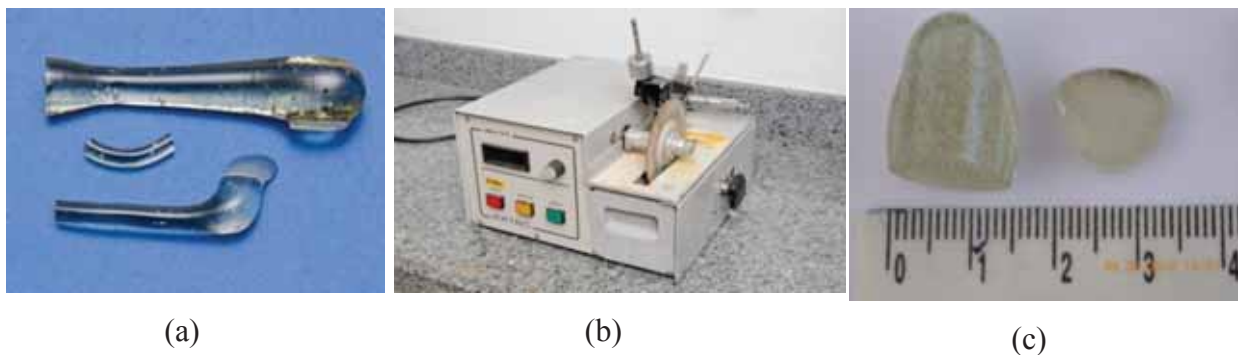


Figura 21 – (a) Imagens dos vidros base retirado do molde de grafite (Monolítico); (b), Máquina de corte (c), Amostra do vidro monolítico cortado.

3.6 Preparação das vitrocerâmicas

Para preparação das vitrocerâmicas foi definido que estas passariam por tratamentos térmicos distintos. No primeiro tratamento – **TT1**, as vitrocerâmicas teriam uma única taxa de aquecimento, taxa essa considerada mais adequada para vitrocerâmicas obtidas por sinterização. Essa taxa seria de 10 °C/min, valor típico de forno convencional, visando a obtenção de amostras de pequenas dimensões, que apresentassem alta resistência mecânica.

No segundo tratamento, denominado – **TT2**, o aquecimento foi feito aplicando-se uma taxa de 10°C/min até o início da temperatura de transição vítrea das amostras em estudo, a partir deste ponto, manteve-se á temperatura constante por 5 min. Após este tempo, retomou-se o aquecimento a taxa de 1 °C/min até um valor de temperatura acima do pico de cristalização. Esse tratamento térmico permite que a fase de nucleação e cristalização ocorra de forma mais lenta e, provavelmente, de forma mais homogênea. Esse fato deve garantir ao material maior crescimento da fase cristalina e tendo por consequência maior resistência mecânica.

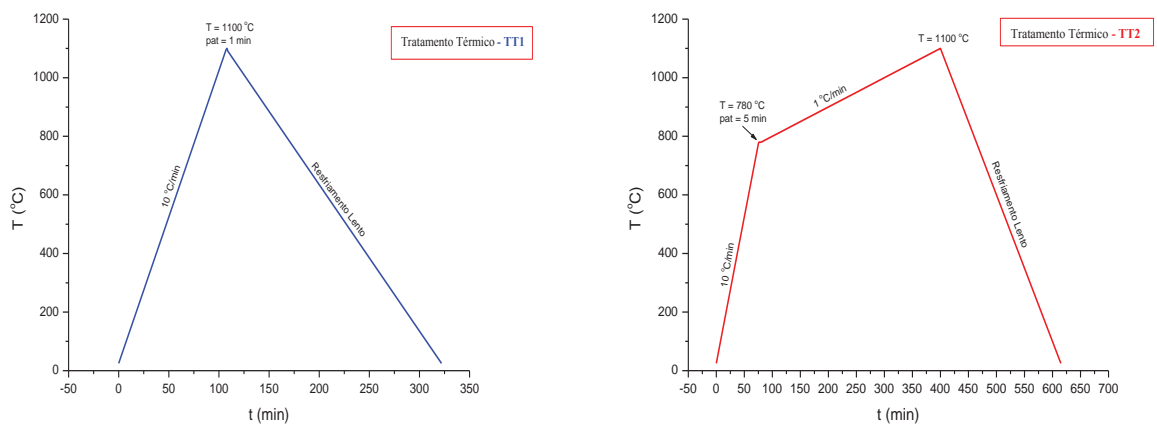
Os valores de transição vítrea e de cristalização de todas as amostras estão apresentados no capítulo de resultados e discussões. Assim, com base nestes dados, foi possível definir que os vidros bases, em duas condições – monolíticos e particulados/prensados, passariam por dois tratamentos térmicos distintos, nas seguintes condições: no primeiro caso, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1100 °C, segundo uma taxa aquecimento de 10 °C/min seguido de resfriamento lento no forno até a temperatura ambiente. No segundo caso as amostras foram aquecidas partindo da temperatura ambiente até 780 °C, com uma taxa de 10 °C/min, permanecendo neste patamar por 5 min, e em seguida, novamente aquecidas até 1100 °C, com taxa de 1 °C/min, seguido de resfriamento lento no forno até a temperatura ambiente.

As amostras das vitrocerâmicas obtidas após os tratamentos térmicos, na condição prensada e monolítica, passaram a ser denominadas: SAM.LZ1 (mono), SAM.LZ1, SAM.LZ2(mono), SAM.LZ2, SAM.L2ZB (mono), SAM.L2ZB, SAM.L5ZB (mono), SAM.L5ZB. Todas as amostras acompanhadas dos termos (mono) representam as amostras de forma monolítica. Portanto, a partir deste ponto foram obtidos 16 grupos distintos de amostras, de acordo com a Tabela 12.

Tabela 12 – Tratamento térmicos aplicados aos vidros

Vidro Base	Vitrocerâmicas	Tratamento Térmico
SAM.LZ1	SAM.LZ1	TT1
	SAM.LZ1(mono)	
	SAM.LZ1	TT2
	SAM.LZ1(mono)	
SAM.LZ2	SAM.LZ2	TT1
	SAM.LZ2(mono)	
	SAM.LZ2	TT2
	SAM.LZ2(mono)	
SAM.L2ZB	SAM.L2ZB	TT1
	SAM.L2ZB(mono)	
	SAM.L2ZB	TT2
	SAM.L2ZB(mono)	
SAM.L5ZB	SAM.L5ZB	TT1
	SAM.L5ZB(mono)	
	SAM.L5ZB	TT2
	SAM.L5ZB(mono)	

Na Figura 22 são apresentadas as curvas dos tratamentos térmicos aplicados aos vidros bases. Figura 22(a) representativo do TT1 e 22(b) do TT2.



(a)

(b)

Figura 22. Curvas dos tratamentos térmicos aplicados aos vidros bases. (a) TT1 e (b) TT2

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas análises da matéria-prima, do vidro base e das vitrocerâmicas. Estes resultados obedecerão a uma sequência, iniciando com as vitrocerâmicas obtidas a partir da sinterização de material particulado, e, em seguida, as monolíticas.

4.1 Caracterização da matéria-prima

Pelas difratometrias de raios-X das amostras de cada matéria-prima empregada na elaboração dos vidros, apresentados pelas Figuras 23 (SiO_2), 24 (Al_2O_3), 25 (MgO), 26 (Li_2O), 27 (ZrO_2) e 28 (B_2O_3), pode-se observar a intensidade dos picos de difração característicos da fase cristalina de cada material.

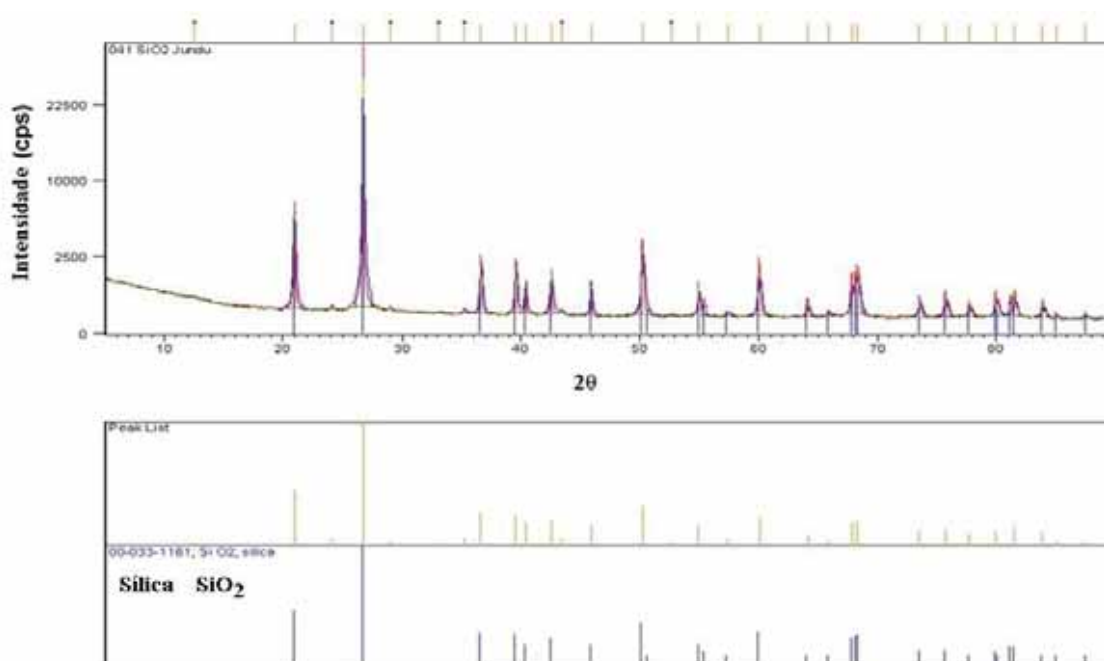


Figura 23 – Difratoograma da amostra de sílica (SiO_2) – Areia Jundu
Fonte: Laboratório de Difractometria, da Divisão de Materiais – AMR/IAE/DCTA (2013)

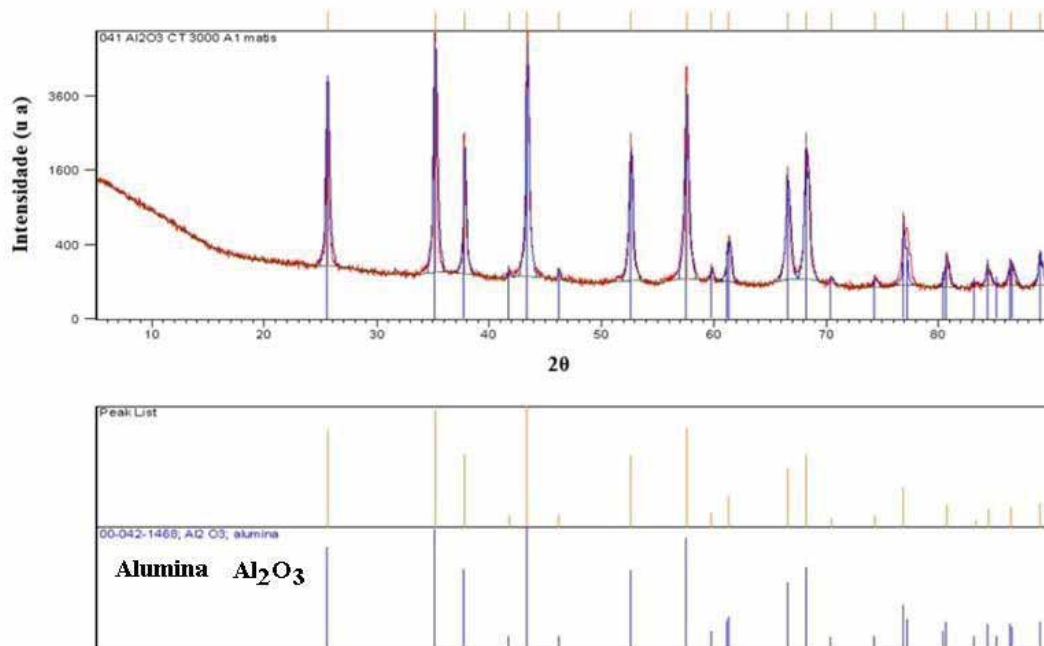


Figura 24 – Difratoograma da amostra da alumina (Al₂O₃)

Fonte: Laboratório de Difractometria, da Divisão de Materiais – AMR/IAE/DCTA (2013)

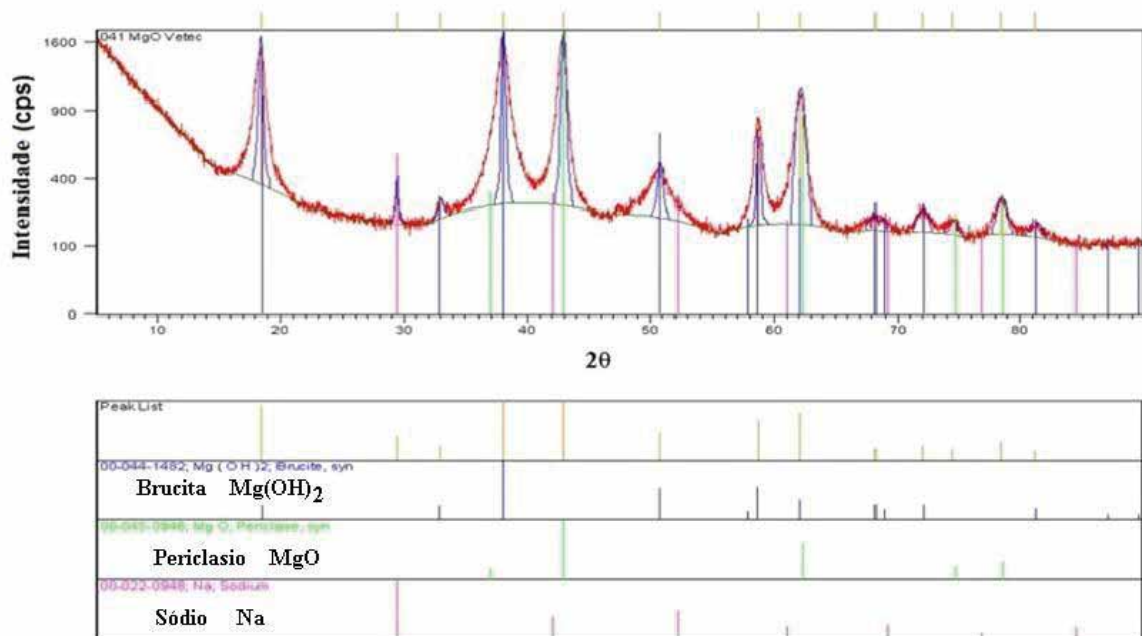


Figura 25 – Difratoograma da amostra do óxido de magnésio (MgO)

Fonte: Laboratório de Difractometria, da Divisão de Materiais – AMR/IAE/DCTA (2013)

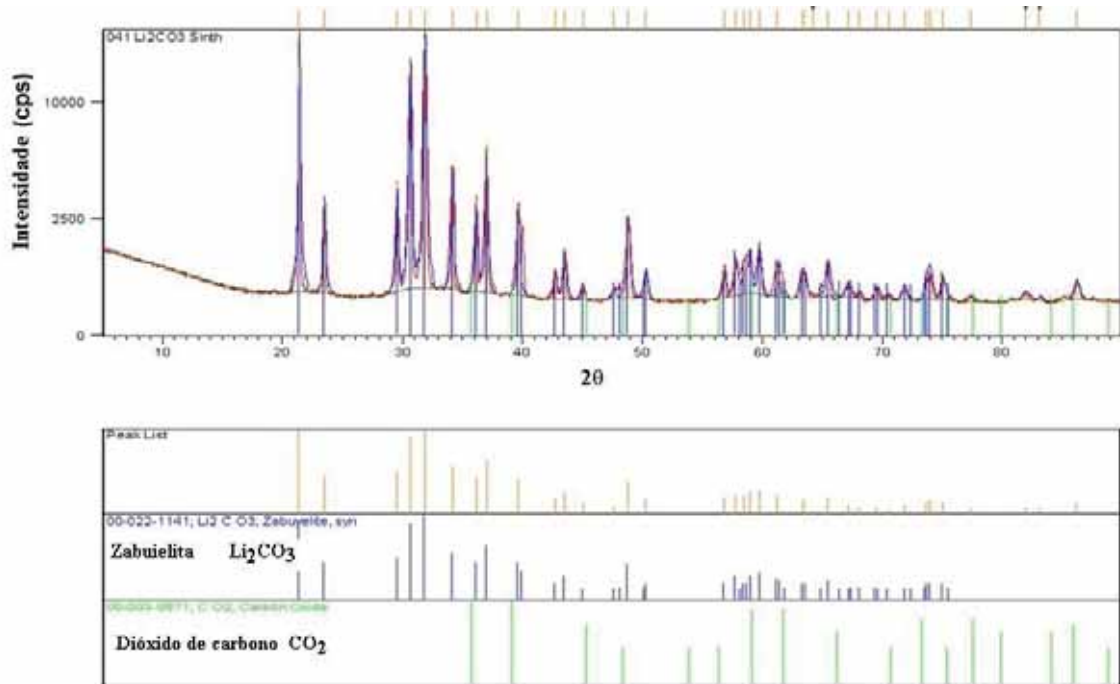


Figura 26 – Difratoograma da amostra do carbonato de lítio (Li_2CO_3)
 Fonte: Laboratório de Difratometria, da Divisão de Materiais – AMR/IAE/DCTA (2013)

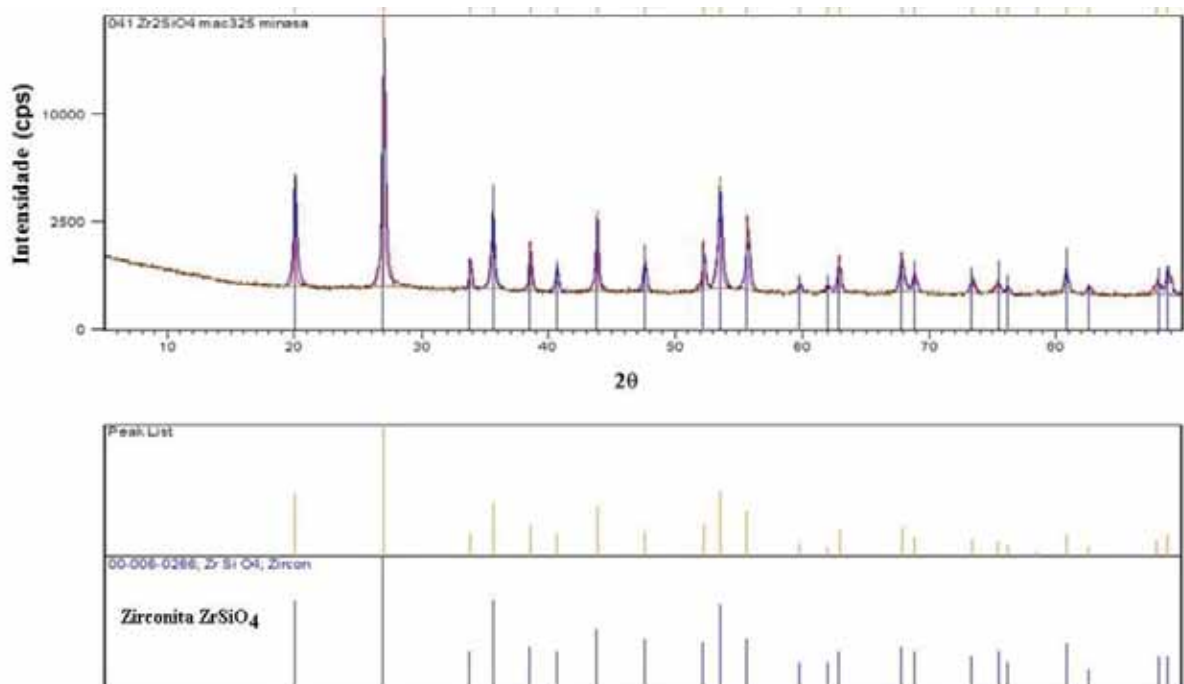


Figura 27 – Difratoograma da amostra de zirconita (ZrSiO_4)
 Fonte: Laboratório de Difratometria, da Divisão de Materiais – AMR/IAE/DCTA (2013)

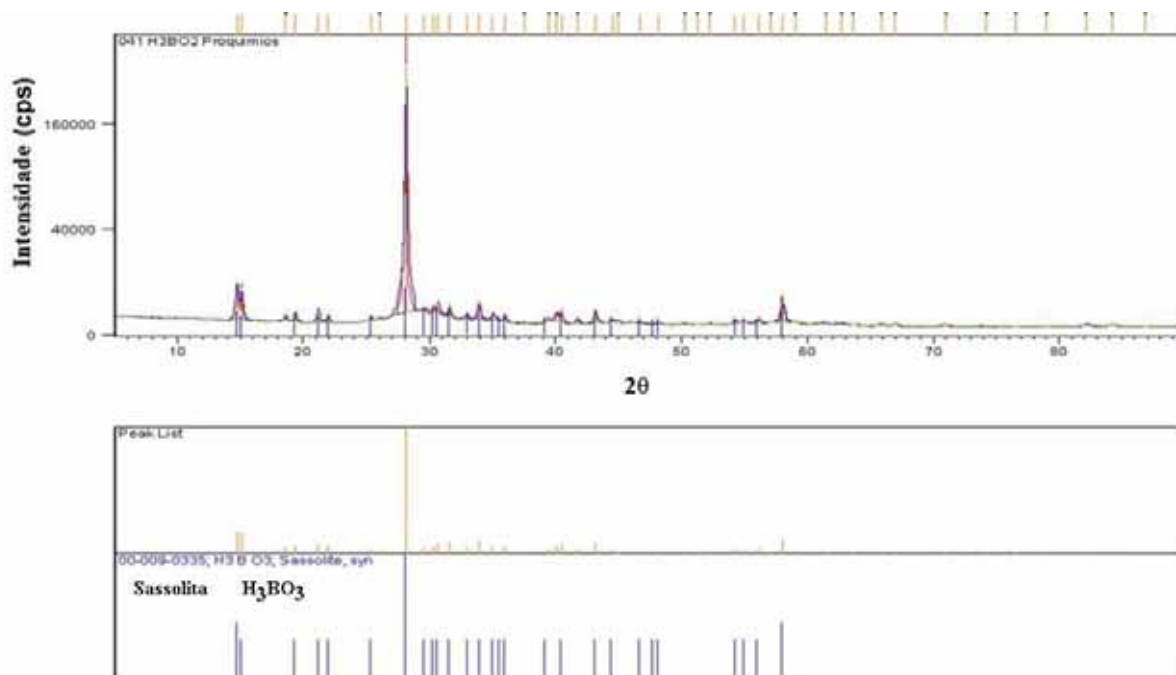


Figura 28 – Difratoograma da amostra de ácido bórico (H_3BO_3)
 Fonte: Laboratório de Difractometria, da Divisão de Materiais – AMR/IAE/DCTA (2013)

4.2 Caracterização dos vidros

4.2.1 Difractometria de raios-X

Com a obtenção dos vidros após a fusão, foram produzidas amostras para análise por difratometria de raios-X dos vidros da composição SAM.LZ1, com 2% de lítio e SAM.LZ2 com 5% de lítio, na condição monolítica apresentados nas Figuras 29 e 30, mostrando o comportamento tipicamente amorfo do material, caracterizando assim, o material vítreo.

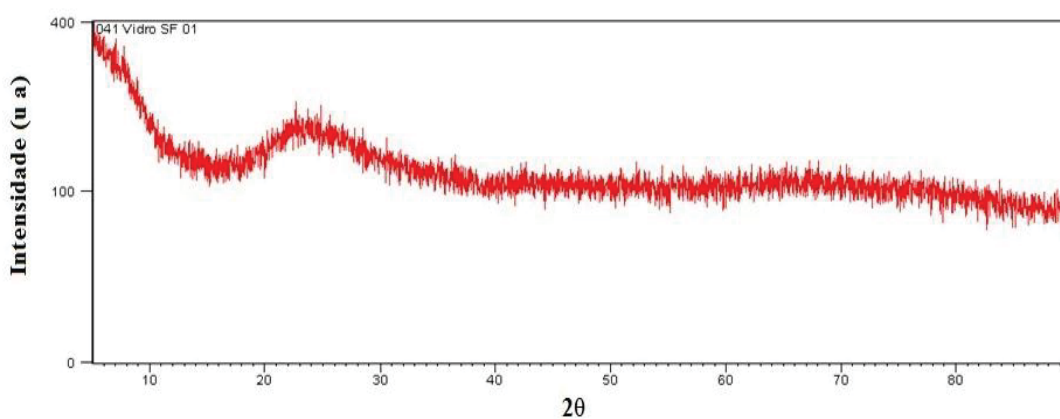


Figura 29 – Difratoogramas dos vidros base SAM.LZ1
 Fonte: Laboratório de Difractometria, da Divisão de Materiais – AMR/IAE/DCTA (2013)

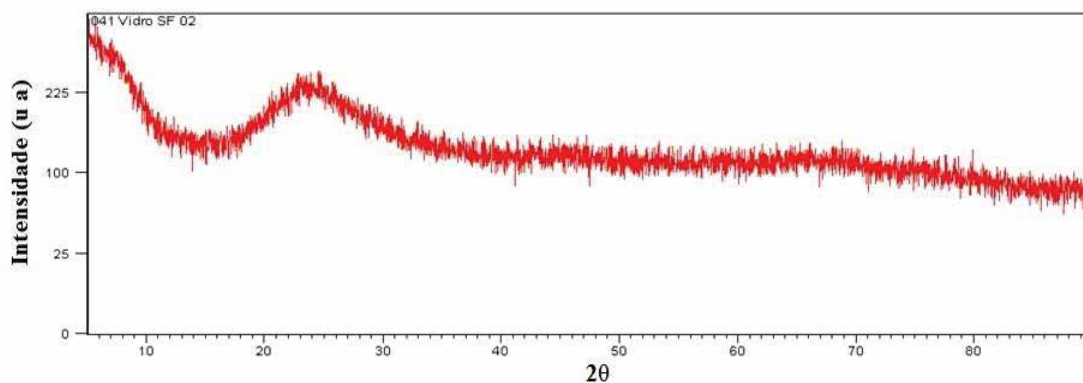


Figura 30 – Difratogramas dos vidros base SAM.LZ2

Fonte: Laboratório de Difratometria, da Divisão de Materiais – AMR/IAE/DCTA (2013)

Procedimento semelhante ao anterior foi realizado nas amostras monolíticas SAM.L2ZB e SAM.L5ZB, desenvolvidas com adição de óxido de boro, cujos resultados apresentados estão apresentados nas Figuras 31 e 32, mostrando o comportamento tipicamente amorfo do material, que caracteriza um material vítreo.

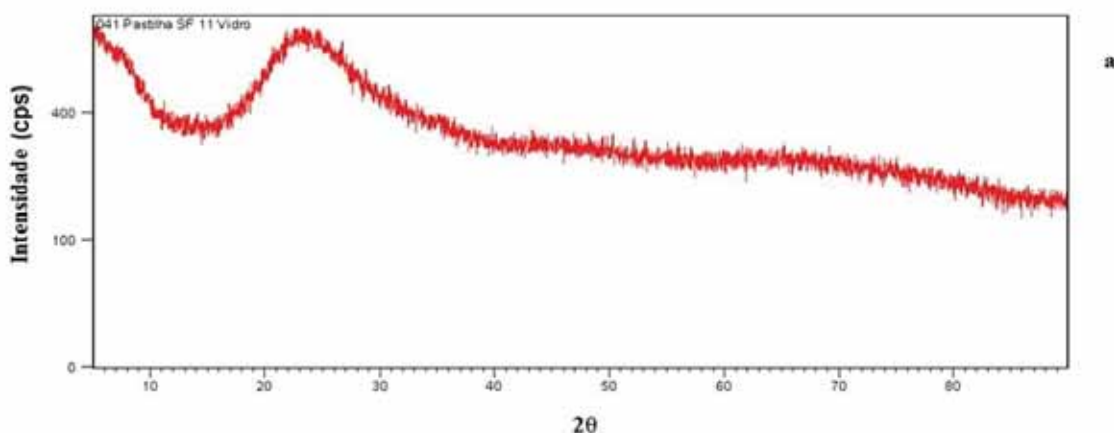


Figura 31 – Difratogramas dos vidros base. SAM.L2ZB

Fonte: Laboratório de Difratometria, da Divisão de Materiais – AMR/IAE/DCTA (2013)

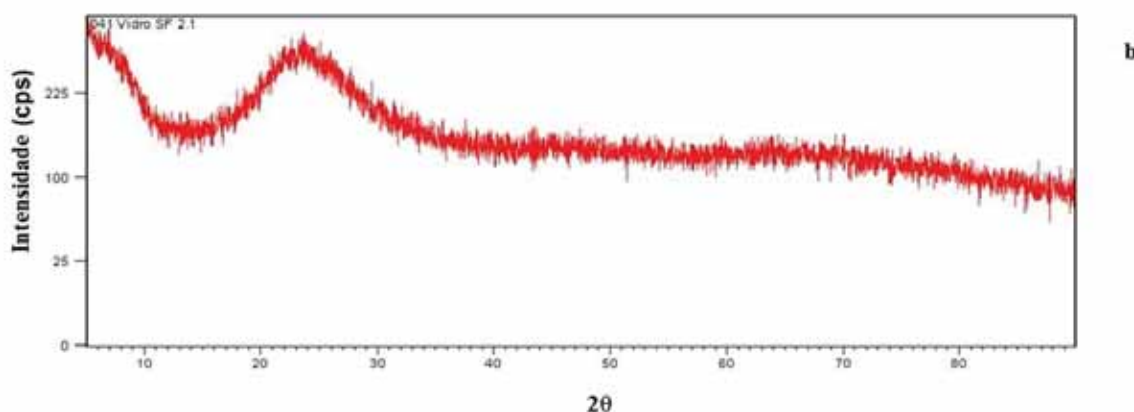


Figura 32 – Difratogramas dos vidros base. SAM.L5ZB

Fonte: Laboratório de Difratometria, da Divisão de Materiais – AMR/IAE/DCTA (2013)

4.2.2 Análise térmica dos vidros

Os vidros obtidos na forma de pó por meio de moagem e na condição monolítica foram submetidos à análise calorimétrica exploratória diferencial como mostra as Figuras 33, 34, 35 e 36. O objetivo desta análise era determinar as formas de tratamento térmico que seriam aplicadas para obtenção das vitrocerâmicas.

Da análise é possível identificar os três tipos distintos de transição: uma transição de segunda ordem (T_g , temperatura de transição vítrea) que corresponde a uma mudança na linha de base, um pico exotérmico causado pela cristalização (T_c ou T_x , temperatura de início da cristalização) e um pico endotérmico devido a fusão do material (T_f ou T_m , temperatura de fusão).

Para a determinação de T_g extrapola-se um segmento de reta para o patamar superior da curva e outro segmento tangente ao ponto de inflexão da curva. A intersecção dos dois segmentos de reta determina a temperatura de transição vítrea (T_g). A temperatura de início da cristalização (T_x ou T_c) é determinada de forma análoga, porém para o pico exotérmico correspondente à transição. A temperatura de fusão (T_f) também pode ser determinada de forma análoga à temperatura de início da cristalização, porém desta vez para um pico endotérmico.

Nas Figuras 33 e 34 pode-se determinar as temperaturas de transição vítrea das amostras SAM.LZ1 e SAM.LZ2, sendo determinados estes valores em torno de 750°C e 710°C, respectivamente. Tais valores são similares aos observados por Moreira (2004). A temperatura do pico da cristalização do SAM.LZ1 não pode ser observado nesta análise, em função das condições nas quais estas foram realizadas.

Porém, partindo da premissa, que o comportamento é similar ao observado por Moreira (2004) da amostra SAM.LZ1 esta temperatura pode ser considerada em torno de 1090 °C. No caso da amostra SAM.LZ2 esta temperatura está em torno de 930 °C, com o aparecimento de um com um pico estreito. Novamente similar ao trabalho de Moreira (2004) que encontrou um pico em torno de 902 °C e 905 °C para um material particulado de para a fração grossa e fração fina, respectivamente.

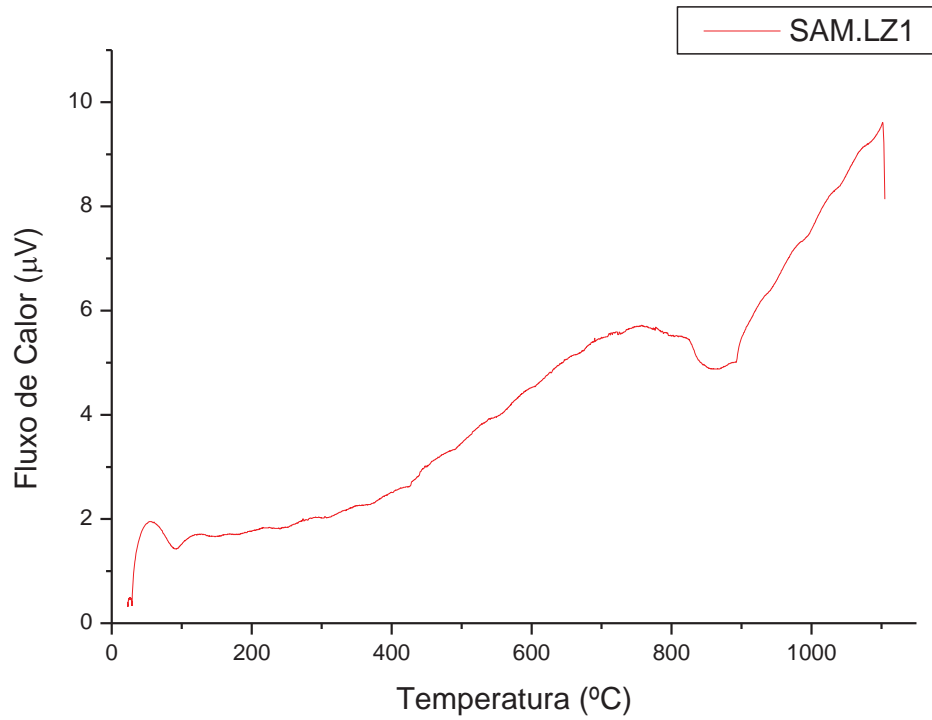


Figura 33 – Análise diferencial térmica do vidro SAM.LZ1

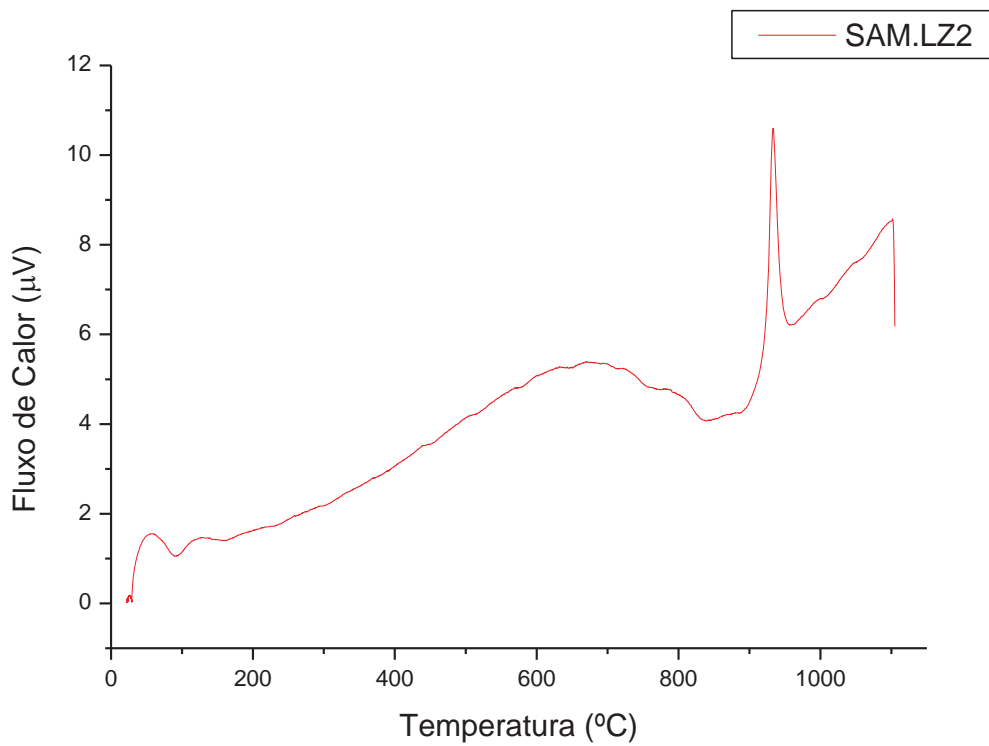


Figura 34 – Análise diferencial térmica do vidro SAM.LZ2

As análises térmicas dos vidros obtidos com a adição de boro (SAM.L2ZB e SAM.L5ZB) são apresentadas nas Figuras 35 e 36. Para a amostra SAM.L2ZB a temperatura de transição vítrea foi determinada em 780 °C, e, também, não foi localizado o pico de cristalização, mas observou-se que as tendências das curvas, com e sem o óxido de boro, são similares permitindo definir que o pico de cristalização deva ser inferior a 1100 °C.

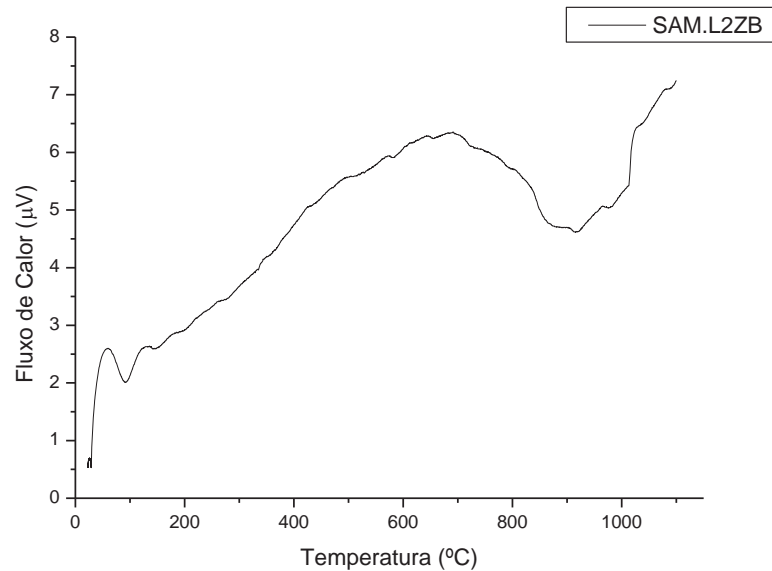


Figura 35 – Análise diferencial térmica do vidro SAM.L2ZB

Para a amostra SAM.L5ZB foi possível determinar a temperatura de transição vítrea em torno de 760 °C, além disso, esta amostra apresenta dois picos de cristalização com primeiro em torno de 919 °C.

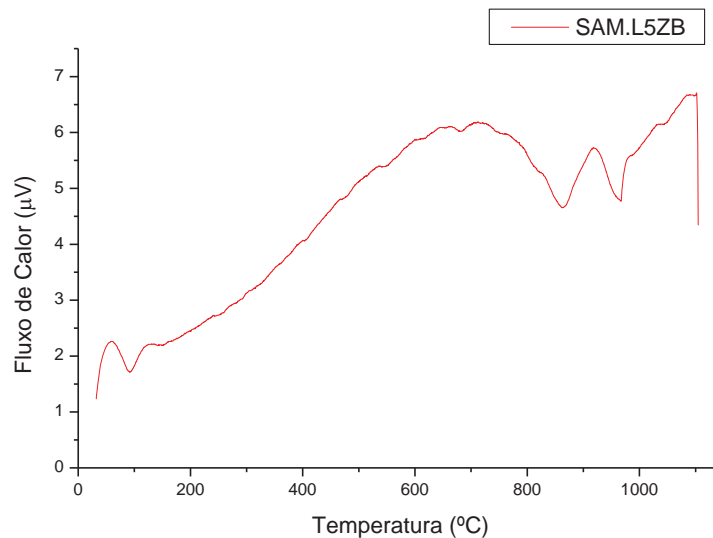


Figura 36 – Análise diferencial térmica do vidro SAM.L5ZB

A partir dos resultados observados podem ser definidos os tratamentos térmicos a serem realizados. Esses tratamentos já foram apresentados no capítulo de materiais e métodos. O segundo tipo de tratamento, que apresenta duas taxas de aquecimento, tem uma taxa menor a partir de uma temperatura maior que a da transição vítrea. Visando garantir que nesse as amostras passassem por esse aquecimento após a transição vítrea, adotou-se o maior valor encontrado, ou seja, 780 °C da amostra SAM.L2ZB.

Além disso, uma vez definida o pico de cristalização das amostras, todos vidros precursores foram submetidos ao aquecimento até a temperatura acima do pico de cristalização.

4.2.3 Dureza do vidro

A análise da dureza do vidro é importante no sentido de comparar a variação com relação às vitrocerâmicas obtidas. Na Tabela 13 pode-se observar que os valores de dureza estão relativamente próximos.

Tabela 13 – Valores obtidos após o ensaio de dureza dos vidros base

Amostra dos vidros	Temperatura–taxa aquecimento	Dureza (GPa)
SAM.LZ1 (vidro)	1650 °C – 10 °C/min	7,2 ± 0,4
SAM.LZ2 (vidro)	1650 °C – 10 °C/min	6,7 ± 0,1
SAM.L2ZB(vidro)	1650 °C – 10 °C/min	6,8 ± 0,3
SAM.L5ZB(vidro)	1650 °C – 10 °C/min	6,4 ± 0,2

A adição do óxido de boro, principalmente, com o aumento do óxido de lítio foi o fator determinante para reduzir a dureza do vidro. Porém, em contrapartida, o vidro fundido, com a adição de B₂O₃, foi o que apresentou o melhor escoamento.

As amostras SAM.LZ1 e SAM.LZ2 foram as que apresentaram maior dificuldade no momento de verter, a ponto de parte do material ficar retido no cadinho.

A melhoria da fluidez é fundamental para a obtenção de estrutura mais complexas e com melhor aproveitamento do volume de vidro produzido, isto é menor com retenção de vidro no cadinho.

4.3 Caracterizações das vitrocerâmicas

4.3.1 Caracterização das vitrocerâmicas obtidas pela sinterização de particulados

Para as caracterizações das amostras obtidas por sinterização foram realizadas análises de porosidade aparente, determinação da microdureza Vickers, difratometria de raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura, acoplado com EDS.

4.3.1.1 Densidade e porosidade aparente

Nas Tabelas de 14 e 15 são apresentados todos os resultados referentes às análises realizadas por meio da balança analítica, tendo como base o Princípio de Arquimedes, em amostras sinterizadas. Com o objetivo de tornar mais fácil a análise, os valores foram agrupados por lotes de amostras, contendo ou não o óxido de boro.

Na Tabela 14, inicialmente, são apresentadas as amostras obtidas sem a inclusão de óxido de boro após tratamento térmico de sinterização. Todas as amostras apresentam elevado grau de porosidade, indicando que os processos de compactação e o tratamento térmico não foram eficientes para a densificação destes materiais. Este baixo valor de densificação inviabiliza o uso em solicitações de impacto, pois torna o material com baixas propriedades mecânicas.

Tabela 14 – Resultados da análise de porosidade das amostras SAMLZ.1 e SAMLZ.2 sinterizadas

Amostra	Tratamento Térmico	A. Ag. (%)	P. Ap. (%)	Dens.(g/cm³)
SAM.LZ1	1100 °C – 10 °C/min	8,04 ± 0,12	17,26 ± 0,22	2,15 ± 0,01
SAM.LZ1	780°C-10°C/min e 1100°C-1°C/min	13,22 ± 0,30	25,83 ± 0,43	1,95 ± 0,01
SAM.LZ2	1100 °C – 10 °C/min	11,95 ± 0,25	23,34 ± 0,41	1,95 ± 0,01
SAM.LZ2	780°C-10°C/min e 1100°C-1°C/min	13,50 ± 0,41	25,38 ± 0,68	1,88 ± 0,01

Nota: A. Ag – Absorção de água; P. Ap – Porosidade aparente; Dens. – densidade

Na Tabela 15 são apresentados os valores obtidos com as amostras com adição do óxido de boro.

Tabela 15 – Resultados da análise de porosidade das amostras SAM.L2ZB e SAM.L5ZB sinterizadas

Amostra	Tratamento Térmico	A. Ag. (%)	P. Ap. (%)	Dens.(g/cm³)
SAM.L2ZB	1100 °C – 10 °C/min	0,70 ± 0,30	1,66 ± 0,71	2,40 ± 0,02
SAM.L2ZB	780°C-10°C/min e 1100°C-1°C/min	3,14 ± 0,43	7,10 ± 0,92	2,26 ± 0,02
SAM.L5ZB	1100 °C – 10 °C/min	0,64 ± 0,15	1,41 ± 0,32	2,20 ± 0,02
SAM.L5ZB	780°C-10°C/min e 1100°C-1°C/min	1,44 ± 0,20	3,27 ± 0,45	2,23 ± 0,01

Nota: A. Ag – Absorção de água; P. Ap – Porosidade aparente; Dens. – densidade

Comparando as tabelas, pode-se observar que as amostras obtidas com a presença do boro mostraram menores valores de porosidades, este fato pode estar relacionado com o melhor preenchimento das lacunas por uma fase vítrea de menor viscosidade formada pela ação deste óxido.

Os maiores valores de densificação ocorreram com as amostras que passaram pelo tratamento térmico com uma taxa de aquecimento rápida e única (10 °C/min) até 1100 °C. Passando-se rapidamente pelas temperaturas de transição vítrea e temperatura de cristalização, o vidro formado continua com baixa viscosidade permitindo o fluxo viscoso, um conseqüente rearranjo, e por conseguinte, uma maior densificação. Os vidros submetidos ao segundo tratamento térmico (780 °C - 10 °C/min e 1100 °C - 1 °C/min) devem começar a cristalizar em temperaturas inferiores (próxima a TC) e com isso a força motriz para densificação diminui.

4.3.1.2 Dureza

Nas Tabelas 16 e 17 são apresentadas os valores das medidas de dureza, em GPa. Na Tabela 16 são mostrados os resultados obtidos com as vitrocerâmicas que não tiveram a adição do óxido de boro. Todas as amostras apresentam resultados de dureza inferior ao do vidro base, ou seja, a resistência mecânica destas vitrocerâmicas é muito baixa, em função da alta porosidade. Vale reforçar que a sinterização com esta forma de tratamento térmico não foi efetiva, existe ainda a possibilidade de uma compactação pouco eficiente.

Tabela 16 – Resultados da dureza das amostras SAMLZ.1 e SAMLZ.2 sinterizadas sem boro

Amostra	Tratamento térmico	Dureza (GPa)
SAM.LZ1	1100 °C – 10 °C/min	4,7 ± 0,1
SAM.LZ1	780 °C – 10 °C/min e 1100 °C – 1° C/min	1,8 ± 0,1
SAM.LZ2	1100°C – 10°C/min	1,9 ± 0,1
SAM.LZ2	780 °C – 10 °C/min e 1100 °C – 1 °C/min	1,5± 0,1

Na Tabela 17 são apresentados os resultados obtidos com as vitrocerâmicas que tiveram a adição do óxido de boro. Todas as amostras apresentam resultados de dureza próximas do vidro base, mas ainda com valor um pouco menor. Novamente, isto já era esperado uma vez que estas amostras apresentaram porosidades menores que as vitrocerâmicas obtidas sem a utilização do óxido de boro. Este resultado mostra que o óxido de boro melhorou a densificação das vitrocerâmicas, favoreceu o aumento da dureza em relação a respectiva vitrocerâmica sem óxido de boro, contudo os valores obtidos não foram expressivos.

Tabela 17 – Resultados de dureza das amostras SAM.L2ZB e SAM.L5ZB sinterizadas com boro

Amostra	Temperatura–taxa aquecimento.	Dureza (GPa)
SAM.L2ZB	1100°C – 10°C/min	6,2 ± 0,2
SAM.L5ZB	1100°C – 10°C/min	6,0 ± 1,3
SAM.L2ZB	780°C – 10°C/min e 1100°C – 1°C/min	4,9 ± 0,2
SAM.L5ZB	780°C – 10°C/min e 1100°C – 1°C/min	6,2 ± 0,1

4.3.1.3 Difractometria de raios-X das vitrocerâmicas após sinterização

As difratometrias das vitrocerâmicas SAM.LZ1 e SAM.LZ2, que não tem a presença do óxido de boro e foram obtidas por sinterização com uma única taxa de aquecimento, são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 37 e 38. Na composição SAM.LZ1, Figura 37, nota-se apenas a presença de uma fase cristalina, referente ao quartzo. Lembrando que este é uma das formas cristalinas da sílica (SiO_2), as outras duas são a cristobalita(β, α - SiO_2) e a tridimita(α - SiO_2). Não se observou fases cristalinas contendo o zircônio e o lítio, isto se deve provavelmente, ao tratamento térmico utilizado que não propiciou a cristalização destas fases. Estes elementos estão presentes na fase vítrea do material. Vale ressaltar que esta amostra, como todas desenvolvidas no transcorrer deste trabalho, apresentam as características típicas de uma vitrocerâmica, isto é, uma microestrutura composta de fase(s) cristalina(s) e fase amorfa.

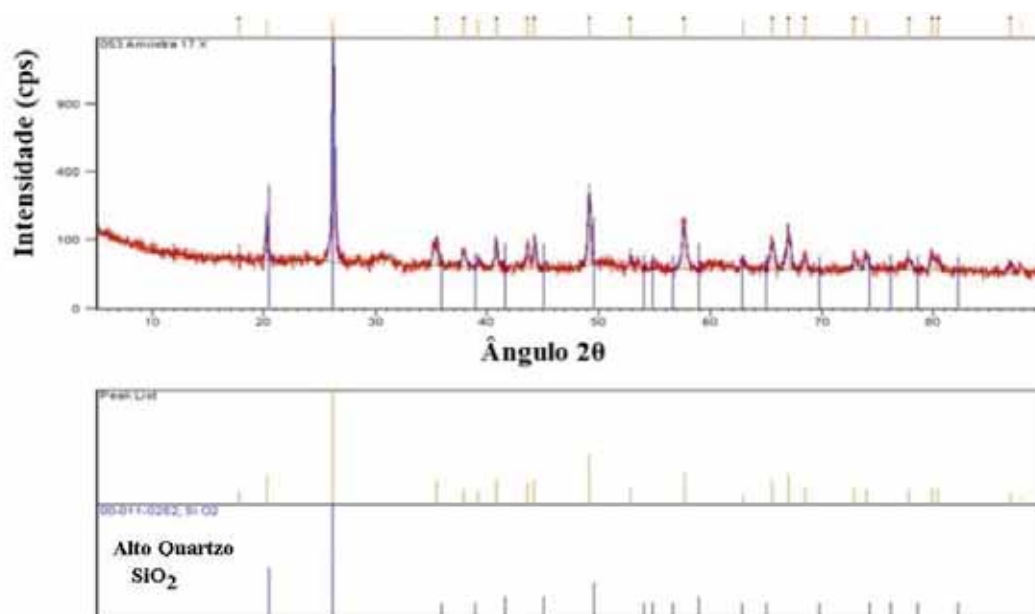


Figura 37 – Difractometria de raios X da amostra SAM.LZ1 tratada a 1100°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriado no forno até temperatura ambiente.

Na Figura 38 apresenta-se o difratograma referente a composição SAM.LZ2, que também foi submetido a uma única taxa de aquecimento. Observa-se neste difratograma a presença de uma série de fases cristalinas, principalmente do silicato de magnésio e alumínio ($MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), do silicato de lítio e alumínio ($Li_xAl_xSi_{3-x}O_6$), além de mulita e os dos óxidos de zircônio, de magnésio e de lítio. A presença do lítio e sua interação com as demais fases cristalinas está relacionado ao aumento da sua quantidade no material precursor. Os picos observados neste difratograma são similares aos obtidos por Moreira (2004).

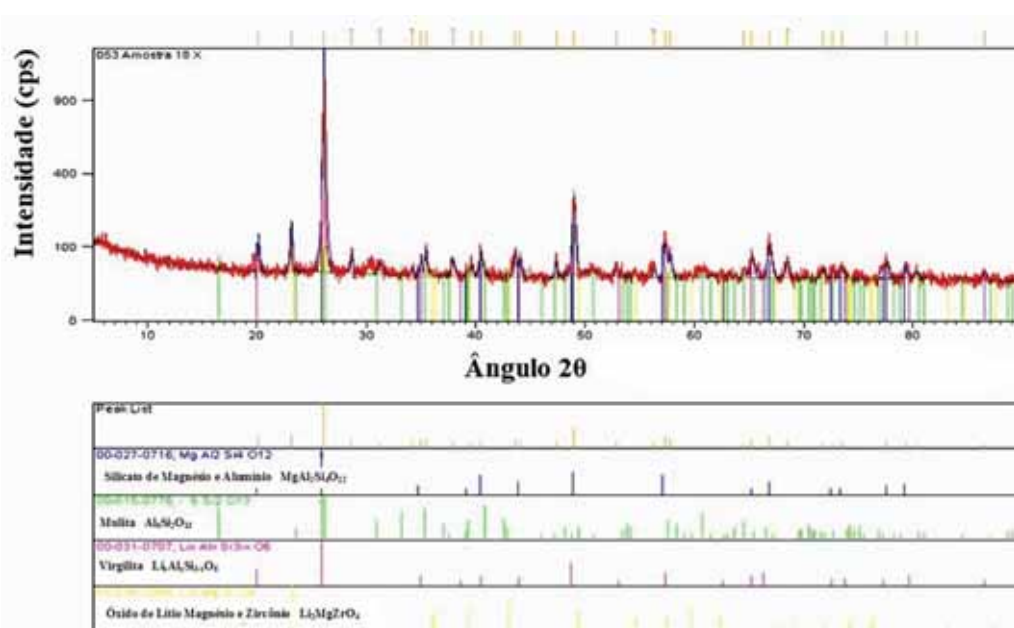


Figura 38 – Difractometria de raios X da amostra SAM.LZ.2 tratada a 1100 °C com taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriado no forno até temperatura ambiente

As difratometrias das vitrocerâmicas SAM.LZ1 e SAM.LZ2, que não tem a presença do óxido de boro e foram obtidas por sinterização, porém com duas taxas de aquecimento, são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 39 e 40. Novamente, observa-se no difratograma a presença do quartzo e, desta vez, da silimanita, que é um aluminossilicato, com fórmula química Al_2SiO_5 .

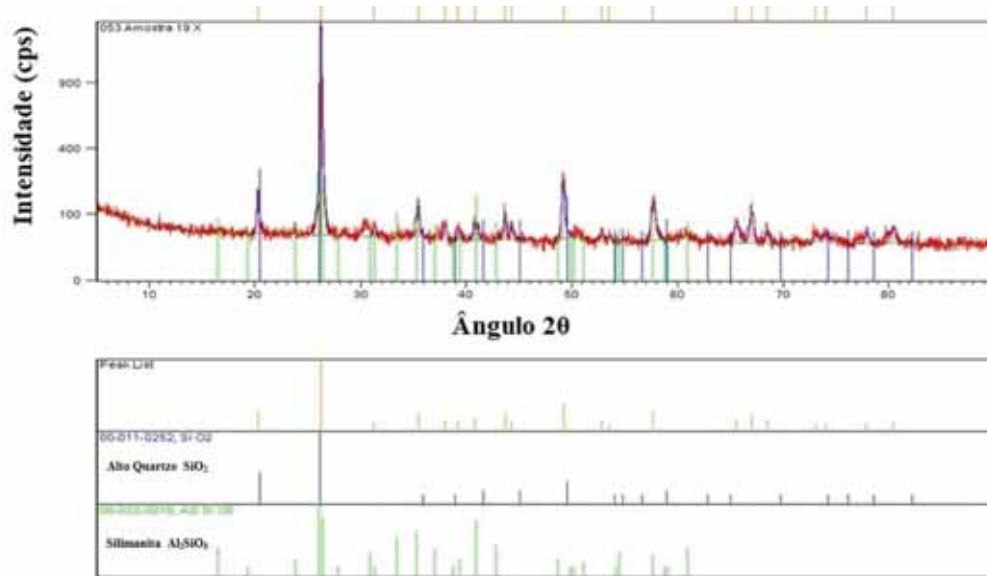


Figura 39 – Difratometria de raios X da amostra SAM.LZ1 tratada a 780 °C com taxa de aquecimento de 10°C/min e reauecida até 1100 °C com taxa de 1 °C/min.

Na Figura 40 apresenta-se o difratograma referente a composição SAM.LZ2, que também foi submetido a duas taxas de aquecimento.

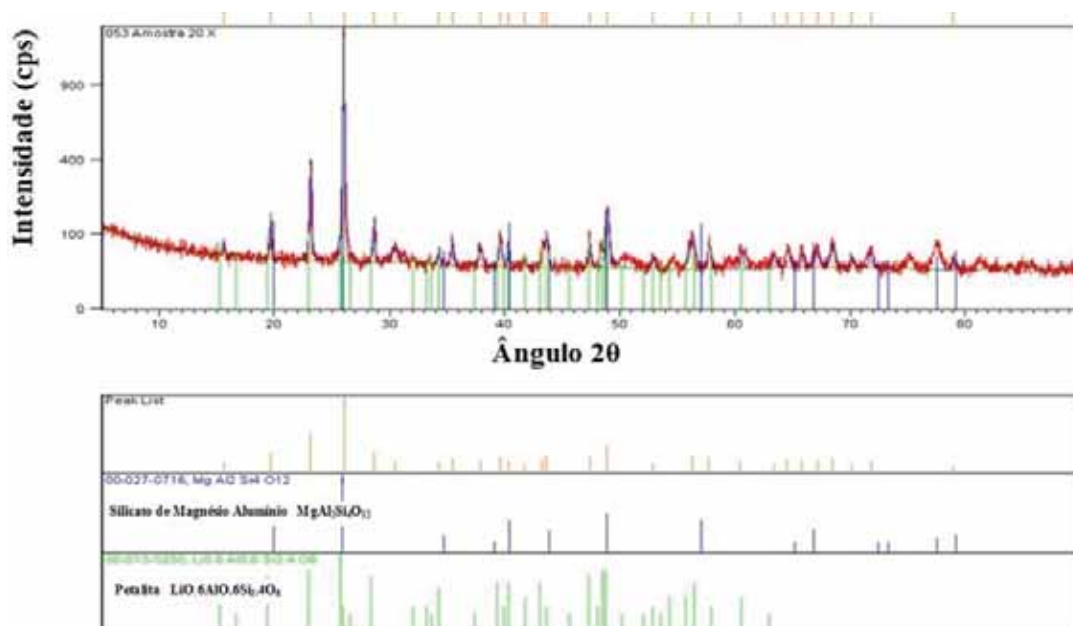


Figura 40 – Difratometria de raios X da amostra SAM.LZ2 tratada a 780 °C com taxa de aquecimento de 10°C/min e reauecida até 1100 °C com taxa de 1 °C/min.

Neste difratograma observa-se a presença do silicato de magnésio e alumínio ($MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), que se encontra presente nessa mesma composição, submetida ao tratamento térmico com uma única taxa de aquecimento. Observa-se ainda, a petalita, na forma de tectossilicato de lítio e alumínio ($LiAlSi_4O_{10}$), um mineral utilizado para a obtenção de lítio, cuja presença devido o aumento do lítio, reflete sempre nas fases cristalinas.

As difratometrias das vitrocerâmicas SAM.L2ZB e SAM.L5ZB, que tem a presença do óxido de boro e foram obtidas por meio de um tratamento térmico com uma única taxa de aquecimento, são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 41 e 42. Nestas composições nota-se a presença das fases cristalinas do quartzo, da mulita ($3(Al_2O_3) \cdot 2(SiO_2)$) e da cristobalita ($\beta, \alpha - SiO_2$), todas relacionadas com a sílica, bem como os picos que se referem ao óxido de zircônio, cujos valores angulares apresentam os mesmos encontrados por Moreira (2004), que definiu estes picos como zircônia tetragonal, precipitado responsável pelo aumento da resistência mecânica das vitrocerâmicas, notadamente a tenacidade à fratura e a dureza.

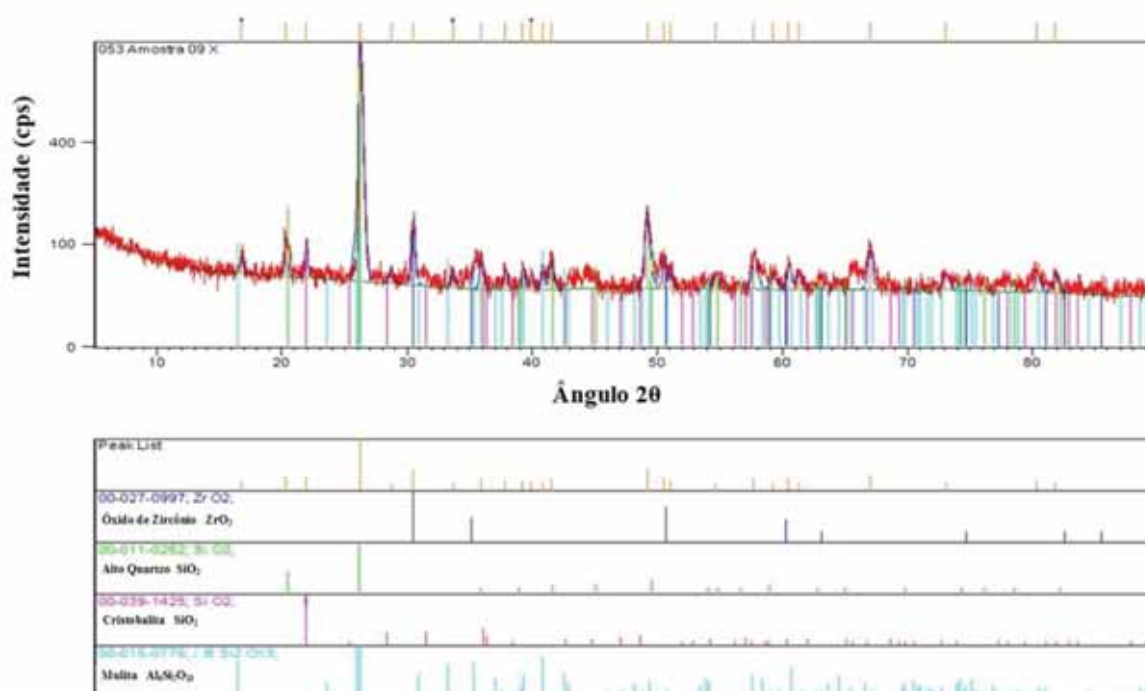


Figura 41 – Difratometria de raios X da amostra SAM.L2ZB tratada a 1100 °C com taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriado no forno até temperatura ambiente.

Observa-se no difratograma da Figura 42 a presença do silicato de magnésio e alumínio ($MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), do silicato de lítio e alumínio ($Li_xAl_xSi_{3-x}O_6$) e óxido de zircônio. Novamente o aumento na quantidade de lítio, no material precursor, influenciou na formação da fase cristalina do silicato de lítio e alumínio.

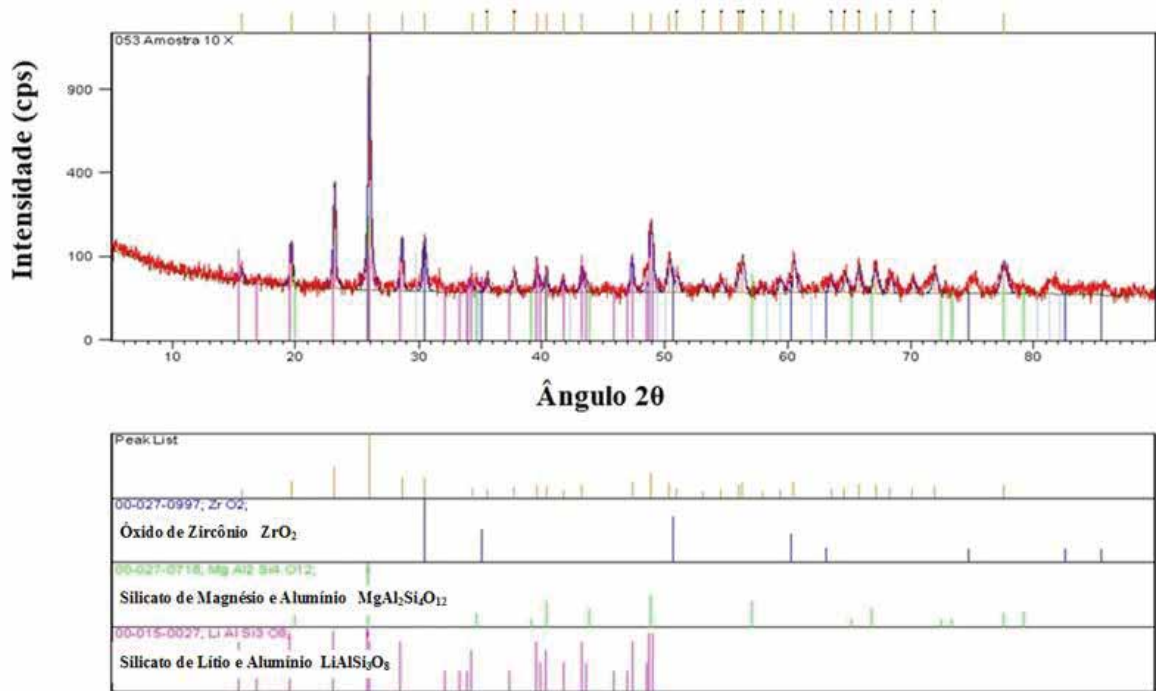


Figura 42 – Difratometria de raios X da amostras SAM.L5ZB tratada a 1100 °C com taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriado no forno até temperatura ambiente.

As difratometrias das vitrocerâmicas SAM.L2ZB e SAM.L5ZB, que tem a presença do óxido de boro e foram obtidas por sinterização com duas taxas de aquecimento, são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 43 e 44.

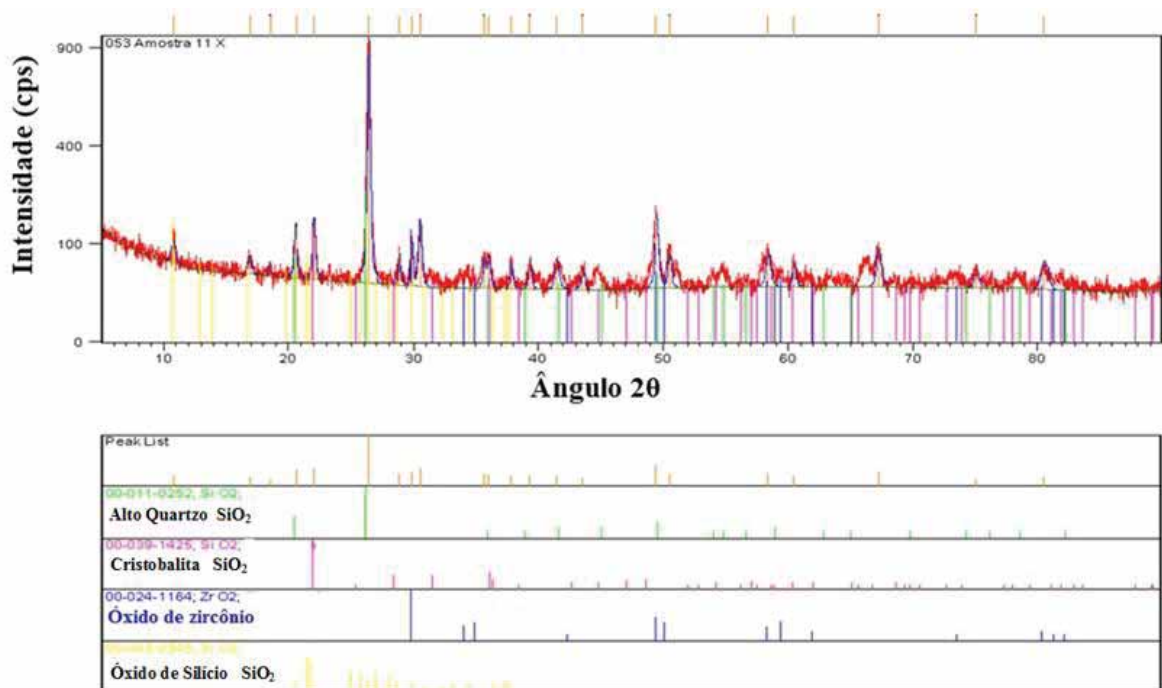


Figura 43 – Difratometria de raios X da amostra SAM.L2ZB tratada a 780 °C com taxa de aquecimento de 10°C/min e reaquecida até 1100°C com taxa de 1 °C/min.

Nos dois difratogramas observa-se a presença da zircônia, e como anteriormente observado, a amostra com maior quantidade de lítio apresenta o silicato de magnésio e alumínio.

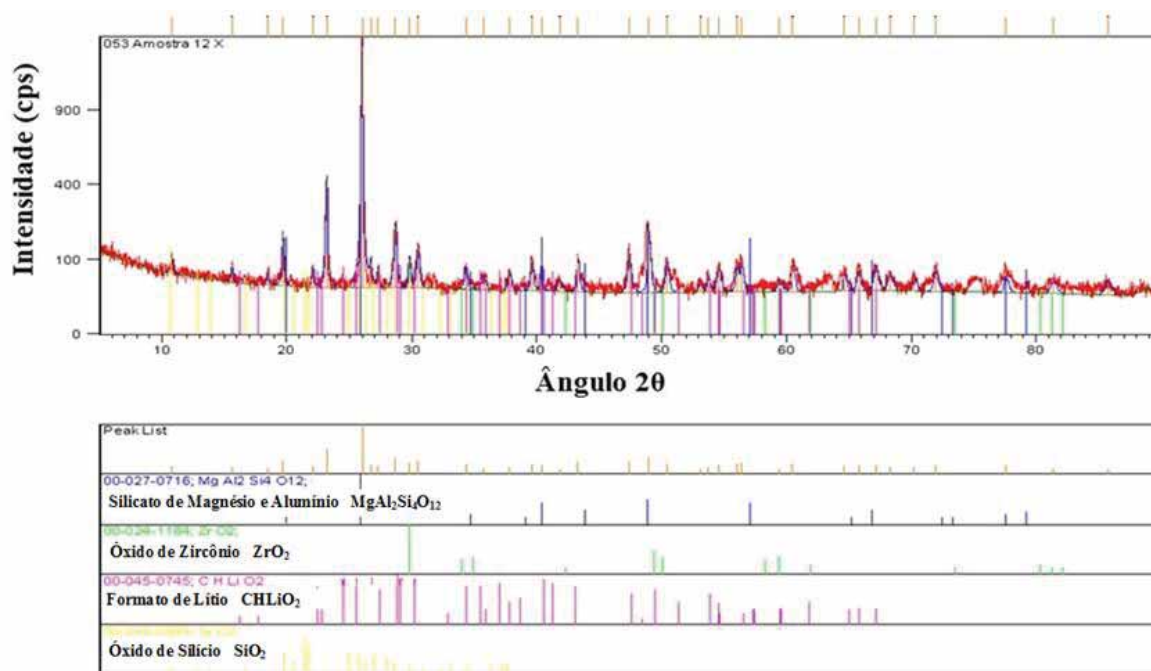


Figura 44 – Difractometria de raios X da amostra SAM.L5ZB tratada a 780 °C com taxa de aquecimento de 10°C/min e aquecida até 1100 °C com taxa de 1 °C/min.

4.3.1.4 Microscopia eletrônica de varredura com EDS

Como o objetivo central deste trabalho é a obtenção de vitrocerâmicas com alta resistência mecânica, a análise por microscopia eletrônica se restringiu às amostras mais promissoras, ou seja, as que alcançaram maiores valores de dureza, porém, antes de iniciar os escaneamentos visando a verificação das microestruturas, foram feitas análises por EDS a fim de identificar a presença da zircônia nas amostras, responsável pelo aumento da resistência das amostras.

A Figura 45 mostra a micrografia da amostra SAM.L5ZB contendo presença do boro e lítio em maior quantidade, tendo sido submetida a duas taxas de aquecimento.

A análise por EDS evidenciou a presença de zircônio, provavelmente, este deve se concentrar nas regiões claras, pois tais observações já foram apontadas por outros autores que desenvolveram trabalhos com vitrocerâmicas similares as estudadas (MOREIRA, 2004, PATZIG, et al, 2012; PATZIG, 2013).

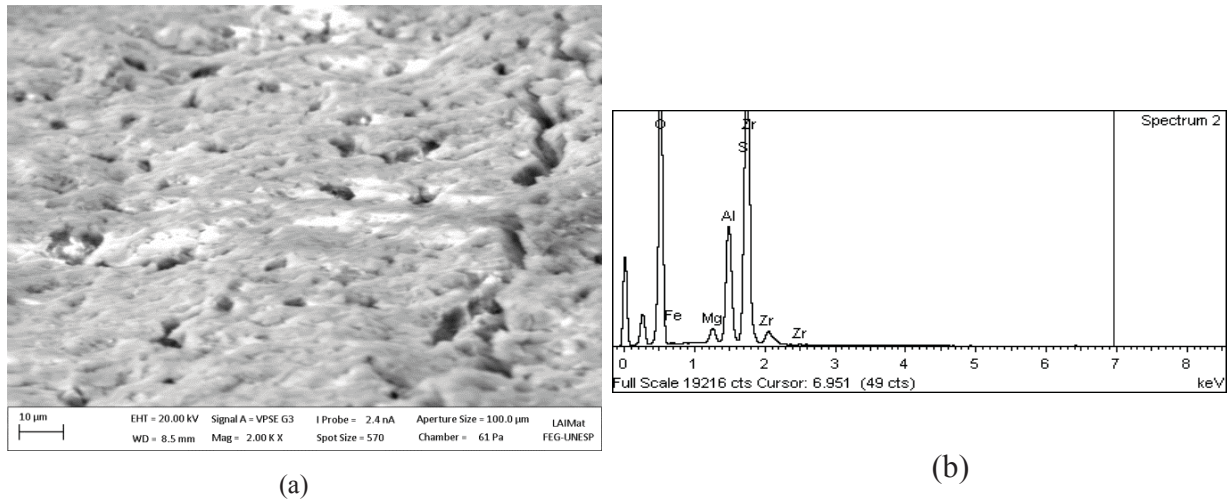


Figura 45 – (a) MEV da amostra SAM.L5ZB, que passou por duas taxas de aquecimento, (b) Análise por EDS.

Na Figura 46 mostra-se a micrografia da amostra SAM.L2ZB. Esta amostra apresenta menor quantidade de lítio, sendo submetido a duas taxas de aquecimento e tem a presença do boro. A análise por EDS mostrou novamente a presença de Zr que, provavelmente, se encontra nas regiões claras. A difratometria da figura 43 tem a presença do pico referente ao óxido de zircônio.

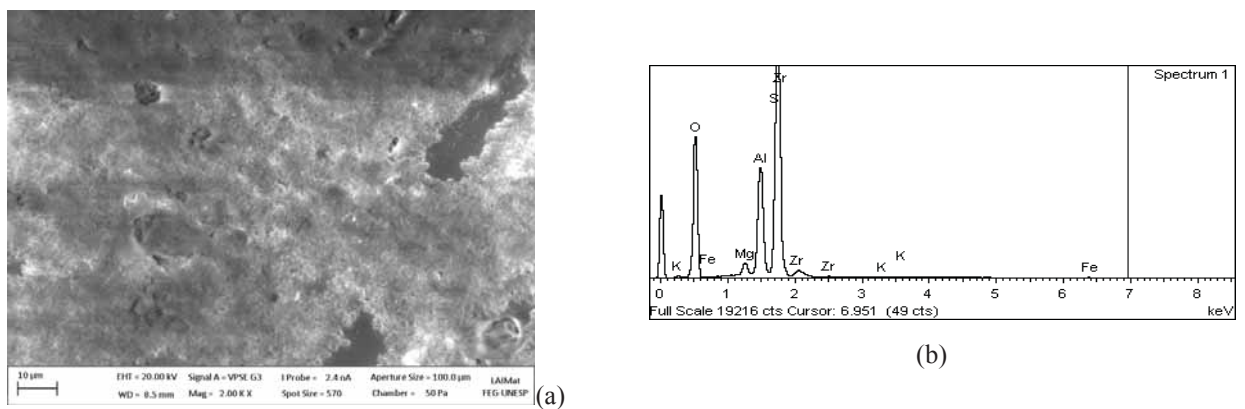


Figura 46 – (a) MEV da amostra SAM.L2Z B, que passou por uma única taxa de aquecimento, (b) análise por EDS.

Nas imagens da Figura 47 são apresentadas as micrografias das amostras SAM.LZ2, que passou por uma única taxa de aquecimento e apresentou uma dureza de 1,9 GPa.

Observa-se nas micrografias que o ataque térmico revelou a presença de aglomerados de grão que deviam estar preenchidos pela fase vítrea.

Nestas imagens só foi possível a visualização de aglomerados de grãos, muito provavelmente devido ao tamanho dos grãos muito pequeno e também a predominância de fase amorfa.

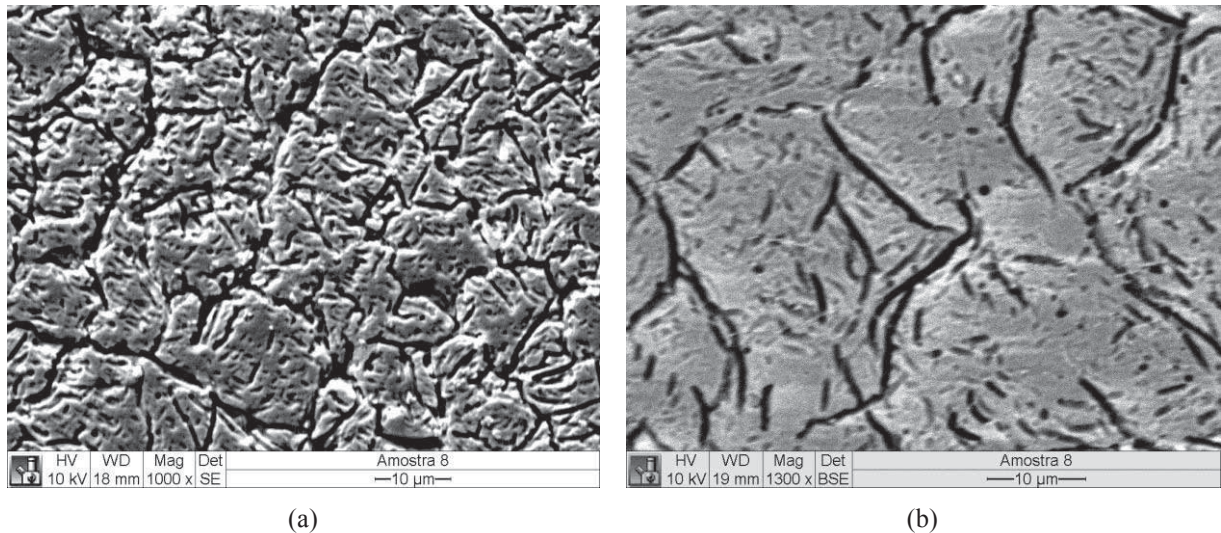


Figura 47 –.Micrografias da amostra SAM.LZ2, que passou por uma única taxa de aquecimento

As micrografias da amostra SAM.L2ZB, que teve o acréscimo do óxido de boro, e que passou por um tratamento térmico com uma única taxa de aquecimento, apresentou uma dureza 6,2 GPa são apresentadas na Figura 48.

Nas imagens observa-se uma diferença na morfologia das microestruturas quando comparada com as imagens da Figura 47.

Tem uma estrutura mais densa, menor nível de poros entre os aglomerados de grãos. São visíveis os pontos claros mais aglomerados que devem estar associados a presença de zircônia.

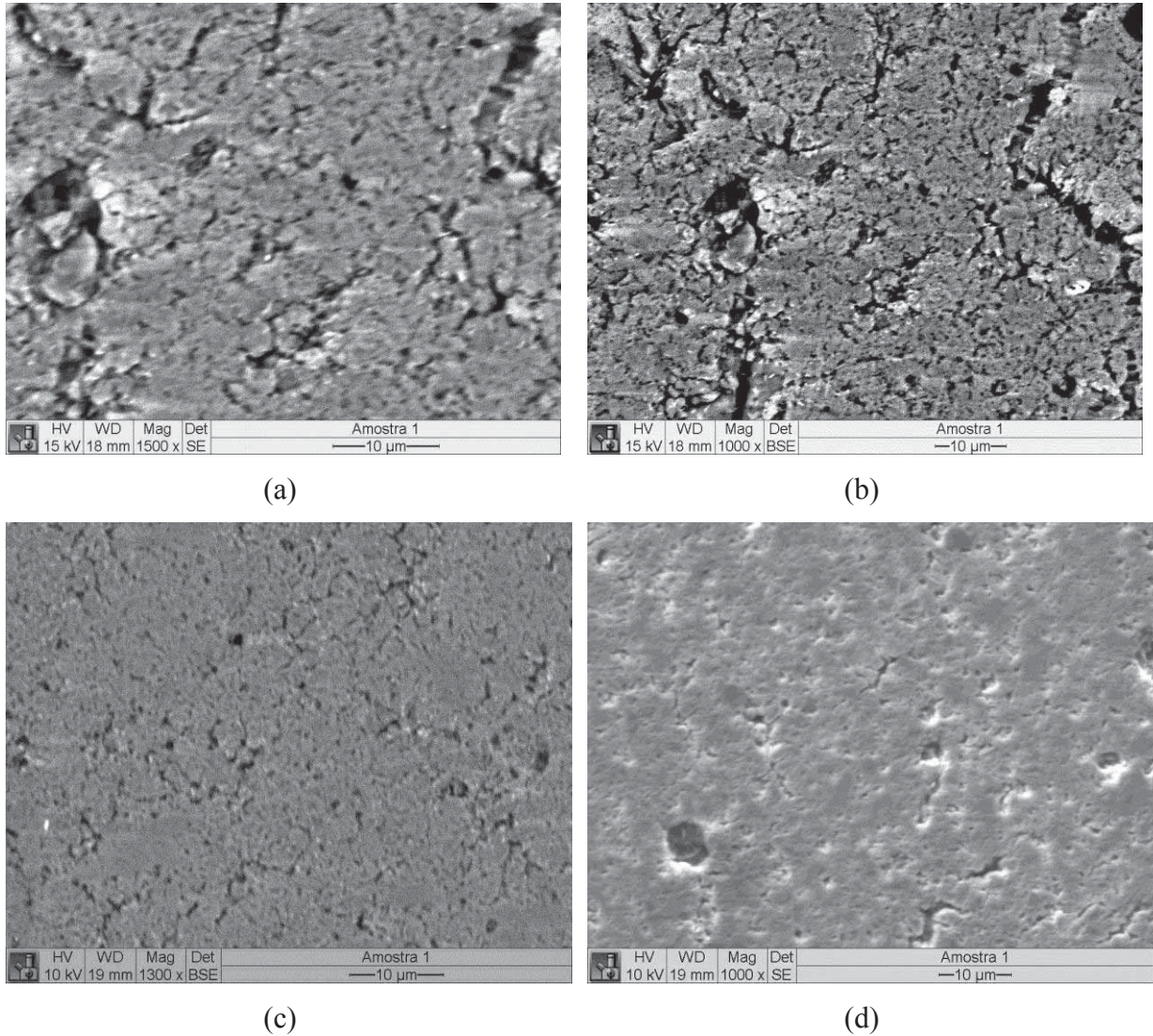
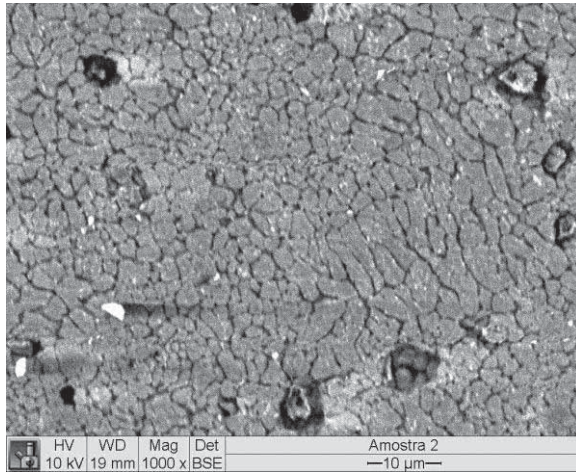


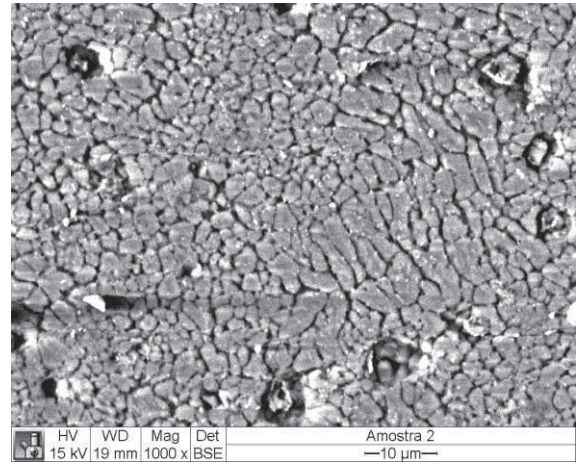
Figura 48 – Micrografias da amostra SAM.L2ZB, que passou por uma única taxa de aquecimento

Na Figura 49 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras SAM.L5ZB, que também passaram por um tratamento térmico com uma única taxa de aquecimento e cujas amostras alcançaram uma dureza de 6,0 GPa.

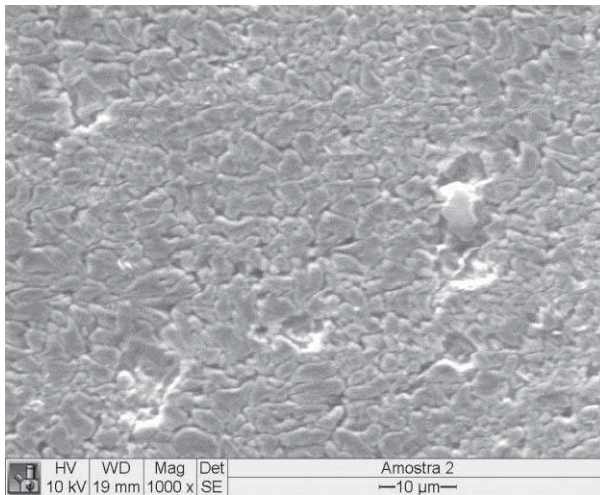
A microestrutura tem grãos bem definidos com uma distribuição heterogênea de tamanho, apresentando aglomerados de grãos com tamanhos diferentes e poros. Os pontos de zircônia se apresentam concentrados em certas regiões da amostra, como havia sido evidenciado na análise de EDS.



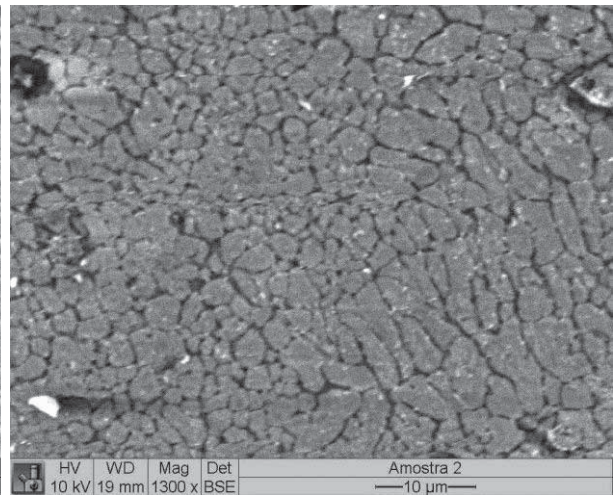
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 49 – Micrografias da amostra SAM.L5ZB, que passou por uma taxa de aquecimento

Na Figura 50 são apresentadas as imagens obtidas da superfície das amostras SAM.L5ZB, mas que estiveram submetidas ao tratamento térmico com duas taxas de aquecimento. Estas amostras apresentaram uma dureza de 6,2 GPa.

A morfologia é similar a observada na amostra anterior, o acréscimo de óxido de lítio não modificou consideravelmente a microestrutura da vitrocerâmica e tão pouco o valor da microdureza.

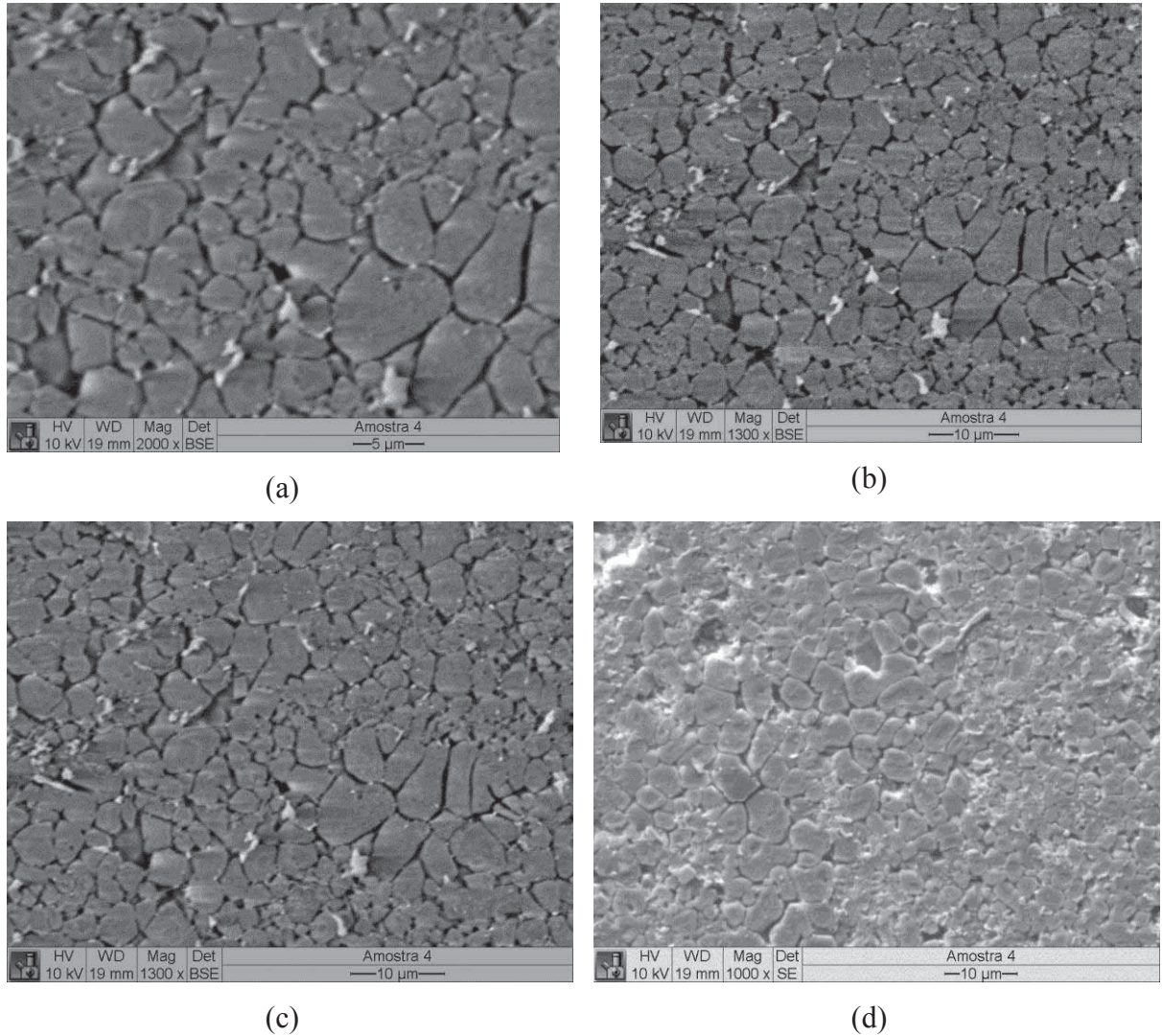


Figura 50 – Micrografias da amostra SAM.L5ZB, que passou por duas taxas de aquecimento

As imagens referente às amostras da composição SAM.L2ZB, que foram submetidas ao tratamento térmico com duas taxas de aquecimento e que apresentou uma dureza relativamente baixa (4,9 GPa) são apresentadas na Figura 51.

Na micrografia existe uma presença de poros bem acentuada, motivo, provável, para a redução da dureza da vitrocerâmica. Observa-se também uma superfície lisa, típica de fase vítrea.

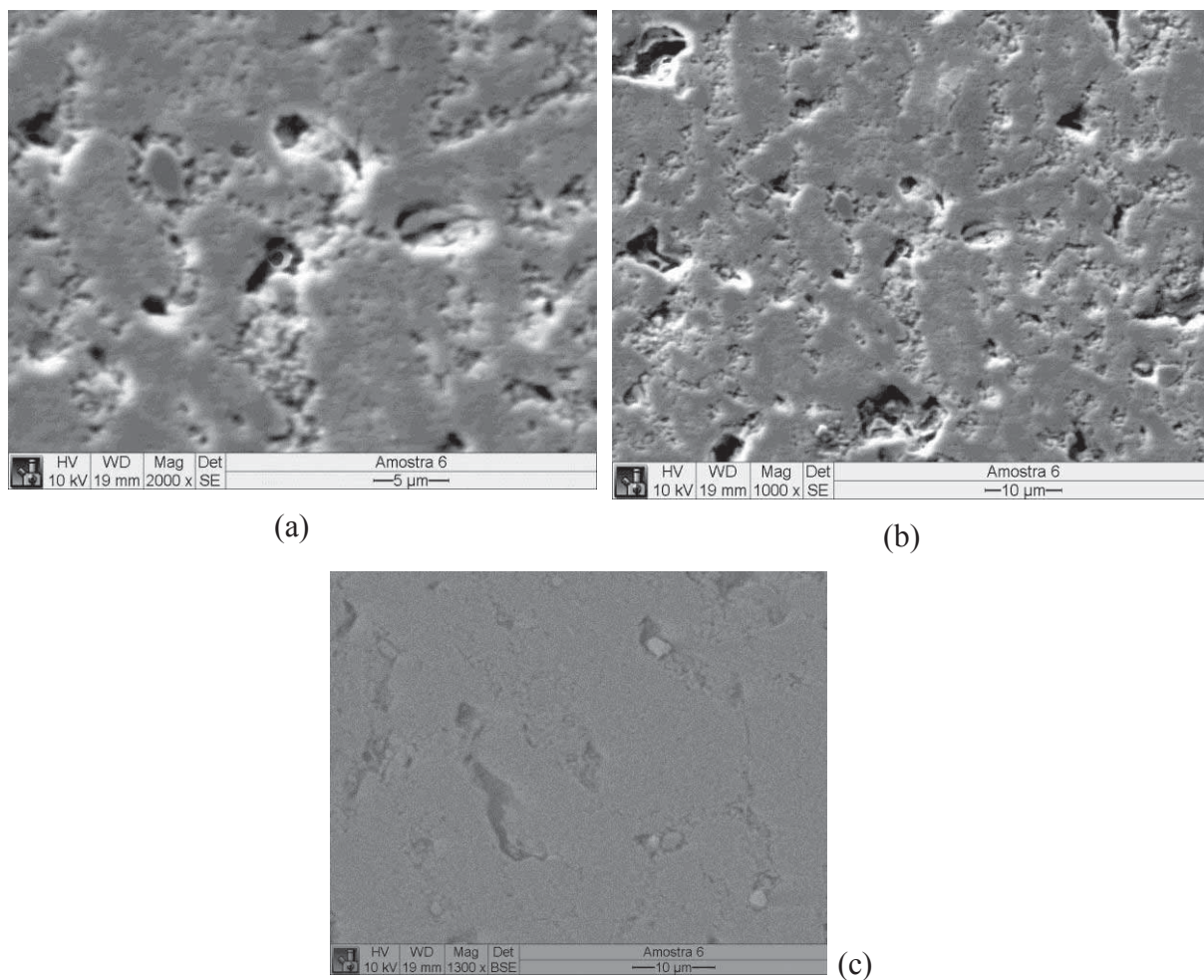


Figura 51 – Micrografias da amostra SAM.L2ZB, que passou por duas taxas de aquecimento

4.3.2 Caracterização das vitrocerâmicas monolíticas

4.3.2.1 Densidade e porosidade aparente

Nas Tabelas 18 e 19 são apresentados todos os resultados referentes às análises realizadas por meio da balança analítica, tendo como base o Princípio de Arquimedes, em amostras monolíticas. Da mesma maneira que foram divididas anteriormente, com o objetivo de tornar mais fácil a análise, os valores foram agrupados por lotes de amostras, contendo ou não o óxido de boro.

Na Tabela 18 são apresentadas as amostras obtidas sem a inclusão de óxido de boro, e na Tabela 19 são apresentados os valores obtidos com as amostras com adição do óxido de boro. Observa-se que mesmo nas vitrocerâmicas obtidas de vidros base com adição de boro não foi possível eliminar a porosidade. Esta porosidade é oriunda do processo de fusão, ou

seja, é originada por bolhas de ar retidas no vidro base e que não são eliminadas durante o processo de cristalização.

Tabela 18 – Resultados da análise de porosidade das amostras SAM.LZ1 e SAM.LZ2 monolíticas

Amostra	Tratamento Térmico	A. Ag. (%)	P. Ap. (%)	Dens.(g/cm³)
SAM.LZ1	1100 °C – 10 °C/min	1,80 ± 1,73	4,03 ± 3,65	2,32 ± 0,09
SAM.LZ1	780 °C-10 °C/min e 1100°C-1°C/min	0,65 ± 0,23	1,62 ± 0,57	2,48 ± 0,03
SAM.LZ2	1100 °C – 10 °C/min	1,03 ± 0,79	2,43 ± 1,85	2,38 ± 0,05
SAM.LZ2	780 °C-10 °C/min e 1100°C-1°C/min	2,24 ± 1,99	4,95 ± 4,07	2,30 ± 0,12

Nota: A. Ag – Absorção de água; P. Ap – Porosidade aparente; Dens. – densidade

Tabela 19 – Resultados da análise de porosidade das amostras SAM.L2ZB e SAM.L5ZB monolíticas

Amostra	Tratamento Térmico	A. Ag. (%)	P. Ap. (%)	Den.(g/cm³)
SAM.L2ZB	1100 °C – 10 °C/min	1,39 ± 0,87	3,10 ± 1,93	2,28 ± 0,06
SAM.L2ZB	780 °C-10 °C/min e 1100°C-1°C/min	1,93 ± 0,37	4,36 ± 0,84	2,41 ± 0,04
SAM.L5ZB	1100 °C – 10 °C/min	0,72 ± 0,20	1,69 ± 0,46	2,37 ± 0,03
SAM.L5ZB	780 °C-10 °C/min e 1100°C-1°C/min	0,50 ± 0,44	1,19 ± 1,04	2,39 ± 0,03

Nota: A. Ag – Absorção de água; P. Ap – Porosidade aparente; Dens. – densidade

4.3.2.2 Dureza

Nas Tabelas 20 e 21 são apresentadas os valores das medidas de dureza, em GPa. Na Tabela 20 são mostrados os resultados obtidos com as vitrocerâmicas que não tiveram a adição do óxido de boro. Todas as amostras apresentam resultados de dureza superior a do vidro base, ou seja, a resistência mecânica destas vitrocerâmicas é superior ao dos respectivos vidros bases, isto já era esperado uma vez que estas amostras apresentaram fases cristalinas de alta dureza, como quartzo, zircônia e silicatos de lítio. Vale reforçar que estes valores, principalmente em torno de 9 GPa, estão dentro dos valores previstos para vitrocerâmicas que sejam empregadas em blindagem balística.

O maior valor de dureza encontrado na análise em todas as amostras foi observado na amostra SAM.LZ.1, que foi submetido a duas taxas de aquecimento e amostra SAM.LZ.2 foi o segundo valor nas mesmas condições.

Tabela 20 – Resultados de dureza das amostras SAMLZ.1 e SAMLZ.2 monolíticas

Amostra	Tratamento térmico.	Dureza (GPa)
SAM.LZ1	1100 °C – 10 °C/min	6,9 ± 0,1
SAM.LZ2	1100°C – 10 °C/min	7,1 ± 0,2
SAM.LZ1	780 °C – 10 °C/min e 1100 °C – 1 °C/min	9,2 ± 0,5
SAM.LZ2	780 °C – 10 °C/min e 1100 °C – 1 °C/min	8,7 ± 0,5

Na Tabela 21 são apresentados os resultados obtidos com as vitrocerâmicas que tiveram a adição do óxido de boro. Todas as amostras apresentam, no geral, resultados de dureza menores que das amostras que não tiveram a inclusão do boro. Vale lembrar que o óxido de boro reduz viscosidade do vidro fundido no momento em que o vidro é vertido para o molde e para tanto sua utilização foi planejada para minimizar os problemas de porosidade residual, fato que não foi observado, sem que ocorresse uma ação deletéria na dureza, fato observado.

Tabela 21 – Resultados de dureza das amostras SAM.L2ZB e SAM.L5ZB monolíticas

Amostra	Tratamento Térmico	Dureza (GPa)
SAM.L2ZB	1100 °C – 10 °C/min	6,4 ± 0,2
SAM.L2ZB	780 °C – 10 °C/min e 1100 °C – 1 °C/min	7,1 ± 0,3
SAM.L5ZB	1100°C – 10°C/min	7,2 ± 0,1
SAM.L5ZB	780 °C – 10 °C/min e 1100 °C – 1 °C/min	7,1 ± 0,2

4.3.2.3 Difração de raios-X

As difratometrias das vitrocerâmicas SAM.LZ1(mono) e SAM.LZ2(mono), monolíticas, que não tem a presença do óxido de boro e foram obtidas mediante uma única taxa de aquecimento, são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 52 e 53. Na composição SAM.LZ1, Figura 52, nota-se apenas a presença de uma fase cristalina, referente ao quartzo. Mesmo resultado apresentado na amostra sinterizada.

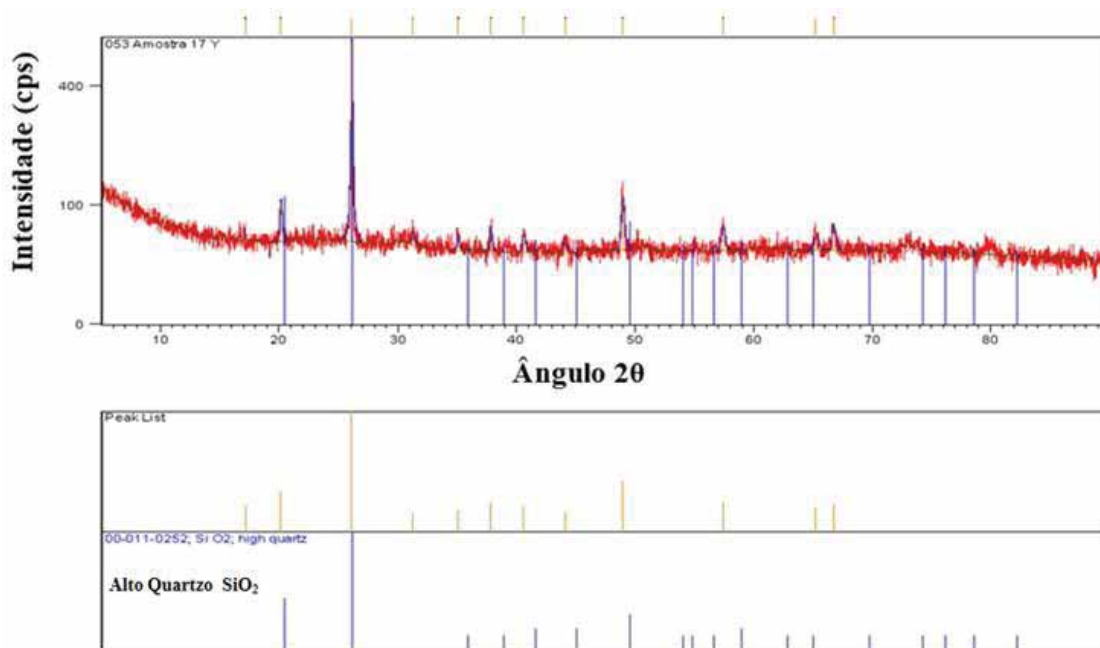


Figura 52 – Difractometria de raios X da amostra SAM.LZ1 (mono) tratada a 1100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriado no forno até temperatura ambiente.

Na Figura 53 apresenta-se o difratograma referente a composição SAM.LZ2 (mono), que também foi submetido a uma única taxa de aquecimento. Observa-se neste difratograma a presença de uma série de fases cristalinas, do silicato de magnésio e alumínio ($MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), do silicato de lítio e alumínio ($Li_xAl_xSi_{3-x}O_6$), da mulita e os dos óxidos de zircônio, de magnésio e de lítio, idêntico ao que fora observado na mesma sinterizada.

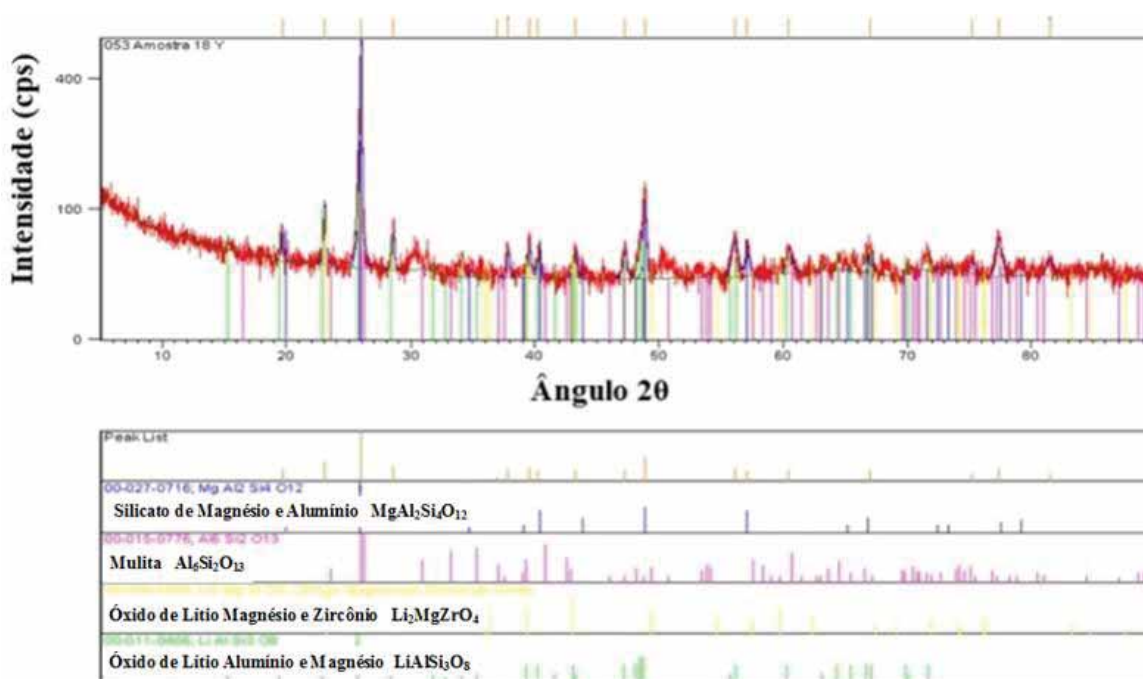


Figura 53 – Difractometria de raios X da amostra SAM.LZ2(mono) tratada a 1100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriado no forno até Temperatura ambiente

As difratometrias das vitrocerâmicas SAM.LZ1 e SAM.LZ2, que não tem a presença do óxido de boro e não foram obtidas por sinterização, porém com duas taxas de aquecimento, são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 54 e 55. Novamente, observa-se no difratograma a presença do quartzo e cristobalita, que são fases da sílica.

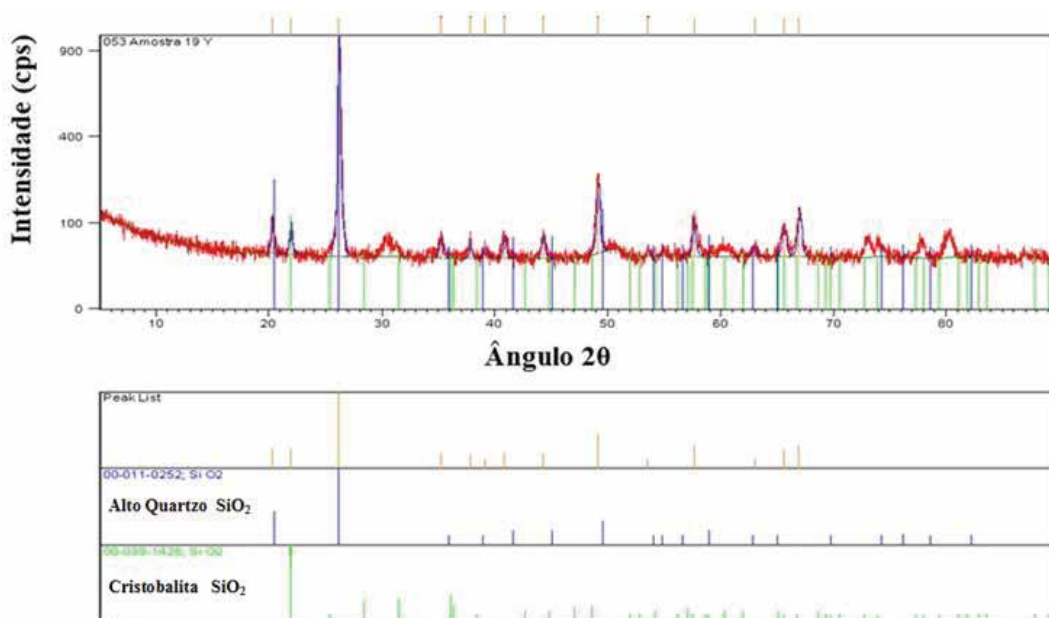


Figura 54 – Difratometria de raios X da amostra SAM.LZ.1(mono) tratada a 780 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e reauecida até 1100 °C com taxa de 1°C/min.

Na Figura 55 apresenta-se o difratograma referente a composição SAM.LZ2(mono), que também foi submetido a duas taxas de aquecimento. Observa-se neste difratograma a presença do silicato de magnésio e alumínio e da petalita ($MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) o mesmo que fora observado na mesma composição sinterizada.

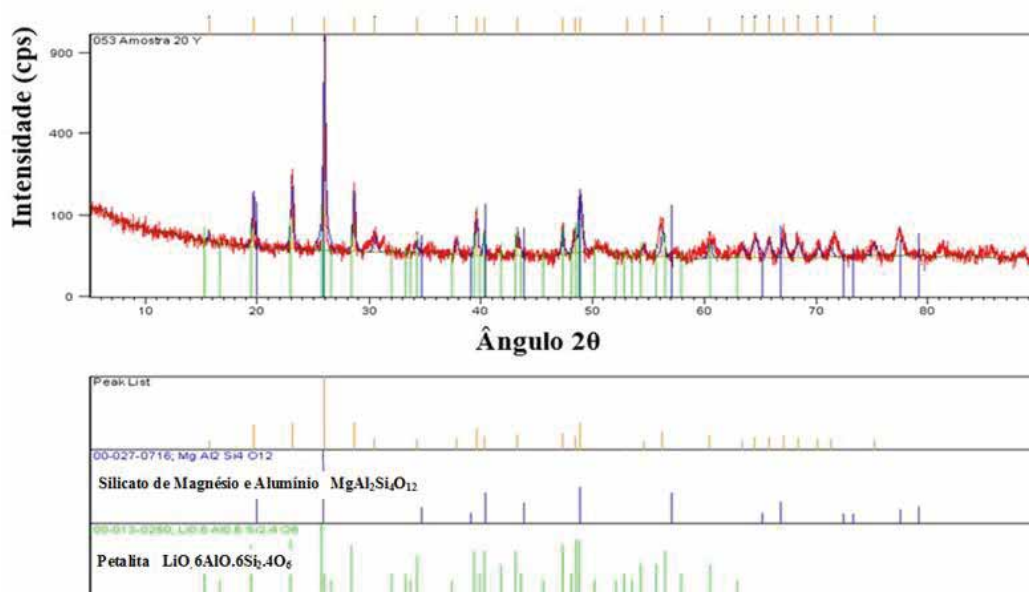


Figura 55 – Difratometria de raios X da amostra SAM.LZ2 (mono) tratada a 780 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e reauecida até 1100 °C com taxa de 1°C/min.

As difratometrias das vitrocerâmicas SAM.L2ZB (mono) e SAM.L5ZB (mono), que tem a presença do óxido de boro e foram obtidas por meio de um tratamento térmico com uma única taxa de aquecimento, são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 56 e 57. Nestas composições nota-se a presença predominante das fases cristalinas do quartzo, do óxido de zircônio e silicatos de alumínio e lítio e magnésio, responsáveis pelo aumento da dureza nestas vitrocerâmicas.

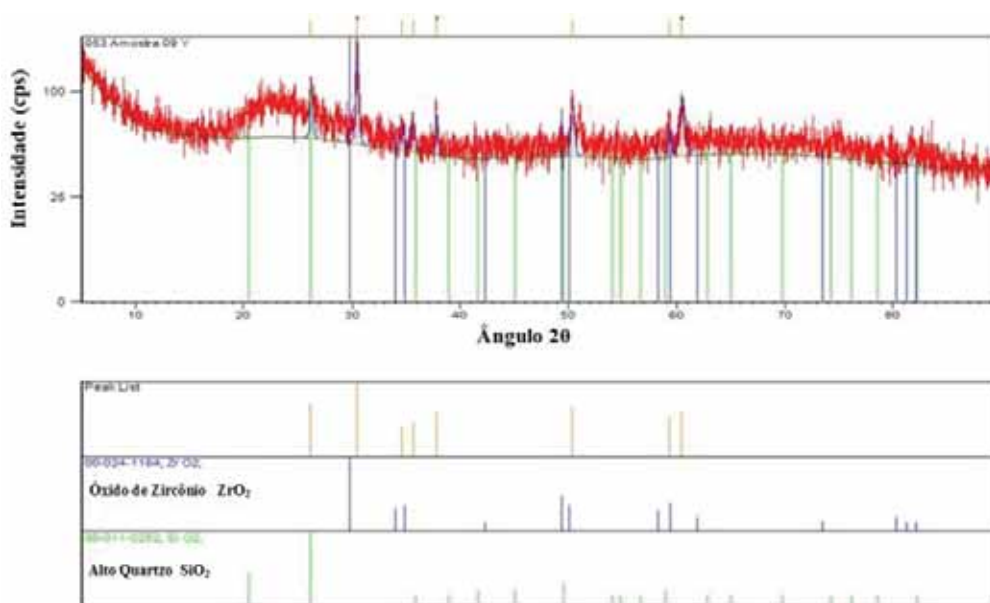


Figura 56 – Difractometria de raios X da amostra SAM.L2ZB (mono) tratada a 1100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriado no forno até temperatura ambiente.

Observa-se no difratograma da Figura 57 a presença do silicato de magnésio e alumínio ($MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), do silicato de lítio e alumínio ($Li_xAl_xSi_{3-x}O_6$) e óxido de zircônio, repetindo o que fora visto anteriormente.

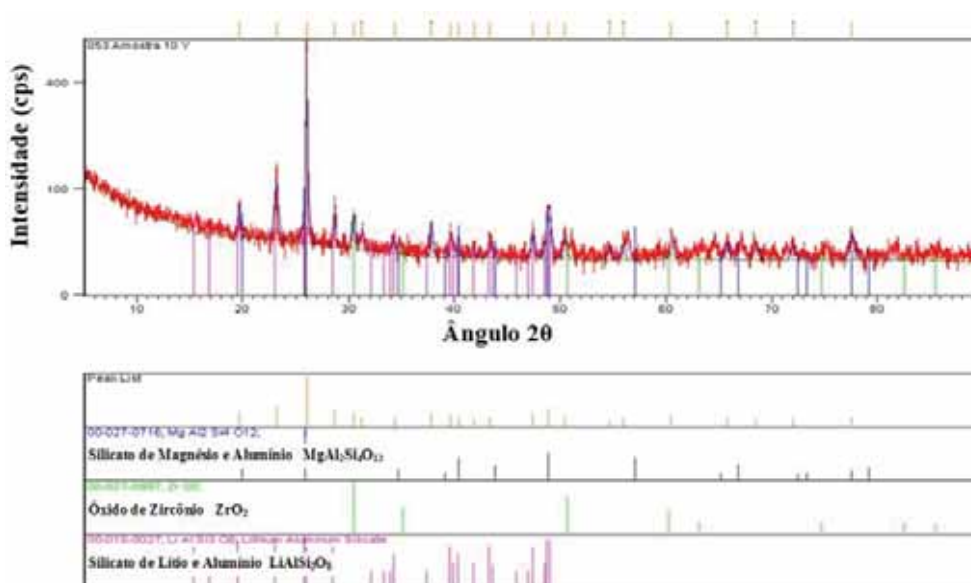


Figura 57 – Difractometria de raios X da amostra SAM.L2ZB(mono) tratada a 1100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriado no forno até temperatura ambiente.

As difratometrias das vitrocerâmicas SAM.L2ZB(mono) e SAM.L5ZB(mono), que tem a presença do óxido de boro e não foram obtidas por sinterização com duas taxas de aquecimento, são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 58 e 59. Nos dois difratogramas observa-se a presença da zircônia, e na amostra que teve maior quantidade de sílica na matéria prima (SAM.L2ZB-mono) tem-se o quartzo, a cristobalita e a silimanita($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$).

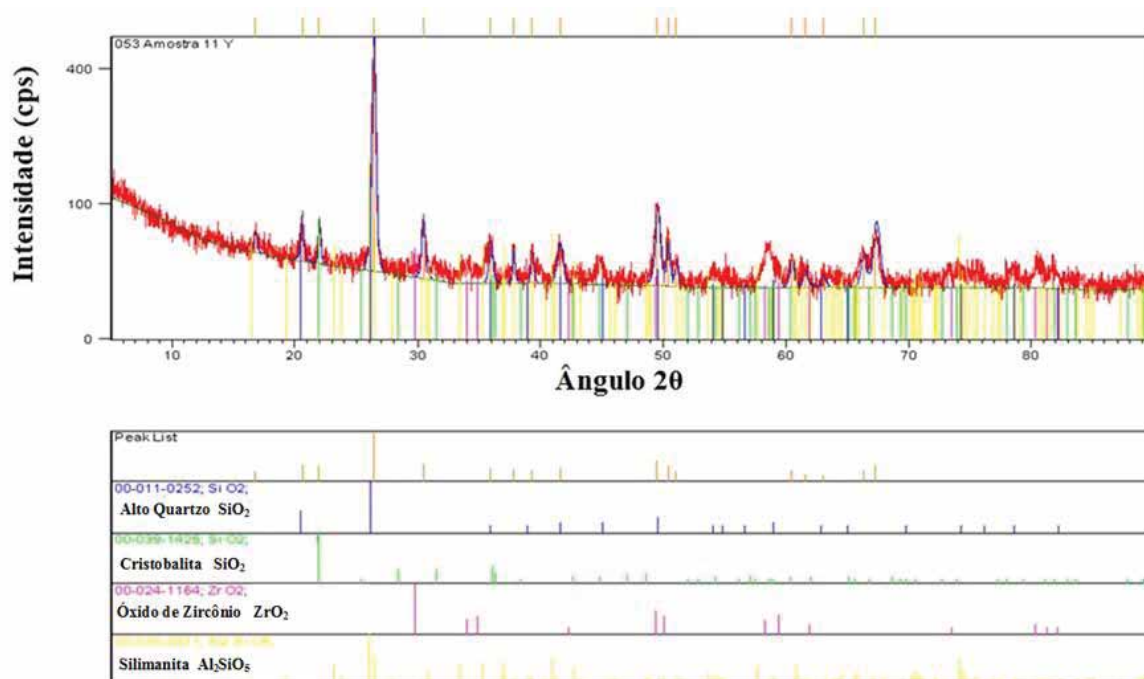


Figura 58 – Difratometria de raios X da amostra SAM.L2ZB(mono) tratada a 780 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e reauecida até 1100 °C com taxa de 1 °C/min.

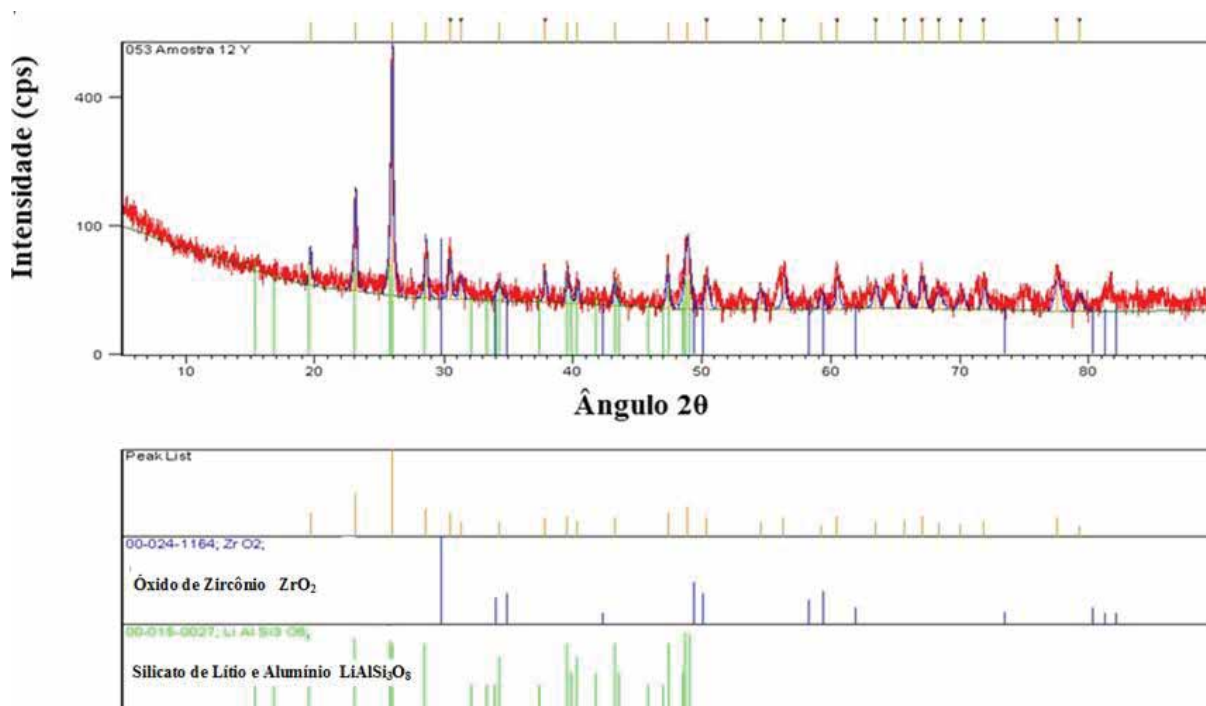


Figura 59 – Difratometria de raios X da amostra SAM.L5ZB(mono) tratada a 780 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e reauecida até 1100 °C com taxa de 1 °C/min.

4.3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura com análise por EDS

Assim como foi feito com as amostras sinterizadas, antes de iniciar os escaneamentos visando a verificação das microestruturas, foram feitas análises por EDS para identificar a presença da zircônia nas amostras.

Na Figura 60 mostra-se a micrografia da amostra SAM.LZ1. Esta amostra apresenta maior quantidade de sílica, foi submetido a uma taxa única de aquecimento, e não tem a presença do boro. A análise por EDS evidenciou a presença de zircônia na amostra, esta observação vai ao encontro dos resultados observados na dureza e é um indicativo que pode haver também um aumento significativo da tenacidade à fratura.

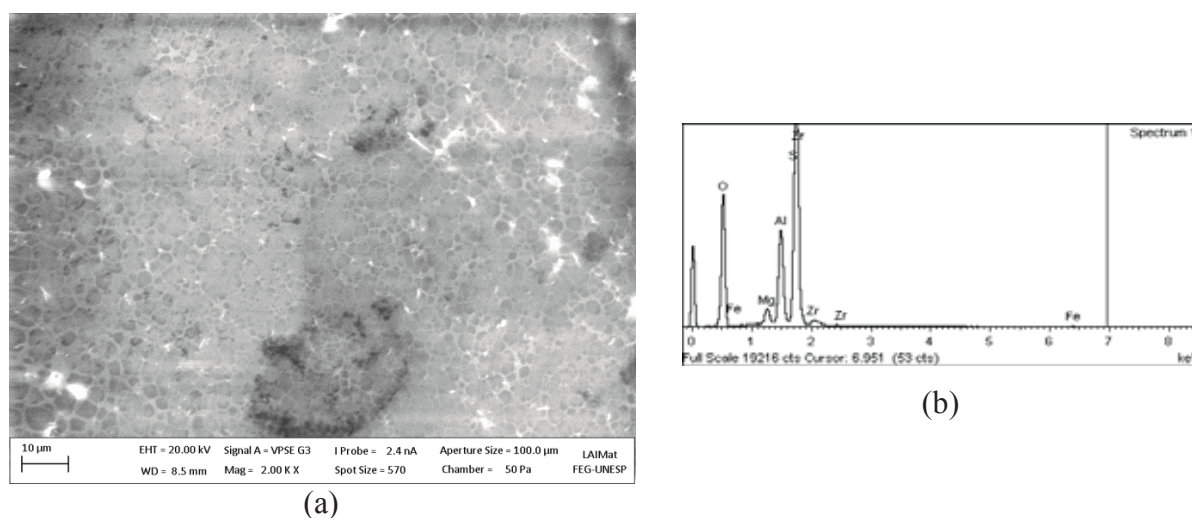


Figura 60 – (a) MEV da amostra SAM.LZ1, que passou por uma única taxa de aquecimento, (b) Análise por EDS

Nas imagens observadas nas Figuras 61 e 62 apresentam-se as micrografias da amostra SAM.LZ1(mono), que passou por tratamento térmico com duas taxas de aquecimento e que apresentou o maior valor de dureza 9,2 GPa.

Todas as amostras foram submetidas ao mesmo ataque térmico, que visava revelar os contornos de grãos, porém tal ataque não poderia ser severo de maneira que pudesse gerar trincas na amostra. Neste sentido, as imagens da Figura 61, não apresentaram muita remoção da fase vítrea, mas permitiram descrever a morfologia dos grãos. Esta microestrutura apresenta uma morfologia próxima da uniforme com fronteiras bem definidas e pontos claros (regiões claras) bem distribuídos pelas imagens.

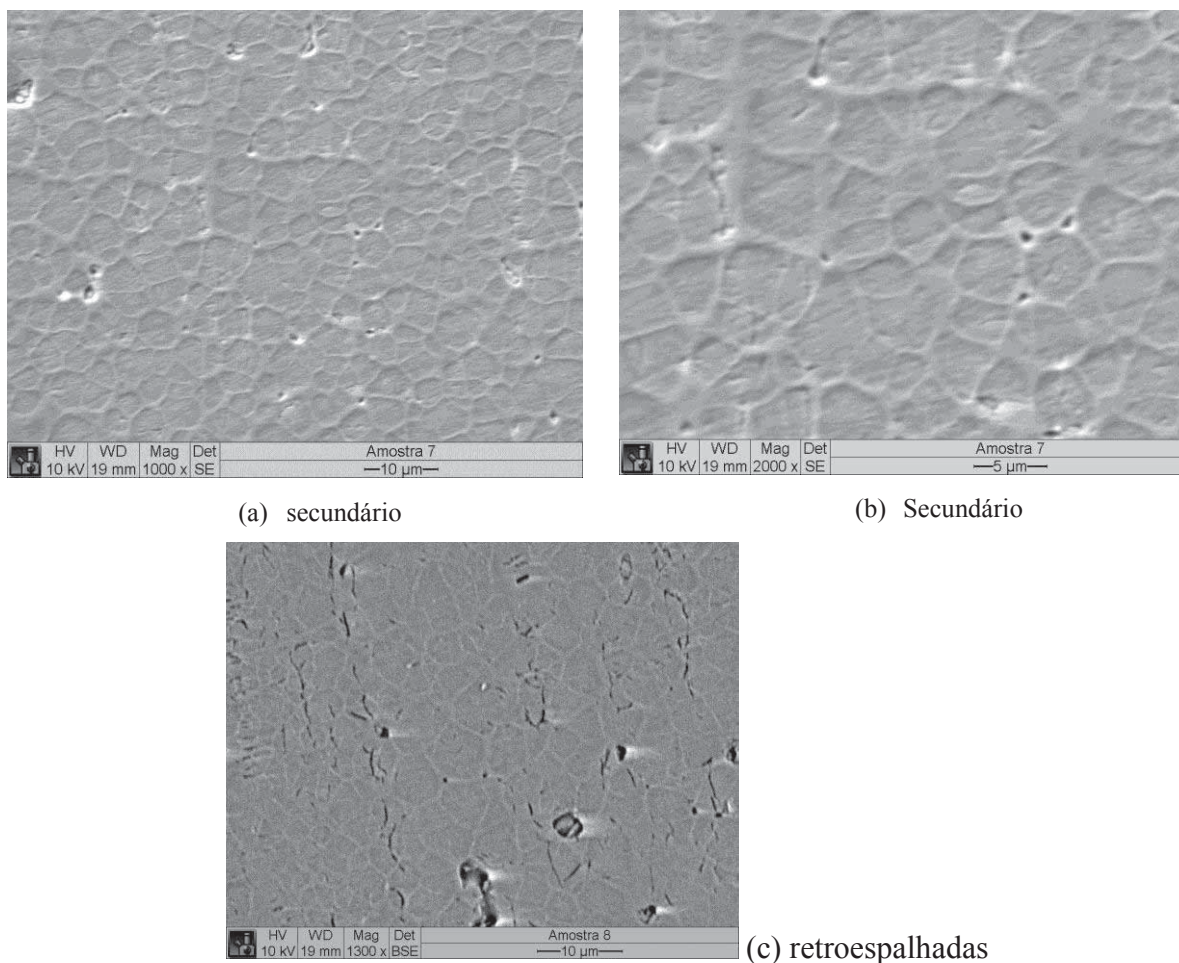


Figura 61 – Micrografias da amostra SAM.LZ1(mono), que passou por duas taxas de aquecimento

Na Figura 62 mostra-se as imagens da vitrocerâmica SAM.L2ZB(mono), que passou por um tratamento com duas taxas de aquecimento, e que apresentou uma dureza 6,2 GPa. Esta composição em comparação a anterior tem maior quantidade de boro. Na comparação das imagens é possível observar que estas amostras apresentam regiões com alguma porosidade.

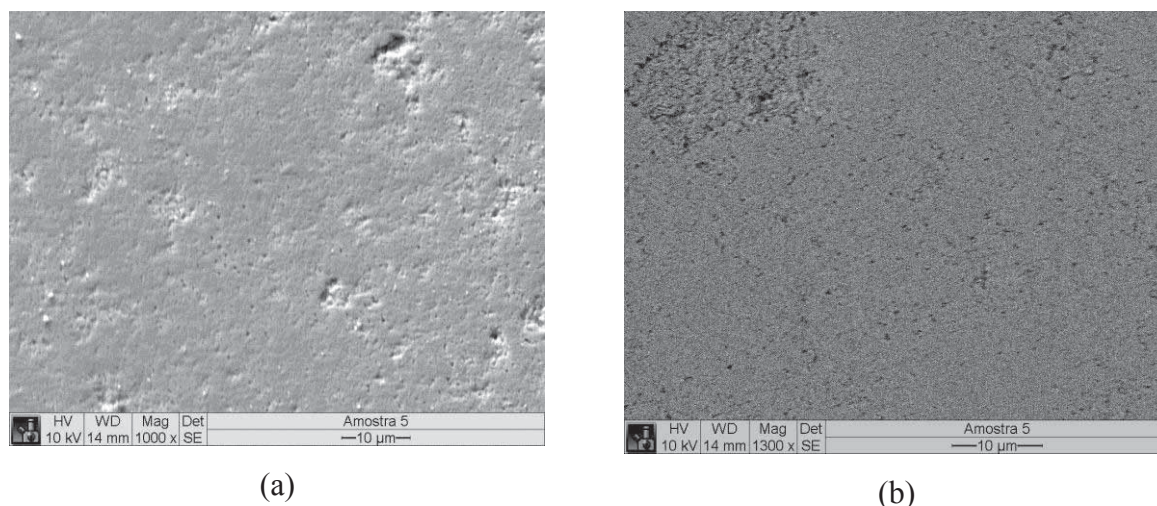


Figura 62 – Micrografias da amostra SAM.L2ZB(mono), que passou por duas taxas de aquecimento.

Na Figura 63 são mostradas as imagens da amostra SAM.L5ZB(mono), em relação as anteriores. Esta amostra apresenta maior quantidade de lítio, e também passou por duas taxas de aquecimento, alcançando uma dureza de 7,1 GPa.

Nas imagens se observam, principalmente na imagem por elétrons retroespalhados, vários pontos de zircônia distribuídos nos contornos de grão.

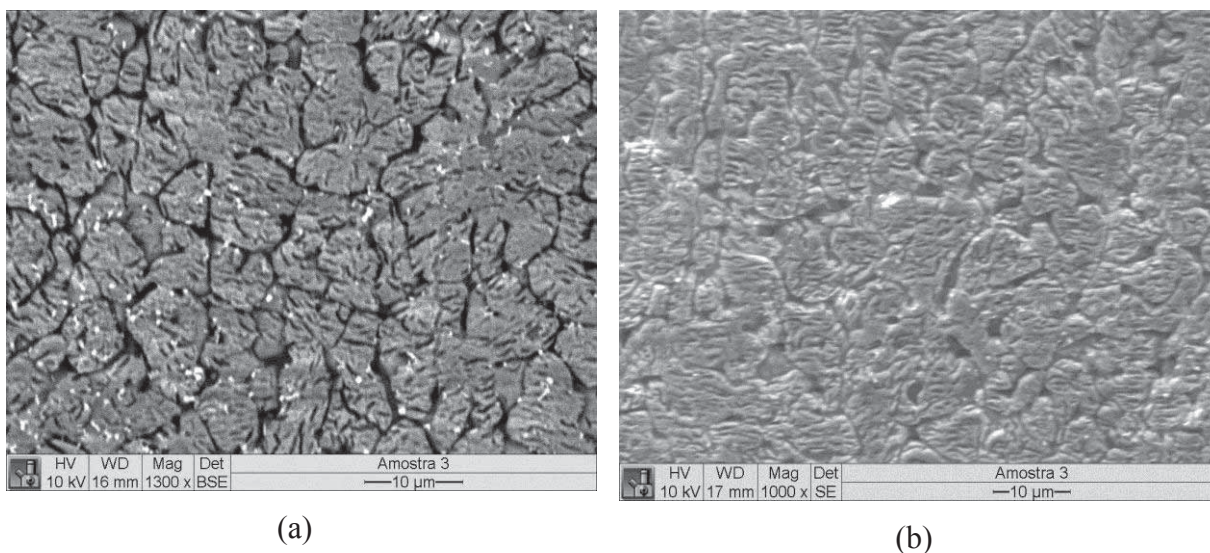


Figura 63 - Micrografias da amostra SAM.L5ZB(mono), que passou por duas taxas de aquecimento.

5 CONCLUSÕES

Do estudo realizado para obtenção de vitrocerâmicas do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ contendo óxido de zircônio em excesso, e ainda, com adição experimental do óxido de boro, visando obtenção de vitrocerâmicas de alta resistência para posterior aplicação em defesa, notadamente, em blindagem balística, pode-se concluir que os resultados alcançados, apresentaram aspectos relevantes, considerados nos apontamentos a seguir:

- I) A inclusão de óxido de zircônio no sistema associado ao tratamento térmico com duas taxas de aquecimento, propiciou vitrocerâmicas cristalizadas no volume com maiores valores de dureza 9,2 GPa.
- II) A adição do óxido de boro melhorou, principalmente, a fluidez do vidro fundido favorecendo a melhor conformação de blocos monolíticos, produção fritas e diminuiu a retenção de vidro no cadinho.
- III) A adição do óxido de boro, no entanto, não favoreceu a redução da porosidade residual nas vitrocerâmicas cristalizadas no volume e ainda foi responsável por uma significativa redução da dureza (de 9,2 GPa para 7,1 GPa), mostrando portanto seu efeito deletério.
- IV) As vitrocerâmicas sinterizadas alcançaram maiores valores de dureza quando foram submetidas ao tratamento térmico TT1, enquanto, as vitrocerâmicas monolíticas obtiveram maiores valores de dureza quando submetidas ao tratamento TT2.
- V) A adição do boro favoreceu a obtenção de vitrocerâmicas por sinterização, porém a dureza final do produto (de 4,9 GPa até 6,2 GPa) foi considerada baixa para as aplicações que a pesquisa se propõe.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1 – Estudar novos tratamentos térmicos visando maximizar a dureza e se possível aumentar a transparência do produto.
- 2 – Estudar a otimização da distribuição granulométrica do pó e do processo de sinterização para maximizar as propriedades das vitrocerâmicas sinterizadas.

Valeu a pena? Tudo vale a pena
Se a alma não é pequena.
Quem quer passar além do Bojador
Tem que passar além da dor....
F. P.

REFERÊNCIAS

- AKERMAN, M., A elaboração do Vidro. Disponível em: <http://www.saint-gobain-cete.com.br/ovidro/index.htm> Acesso em: 09 de junho de 2013.
- ALVES, O. L., et al. Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, São Paulo, edição especial, p. 13-24, mai. 2001.
- ALVES, R. M., et al. Embalagens plásticas e de vidros para produtos farmacêuticos: avaliação das propriedades de barreira à luz. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 167-178, 2008
- ARAÚJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 325-330, set.1997.
- ARNAULT, L. et. al. Microstructural study of two LAS-type glass-ceramics and their parent glass. **Journal of Materials Science**, Grã-Bretanha, v.35, p. 2331-2345, 2000.
- BEALL, G. H.; DUKE, D. A. Transparent glass-ceramics. **Journal Materials Science**, Grã-Bretanha, v.4, p. 340-352, 1969.
- BRITISH GLASS MANUFACTURES CONFEDERATION. Disponível em: <http://www.britglass.org.uk/commercial-glass> . Acesso em : 02 de junho de 2013.
- BUDD, M. I.; Sintering and crystallization of a glass power in the MgO-Al₂O-SiO₂-ZrO₂ System. **Journal of Materials Science**, Grã-Bretanha, v. 28, p. 1007-1014, 1993.
- CAMPOS, E.; et. al. A method for the digital image analysis of ceramic grains based on shape factor segmentation. **Materials Science Forum**, Suíça, v. 416-18, p. 725-730, 2003.
- CARDOSO, A. V., et. al. **Ciência dos Materiais Multimídia**. Belo Horizonte: Centro Tecnológico de Minas Gerais, 2005. Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org/>>. Acesso em: 15 maio 2013.
- CALLISTER, W. D. Estruturas e propriedades das cerâmicas. In: . **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5 ed. São Paulo: LTC, 2006, p. 265-287.
- CHIANG, Y. M.; at al. **Physical Ceramics: principles for ceramic science and engineering**. John Wiley & Sons, Nova Iorque:, p.522, 1997.
- COSTA, F. B. **Resolução de sobreposição de picos de cristalização, pelo método de Kurajica, caso não isotérmico, em vidros teluretos e fosfatos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.
- CUNHA, T. B. Mechanical properties and impact resistance of new transparent. glass-ceramic. **Advanced Engineering Materials**, S.l., v. 9, n. 3, 2007.
- DERIANO, S. et al. The indentation fracture toughness (K_{ic}) and its parameters: The case of the silica-rich glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids** v.344, p.44-50, 2004.

- DOREMUS, R. H. **Glass Science**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1994.p. 339.
- FELTZ, A. **Amorphous inorganic materials and glasses**. Weinheim, Germany: VCH, 1993. p. 446.
- FERNANDES, H. R. et al. The role of K_2O on sintering and crystallization of glass powder compacts in the $Li_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system. **Journal of the European Society**, v.32, p. 2283-2292, 2012.
- FREDERICCI, C. **Vitro-cerâmicas a partir de escória de alto-forno**. 1997, 231 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.
- FUGITA, L.; Utilização de selênio como corante/descolorante em vidros soda-cálcicos., EPUSP, São Paulo, 2004, p.66.
- GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e aplicações**. Campinas: UNICAMP, 2000, p. 399.
- GIASSI, L. et al. Injection molding of $Li_2O-ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ (LZA) glass ceramics. **Glass Technology**, v.46, n.3, p. 277-280, 2005.
- GIESS et al. Isothermal sintering of cordierite-type glass powders. **Journal of the American Ceramic Society**, USA, v. 67, n. 549, 1984.
- GIMENEZ, I. F. et al. Transformação de fase em vidros. **Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química**. São Paulo: UNICAMP, 2008. Disponível em: <<http://lges.iqm.unicamp.br/index.html>>. Acesso em: 15 maio 2013.
- GUEDES, M. et al. Nucleation and crystal growth in commercial LAS compositions. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, 1187-1194, 2001.
- GUO, X. et al. Effect of neodymium on the crystallization, microstructure and colorization of $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$. **New Journal of Glass and Ceramics**, v.2, p. 98 – 103, ap. 2012
- GUTZOW, et al. The kinetics of surface induced sinter crystallization and the formation of glass-ceramic materials. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 5265-5273, 1998.
- HORSFALL, I. et al. Structural ballistic armour for transport aircraft. **Materials and Design**, v. 21 , p.19-25, 2000.
- IDALGO JÚNIOR, E. **Estudo da cinética de cristalização de vidros teluretos $20Li_2O-80TeO_2$** . 2005. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, 2005.
- JAMES, P. F. Glass ceramic: new composition and uses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 181 p. 1-15, 1995.
- JAMES, et al. Kinetics of crystals nucleation in lithium disilicate glass. A comparison between melts prepared in platinum and high purity starting materials. **Physics Chemistry Glasses**, v. 19, p. 24-27, 1978.

KASTETTER, B. R. E.; VOSS, R. O. Chemical strengthening of glass ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. **Journal of the American Ceramic Society**, Washington-DC, v. 50, n. 3, p. 133-137, 1967.

KHESHEIN, A. A.; ZAWRAW M. F. Sinterability, microstructure and properties of glass/ceramic composites. **Ceramics International** v. 29, p. 251-257, 2002.

KINIESS, C. T. et al. Estudo do efeito da quantidade de óxido de ferro em cinzas de carvão mineral na obtenção de vitrocerâmicos. **Química Nova**, Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, v. 25, p. 926-930, 2002.

KNICKERBOCKER S. et al. Cordierite glass ceramics for multilayer ceramic packaging. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 72, p. 90-95, 1993.

LUCENA, E. F. **Estudo de algoritmos para reconstrução de relevos de superfícies irregulares: aplicações na fractografia quantitativa e caracterização de materiais**. 2004. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.

MANDAL, S. et al. Sintering characteristics of in situ formed low expansion ceramics from a powder precursor in the form of hydroxy hydrogel. **Ceramics International**, v. 30, p. 208-231, 2004.

MASSARDO, S. B. **Nanoindentação em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio – fractografia e propriedades mecânicas**. 2011. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011. X

MEIRELES, F. S. A. **Blindagem para proteção da fuselagem contra fragmentos de falha de turbina de aeronaves**. 2009, 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica – Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2009.

MOREIRA, J. P. **Vitro-cerâmicas utilizadas em blindagem balística**. 2004, 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica – Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2004.

MONTEDO, O. R. K. et. al. Obtenção e caracterização de um vitrocerâmico a base de cordierita, **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, vol. 16, nº 1, p 583-596, 2011.

MONTEDO, O. R. K. et al. Vitrocerâmicos do sistema LZSA obtido por laminação de pós. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 17**, nov. 2006, Foz do Iguaçu. 2006, p.1714-1723.

MULLER, G., **Structure, composition, stability and thermal expansion of high-quartz and katite type alumino-silicate**. p. 13-25. In: BACH, H. Low Thermal Expansion Glass Ceramics, Berlin, Meidelberg, Germany: Ed. Spring – Verlaz, 1995, p. 223.

MULLER, R. et al. Surface crystallization of silicate; nucleation sites and kinetics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 274, n. 1-3, p. 208-231, 2000.

- NASCIMENTO, M. L. F.; APARICIO, C. Data classification with the Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse viscosity equation using correspondence analysis. **ScienceDirect - Physica B**, v. 398, p.71-77, 2007.
- NAVARRO, J. M. F. El estado vítreo y la estructura de los vidrios. In: **El vidrio**. Madri: ed. Artegraf, 3 ed., 2003a, p. 49-103.
- NAVARRO, J. M. F. Matérias-primas para la fabricación de vidrio. In: **El vidrio**. Madri: ed. Artegraf, 3 ed., 2003b, p. 129-150.
- NAVARRO, J. M. F. Contitución, fabricación, propiedades. In: **El vidrio**. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Instituto de Ceramica y Vidrio, 1995c.
- NEILSON, G. F Small-angle X-ray scattering study of nucleation and devitrification in a glass-ceramic material, **Paper Presented the Pittsburgh Diffraction Conference**, 1966.
- NORTON, F. H. Estado vítreo. In: **Introdução a Tecnologia Cerâmica**. São Paulo: Edgard Blücher, EDUSP, 1973. p. 201-227
- OLIVEIRA, A. P. N. et al. Physical properties of quenched glass in $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system **Journal of the American Ceramic Society**, USA, v. 79, n. 4, p. 1092-1094, 1996.
- PANNHORST, W. Glass ceramics: state-of-the art. **Journal of Crystalline Solids**, v. 219, p. 198-204, 1997.
- PARTRIDGE, G. A review of surface crystallization in vitreous system. **Glass Technology**, v. 28, n. 1, p. 9-88, 1987.
- PATZIG, C., et al. Temporal evolution of crystalline $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ glass ceramic. **American Chemical Society**., p. 2059-2067, feb. 2012.
- PATZIG, C., et al. Zr cordination change during crystallization of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ glass ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, p.1-8, Noc-16496, 2013.
- PAUL, A. **Chemistry of glasses**. New York, 2 ed. Chapman and Hall, 1990. p.367
- PRADO, O. M. et al. Model for sintering polydispersed glass particles. **Journal of Non-Crysaline Solids**, v. 279, p. 169-178, 2001.
- RABINOVICH, E. M. Cordierite glass ceramics produced by sintering. In: Advances in Ceramics, v. 4. p. 327-333. **Nucleation and crystallization in glasses**, ed. J. H. Simons, D. R. Uhlman & G. H. Beall. American Ceramic Society, 1982.
- RABINOVICH, E. M. Review preparation of glass by sintering, **Journal of Materials Science** , v.20 p. 4258-4297, 1985.
- RAHAMAN, M. N.; DEJONGHE, L. C. Effect of inclusions on the sintering of glass powder compacts. **Journal American Ceramic Society**, v. 70, p. 348-351, 1987.
- REZVANI, M. The effect of complex nucleating agent on the physical and chemical properties of $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass ceramic. **Iranian Journal of Materials Science & Engineering**, v. 7, p. 8-15, nov. 2010.

SANTANA, J. G. A. **Desenvolvimento de cerâmicas multicamadas de carbetto de silício destinadas a aplicações térmicas**. 2010. 204 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2010.

SANTOS, J. V. **Estudo de vidros fosfatos dopados com terras raras para aplicação em fibras ópticas e guias de ondas planares**. 2006. 124f. Dissertação (Mestre em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

SCHAFFER, J. P. **The science and design of engineering materials**. 2. ed. WCB/Mc Graw-Hill, 1999.p. 826.

SCHERER, G.W. Sintering with rigid inclusion. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 70, n. 10, p. 719-725, 1987.

SCHIFFNER, U., **Nucleation in parent glasses for lithia-alumino-silicate glass ceramic**. p. 25-29. In: BACH, H. Low Thermal Expansion Glass Ceramics, Berlin, Meidelberg, Germany: Ed. Springer – Verlag, 1995, p. 223.

SERBENA, F. C. et al. Internal residual stresses in sintered and commercial low expansion $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics. **The American Ceramic Society**. 2011. p. 1206-1214.

SENE, F. F. **Síntese e caracterização de vidros niobofosfato de bário e potássio para aplicação como matriz hospedeira de íons de terras raras**. 2002. 112 f. Tese (Doutorado na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. New York State College of Ceramics et Alfred University. 2. ed. Alfred, New York. The Royal Society of Chemistry, 2005. p. 291.

SILVA, P. H. F. et al. Desenvolvimento de vidro-cerâmicas de alta resistência ao impacto com aplicações em blindagens balísticas. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 17**.CTA-IAE. USP-EEL. Foz do Iguaçu, PR. 2006, não paginado

SOARES, V. O. **Vitrocerâmicas do sistema $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LAS) via sinterização com cristalização concorrente**, 2007, 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

STRAND, Z. Glass-ceramic materials, In: **Glass Science and Technology**, New York, Elsevier, v. 8, p. 268, 1986.

SUNG, Y. M. Mechanical properties of α -cordierite and β -spodumene glass-ceramics prepared by sintering and crystallization heat treatments. **Ceramics International**, v. 23, p. 401-407, 1995.

TULYGANOV, D. U. et al. Synthesis of lithium aluminosilicate glass and glass-ceramics from spodumene material. **Ceramics International**, v. 30, p.1023-1030, 2004.

VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. London: Academic Press, 1994. 570 p.

VICENTE-MINGARRO, I. et al. Artículo de revision. materiales vitrocerámicos: el proceso vitrocerámico. Instituto de Cerámica y Vidrio. C.S.I.C., **Boletín de la Sociedad Española Cerámica**. Arganda Del Rey, Madrid, v. 32, n. 3, p.157-167, 1993.

VIEIRA, H. **Avaliação da cristalização e durabilidade química de vidros niobofosfatos visando a imobilização de rejeitos radioativos**. 2008 68 f. Dissertação (Mestrado na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

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

ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. London Cambridge University Press, 1982, p.533.

ZELINSKY B. J. J. et al. Crystalization behaviour of sol-gel derived glasses. **Journal Non-Crystalline of Solids**, v. 82, p. 307, 1986.

ANEXO A – Cálculo estequiométrico das composições SAM.L2ZB, SAM.L5ZB, SAMLZ.1 e SAMLZ.2.

Para obtenção dos vidros precursores usados na obtenção das vitrocerâmicas, foi necessário calcular as quantidades em peso de cada componente em cada composição identificada neste estudo, L2ZB, SAM.L5ZB, SAM.LZ.1 e SAM.LZ.2 através do cálculo estequiométrico para que fossem processadas as fusões relativas a cada composição dos materiais em estudo. Assim baseado nas composições abaixo:

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Li ₂ O (%)	ZrO ₂ (%)	B ₂ O ₃ (%)
SAM.LZ1	74	19,5	4,5	2	4	-
SAM.LZ2	71	19,5	4,5	5	4	-
SAM.L2ZB	74	19,5	4,5	2	4	5
SAM.L5ZB	71	19,5	4,5	5	4	5

Para o cálculo da mistura dos óxidos SiO₂, Al₂O₃, MgO e dos óxidos na forma de Li₂CO₃, ZrSiO₄, H₃BO₃, usados na composição de cada vidro em estudo terá como referência a capacidade máxima do cadinho de mulita/zircônia, 100g em peso.

Para a primeira composição a ser calculada, SAM.L2ZB, e as demais, os óxidos de silício, magnésio e alumínio, apresentam-se quimicamente estáveis não necessitando de decomposição. Dessa forma, a massa de cada óxido será calculada da seguinte forma:

a) Para Sílica SiO₂

$$\Rightarrow \frac{74}{100} \cdot 100\text{g} = 74 \text{ g}$$

b) Para Alumina Al₂O₃

$$\Rightarrow \frac{19,5}{100} \cdot 100\text{g} = 19,5 \text{ g}$$

c) Para Magnésia MgO

$$\Rightarrow \frac{4,5}{100} \cdot 100\text{g} = 4,5 \text{ g}$$

Para o cálculo do óxido de lítio (Li₂O), presente no carbonato de lítio (Li₂CO₃), de zircônio (ZrO₂) presente no silicato de zircônio (ZrSiO₄) e do boro (B₂O₃), presente e ácido bórico (H₃BO₃), aplicar-se-á a reação de dissociação da molécula para então, obter-se a quantidade

em massa de cada óxido presente na composição final. Portanto, para o cálculo final da massa correspondente ao percentual de cada um desses óxidos presentes na composição do vidro SAM.L2ZB, adotou-se o seguinte procedimento:

d) Para o Carbonato de Lítio

Aplicando a reação de dissociação no Li_2CO_3 , tem-se:



Sabendo que a massa molecular do Li_2CO_3 é igual a 73,89g e do Li_2O igual a 29,85g, aplicar-se-á a regra de proporção, considerando 2g a massa do Li_2O presente na composição.

$$\begin{array}{r} 73,89\text{g} \quad - \quad 29,85\text{g} \\ x \quad \quad - \quad 2,0\text{g} \end{array}$$

Assim, $x = 4,95\text{g}$, representa a quantidade em massa de Li_2CO_3 , presente na composição em estudo. O CO_2 perde-se-á por queima durante o processo de fusão.

e) Para o Silicato de Zircônio

Aplicando a reação de decomposição à zirconita, tem-se:



Sabendo que a massa molecular do ZrSiO_4 é igual 183,30g, do ZrO_2 é igual 123,22g. Aplicar-se-á a regra de proporção, considerando a massa de 4g de ZrO_2 presente na composição.

$$\begin{array}{r} 183,30\text{g} \quad - \quad 123,22\text{g} \\ x \quad \quad - \quad 4,0\text{g} \end{array}$$

Onde $x = 5,950\text{g}$, representa a quantidade em massa de ZrSiO_4 presente na composição. Para a obtenção da sílica total (SiO_2), foi processado a diferença entre as massas dos óxidos, silicato de zircônio (ZrSiO_4) e óxido de zircônio (ZrO_2). O resultado obtido foi subtraído da sílica total da composição em estudo, usada no processo de fusão.

Assim, subtraindo: $5,950 (\text{ZrSiO}_4) - 4,0\text{g} (\text{ZrO}_2)$, tem-se $1,95\text{g}$, que representa a massa de SiO_2 presente em ZrSiO_4 . Na sequência, tomando o valor da sílica total (SiO_2) e subtraindo da sílica (SiO_2) presente em ZrSiO_4 , ter-se-á: $74,0\text{g} (\text{SiO}_2) - 1,95\text{g} (\text{SiO}_2)$ igual a $72,05\text{g} \text{SiO}_2$, massa final de SiO_2 na composição.

f) Para o Ácido Bórico

Aplicando a reação de decomposição e efetuando o balanço químico no H_3BO_3 , ter-se-á:



Sabendo, que a massa molecular H_3BO_3 é igual a $123,56\text{g}$, do B_2O_3 é igual a $69,59\text{g}$, aplica-se a regra de três, abaixo, considerando a massa $5\text{g} \text{B}_2\text{O}_3$ da composição.

Desse modo, tem-se:

$$\begin{array}{r} 123,56\text{g} \quad - \quad 69,59\text{g} \\ x \quad \quad \quad - \quad 5,0\text{g} \end{array}$$

Onde, $x = 8,87\text{g}$, representa a quantidade em massa de H_3BO_3 presente na composição em estudo. O H_2O resultante da decomposição de H_3BO_3 perde-se-á por evaporação durante a fusão. Portanto, juntando os compostos presentes na composição ter-se-á a composição final da mistura de óxido a ser usado na composição do vidro SAM.L2ZB.

Com o cálculo de cada uma das massas de cada composto presente na composição SAM.L2ZB, tem-se a composição final a ser usada na fusão do vidro em estudo.

Para as demais composições, SAM.L5ZB, SAM.LZ.1 e SAM.LZ.2, o procedimento do cálculo estequiométrico é o mesmo, variando somente o percentual do óxido de lítio (Li_2O) de 2% para 5% nas composições SAM.L5ZB e SAM.LZ.2.