

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

RUBENS ROBERTO INGRACI NETO

**Efeitos de um campo elétrico na viscosidade e no mecanismo de riscamento do vidro
soda-cal-sílica**

Bauru
2018

RUBENS ROBERTO INGRACI NETO

**Efeitos de um campo elétrico na viscosidade e no mecanismo de riscamento do vidro
soda-cal-sílica**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de
Bauru da Universidade Estadual Paulista para
obtenção do título de Doutor em Engenharia
Mecânica.

Área de Concentração: Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Luiz Eduardo de Angelo
Sanchez

Bauru

2018

Ingraci Neto, Rubens Roberto.

Efeitos de um campo elétrico na viscosidade e no mecanismo de riscamento do vidro soda-cal-sílica / Rubens Roberto Ingraci Neto, 2018
138 f. : il.

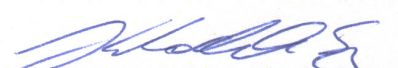
Orientador: Luiz Eduardo de Angelo Sanchez

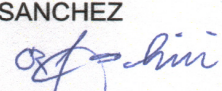
Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2018

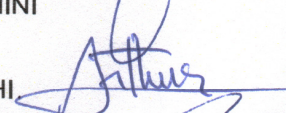
1. Vidro soda-cal-sílica. 2. Campo elétrico. 3. Viscosidade. 4. Ensaio de riscamento. 5. Transição dúctil-frágil. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.

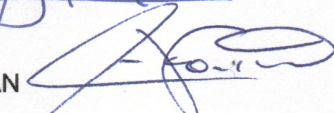
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE RUBENS ROBERTO INGRACI NETO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.

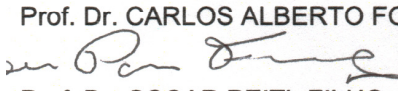
Aos 02 dias do mês de março do ano de 2018, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Seção Técnica de Pós-graduação da FEB, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIZ EDUARDO DE ANGELO SANCHEZ - Orientador(a) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru, Prof. Dr. CESAR RENATO FOSCHINI do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru, Prof. Dr. ARTHUR ALVES FIOCCHI do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Universidade Federal de Uberlândia, Prof. Dr. CARLOS ALBERTO FORTULAN do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Universidade de São Paulo/São Carlos, Prof. Dr. OSCAR PEITL FILHO do(a) Depto. de Engenharia de Materiais / DEMa/São Carlos - Ufscar, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de RUBENS ROBERTO INGRACI NETO, intitulada **EFEITOS DE UM CAMPO ELÉTRICO NA VISCOSIDADE E NO MECANISMO DE RISCAMENTO DO VIDRO SODA-CAL-SÍLICA**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. LUIZ EDUARDO DE ANGELO SANCHEZ


Prof. Dr. CESAR RENATO FOSCHINI


Prof. Dr. ARTHUR ALVES FIOCCHI


Prof. Dr. CARLOS ALBERTO FORTULAN


Prof. Dr. OSCAR PEITL FILHO

À minha família, que é a essência dessa jornada.

AGRADECIMENTOS

À Deus, que preencheu minha vida de alegrias, luz e alento nestes anos.

À minha esposa, Camila Mayumi Abe Ingraci, pelo amor, companhia e novos sonhos.

Aos meus pais, Rosely Mariani Ingraci e Rubens Roberto Ingraci Júnior, pelo amor, incentivo e ensinamentos que trago comigo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Eduardo de Angelo Sanchez, por sua confiança, tempo e amizade.

Ao Prof. Dr. Rishi Raj pela gentil recepção na Universidade do Colorado e por participar significativamente do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Arthur Alves Fiocchi, que estava presente na época do surgimento da ideia e se envolveu nas diversas etapas desse trajeto.

Aos meus amigos no Laboratório de Tecnologia da Usinagem e no Laboratório de Metrologia, Cristian Otuka, Fabrício Giarretta, Lucas Nogueira, Renan Fragelli e Vicente Gerlin, pelas contribuições à pesquisa e por compartilharem da sorte dessa minha caminhada.

Aos amigos que fiz no período que estive em Boulder, Devinder Yadav, Emanuelle Sortino e Punith Gowda, aos quais sou grato por compartilharem seu tempo, experiência e momentos de diversão.

Ao técnico do Laboratório de Materiais de Construção Mecânica, Hamilton José de Mello, pelo inestimável auxílio e amizade.

Ao Prof. Dr. Luís Augusto Rocha por disponibilizar o microscópio eletrônico de varredura e ao Dr. Fábio Bossoi Vicente, pela assistência na operação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela Bolsa de Estudos concedida.

“Nenhum problema pode ser resolvido com o mesmo nível de pensamento que o criou”.

(Albert Einstein)

RESUMO

Nesta tese se investigou a redução da viscosidade do vidro soda-cal-sílica induzida pela ação de um campo elétrico e o aproveitamento desse efeito na inibição da nucleação de trincas durante o riscamento, que introduz danos similares aqueles característicos da usinagem por abrasão; assim, se introduziu um novo caminho para usinagem em modo dúctil de materiais frágeis. Os danos que são inseridos nos materiais frágeis como vidros e cerâmicas avançadas pelas etapas tradicionais de usinagem prejudicam a aplicação destes em componentes de alta confiabilidade com exatidão dimensional e geométrica. Uma vez que o regime plástico destes materiais pode ser acentuado por um campo elétrico, estudou-se a hipótese de que um método de usinagem assistido por campo elétrico pode vencer as fronteiras dos processos convencionais. Examinaram-se as relações entre o campo elétrico e a redução na viscosidade do vidro por meio de ensaios de compressão. Amostras cilíndricas aquecidas a uma taxa de 10 °C/min e comprimidas com uma tensão inicial de 3 MPa revelaram que a temperatura de amolecimento decresceu de maneira exponencial com o aumento da intensidade do campo elétrico aplicado, caindo de 543 °C para 418 °C quando sob um campo elétrico de 1 000 V/cm. Os ensaios de compressão isotérmicos com a temperatura do forno a 400 °C, 500 °C e 550 °C e campo elétrico de 1 000 V/cm, evidenciaram que após o início da condução da corrente elétrica pelo vidro sua viscosidade diminuiu em até 1000 vezes e se estabilizou, tal como a potência elétrica que era dissipada. Isso levou a conjectura de um equilíbrio térmico como consequência da cooperação entre o aquecimento Joule e a relaxação elétrica do vidro sob a ação do campo elétrico, o que permitiu o movimento dos íons de sódio e potássio e também dos pares de elétrons e buracos, resultando na relaxação estrutural e redução da viscosidade. Não obstante, este comportamento foi reversível nos testes realizados com campo elétrico pulsado, o que é essencial para um processo de usinagem, pois permite que o material seja deformado ou removido facilmente, mas, uma vez cessada a aplicação do campo elétrico, o produto final retorna às propriedades mecânicas iniciais desejadas. De fato, os ensaios de riscamento, que guardam analogias com os processos de usinagem, demonstraram que a aplicação de um campo elétrico de 1 200 V/cm inibiu a nucleação de trincas em anel e radiais ao longo dos riscos produzidos com carregamentos verticais de 14 N, 24 N e 64 N por um riscador de diamante cônico de raio de ponta 0,5 mm no vidro aquecido a 484 °C. A menor densidade espacial de trincas, ou seja, o maior espaçamento entre elas, condisse com o previsto para redução da viscosidade. Trincas mais afastadas representam volumes maiores da estrutura do vidro que se deformam plasticamente, antes que as tensões mecânicas nas bandas de cisalhamento

aumentem e resultem na ruptura das ligações do material. Estes resultados corroboram a hipótese que o amolecimento induzido por campo elétrico em materiais frágeis pode possibilitar o emprego desses em novos produtos de alta confiabilidade.

Palavras-chave: Vidro soda-cal-sílica. Campo elétrico. Viscosidade. Ensaio de riscamento. Transição dúctil-frágil.

ABSTRACT

This thesis investigated the decrease of the viscosity of the soda-lime-silica glass induced by an electric field and the use of this effect in the inhibition of crack nucleation during a scratching test, which introduces damages similar to those of abrasive machining; thus presenting a new path for ductile machining of brittle materials. The damage inserted into fragile materials such as glass and advanced ceramics by traditional machining processes hamper the application of these in high reliability products with dimensional and geometric accuracy. Since the plastic regime of these materials can be accentuated by an electric field, the hypothesis that an electric field assisted machining method can overcome the boundaries of conventional processes had been studied. The relationships between the electric field and the reduction in the viscosity of the glass were examined by means of compression tests. Cylindrical samples compressed with an initial stress of 3 MPa under a constant heating rate, 10 °C/min, revealed that the softening temperature decreased exponentially with the increase of the electric field, dropping from 543 °C to 418 °C when under an electric field of 1 000 V/cm. The isothermal compression tests, with furnace temperature at 400 °C, 500 °C and 550 °C and electric field of 1 000 V/cm, showed that after the electric current began to flow through the glass, its viscosity decreased by up to 1 000 times and then stabilized, such as the electrical power being dissipated. This led to the conjecture of a thermal equilibrium as a consequence of the cooperation between the Joule heating and the electric relaxation of the glass under the action of the electric field, which allowed the movement of the sodium and potassium ions and also of the pairs of electrons and holes, resulting on structural relaxation and viscosity reduction. Withal, this behavior was reversible in tests carried out with pulsed electric field, which is essential for a machining process, since it allows the material to be deformed or easily removed, but once the electric field application has ceased, the final product returns to the desired initial mechanical properties. In fact, scratching tests, which have analogies with the machining processes, have shown that the application of an electric field of 1 200 V/cm inhibited the nucleation of ring and radial cracks along the scratches produced with vertical loads of 14 N, 24 N and 64 N by a conical diamond tool with a tip radius of 0.5 mm on glass heated at 484 °C. The lower spatial density of cracks, that is, the greater spacing between them, was in agreement with the expected reduction in viscosity. More distant cracks represent larger volumes of the glass structure that deform plastically before the mechanical stresses in the shear bands increase and result in the rupture of the material bonds. These results corroborate the hypothesis that the softening induced by electric field in fragile materials can make possible the use of these in new products of high reliability.

Key-words: Soda-lime-silica glass. Electric field. Viscosity. Scratching test. Ductile to brittle transition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura cristalina e microestrutura do nitreto de silício sinterizado.....	34
Figura 2.2 – Envelhecimento em prótese cerâmica.....	35
Figura 2.3 – Aglomerado de partículas policristalinas.....	37
Figura 2.4 – Aglomerado esférico de zircônia TZ-3Y-E e partículas primárias.....	37
Figura 2.5 – Contorno de grãos e raio de curvatura.....	38
Figura 2.6 – Vias para o transporte de massa durante a sinterização.....	39
Figura 2.7 – Energias de ativação das vias de transporte por difusão.....	40
Figura 2.8 – Deformação dos grãos durante a fluência.....	42
Figura 2.9 – Mecanismos da fluência difusional.....	43
Figura 2.10 – Deformação superplástica para um composto trifásico.....	45
Figura 2.11 – Composto AMZ deformado superplasticamente em equipamento de SPS.....	46
Figura 2.12 – Influência do campo elétrico sobre a tensão de deformação do NaCl.....	47
Figura 2.13 – Curva tensão x deformação para o NaCl policristalino.....	48
Figura 2.14 – Efeito da temperatura na curva de tensão x deformação com e sem a aplicação de campo elétrico.....	49
Figura 2.15 – Redução no tamanho dos grãos a 585 °C com e sem campo elétrico.....	50
Figura 2.16 – Ensaio de tração de alumina com aplicação de campo elétrico.....	50
Figura 2.17 – Esquema da carga espacial formada no contorno do grão.....	52
Figura 2.18 – Influência de um campo elétrico fraco na densificação da 3Y-TZP.....	53
Figura 2.19 – Artigos publicados sobre flash sintering agrupados por material.....	54
Figura 2.20 – Acoplamento entre a potência elétrica através da amostra e sua densificação.....	55
Figura 2.21 – Estágios do <i>flash sintering</i> para o forno com temperatura constante.....	56
Figura 2.22 – Redução na temperatura de sinterização por ação do campo elétrico.....	57
Figura 2.23 – Faixa de densidade de potência para ocorrência do <i>flash sintering</i>	58
Figura 2.24 – Temperatura da amostra e predição a partir do modelo de emissão do corpo negro.....	59
Figura 2.25 – Fotoemissão da 3YSZ no estágio III para diferentes temperaturas.....	59
Figura 2.26 – Temperatura de flash sintering em função do campo elétrico aplicado para corpos de prova policristalinos ou monocristalinos de zircônia estabilizada com ítria.....	60
Figura 2.27 – Contribuição nas publicações por país desde o trabalho pioneiro de Cologna et al. (2010) até abril de 2016.....	61
Figura 2.28 – Estrutura do vidro de SiO ₂	62

Figura 2.29 – Representação esquemática da estrutura de vidro de silicato de sódio.	63
Figura 2.30 – Espectro típico de difração de raio X do vidro de sílica e curva de distribuição radial.....	63
Figura 2.31 – Representação esquemática da relação entalpia x temperatura.	64
Figura 2.32 – <i>Potential energy landscape</i>	65
Figura 2.33 – Relações entre a entalpia da substância, o PEL e a relaxação estrutural.	67
Figura 2.34 – Ação da tensão mecânica sobre o PEL e a formação de bandas de cisalhamento.	68
Figura 2.35 – Rede bidimensional de um vidro de sílica e rearranjo da estrutura quando sob tensão mecânica.	69
Figura 2.36 – Mapa de correlações da deformação.	70
Figura 2.37 – Mecanismos de remoção de material na usinagem por abrasão.....	71
Figura 2.38 – Esquema do sulco e trincas deixados por um ensaio de riscamento.	72
Figura 2.39 – Influência das trincas em anel no perfil da tensão mecânica durante o riscamento.	73
Figura 2.40 – Fotomicrografias dos riscos mostrando a formação de trincas em anéis e as bandas de cisalhamento em vidro soda-cal-sílica.	74
Figura 2.41 – Influência da razão entre a força tangencial e a força normal na geometria da trinca em anel.	74
Figura 2.42 – Bandas de cisalhamento ao longo de risco em metal vítreo.	75
Figura 2.43 – <i>Self healing</i> de vidro soda-cal-sílica a 620 °C e umidade relativa de 75%.....	76
Figura 2.44 – Representação esquemática dos mecanismos de condução iônica em vidro de silicato.	77
Figura 2.45 – Amolecimento do vidro soda-sílica induzido por campo elétrico durante um ensaio de compressão com taxa de aquecimento constante.	78
Figura 2.46 – Etapas do EFIS.	79
Figura 2.47 – Contração linear das amostras de vidro durante o <i>flash sintering</i> em ensaio com taxa de aquecimento constante.	80
Figura 2.48 – Formação de oxigênio gasoso durante o <i>flash sintering</i> de vidro de silicato. ...	81
Figura 3.1 – Corpo de prova do ensaio de riscamento.....	84
Figura 3.2 – Cabeçote com rolamento linear e isolado eletricamente.	86
Figura 3.3 – Riscador de ponta única de diamante.	86
Figura 3.4 – Conjunto montado para adaptação da fresadora.....	87
Figura 3.5 – Fonte de tensão e miliamperímetro.	88

Figura 3.6 – Queda na temperatura do corpo de prova.	89
Figura 3.7 – Preparação dos corpos de prova para os ensaios de compressão.	91
Figura 3.8 – Aparato para os ensaios de compressão aquecidos sob campo elétrico.	92
Figura 4.1 – Redução da temperatura de amolecimento com a aplicação de campos elétricos.	96
Figura 4.2 – Relação exponencial da queda na temperatura de amolecimento com a intensidade do campo elétrico.	96
Figura 4.3 – Redução da viscosidade do material sob a ação do campo elétrico.	97
Figura 4.4 – Efeitos da corrente elétrica e da temperatura do forno na deformação plástica.	99
Figura 4.5 – Redução e estabilização da viscosidade sobre ação do campo elétrico.	100
Figura 4.6 – Evolução da viscosidade nos ensaios isotérmicos a 550 °C.	100
Figura 4.7 – Evolução da viscosidade nos ensaios isotérmicos a 400 °C.	101
Figura 4.8 – Densidade de potência para diferentes temperaturas do forno.	102
Figura 4.9 – Redução da viscosidade verdadeira com o aumento da densidade de potência.	104
Figura 4.10 – Influência do campo elétrico pulsado na taxa de deformação.	105
Figura 4.11 – Amostra no interior do forno durante os ensaios de compressão.	106
Figura 4.12 – Aumento na temperatura das amostras para diferentes limites de corrente.	107
Figura 4.13 – Fotoemissão do vidro para diferentes intensidades de corrente.	108
Figura 4.14 – Fresadora adaptada para o riscamento assistido por campo elétrico.	110
Figura 4.15 – Riscador de aço rápido em detalhe e peça vidro fixada na placa de vácuo.	111
Figura 4.16 – Influência da carga vertical a temperatura ambiente.	111
Figura 4.17 – Microscopia óptica com destaque aos tipos de trincas formadas.	112
Figura 4.18 Ensaios com riscador de aço rápido com e sem campo elétrico.	113
Figura 4.19 – Ensaios com riscador de aço rápido e carregamento de 60 N.	115
Figura 4.20 – Microscopia eletrônica de varredura dos ensaios de riscamento com ferramenta de aço rápido e carga vertical de 24 N.	116
Figura 4.21 – Microscopia eletrônica de varredura dos ensaios de riscamento com ferramenta de aço rápido e carga vertical de 60 N.	117
Figura 4.22 – Perfil tridimensional do risco com ferramenta de aço rápido e 60 N.	118
Figura 4.23 – Danos causados no riscamento com ferramenta de metal duro.	119
Figura 4.24 – Arco elétrico durante o riscamento com ferramenta de diamante.	120
Figura 4.25 – Efeitos do aumento do carregamento vertical e diferentes velocidades tangenciais à temperatura ambiente.	121

Figura 4.26 – Ensaio com força vertical de 14 N e riscador com ponta de diamante.....	122
Figura 4.27 – Ensaio com força vertical de 24 N e riscador com ponta de diamante.....	123
Figura 4.28 – Ensaio com força vertical de 60 N e riscador com ponta de diamante.....	124
Figura 4.29 – Redução na força tangencial com a aplicação do campo elétrico.	125
Figura 4.30 – MEV do ensaio com força vertical de 14 N e riscador com ponta de diamante.	126
Figura 4.31 – MEV do ensaio com força vertical de 24 N e riscador com ponta de diamante.	126
Figura 4.32 – MEV do ensaio com força vertical de 60 N e riscador com ponta de diamante.	127
Figura 4.33 – Comparação da concentração de íons nas superfícies próximas as trincas e nas regiões mais afastadas.	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Vias para o transporte de massa durante a sinterização.....	39
Tabela 2.2 – Condições necessárias para a ocorrência de superplasticidade em elevadas taxas de deformação em materiais cerâmicos.....	45
Tabela 2.3 – Efeitos do campo elétrico nos parâmetros da equação de Weertman-Dorn na deformação plástica da alumina.	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BMG	<i>Bulk metallic glass</i>
BO	<i>Bridging oxygen</i>
CC	Corrente contínua
DFG	Sociedade Alemã de Amparo à Pesquisa
EDS	Espectroscopia por dispersão de raios X
EFIS	<i>Electric field-induced softening</i>
EI	Estrutura inerente de potencial
EUA	Estados Unidos da América
FDR	Função de distribuição radial
IFSC	Instituto de Física de São Carlos
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LATUS	Laboratório de Tecnologia da Usinagem
LSR	Líquido super-resfriado
LVDT	Transformador diferencial variável linear
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MP	Metapoço de potencial
NBO	<i>Nonbridging oxygen</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NS	Vidro soda-sílica
PEL	<i>Potential energy landscape</i>
PIPE	Pesquisa Inovativa em Pequenas Empresas
SBZ	<i>Shear band zone</i>
SPS	Sinterização por plasma pulsado
TSC	Corrente termicamente estimulada
URSS	União das Repúblicas Socialistas Soviéticas

LISTA DE SÍMBOLOS

Al_2O_3	Alumina ou óxido de alumínio
AMZ	Composto alumina magnésia zircônia
BaTiO_3	Titanato de bário
BeO	Berília ou óxido de berílio
CaCl_2	Cloreto de cálcio
CaO	Cal ou óxido de cálcio
Cr_2O_3	Óxido de cromo
E/H	Razão entre módulo de elasticidade e dureza
K_2O	Óxido de potássio
KCl	Cloreto de potássio
MgO	Magnésia ou óxido de magnésio
MgO	Magnésia ou óxido de magnésio
Na_2O	Óxido de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NS	Vidro soda-sílica
PZT	Titanato zirconato de chumbo
Si_3N_4	Nitreto de silício
SiALON	Nitreto de alumínio e silício
SiC	Carbeto de silício
SiO_2	Sílica ou dióxido de silício
SrO	Óxido de estrôncio
ThO_2	Tória ou óxido de tório
TiC	Carbeto de titânio
TiN	Nitreto de titânio
TiO_2	Dióxido de titânio
TZ-3Y-E	Pó de fácil sinterização de zircônia parcialmente estabilizada com 3 mol% de ítria
Y_2O_3	Ítria ou óxido de ítrio
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Óxido de ítrio, bário e cobre
Y-TZP	Zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria
ZrO_2	Zircônia ou óxido de zircônio
8YSZ	Zircônia estabilizada com 8 mol% de ítria
A	Área [m^2]

b	Vetor de Burgers [m]
D	Coeficiente de difusão [m ² /s]
d	Diâmetro do grão [m]
D_0	Coeficiente pré-exponencial de difusão [m ² /s]
$\tilde{D}_{eff}$	Coeficiente de difusão ambipolar [m ² /s]
E	Campo elétrico [V/m]
e^-	Elétrons
e	Magnitude da carga [eV]
F	Constante de Faraday [C/mol]
G	Energia livre de Gibbs [J]
G	Módulo de elasticidade ao cisalhamento [Pa]
G^∞	Módulo de elasticidade ao cisalhamento à uma taxa infinita [Pa]
h	Coeficiente de convecção natural [W/(m ² K)]
h^+	Buracos
I_0	Emissão de radiação [W]
J_a	Fluxo de átomos
J_v	Fluxo de vacâncias
k	Constante de Boltzmann [1,381 10 ⁻²³ J/K]
L	Comprimento da amostra em dado instante [m]
L_0	Comprimento inicial da amostra [m]
m_i	Quantidade de moles
N	Força normal de riscamento [N]
n	Expoente de tensão mecânica
p	Expoente do tamanho de grão
P	Pressão [Pa]
P_d	Densidade de potência [W.m ⁻³]
Q	Energia de ativação [J]
Q_{gb}	Energia de ativação a partir do contorno de grão [J]
Q_l	Energia de ativação a partir da rede cristalina [J]
Q_s	Energia de ativação a partir da superfície [J]
R	Constante universal dos gases perfeitos [8,314 J/(mol.K)]
r	Raio [m]
r_i	Localização espacial de cada partícula
S	Entropia [J]

T	Força tangencial de riscamento [N]
T	Temperatura [°C]
T_{α}	Temperatura de ativação da relaxação α [°C]
T_{β}	Temperatura de ativação da relaxação β [°C]
T_{amb}	Temperatura ambiente [°C]
T_C	Temperatura de cruzamento [°C]
T_f	Temperatura do forno [°C]
T_g	Temperatura de transição vítrea [°C]
T_M	Temperatura de fusão [°C]
V	Volume da camada superficial [m³]
W	Energia [W]
w	Taxa de energia [W]
WC	Carbeto de tungstênio
X_{SC}	Espessura da nuvem de cargas no contorno de grão [m]
z_i	Carga efetiva
Z_{α}	Carga de valência do íon
Ψ	Volume da amostra [m³]
$\mathcal{A}$	Parâmetro adimensional
$\mathcal{S}$	Fator de forma
κ	Condutividade térmica [W/(mK)]
α	Relaxação α ou relaxação primária
β	Relaxação β ou relaxação secundária
γ	Tensão superficial [N/m]
Δy	Espessura do pescoço [m]
δ	Espessura do contorno de grão [m]
$\dot{\epsilon}_T$	Taxa de deformação verdadeira [s ⁻¹]
$\dot{\epsilon}$	Taxa de fluência [s ⁻¹]
ϵ_T	Elongação axial verdadeira [m/m]
η	Viscosidade verdadeira [Pa.s]
μ_i	Potencial eletroquímico [J/mol]
ρ	Raio do poro [m]
σ	Tensão mecânica [Pa]
σ_0	Tensão mecânica inicial [Pa]

σ_{SB}	Constante de Stefan-Boltzmann [$5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}^4)$]
σ_T	Tensão mecânica verdadeira [Pa]
τ_R	Tempo médio de relaxação estrutural [s]
Φ	Função de energia potencial
ϕ	Potencial elétrico [V]
ψ_i	Potencial químico da interface [J/mol]
Ω	Volume de vacâncias [m^3]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	29
1.1	Objetivos do trabalho	32
1.2	Estrutura do trabalho.....	32
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1	Cerâmicas avançadas	33
2.1.1	<i>Sinterização</i>	36
2.1.2	<i>Deformação, fluência e superplasticidade</i>	41
2.1.2.1	<i>Fluência difusional como um exemplo da difusão ambipolar</i>	41
2.1.2.2	<i>Superplasticidade.....</i>	44
2.2	Efeitos do campo elétrico sobre os materiais cerâmicos	47
2.2.1	<i>Superplasticidade e efeitos do campo elétrico</i>	48
2.2.2	<i>Flash sintering.....</i>	52
2.3	Vidros.....	61
2.3.1	<i>Vidro soda-cal-sílica</i>	62
2.3.2	<i>Temperatura de transição vítrea, relaxação e potential energy landscape</i>	64
2.3.3	<i>Deformação dos vidros.....</i>	67
2.3.4	<i>Riscamento em materiais vítreos</i>	70
2.3.5	<i>Self healing</i>	75
2.3.6	<i>Condutividade iônica e correlações com a relaxação estrutural.....</i>	76
2.4	Efeitos do campo elétrico nos vidros.....	78
3	MATERIAIS E MÉTODOS	83
3.1	Ensaio de Riscamento	83
3.1.1	<i>Corpos de prova</i>	84
3.1.2	<i>Forno para aquecimento das amostras</i>	85
3.1.3	<i>Adaptação da fresadora para o ensaio</i>	85
3.1.3.1	<i>Sistema de aplicação de carga</i>	85
3.1.3.2	<i>Riscador de ponta cônica de diamante</i>	86
3.1.3.3	<i>Placa de vácuo e eletrodo</i>	87
3.1.3.4	<i>Dinamômetro.....</i>	87
3.1.4	<i>Fonte de alta tensão com regulação.....</i>	88
3.1.5	<i>Monitoramento dos ensaios e aquisição de dados</i>	88
3.1.6	<i>Configurações dos ensaios</i>	88
3.1.7	<i>Técnicas de análise das amostras.....</i>	90

3.1.7.1	Microscopia óptica.....	90
3.1.7.2	Microscopia eletrônica de Varredura e EDS.....	90
3.1.7.3	Perfilometria.....	90
3.2	Ensaio de compressão.....	91
3.2.1	<i>Material e geometria dos corpos de prova dos ensaios de compressão.....</i>	<i>91</i>
3.2.2	<i>Aparato utilizado nos ensaios de compressão</i>	<i>91</i>
3.2.3	<i>Configurações dos ensaios de compressão.....</i>	<i>92</i>
3.2.3.1	Experimentos com taxa de aquecimento constante.....	92
3.2.3.2	Testes isotérmicos com controle de corrente	93
3.2.3.3	Ensaio com campo elétrico pulsado.....	93
3.2.3.4	Medição da temperatura durante a passagem de corrente elétrica.....	93
3.2.3.5	Fotoemissão	94
3.2.4	<i>Técnicas de análise dos resultados.....</i>	<i>94</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
4.1	Ensaio de compressão.....	95
4.1.1	<i>Experimentos com taxa de aquecimento constante.....</i>	<i>95</i>
4.1.2	<i>Testes isotérmicos com controle de corrente</i>	<i>98</i>
4.1.3	<i>Ensaio com campo elétrico pulsado.....</i>	<i>105</i>
4.1.4	<i>Imagens do ensaio de compressão e corpo de prova.....</i>	<i>105</i>
4.1.5	<i>Medição da temperatura durante a passagem de corrente.....</i>	<i>106</i>
4.1.6	<i>Fotoemissão</i>	<i>107</i>
4.2	Ensaio de riscamento	109
4.2.1	<i>Ensaio com riscador de aço rápido.....</i>	<i>110</i>
4.2.2	<i>Ensaio com ferramenta de corte de metal duro.....</i>	<i>118</i>
4.2.3	<i>Ensaio com riscador com ponta de diamante</i>	<i>119</i>
5	CONCLUSÃO	129
	REFERÊNCIAS	131

1 INTRODUÇÃO

A produção de componentes de sistemas ópticos e eletrônicos, de peças para a indústria mecânica, química, aeroespacial e médica, além de sistemas micro e nano eletromecânicos está vinculada a manufatura de materiais frágeis como vidros inorgânicos e cerâmicas avançadas. Entretanto, as características que tornam estes materiais imprescindíveis à sociedade e à indústria, como a elevada dureza, estabilidade química e alto ponto de fusão, também restringem suas aplicações devido às dificuldades em moldá-los.

Os processos de fabricação convencionais como a modelagem dos vidros aquecidos seguidos pelo resfriamento controlado e, principalmente, para as cerâmicas avançadas a sinterização dos pós compactados, levam a peças com dimensões e geometrias que, eventualmente, são inadequadas ao emprego final. Ademais, as temperaturas elevadas e longos períodos de processamento encarecem estes produtos. A fim de atingir a exatidão dimensional e geométrica necessárias das aplicações tecnológicas mais avançadas é imprescindível a usinagem desses materiais. No entanto, os processos abrasivos e máquinas ferramentas convencionais, geralmente empregados, são caracterizados pela baixa taxa de remoção de material e pelo corte em modo frágil, o que origina peças com trincas em suas superfícies. Essas são concentradoras de tensão e formam regiões propícias à desestabilização química ou física, diminuindo a confiabilidade do produto quanto a falhas ou mesmo inviabilizando sua utilização em aplicações com elevadas solicitações, ambientes severos ou quando sua falha representa risco à vida. Desde 1992, uma publicação especial do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) dos EUA, ressaltava que a aplicação de componentes cerâmicos é severamente impactada pela falta de confiabilidade oriunda dos defeitos críticos remanescentes dos processos de fabricação.

Evidencia-se, pois, a importância da manufatura de ultraprecisão, que se dedica a usinagem em modo dúctil dos materiais frágeis, garantindo a exatidão dimensional e geométrica e excelente integridade dos produtos. Entre os métodos utilizados se destacam as aplicações auxiliadas por ultrassom, o torneamento de ultraprecisão, a usinagem com descarga elétrica, métodos abrasivos com baixa taxa de remoção e a usinagem termicamente assistida. Que em comum compartilham uma pequena profundidade de corte ou buscam o aumento da plasticidade do material durante o corte sem a geração de defeitos críticos. Logo, um maior entendimento dos fatores que afetam a transição dúctil-frágil destes materiais é essencial à manufatura de ultraprecisão e ao progresso científico e tecnológico. Cabe ressaltar que alguns métodos de usinagem combinados, também denominados de processos híbridos, são exceções,

pois atacam mecânica, química ou termicamente a superfície, criando uma camada mais frágil e danificada que posteriormente é removida sem danificar a nova superfície; contudo também sofrem com a baixa taxa de remoção de material.

Pesquisas conduzidas na extinta URSS, desde 1975, apontaram que a deformação plástica dos materiais cerâmicos pode ser influenciada pela presença de um campo elétrico. Estes resultados incentivaram o governo dos EUA em 1994, por meio do *U.S. Army Research Office*, a investir na análise dos efeitos de campos elétricos com intensidade de milhares de volts por metro sobre o comportamento mecânico de compostos cerâmicos. Hans Conrad, professor da Universidade Estadual da Carolina do Norte, responsável por esses estudos, observou que quando aquecidos acerca de 75% de sua temperatura de fusão e sob a ação de um campo elétrico, materiais cerâmicos como NaCl, 3Y-TZP, Al_2O_3 e MgO deformam-se plasticamente a tensões de tração significativamente menores, apresentam uma maior elongação e têm o crescimento dos grãos inibidos.

Nos anos seguintes, Hans Conrad dedicou-se a explorar estes efeitos em vários materiais e compreender melhor sua origem, expandindo o grupo de pesquisa. Em 2001, Conrad presumiu que o campo elétrico atua nos fenômenos controlados pela difusão, logo poderia interferir no processo de sinterização. De fato, como identificado em 2010 por Marco Cologna, junto ao grupo de pesquisa liderado pelo professor Rish Raj da Universidade do Colorado, a presença de um campo elétrico possibilitou a sinterização de zircônia estabilizada com 3% mol de ítria (3YSZ) à 850 °C em apenas cinco segundos, em contraste às várias horas em temperaturas acima de 1400 °C do processo tradicional. Este novo método de sinterização foi denominado *flash sintering*.

Por representar uma redução extrema na temperatura e no tempo do processo de sinterização, o *flash sintering* é considerado uma revolução na manufatura dos materiais cerâmicos. Atualmente, seus desdobramentos estão sendo estudados por grupos de pesquisas em todo mundo e as pesquisas brasileiras contribuem com uma fração importante destes esforços. Essa nova área de pesquisa é tão promissora que fez com que a Sociedade Alemã de Amparo à Pesquisa (DFG), instituisse um programa prioritário de pesquisa intitulado *Manipulation of Matter Controlled by Electric and Magnetic Fields: Towards Novel Synthesis and Processing Routes of Inorganic Materials* para o sexênio iniciado em 2016. Ao redor do mundo várias empresas buscam desenvolver seu próprio estudo com a tecnologia do *flash sintering*, tais como o grupo multinacional Lucideon (uma fusão da inglesa Ceram e da M+P Labs, dos EUA) e a Lupine Labs, dos EUA. No Brasil, têm-se a Fortelab Fornos Técnicos de Laboratório que com recursos do programa para Pesquisa Inovativa em Pequenas Empresas

(PIPE) da FAPESP está trabalhando no desenvolvimento de seu próprio forno. Destaca-se ainda a realização da primeira conferência internacional sobre esse assunto, *Electric Field Assisted Sintering and Related Phenomena Far From Equilibrium Conference*, em 2016, em Portugal.

Até o momento apenas duas patentes sobre métodos de *flash sintering* são encontradas em buscas em bases internacionais, o documento de concessão US9334194 dos inventores Rishi Raj e Marco Cologna, e o requerimento de patente alemã DE102014214590, com a participação de Marco Cologna como inventor, sendo o requerente a Siemens. Enquanto a primeira patente trata de métodos para o *flash sintering* de corpos cerâmicos, a segunda versa sobre a produção de fibras cerâmicas e compósitos de matriz cerâmica aplicados, por exemplo, em turbinas a gás.

Embora seja uma fronteira encorajadora para a ciência, o *flash sintering* é apenas um dos fenômenos associados a aplicação do campo elétrico; e, enquanto vários grupos investem seus recursos nesse evento, pouca atenção é dada ao aumento da plasticidade dos materiais cerâmicos. Levanta-se, pois, como hipótese do presente trabalho, a possibilidade de que um campo elétrico possa ser utilizado para alterar a transição dúctil-frágil desses materiais, visando um processo de usinagem em modo dúctil, sem a nucleação de defeitos críticos.

A fim de estudar essa hipótese, peças de vidro soda-cal-sílica foram aquecidas e submetidas à um ensaio de riscamento durante a aplicação de um campo elétrico. Os danos inseridos nessas foram então caracterizados e comparados àqueles gerados nos testes sem campo elétrico. Destaca-se que a opção pelo estudo em material vítreo deve-se à sua baixa tenacidade a fratura e transparência, que facilitam a nucleação de trincas com menores cargas e a observação dos danos gerados no microscópio óptico. Além disso, a temperatura necessária para a mudança no comportamento mecânico do vidro na presença de um campo elétrico é inferior à das cerâmicas avançadas. No caso das cerâmicas avançadas seria necessário um equipamento capaz de mantê-las acima de 1000 °C durante o riscamento, além de demandarem técnicas de caracterização mais dispendiosas a cada ensaio.

Apesar da superplasticidade dos materiais cerâmicos policristalinos e do *flash sintering* serem fenômenos comumente associados aos efeitos do campo elétrico no contorno dos grãos, estudos recentes assinalam que existem alterações também na própria estrutura cristalina desses grãos. Além disso, em 2015 uma pesquisa conduzida na Universidade do Colorado indicou que um campo elétrico pode facilitar a deformação por compressão de um vidro induzindo um amolecimento acentuado abaixo de sua temperatura de transição vítrea.

1.1 Objetivos do trabalho

O objetivo desta tese é estudar o ensaio de riscamento de um vidro soda-cal-sílica durante a aplicação de um campo elétrico, a fim de verificar se esse leva a um comportamento dúctil do material, permitindo o riscamento sem a nucleação de trincas ou outros defeitos críticos. Para isso, foram conduzidos ensaios de compressão na presença do campo a diferentes temperaturas e taxas de deformação para melhor entendimento das relações do campo elétrico com o comportamento mecânico do vidro. Também foram examinados os possíveis mecanismos por trás destes efeitos, considerando que o vidro soda-cal-sílica, na faixa de temperatura estudada, é um condutor iônico e está sujeito ao aquecimento Joule.

1.2 Estrutura do trabalho

O capítulo 1 desta tese traz a Introdução e os objetivos desenvolvidos neste estudo, destacando o desenvolvimento histórico da ciência que investiga os fenômenos associados a aplicação de campos elétricos em cerâmicas durante seu processamento e a hipótese defendida neste doutorado. No capítulo 2 está a Revisão Bibliográfica que, para fundamentar a hipótese desse trabalho assim como as discussões dos resultados obtidos, reúne diversos conceitos como: os efeitos dos campos elétricos no processamento de cerâmicas avançadas e vidros; a condutividade iônica; a mecânica dos ensaios de riscamento; e, os mecanismos de deformação e nucleação de trincas em materiais vítreos. Os Materiais e Métodos são descritos no capítulo 3. O capítulo 4 apresenta os Resultados e Discussões dos experimentos conduzidos. No capítulo 5 são evidenciadas as Conclusões do trabalho. A lista de Referências encerra esta tese.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo está organizado de modo a reunir os vários conceitos que compõem a hipótese deste trabalho. As definições iniciais sobre cerâmicas avançadas, sinterização e superplasticidade visam à compreensão apropriada das influências do campo elétrico sobre esses materiais. Prossegue-se então para a análise das propriedades e estruturas dos vidros inorgânicos e suas reações quando expostos a campos elétricos, a fim de construir um paralelo com as observações feitas para as cerâmicas avançadas. Finalmente, unindo estes conhecimentos àqueles associados à usinagem, deformação e fratura desses materiais, fundamenta-se esta tese.

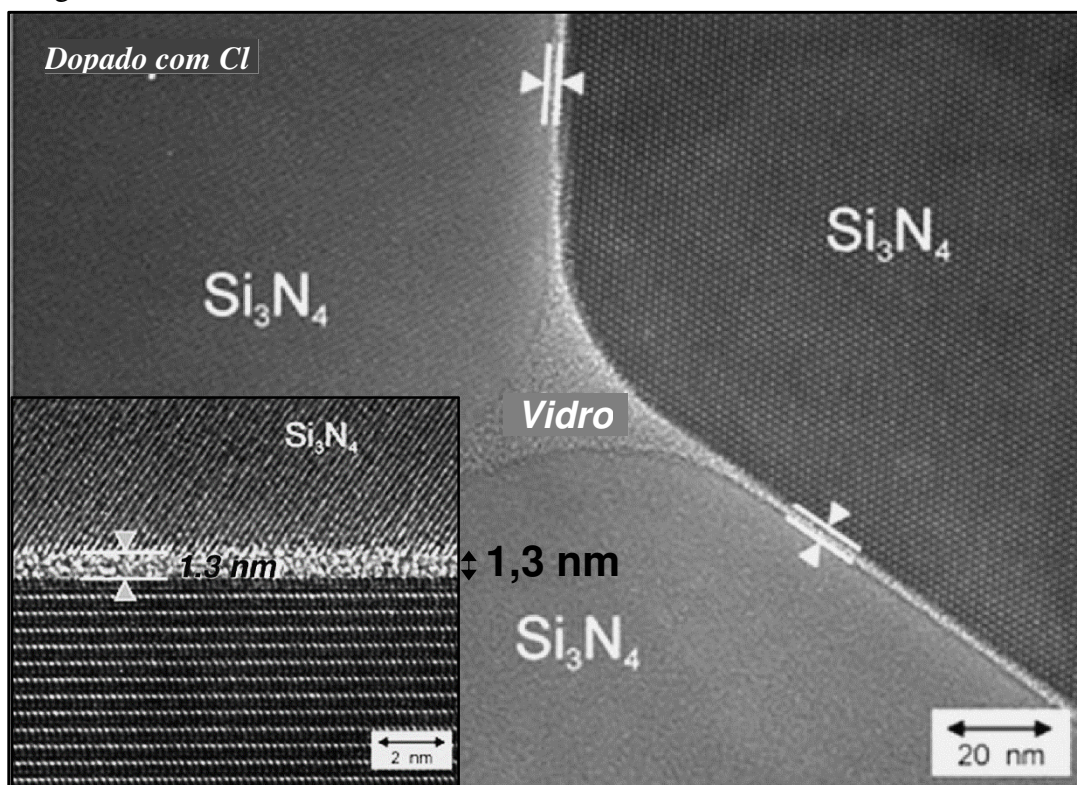
2.1 Cerâmicas avançadas

Cerâmicas são utilizadas pelo homem mesmo antes do domínio sobre o metal, sendo, pois, compostos não-metálicos, formados essencialmente por elementos metálicos e não-metálicos, geralmente alumínio, silício, oxigênio, nitrogênio ou carbono, que são os materiais mais abundantes na terra. Essa definição abrange produtos à base de argila, cimentos, refratários, vidros de silicatos, vitrocerâmicas, cerâmicas ferroelétricas e eletro-ópticas, até combustíveis nucleares. Portanto, é usual e conveniente distinguir as cerâmicas em algumas classes de acordo com as suas composições e aplicações, mesmo que não exista um consenso entre os especialistas sobre a melhor classificação (BOCH e NIÈPCE, 2007; KINGERY et al., 1976).

O avanço científico tem permitido uma compreensão maior sobre as cerâmicas, e propiciado a descoberta de novas composições com propriedades valiosas. Neste contexto, de acordo com Kingery et al. (1976) e Rahaman (2005), é que surgiram no início do século XX as cerâmicas avançadas em contraste as cerâmicas tradicionais já conhecidas, como às de olarias, porcelanas, cimentos e vidros. As cerâmicas avançadas são principalmente óxidos simples como a alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2), tória (ThO_2), berília (BeO), magnésia (MgO), óxidos complexos como o titanato de bário (BaTiO_3), titanato zirconato de chumbo (PZT), óxido de ítrio, bário e cobre ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) e também nitretos como o nitreto de titânio (TiN), nitreto de silício (Si_3N_4), nitreto de alumínio e silício (SiAlON) e carbonetos como o carbetto de silício (SiC), carbetto de titânio (TiC) e o carbetto de tungstênio (WC). Por caracterizarem-se por fortes ligações químicas, frequentemente puramente iônicas até totalmente covalentes, exibem estruturas cristalinas com propriedades intrínsecas tais como elevado módulo de elasticidade, estabilidade química e alto ponto de fusão (CALLISTER, 2014). Entretanto, como destaca Rahaman (2005), as propriedades dos componentes cerâmicos também dependem das suas

microestruturas que são originadas pelos processos de fabricação adotados. Geralmente, as cerâmicas avançadas apresentam-se na forma de materiais policristalinos que podem conter alguma fase vítrea entre os grãos, além de poros e impurezas. Na Figura 2.1 nota-se no contorno de grãos de Si_3N_4 dopados com cloro a presença de uma fase vítrea entre eles; além disso, na microscopia eletrônica de transmissão (MET) é possível observar a rede cristalina bem definida dos grãos e a interface vítrea entre eles com 1,3 nm de espessura, destacada na imagem de maior ampliação.

Figura 2.1 – Estrutura cristalina e microestrutura do nitreto de silício sinterizado.



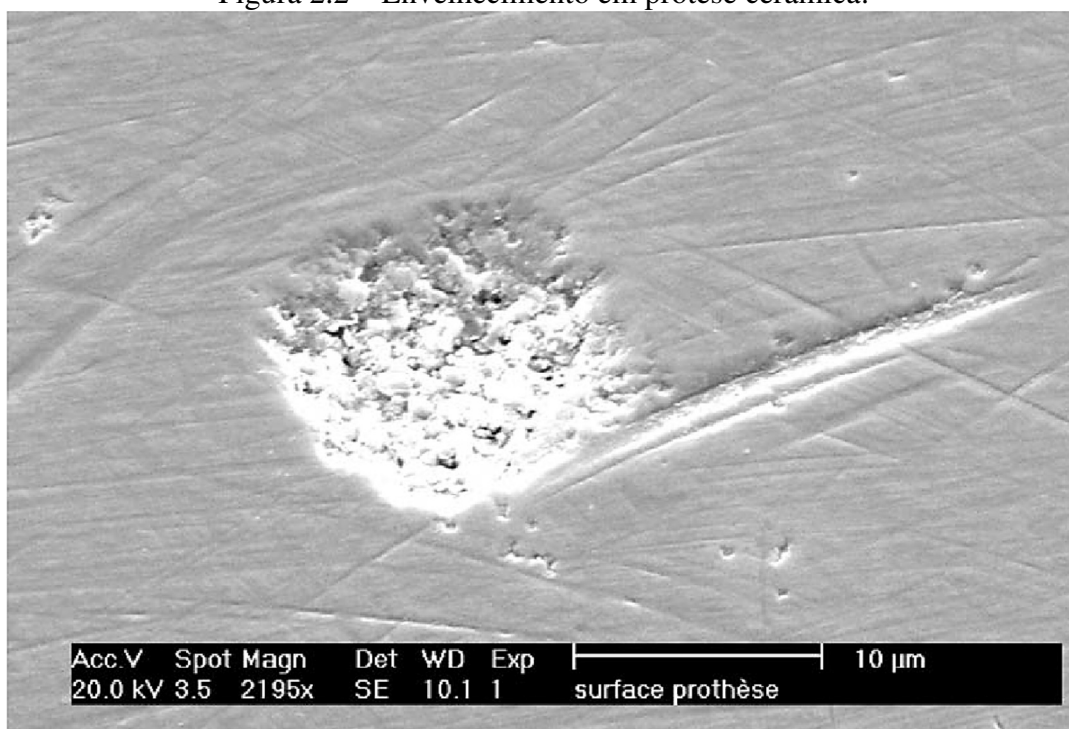
Adaptado de: Painter et al., 2002, p. 8.

Zanotto e Migliore (1991) e Boch e Nièpce (2007) apontam algumas razões para a sensibilidade das propriedades mecânicas da peça final à microestrutura: as fortes ligações iônicas e covalentes restringem o movimento das discordâncias, tornando o comportamento dos grãos menos plásticos; existem poros no interior e nos contornos dos grãos independentemente do processo de fabricação utilizado; a ocorrência de polimorfismo das fases das cerâmicas mesmo à temperatura ambiente; e durante a fabricação das peças a partir de aglomerados de pós pode haver falhas por delaminação conduzindo a microestruturas com defeitos críticos no produto final.

A utilização da zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP) como biomaterial exemplifica a variedade dos fenômenos atrelados a produção de peças cerâmicas.

Já se passaram cerca de trinta anos do surgimento da zircônia como material biocompatível para substituir as aplicações com alumina que é geralmente mais frágil. Entretanto, durante os processos de usinagem de próteses e órteses são desenvolvidas tensões que aliadas a presença de moléculas de água, dada a instabilidade da zircônia tetragonal, levam a nucleação da fase monoclinica e consequente expansão volumétrica que gera tensões e microtrincas, tornando os componentes mais susceptíveis a fratura. Esta transformação martensítica é denominada envelhecimento e pode ser minimizada com uma rota de sinterização apropriada e controle adequado dos processos de fabricação, evitando elevadas tensões durante a remoção de material e a formação de trincas (CHEVALIER, 2006; DENRY e KELLY, 2008; FIOCCHI, 2014). A superfície de uma prótese de fêmur de 6Y-TZP que falhou após 4,5 anos *in vivo*, é mostrada na Figura 2.2. Distingue-se uma região degradada que surgiu devido ao envelhecimento associado ao desgaste, bem como os riscos do processo de manufatura na microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 2.2 – Envelhecimento em prótese cerâmica.



Adaptado de: Chevalier, 2006, p. 540.

As dificuldades associadas com o uso deste material como biocomponente provocaram o encerramento das atividades da Prozyr® em 2001 com a fratura prematura de 400 próteses de fêmur. Bem como pelo desenvolvimento de novos materiais como o BIOLOX®*delta* pela Ceramtec, composto por 76,1% de alumina e 22,5% de zircônia, e 1,4% entre SrO, Y₂O₃, e Cr₂O₃, que tem a cinética de envelhecimento muito lenta (CHEVALIER, 2006; KURTZ et al., 2014).

Pesquisador da Nissan Motors, Akira Okada apresentou algumas reflexões sobre o uso de cerâmicas avançadas em aplicações industriais e automotivas em 2008. Segundo o autor, apesar da febre das cerâmicas na década de 80 no Japão, muitas aplicações investigadas foram depois descartadas pois os melhores desempenhos dessas peças não justificavam seus custos de produção. Os componentes cerâmicos que permaneceram são principalmente eletrônicos como microprocessadores e semicondutores, lentes, ferramentas de corte e refratários. A maior parte das aplicações com fins mecânicas que obtiveram sucesso são limitadas aquelas de pequenas solicitações em ambientes severos; sugerindo que o próximo passo no desenvolvimento das cerâmicas avançadas é a aplicação dessas em ambientes severos com elevadas solicitações mecânicas (OKADA, 2008).

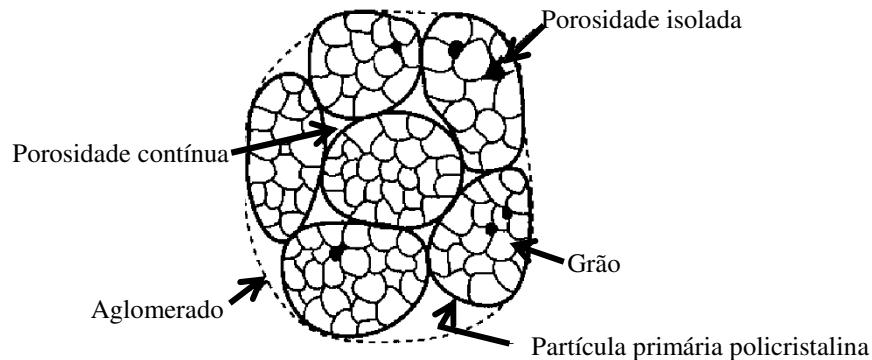
Neste sentido, foi desenvolvido recentemente um rolamento inteiramente composto por nitreto de silício, produzido através da usinagem assistida a laser do material já sinterizado, pela Reliance Tool & Manufacturing Company. Essa companhia dos EUA é especializada na usinagem de componentes cerâmicos e afirma que os novos rolamentos podem ser aplicados em helicópteros, permitindo maiores velocidades de rotação das hélices, maior vida útil e, principalmente, mais de 30 horas de voo no caso de interrupção da lubrificação, o que nos rolamentos metálicos levaria a falha em menos de dez minutos (MANUFACTURING ENGINEERING, 2013).

Apesar das inúmeras pesquisas até os dias atuais sobre as cerâmicas avançadas, a previsão de Zanotto e Migliore (1991) sobre o desenvolvimento dos motores cerâmicos antes do início do século XXI não se concretizou. Como os próprios autores afirmaram, assim como exposto por Jahanmir et al. (1992) ensaios não destrutivos e novos processos de fabricação que promovam a exatidão dimensional, danos mínimos ou ausentes nas peças e redução dos custos de produção são essenciais para garantir a confiabilidade dos produtos cerâmicos e suas aplicações em componentes mecânicos.

2.1.1 Sinterização

Como explica Rahaman (2005), a sinterização de pós compactados é comumente utilizada na produção de peças de cerâmicas avançadas com dimensões maiores que alguns milímetros. De acordo com Boch e Nièpce (2007) a sinterização é compreendida como a consolidação de aglomerados de partículas cerâmicas por meio do efeito da temperatura, levando a obtenção de um sólido mecanicamente coeso com microestrutura organizada. Um aglomerado de partículas policristalinas é ilustrado na Figura 2.3, destacando a interface entre as partículas primárias, os grãos cristalinos e os poros no interior das partículas e aqueles formados entre as partículas.

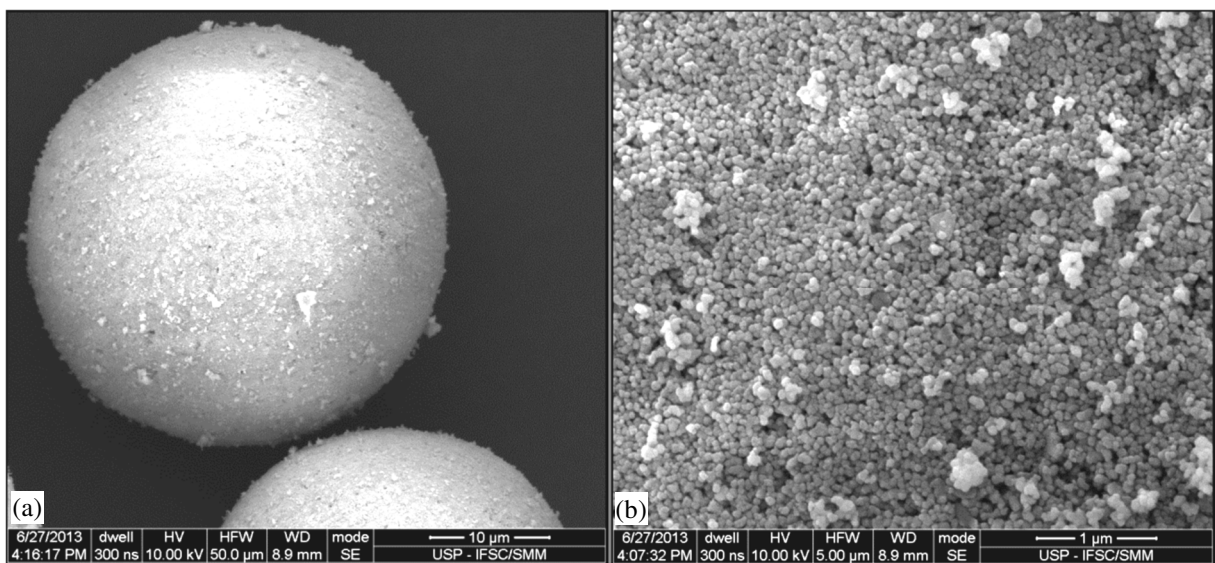
Figura 2.3 – Aglomerado de partículas policristalinas.



Adaptado de: Rahaman, 2005, p. 127.

Pó de fácil sinterização de zircônia parcialmente estabilizada com 3 mol% de ítria (TZ-3Y-E) tem na Figura 2.4 apresentada a microscopia eletrônica de varredura de seus aglomerados esféricos e das partículas primárias que os constituem espaçadas pela porosidade contínua.

Figura 2.4 – Aglomerado esférico de zircônia TZ-3Y-E e partículas primárias.



(a) Aglomerados esféricos. (b) Partículas no aglomerado.

Fonte: Adaptado de Fiocchi, 2014, p. 190.

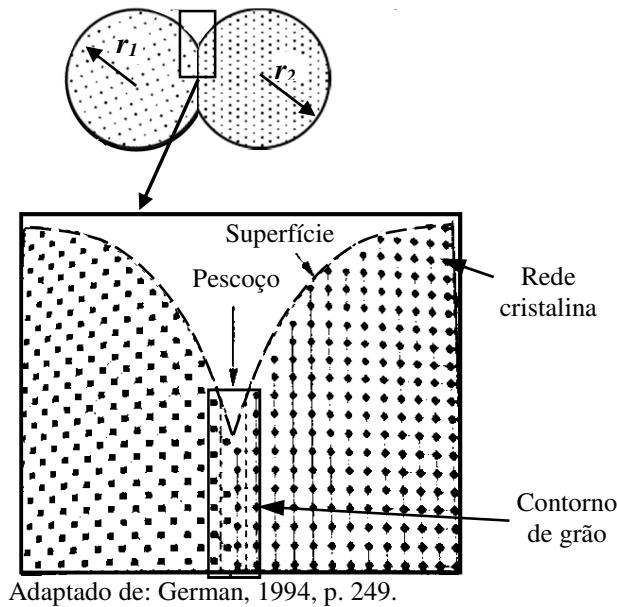
O processo de sinterização ocorre convencionalmente abaixo da temperatura de fusão dos materiais formando ligações coesas conhecidas como pescoços entre as partículas por meio do transporte de massa, isso reduz a porosidade do material promovendo a densificação e o crescimento dos grãos (GERMAN, 1994). As curvaturas das superfícies dos grãos, a pressão externa aplicada e as reações químicas são as forças motrizes que ocasionam a redução da energia livre do sistema e fomentam a sinterização. Na ausência de reações químicas, a maior força motriz será a aplicação de pressão externa. Porém, em várias técnicas de sinterização no estado sólido a única força motriz presente é a curvatura da superfície (RAHAMAN, 2005).

Esta curvatura dá origem a tensão superficial (γ) que em materiais cristalinos está associada a energia necessária (W) para aumentar a superfície em uma unidade de área (A) acrescentando átomos a ela, conforme a Equação 2.1. Logo, depende da orientação cristalográfica de cada grão e do número de ligações de cada átomo nas superfícies dos grãos (KINGERY et al., 1976).

$$dW = \gamma dA \quad (2.1)$$

A formação da curvatura na superfície dos grãos e o pescoço entre eles estão exemplificados na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Contorno de grãos e raio de curvatura.



Adaptado de: German, 1994, p. 249.

No transporte de massa para a formação do pescoço os átomos são deslocados do interior do grão para o pescoço rompendo suas ligações ou distorcendo a rede cristalina, logo, provocam um aumento na energia livre de Gibbs (ΔG) (CHIANG et al., 1997). A variação da energia de um sistema que muda seu estado de equilíbrio é descrita pela combinação da primeira e da segunda lei da termodinâmica, sendo especificada pela Equação 2.2.

$$dG = -SdT + V dP + \gamma dA + \sum \psi_i dm_i \quad (2.2)$$

Na qual S é a entropia, dT é a variação de temperatura, V é o volume da camada superficial, dP é o excesso de pressão, ψ_i é o potencial químico da interface e dm_i o excesso de moles na interface. Se a mudança ocorrer a pressão, temperatura e m_i constantes a expressão pode ser reduzida para a Equação 2.3.

$$\Delta G = \int \gamma dA \quad (2.3)$$

O pescoço formado entre as duas partículas esféricas de raio r_1 e r_2 , representado na Figura 2.5, tem formato tridimensional de uma sela; portanto, a variação da pressão (ΔP) ao longo da superfície do pescoço é definida pela Equação 2.4, conhecida como equação de

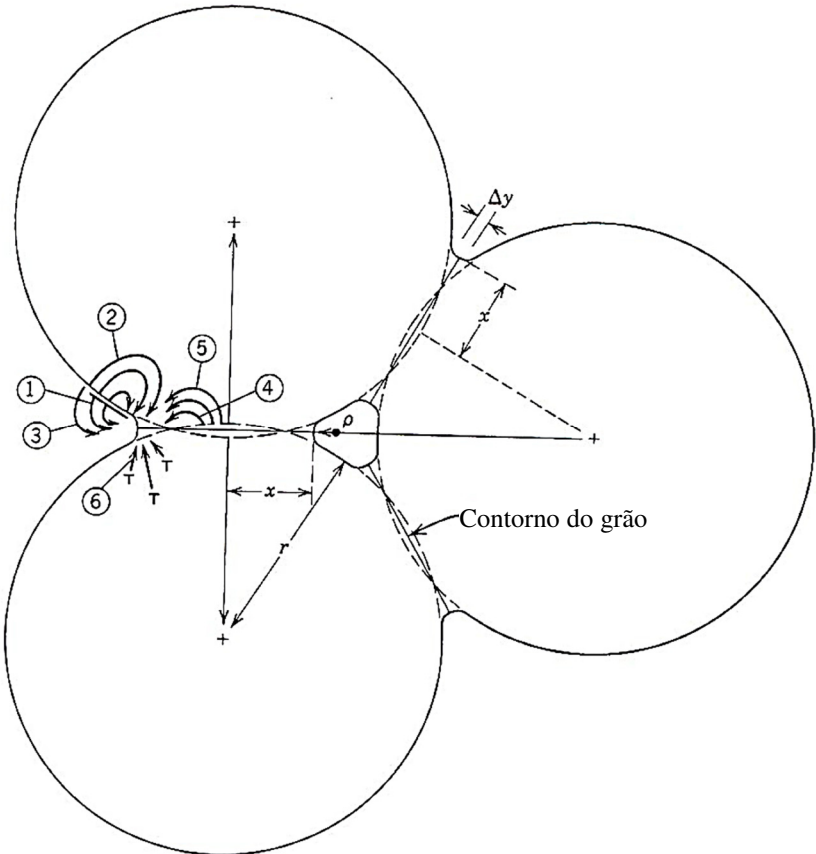
Young-Laplace. Assim, há uma força motriz que induz a transferência de massa para o pescoço (GERMAN, 1994).

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

(2.4)

A pressão da sinterização surge por ação de uma força capilar que foi medida por Cheng e Raj (1988) e tipicamente está entre 0,1 MPa e 1 MPa. Assim, a tensão superficial atua como força motriz da sinterização favorecendo o transporte de massa para o pescoço a partir da superfície, do contorno do grão ou da rede cristalina. Os seis mecanismos de transporte são indicados na Figura 2.6 e detalhados na Tabela 2.1.

Figura 2.6 – Vias para o transporte de massa durante a sinterização.



Adaptado de: Kingery et al., 1976, p. 475.

Tabela 2.1 – Vias para o transporte de massa durante a sinterização.

Número do mecanismo	Via de transporte	Origem da matéria	Destino da matéria
1	Difusão superficial	Superfície	Pescoço
2	Difusão na rede	Superfície	Pescoço
3	Transporte de vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão no contorno	Contorno do grão	Pescoço
5	Difusão na rede	Contorno do grão	Pescoço
6	Difusão na rede	Discordâncias	Pescoço

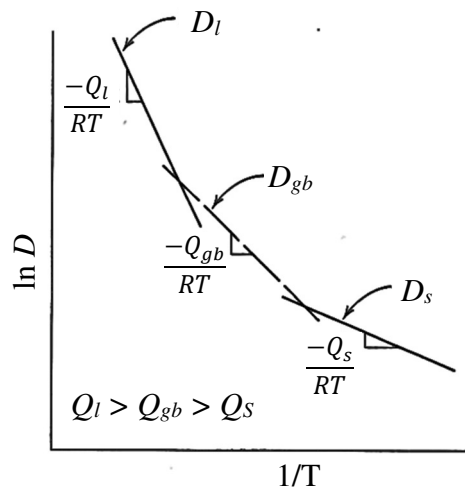
Adaptado de: Kingery et al., 1976, p. 474.

Os caminhos 1, 2 e 3 favorecem o crescimento dos grãos ao levar material da superfície para o pescoço, diminuindo a energia livre da superfície; entretanto, não contribuem para a aproximação dos centros dos grãos. As demais vias de transporte têm como fonte de material o contorno do grão ou sua rede cristalina e promovem a densificação da partícula. Nesses casos a força motriz é o gradiente de tensão entre a superfície do pescoço e o contorno do grão. Isso provoca a movimentação das vacâncias do pescoço para o contorno do grão em sentido contrário a difusão dos átomos, ocasionando a redução da porosidade do material e sua densificação. Ou seja, as vacâncias se concentram no contorno do grão, enquanto a transferência de massa promove o crescimento do pescoço (GERMAN, 1994).

Chiang et al. (1997) afirmam que os seis caminhos para o transporte de massa são concorrentes, sendo que aquele que promover a maior taxa de difusão de material para o pescoço será o dominante. No entanto, o caminho preferencial depende da temperatura, uma vez que os coeficientes de difusão (D) obedecem a lei de Arrhenius, sendo definidos pela Equação 2.5, na qual D_0 é o coeficiente pré-exponencial de difusão. Além disso, as energias de ativação (Q) são maiores para as vias de maior taxa de difusão, na ordem decrescente: a partir da rede cristalina (Q_l), do contorno de grão (Q_{gb}) e da superfície (Q_s); como indicado na Figura 2.7. Assim, maiores temperaturas de sinterização levam a densificação, enquanto temperaturas brandas promovem o crescimento dos grãos.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2.5)$$

Figura 2.7 – Energias de ativação das vias de transporte por difusão.



Adaptado de: Chiang et al., 1997, p. 404.

A sinterização em estado sólido é um processo de difusão ambipolar em que cátions e ânions precisam ser transportados da fonte para o sumidouro. Assim, o mecanismo que limitará

a sinterização será a difusão do elemento mais lento através de sua via mais rápida. Por exemplo, na sinterização da alumina se espera que a difusão de oxigênio ou alumínio no contorno de grão sejam os limitantes; enquanto em um composto estabilizado de zircônia esse papel será da difusão do oxigênio na rede (CHIANG et al., 1997).

Segundo Kingery et al. (1976) quando há transporte de massa em uma cerâmica, o transporte de um elemento eletricamente carregado está geralmente acoplado ao transporte de um íon ou defeito de carga oposta. Assim, deve-se considerar o potencial eletroquímico como força motriz da sinterização. O potencial eletroquímico (μ_i), em J/mol, de um elemento i pode ser escrito como a soma de seu potencial químico (ψ_i) com o potencial elétrico (ϕ), em V, e expresso pela Equação 2.6, na qual z_i representa a carga efetiva do íon e F a constante de Faraday.

$$\mu_i = \psi_i + z_i F \phi \quad (2.6)$$

A Equação 2.2 combinada com a Equação 2.6 leva a Equação 2.7, considerando o potencial eletroquímico também como uma força motriz.

$$\Delta G = \int \gamma dA + \sum \mu_i m_i \quad (2.7)$$

Na difusão ambipolar cátions e ânions fluem na mesma direção, devendo ser considerada quando o transporte por elétrons e buracos for mais lento do que o transporte por íons. Esse comportamento é importante em processos que surgem em resposta à um campo elétrico ou naqueles que resultam em mudança de forma devido a tensões mecânicas como a sinterização e a fluência em materiais cerâmicos (CHIANG et al., 1997; KINGERY et al., 1976).

2.1.2 Deformação, fluência e superplasticidade

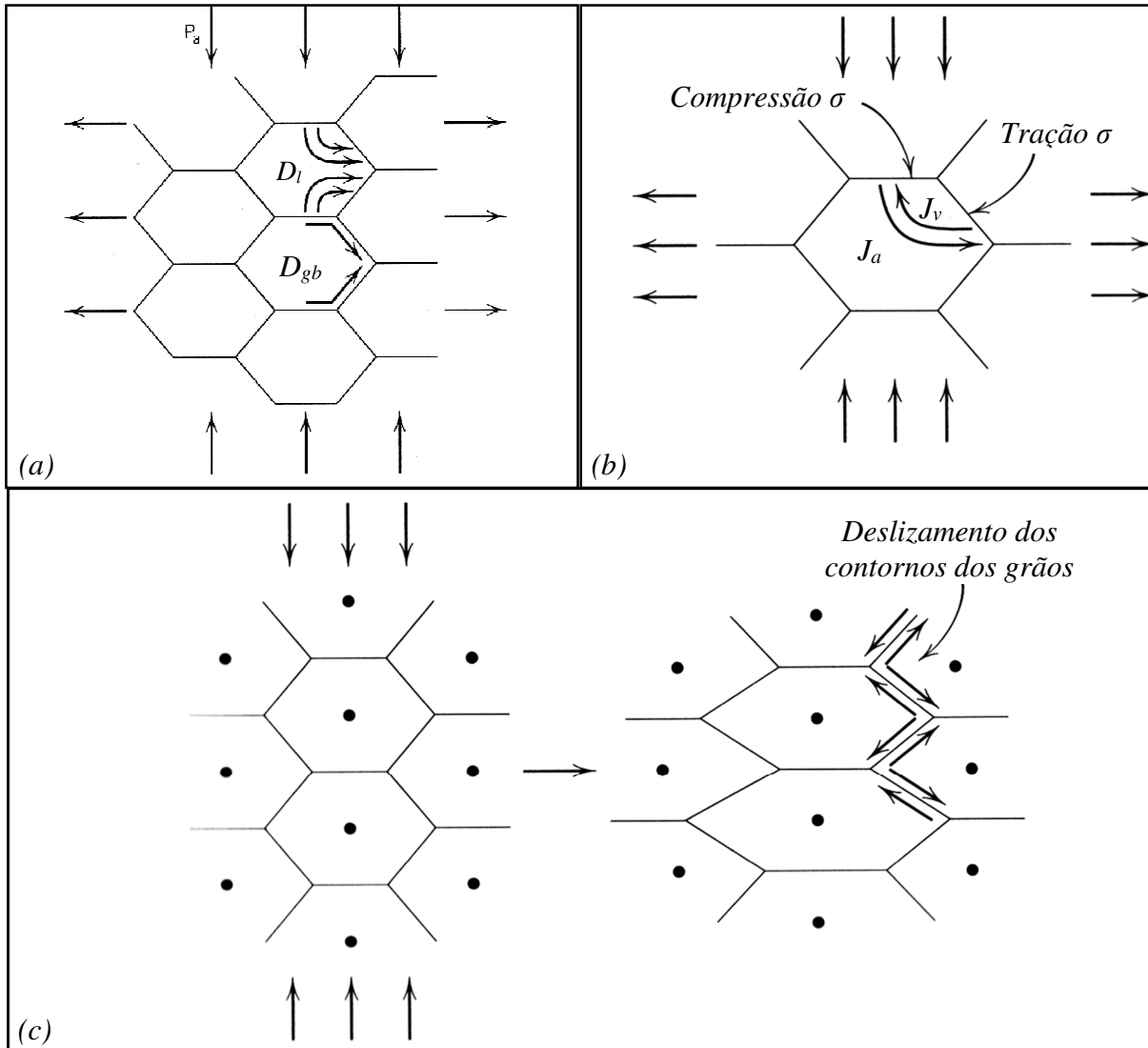
A exemplo da sinterização, a deformação dos materiais cerâmicos também é um processo controlado pela difusão. Essa relação fica mais evidente em baixas taxas de deformação quando as alterações no material policristalino ocorrem sem cavitação ou abertura de trincas, como nos casos de fluência e da superplasticidade

2.1.2.1 Fluência difusional como um exemplo da difusão ambipolar

Chiang et al. (1997) fornecem um exemplo da influência da difusão ambipolar na fluência de um composto policristalino de alumina dopado com magnésia a 1500 °C. Quando o material a alta temperatura é submetido à uma tensão mecânica constante (σ) os grãos se deformam com os átomos difundindo das regiões de compressão para as de tração, podendo se deslocar a partir das redes cristalinas ou dos contornos dos grãos. Em sentido contrário ao fluxo de átomos (J_a) há o fluxo de vacâncias (J_v) que contribuí para contração dos grãos. O alongamento dos grãos no sentido da tração é acompanhado do deslizamento entre seus

contornos, tal que não ocorra abertura de cavidades. A deformação dos grãos e os mecanismos de difusão estão expostos na Figura 2.8.

Figura 2.8 – Deformação dos grãos durante a fluência.



a) Difusão por meio da rede ou dos contornos. b) Fluxo de átomos e vacâncias. c) Deslizamento dos contornos dos grãos.

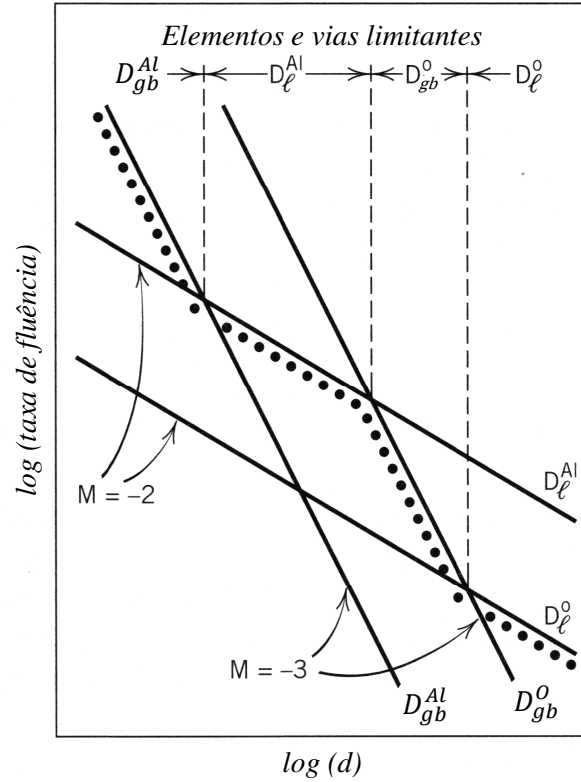
Adaptado de: Chiang et al., 1997, p. 246.

A fluência difusional é então controlada pela difusão ambipolar dos íons de alumínio e oxigênio, sendo limitada pelo elemento mais lento através de sua via mais rápida de difusão, como mostrado na Figura 2.9. Quando restringido pela difusão na rede cristalina a taxa de fluência ($\dot{\epsilon}$) pode ser escrita pela Equação 2.8 empírica de Nabarro-Herring. Mas se a restrição for oriunda da difusão nos contornos de grão a taxa de fluência é expressa pela Equação 2.9 de Coble. Sendo que Ω é o volume da vacância, δ é a espessura do contorno do grão, σ é a tensão mecânica, d é o diâmetro do grão e k é constante de Boltzmann.

$$\dot{\epsilon} = \frac{14 \Omega D_l \sigma}{k T d^2} \quad (2.8)$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{47 \Omega \delta D_{gb} \sigma}{kT d^3} \quad (2.9)$$

Figura 2.9 – Mecanismos da fluência difusional.



Taxa logarítmica da fluência do Al_2O_3 . As linhas com inclinação -2 correspondem a difusão pela rede; as com inclinação -3 a difusão nos contornos de grãos. As linhas pontilhadas representam o mecanismo que controlam a fluência.

Adaptado de: Chiang et al., 1997, p. 249.

A Equação 2.10 de Weertman-Dorn pode ser compreendida como uma forma genérica das formulações anteriores para a fluência, na qual o parâmetro adimensional $\mathcal{A}$ e os expoentes de tensão, n , e do tamanho do grão, p , variam de acordo com o mecanismo dominante. Além disso, b é o vetor de Burgers, G o módulo de elasticidade ao cisalhamento e o termo $\tilde{D}_{eff}$ representa o coeficiente de difusão ambipolar, que para um composto M_xO_y , é definido pela Equação 2.11, de acordo com German (1994).

$$\dot{\epsilon} = \frac{\mathcal{A} \tilde{D}_{eff} G b}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \quad (2.10)$$

$$\tilde{D}_{eff} = \frac{(x+y) \left[D_l^M + \left(\frac{\pi \delta D_{gb}^M}{d} \right) \right] \left[D_l^O + \left(\frac{\pi \delta D_{gb}^O}{d} \right) \right]}{y \left[D_l^M + \left(\frac{\pi \delta D_{gb}^M}{d} \right) \right] + x \left[D_l^O + \left(\frac{\pi \delta D_{gb}^O}{d} \right) \right]} \quad (2.11)$$

Compreende-se, então, a fluência como um fenômeno de deformação plástica irreversível devido à uma tensão constante com taxa de deformação geralmente baixa¹, inferior a 10^{-4} s^{-1} , que ocorre em elevadas temperaturas; sendo o principal mecanismo a difusão nos contornos dos grãos. De modo complementar, outro tipo característico de deformação plástica observada em materiais cerâmicos é a superplasticidade, que compartilha os mecanismos de controle da fluência, entretanto, surge em resposta a taxas de deformação constantes com tensões incrementais (WAKAI et al., 1986).

2.1.2.2 Superplasticidade

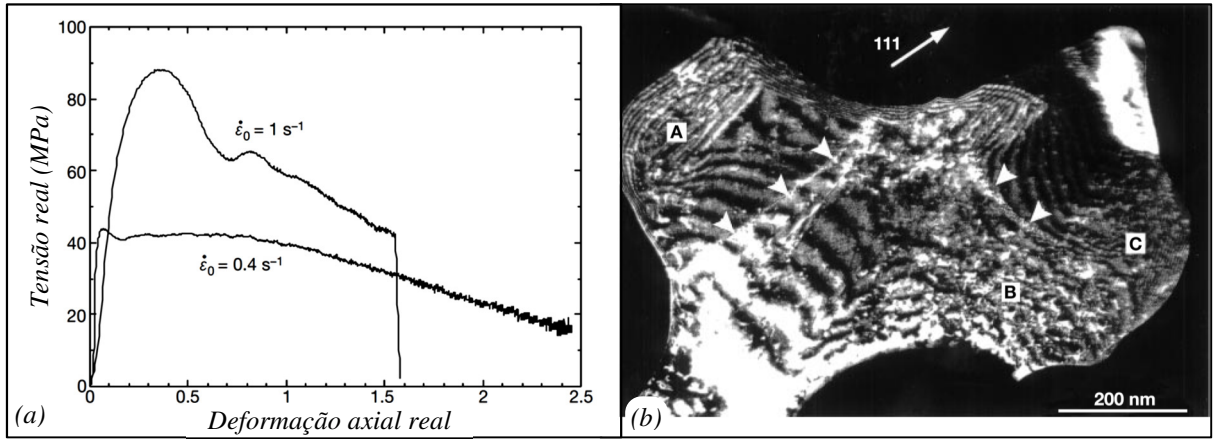
Boch e Nièpce (2007) definem a superplasticidade em materiais policristalinos como a capacidade em deformá-los em mais de 100%. Essa propriedade ganhou destaque em materiais cerâmicos inicialmente na década de 1980 quando constatada para a magnésia, sendo rapidamente identificada em outros materiais como na zircônia tetragonal estabilizada com ítria, no nitreto de silício e em cerâmicas funcionais como o titanato de chumbo e a hidroxiapatita. Como explicam Zhan et al. (2005) a superplasticidade é vista como uma forma alternativa a usinagem para a moldagem de corpos cerâmicos. Contudo, seu uso comercial é muito difícil pois são necessárias temperaturas homólogas, T/T_M (razão entre a temperatura do material e sua temperatura de fusão), acima de 0,5, o que significa mais de 1000 °C em materiais cerâmicos. Além disso, as taxas de deformação geralmente alcançadas estão entre 10^{-6} s^{-1} e 10^{-4} s^{-1} , o que representa dezenas de horas de processamento até que se alcance a forma final do produto (WAKAI et al., 1986). Hiraga et al. (2011) lembram que a deformação superplástica com alta taxa de deformação, ou seja, acima de 10^{-2} s^{-1} , é acompanhada por um crescimento acelerado dos grãos, conhecido por crescimento dinâmico, e pela cavitação intergranular. Sendo que o crescimento dos grãos gera um aumento na tensão de escoamento, favorecendo a cavitação e provocando falhas prematuras.

Por se tratar de um fenômeno atrelado ao escoamento, a superplasticidade depende de mecanismos de deformação como o deslizamento dos contornos de grãos, rotações dos grãos e rearranjos controlados por difusão nos contornos ou no interior dos grãos. Assim, pode ser expressa também pela equação de Weertman-Dorn com os expoentes e coeficientes atrelados a difusão variando de acordo com os mecanismos dominantes. Conforme sugere a Equação 2.10, a taxa de deformação aumenta exponencialmente com a diminuição do tamanho dos grãos; uma redução de 40 % no diâmetro dos grãos frequentemente eleva a taxa de deformação em 10 vezes (HIRAGA et al., 2011). Assim, Kim et al. (2001) mostraram ser possível alcançar uma elongação superior a 1050% a uma taxa de deformação de $0,4 \text{ s}^{-1}$ em um composto com 40 %vol. de

¹ De acordo com Hiraga et al. (2011) taxas de deformação inferiores a 10^{-4} s^{-1} são consideradas baixas; taxas moderadas estão compreendidas entre 10^{-4} s^{-1} e 10^{-2} s^{-1} ; e são elevadas as taxas de deformação maiores que 10^{-2} s^{-1} .

zircônia, 30 %vol. de espinela e 30 %vol. de alumina com tamanho médio dos grãos de 210 nm, sem a fratura prematura e com cavitação de apenas 6 %vol. A alta taxa de deformação reduziu o tempo para alcançar uma elongação de 1000 % de 20 horas ($1,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) para 25 s. Essa diminuição drástica do tempo em que o material está exposto a elevada temperatura também implicou em uma atenuação no crescimento dos grãos. Ademais, a estrutura trifásica inibiu o crescimento dinâmico dos grãos por coibir a difusão entre espécies iguais, uma vez que estão afastadas, e isso minimizou a ocorrência de cavitação. Finalmente, os autores concluíram que a zircônia se deformou plasticamente pelo movimento das discordâncias no interior dos grãos, relaxando a tensão sobre o composto cerâmico e propiciando a deformação plástica da estrutura sem o endurecimento por deformação (encruamento), como apresentado na Figura 2.10.

Figura 2.10 – Deformação superplástica para um composto trifásico.



a) Curva tensão x deformação a 1650 °C. b) MET do grão deformado de ZrO_2 .
As setas na figura (b) indicam os contornos dos subgrãos e as discordâncias intergranulares podem ser vistas nas regiões A, B e C.
Adaptado de: Kim et al., 2011, p. 289 e 290.

Kim et al. (2001) apresentaram uma composição química que seguia os requisitos para a ocorrência de superplasticidade nos materiais cerâmicos mais tarde identificados por Hiraga et al. (2011) e expostos na Tabela 2.2.

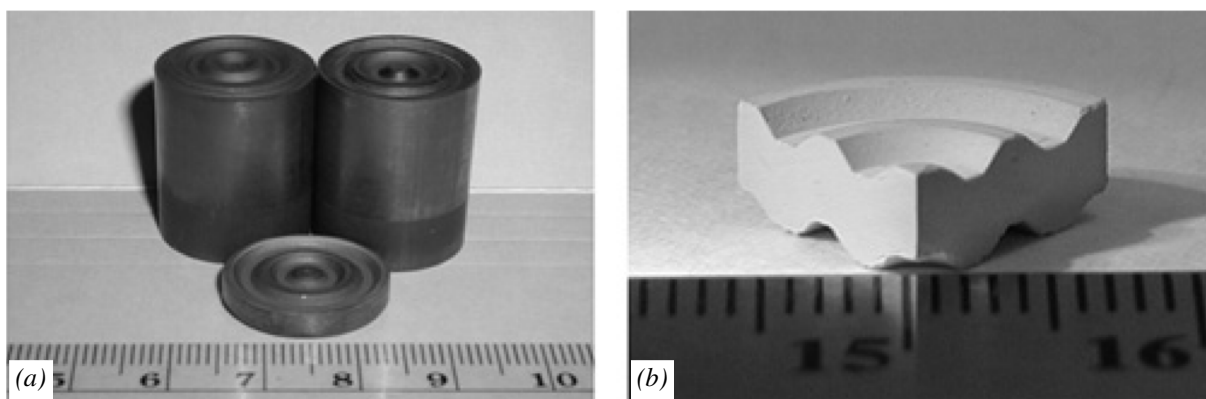
Tabela 2.2 – Condições necessárias para a ocorrência de superplasticidade em elevadas taxas de deformação em materiais cerâmicos.

Requisitos	Relação com os mecanismos
Redução dos tamanhos dos grãos	Taxa de deformação, alívio de tensões, formação de cavitações
Supressão do crescimento dos grãos	Concentradores de tensão, formação de cavitações
Aumento da difusividade	Taxa de deformação, alívio das tensões, formação de cavitações
Estrutura homogênea	Crescimento dos grãos, formação de cavitações
Redução de defeitos	Danos devido à formação de trincas
Aumento da energia de ativação	Formação de cavitações
Melhora dos processos de acomodação	Nucleação de cavitações

Adaptado de: Hiraga et al., 2011, p. 200.

Como exposto anteriormente e discutido por Langdon (2009), tanto a superplasticidade quanto a fluência são fenômenos atrelados aos mecanismos de difusão. Portanto, a solução para explorá-las em cerâmicas avançadas envolve o controle da difusão, seja por meio da utilização de composições químicas específicas como feito por Wakai et al. (1986), Kim et al. (2001) e Hiraga et al. (2007), ou por alterações nos parâmetros da energia livre de Gibbs. Neste sentido, uma técnica estudada por Hulbert et al. (2007) é o uso do equipamento de sinterização por plasma pulsado (SPS) tal que, durante a passagem de corrente elétrica, também se aplique uma tensão de compressão sobre o pó afim de se obter uma peça coesa com geometria complexa. Os autores conformaram superplasticamente um composto de alumina, magnésia e zircônia (AMZ) a 1150 °C a uma taxa de 10^{-2} s^{-1} , como exibido na Figura 2.11.

Figura 2.11 – Composto AMZ deformado superplasticamente em equipamento de SPS.



a) Eletrodos e peça conformada. b) Seção transversal da peça em detalhe.

Adaptado de: Hulbert et al., 2007, p. 1105.

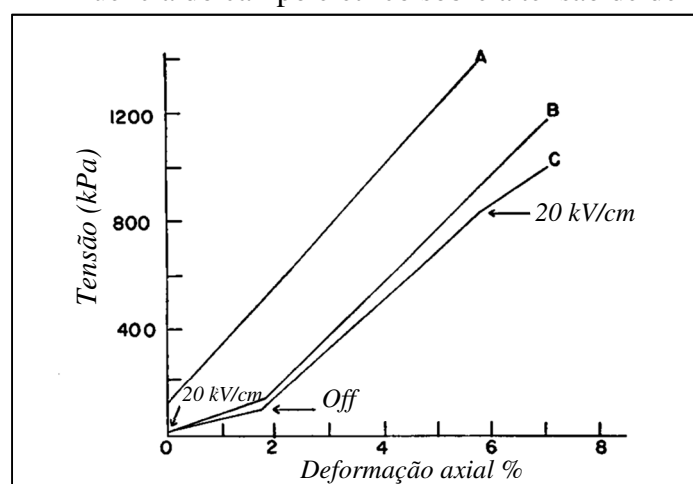
Como afirmam Hulbert et al. (2007), um benefício imediato da utilização do equipamento de SPS é moldar o material rapidamente enquanto ainda está em elevada temperatura; isso mitiga o crescimento dos grãos. Adicionalmente, o campo elétrico pulsado e o pulso de plasma resultam em aumento da taxa de difusão nas superfícies e contornos dos grãos, além de favorecer a difusão iônica por vento eletrônico. Portanto, é razoável pressupor a existência de um sinergismo entre a conformação superplástica no SPS e o incremento nas vias de difusão.

Contudo, ainda não há uso comercial extenso da conformação superplástica de materiais cerâmicos; em contraste com os mais de 50 anos de utilização da superplasticidade dos metais na fabricação de peças com formas curvas e complexas, principalmente pelas indústrias automobilística e aeronáutica (LANGDON, 2009).

2.2 Efeitos do campo elétrico sobre os materiais cerâmicos

Provavelmente, conforme Kataoka et al. (1975), o primeiro registro do efeito da aplicação de um campo elétrico na deformação plástica de um material cerâmico é o trabalho apresentado por Machlin (1959) nos EUA. Nesse estudo, Machlin (1959) observou que um cristal de NaCl a temperatura ambiente ao ser exposto a um campo elétrico tem sua tensão de escoamento e ductilidade afetadas. O autor comprimiu amostras monocristalinas de cloreto de sódio de 3 mm de altura entre dois eletrodos que estabeleciam um campo elétrico inicial de 20 kV/cm e registrou, então, uma queda na tensão de deformação, identificada na Figura 2.12.

Figura 2.12 – Influência do campo elétrico sobre a tensão de deformação do NaCl.



A – Teste no ar sem campo elétrico. B – Teste em óleo. C – Teste no ar.

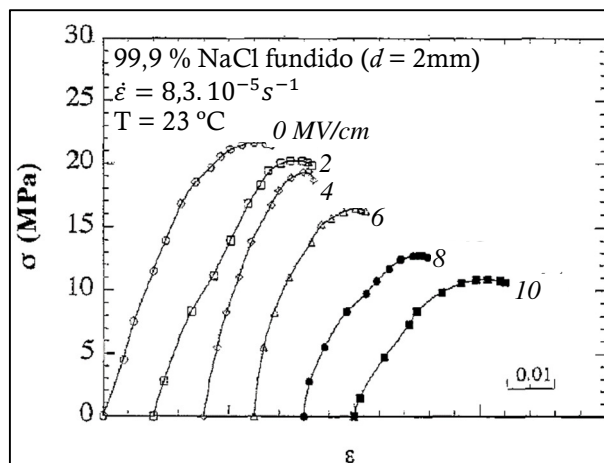
Adaptado de: Machlin, 1959, p. 1110.

Este resultado suscitou outras investigações ao redor do mundo como na extinta URSS por Tsarev et al. (1975), no Japão por Kataoka et al. (1975) e na Inglaterra com Brissend et al. (1979). Tsarev et al. (1975) verificaram que a formação de discordâncias é afetada pela polarização dos dipolos quando um campo elétrico alternado atua durante horas sobre uma amostra de cloreto de sódio com 0,3% mol de CaCl_2 , refletindo na tensão necessária para comprimir o material. Já Kataoka et al. (1975) demonstraram uma variação da curva tensão x deformação do monocristal de cloreto de potássio (KCl) contendo íons de cálcio como impureza similar àquela obtida por Machlin (1959), com redução da tensão mecânica necessária à deformação quando o campo elétrico era aplicado. Entretanto, os testes conduzidos por Kataoka et al. (1975) não envolviam o contato direto dos eletrodos com a amostra, sendo espaçados dela por um vão de 6,5 mm preenchido com óleo de rícino.

Yang e Conrad (1997) avaliaram pela primeira vez o efeito de um campo elétrico na deformação plástica por compressão a temperatura ambiente de NaCl policristalino. Os pesquisadores também relataram a atenuação na tensão de escoamento do material, neste caso

a diminuição foi de cerca de 50% para um campo elétrico de 10 MV/cm estabelecido por eletrodos em contato direto com a amostra durante o ensaio de tração, de acordo com a Figura 2.13.

Figura 2.13 – Curva tensão x deformação para o NaCl policristalino.



Adaptado de: Yang e Conrad, 1997, p. 176.

Os fatores externos ordinariamente considerados na obtenção e processamento dos materiais são o tempo, temperatura e tensão mecânica, sendo negligenciados os efeitos de campos elétricos e magnéticos. Entretanto, estes parâmetros têm influência significativa, principalmente quando atuam em conjunto com os tradicionais tempo, temperatura e pressão. A redução na tensão mecânica necessária para deformar os haletos na presença de campos elétricos, revelada nas pesquisas anteriores, oferece a oportunidade de aumentar a eficiência e a eficácia do processamento de cerâmicas; uma vez que as aplicações destes materiais em componentes e sistemas de uso civil e militar é cada vez maior (CONRAD, 1997).

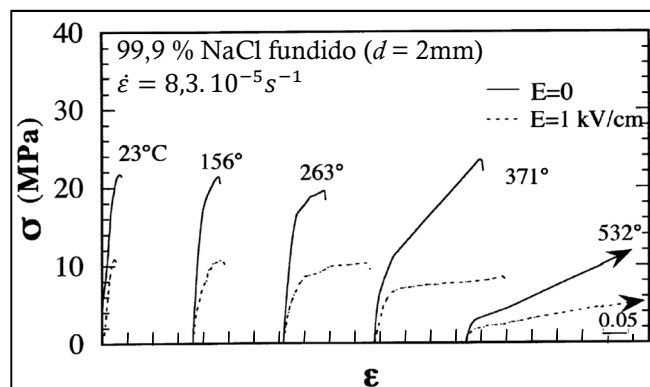
2.2.1 Superplasticidade e efeitos do campo elétrico

Os estudos subsequentes de Yang e Conrad (1998a) visaram determinar a influência de um campo elétrico moderado² na tensão mecânica necessária para deformar um composto policristalino de NaCl a elevadas temperaturas, e sua relação com a temperatura de transição frágil-dúctil. Yang e Conrad (1998a) conduziram testes de compressão submetendo amostras cilíndricas com diâmetro de 2 cm e 5 cm de altura a um campo elétrico de 1 kV/cm com corrente contínua (CC) em uma faixa de temperatura variando de 23 °C até 532 °C, ou seja, entre 28% e 75% da temperatura de fusão do material. Os ensaios ocorreram com uma taxa de compressão de $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e indicaram que o aquecimento contribui com o aumento da plasticidade do

² Admitindo-se o campo elétrico fraco quando inferior a 25 V/cm; como moderado o campo entre 25 V/cm e 1 kV/cm; e como forte se superior a 1 kV/cm.

material e redução da tensão de escoamento, acentuando também a diferença entre o comportamento com e sem a presença do campo elétrico. O efeito do campo elétrico associado a elevadas temperaturas sobre a deformação do cloreto de sódio é exibido na Figura 2.14. Os autores também notaram uma redução de 12%, ou 43 °C, na temperatura de transição frágil-dútil.

Figura 2.14 – Efeito da temperatura na curva de tensão x deformação com e sem a aplicação de campo elétrico.

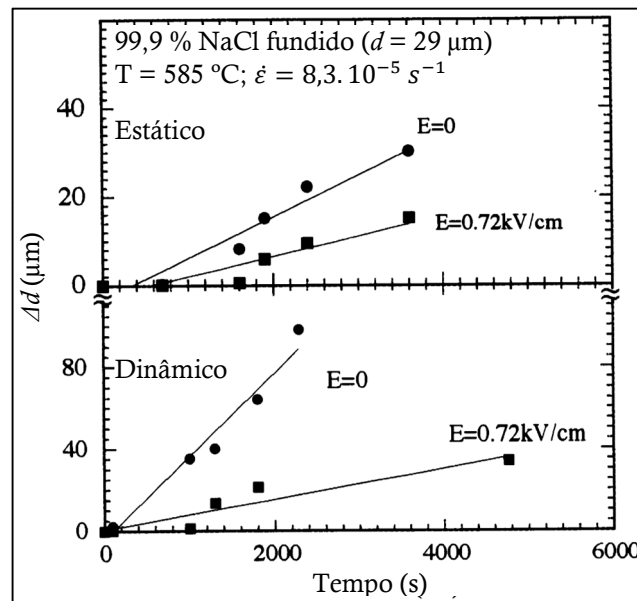


Adaptado de: Yang e Conrad, 1998a, p. 1964.

Ao avaliar as mudanças no comportamento mecânico a temperaturas superiores a metade da T_M , Yang e Conrad (1998a) obtiveram os primeiros resultados da ação de um campo elétrico na deformação superplástica de materiais cerâmicos. Outra observação decorrente destes experimentos e detalhados por Yang e Conrad (1998b) é o retardamento no crescimento dos grãos durante os ensaios com campo elétrico. Como indicado na Figura 2.15, o incremento no tamanho médio do grão (Δd) foi menor na presença de um campo elétrico, tanto para o crescimento estático, com o NaCl simplesmente aquecido, quanto no dinâmico, em decorrência da deformação durante os testes de compressão. Essa diferença na taxa de crescimento dos grãos induziu os pesquisadores a associarem os efeitos do campo elétrico aos mecanismos de difusão presentes no NaCl; além disso, os grãos menores contribuíram para uma maior taxa de deformação.

Os efeitos do campo elétrico sobre a superplasticidade de diferentes materiais foram estudados pelo grupo de pesquisa liderado pelo Professor Hans Conrad da Universidade da Carolina do Norte, que realizou uma série de experimentos incluindo materiais metálicos e cerâmicos, como resumidos em Conrad (2000), Conrad (2002) e Conrad e Yang (2007). Entre estes destacam-se os com alumina (CAMPBELL et al., 1999a; CAMPBELL et al., 1999b; YANG e CONRAD, 1999), magnésia (CONRAD e YANG, 2000) e zircônia (CONRAD e YANG, 2007; CONRAD et al., 2008; CONRAD e WANG, 2014).

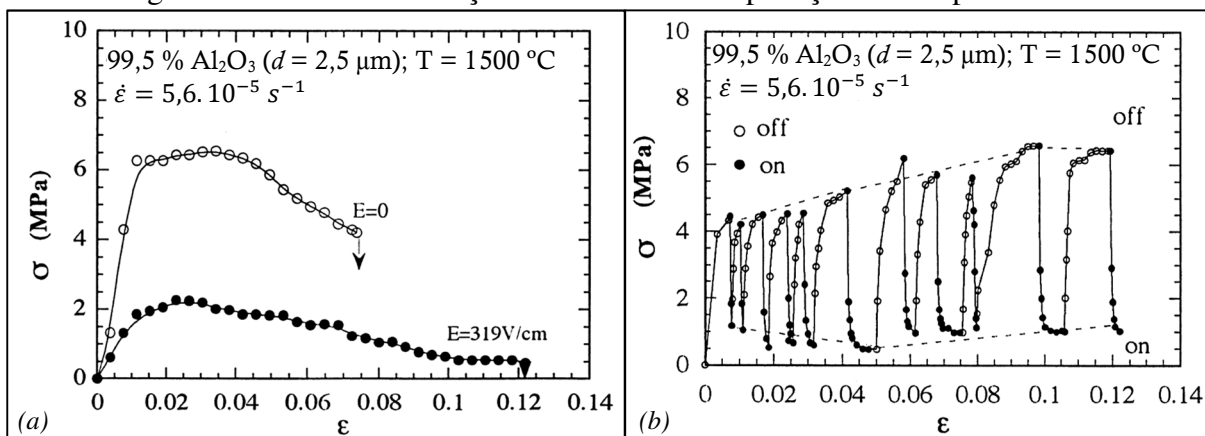
Figura 2.15 – Redução no tamanho dos grãos a 585 °C com e sem campo elétrico.



Adaptado de: Yang e Conrad, 1998b, p. 1445.

Em testes de tração a 1500 °C de amostras de Al_2O_3 com pureza de 99,5 % e grãos de diâmetro médio de 2,5 μm , Yang e Conrad (1999) notaram a diminuição da resistência mecânica do material com a aplicação do campo elétrico. Um campo de intensidade moderada, 319 V/cm, reduziu em cerca de 70% a tensão de escoamento do material a uma taxa de deformação de $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Esse resultado está evidenciado na curva tensão x deformação da Figura 2.16. Na mesma figura, está destacado o efeito reversível do campo elétrico sobre o comportamento mecânico do material. Ao aplicar um campo elétrico pulsado, ligado e desligado, os autores demonstraram que o efeito é rapidamente revertido.

Figura 2.16 – Ensaio de tração de alumina com aplicação de campo elétrico.



a) Campo elétrico constante. b) Campo elétrico pulsado.

Adaptado de: Yang e Conrad, 1999, p. 398 e 399.

Com a tensão de 1,5 kV aplicada, uma corrente elétrica de 20 mA se formava através da amostra de Al_2O_3 de seção transversal 6 mm², logo, o aquecimento Joule foi avaliado como

um fator que poderia contribuir com o amolecimento do material. Assim, os ensaios de tração foram acompanhados da amostragem da temperatura por meio de um termopar tipo B posicionado no interior do corpo de prova e também por medições externas com um pirômetro. Campbell et al. (1999b) constataram um acréscimo de 30 °C decorrente da potência elétrica de 30 W dissipada através da amostra, em uma densidade de 357 mW.mm⁻³. De acordo com os autores, apenas este aumento na temperatura não seria capaz de justificar a queda na resistência mecânica.

Ensaio de tração com taxa de deformação variável foram utilizados por Campbell et al. (1999) para levantar os valores dos coeficientes A , $\tilde{D}_{eff}$, p e n da Equação 2.10 de Weertman-Dorn. Os resultados estão na Tabela 2.3 e mostram que o campo elétrico aumentou em mais de dez ordens de grandeza o coeficiente de difusão, e duplicou a energia de ativação da difusão, Q . Segundo os pesquisadores, ainda que o deslizamento dos grãos tenha permanecido como o modo de deformação superplástica da alumina, o mecanismo de controle dessa acomodação foi alterado de difusão dos íons de Al³⁺ na rede cristalina para difusão dos íons de Al³⁺ ou O²⁻ nos contornos dos grãos ou dos subgrãos.

Tabela 2.3 – Efeitos do campo elétrico nos parâmetros da equação de Weertman-Dorn na deformação plástica da alumina.

E (kV/cm)	$A\tilde{D}_{eff}$	n	p	Q (kJ/mol)
0	$4,6 \pm 0,8.10^4$	$2,2 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	492 ± 3
0,319	$5,3.10^{15}$ a $3,7.10^{22}$	2,2	1,8	880 a 1070

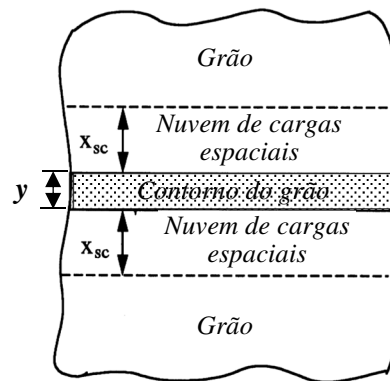
Adaptado de: Campbell et al., 1999b, p. 2822

Conrad (2002) lembrou que existe uma carga elétrica espacial na interface formada entre os grãos dos materiais, como estabelecido por Raj e Pannikkat (1999) e ilustrada na Figura 2.17, que afeta o potencial eletroquímico da difusão entre as superfícies, de acordo com a Equação 2.12. Tal que, o potencial eletroquímico de um íon α (μ_α) é composto como a soma de seu potencial químico (ψ_α) com o potencial elétrico interno (ϕ_i), em V, descontando-se o potencial elétrico na nuvem de cargas (ϕ_α) e a energia associada com a tensão mecânica (σ) necessária para deslocar um volume atômico (Ω_α), sendo que Z_α representa a carga de valência do íon, e a magnitude da carga em Coulombs e X_{SC} a espessura da nuvem de cargas no contorno do grão espaçado uma distância y do grão vizinho. O potencial elétrico na nuvem de cargas é definido pela Equação 2.13.

$$\mu_\alpha = \psi_\alpha + Z_\alpha e(\phi_i - \phi_\alpha) - \sigma \Omega_\alpha \quad (2.12)$$

$$\phi_\alpha = EX_{SC} \quad (2.13)$$

Figura 2.17 – Esquema da carga espacial formada no contorno do grão.



Na qual w é a distância entre os contornos dos grãos e x_{sc} é a espessura da nuvem de cargas espaciais.
Adaptado de: Conrad, 2002, p.105.

Assim, como mostraram Raj e Pannikkat (1999), para um estado em que a diferença de potencial eletroquímico entre o contorno de grão é nulo, ou seja, o corpo está em equilíbrio, a Equação 2.12 pode ser reescrita a fim de explicitar que a aplicação de uma tensão mecânica ocasionará uma diferença de potencial elétrico e vice-versa, Equação 2.13.

$$\Delta\phi = \frac{\sigma\Omega_{\alpha}}{Z_{\alpha}e} \quad (2.13)$$

A redução na tensão de escoamento dos materiais cerâmicos em elevadas temperaturas homólogas na presença de um campo elétrico pode, portanto, ser associada a redução do potencial eletroquímico para a formação de vacâncias nas nuvens de cargas espaciais adjacentes aos contornos dos grãos. Experimentos que corroboram essa ideia foram relatados para materiais como zircônia, alumina e magnésia (CONRAD, 2001 e 2002; CONRAD e YANG, 2007).

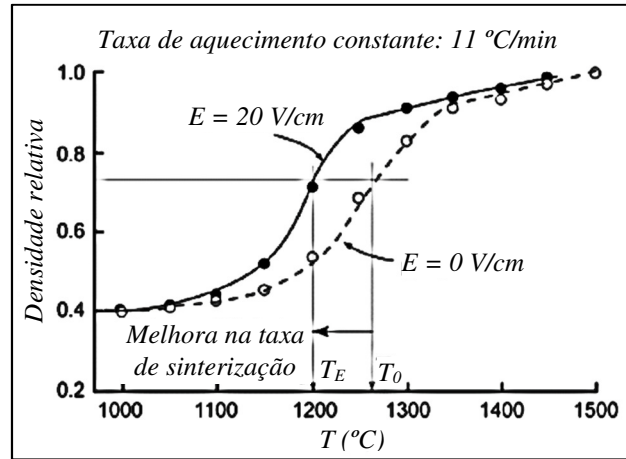
Além disso, se a aplicação de um campo elétrico afeta o potencial eletroquímico das vacâncias de íons nas interfaces de sólidos iônicos, é esperado que o campo elétrico também afete outros fenômenos controlados pela difusão, como a sinterização, conclui Conrad (2002).

2.2.2 Flash sintering

Yang, Raj e Conrad (2010), motivados pela hipótese de que o campo elétrico poderia afetar a sinterização, conduziram experimentos para avaliar esse efeito sobre a zircônia 3Y-TZP. Os pesquisadores posicionaram a amostra de pó compactado no interior de um forno e conectaram-na a uma fonte de tensão, com um eletrodo de SiC em uma extremidade e um fio de platina na outra. Em seguida, aqueceram a amostra de 800 °C até 1 500 °C a uma taxa de 11 °C/min, e por meio do deslocamento do fio de platina preso a amostra, determinaram sua densidade relativa durante a sinterização assistida ou não por um campo elétrico fraco de 20 V/cm. O aumento na taxa de densificação com a aplicação do campo elétrico é apresentada

na Figura 2.18. O teste demonstrou que o campo elétrico acelerou o processo de sinterização, principalmente na faixa de temperatura intermediária, além de levar a obtenção de uma peça consolidada com grãos 40 % menores do que sem a presença do campo elétrico.

Figura 2.18 – Influência de um campo elétrico fraco na densificação da 3Y-TZP.



Adaptado de: Yang et al., 2010, p. 2936.

Os pesquisadores também quantificaram a contribuição do aquecimento Joule devido ao fluxo de corrente através da peça, que na temperatura de 1300 °C promoveu a dissipação de 4 W , uma vez que a condutividade iônica da zircônia aumenta com a temperatura. Supondo que toda a energia térmica da peça é perdida por radiação, é possível estimar a emissão extra provocada pelo fluxo de corrente elétrica como na Equação 2.14. Na qual se assume que a emissividade da cerâmica é a mesma do corpo negro; σ_{SB} é a constante de Stefan Boltzmann; I_0 é a emissão a T_0 , sem campo elétrico; Δw a taxa de energia extra dissipada pela amostra; e, A sua área superficial (YANG, RAJ e CONRAD, 2010).

$$I_0 + \frac{\Delta w}{A} = \sigma_{SB}(T_0 + \Delta T)^4 \quad (2.14)$$

Reescrevendo a Equação 2.14 tem-se a Equação 2.15. Abrindo o produto notável, considerando que ΔT^n é um termo próximo a zero, e tomando o aumento de temperatura proporcional a T_0 obtém-se a Equação 2.16.

$$\sigma_{SB}T_0^4 + \frac{\Delta w}{A} = \sigma_{SB} \cdot (T_0 + \Delta T)^4 \quad (2.15)$$

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{\Delta w}{4A\sigma_{SB}T_0^4} \quad (2.16)$$

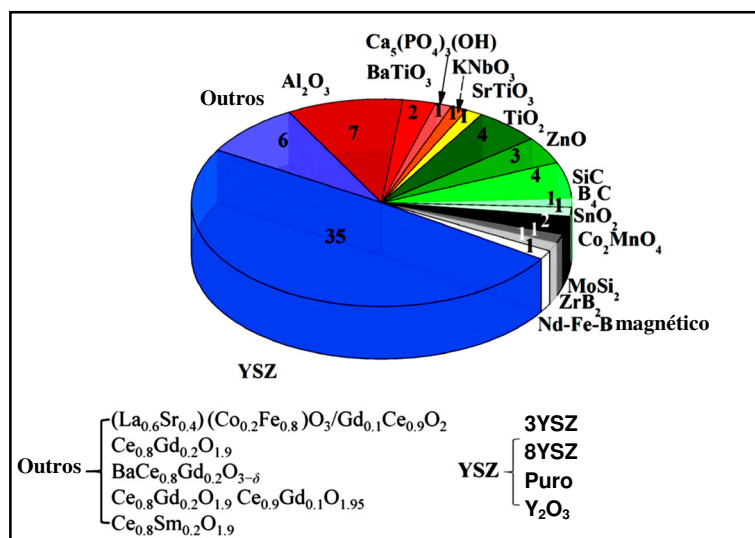
Assim, Yang, Raj e Conrad (2010) estimaram que o aquecimento Joule da amostra foi cerca de 10 °C , ou seja, insuficiente para justificar a elevação da taxa de sinterização.

Contudo, foram nos experimentos seguintes, com campos elétricos mais intensos, que Cologna, Rashkova e Raj (2010) lograram extraordinário êxito, com uma publicação que foi reconhecida como precursora de uma nova era no processamento de materiais cerâmicos

(WRAY, 2013). Cologna, Rashkova e Raj (2010) revelaram que sob a ação de um campo elétrico moderado, 120 V/cm, é possível sinterizar uma peça de zircônia tetragonal estabilizada com ítria a 3 mol%, em apenas 5 segundos a uma temperatura de 850 °C, em contraste com as tradicionais horas necessárias a 1450 °C. Isso significa uma economia considerável de energia no processamento de cerâmicas. Em virtude da rapidez do processo de sinterização e da fotoemissão da amostra durante o fluxo de corrente, os autores denominaram o fenômeno de *flash sintering*.

Graças a promissora perspectiva do *flash sintering* novos estudos foram conduzidos a fim de levantar sua aplicabilidade em diferentes compostos cerâmicos e compreender melhor sua origem e relação com o campo elétrico. Dancer (2016) descreveu os métodos e resultados experimentais de 130 estudos publicados e destaca a ocorrência do *flash sintering* em materiais como a zircônia, carbeto de silício, carbeto de boro, diboreto de zircônio, ítria, alumina, óxido de titânio, óxido de estanho, óxido de zinco, compostos para células de combustível a base de cobalto e lantânio, e materiais ferroelétricos como o titanato de estrôncio, titanato de bário e niobato de potássio. Yu et al. (2016) diagramaram as pesquisas em diferentes materiais no gráfico da Figura 2.19.

Figura 2.19 – Artigos publicados sobre flash sintering agrupados por material.

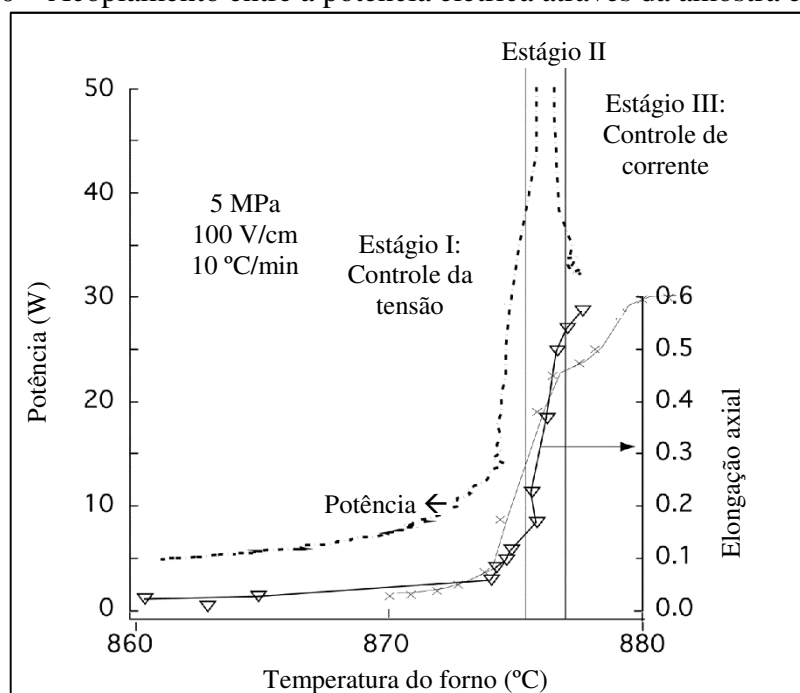


Em tons de azul estão agrupados os condutores de íons de oxigênio, em tons de vermelho os óxidos isolantes, em tons de verde os semicondutores e os metais em tons de cinza.

Adaptado de: Yu et al., 2016, p. 11.

Francis (2013) explicou o *flash sintering* a partir da variação da potência elétrica que flui através da amostra quando esta é aquecida no forno durante a aplicação de um campo elétrico. Os três estágios do *flash sintering* estão assinalados na Figura 2.20.

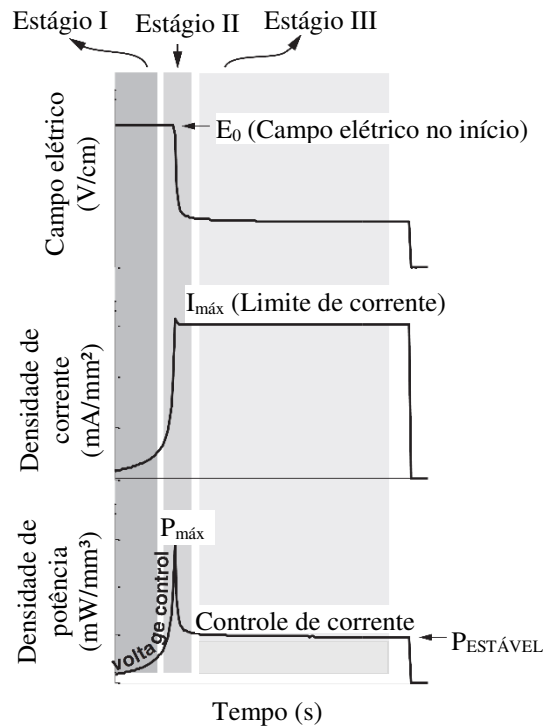
Figura 2.20 – Acoplamento entre a potência elétrica através da amostra e sua densificação.



Variação da potência e densificação de uma amostra de 3YSZ em função da temperatura do forno.
Adaptado de: Francis, 2012, p. 114.

Ao aumentar a temperatura da amostra sua condutividade elétrica aumenta de modo não linear até que um pico de corrente seja atingido, similar ao fenômeno de ruptura dielétrica. A esse primeiro estágio foi dado o nome de período de incubação, podendo se estender por segundos ou horas, de acordo com a temperatura inicial do material e a intensidade do campo aplicado. No estágio II, ocorre um pico de potência através da amostra, já que a condutividade elétrica dessa aumenta muito. Como as fontes de alimentação utilizadas nos experimentos de *flash sintering* operam com modo de controle de tensão e corrente, o estágio II marca o período de transição entre o controle de tensão da fonte, resistividade alta da cerâmica, para o modo de controle de corrente, com a resistividade baixa da peça. Já no estágio III, melhor observado na imagem da Figura 2.21, ocorre um equilíbrio termodinâmico do processo. Com a elevação da temperatura da amostra pelo fluxo de corrente, a resistividade elétrica do material diminui e isso provoca uma redução da potência dissipada, e, conseqüentemente, o resfriamento do corpo. Mas, quando a temperatura cai, a resistividade elétrica aumenta, tal como a potência dissipada, aquecendo a amostra novamente e estabelecendo um regime estacionário. No terceiro estágio do *flash sintering* a peça pode ser retirada do forno e sustentada no estado de excitação apenas pela aplicação do campo elétrico (FRANCIS, 2013).

Figura 2.21 – Estágios do *flash sintering* para o forno com temperatura constante.

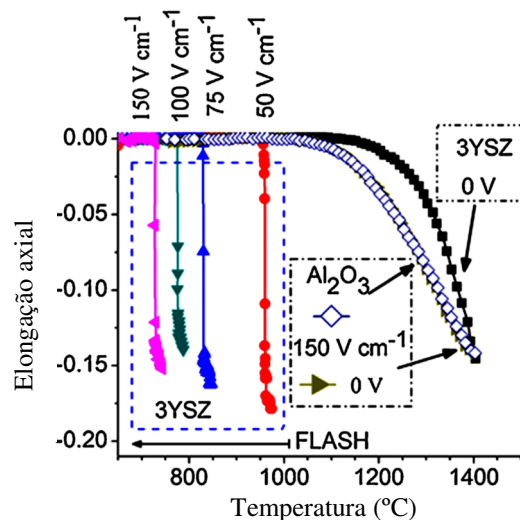


Adaptado de: Jha e Raj, 2014, p. 3106.

Francis e Raj (2013) esclareceram que é no final do período de incubação que o *flash sintering* se inicia; sendo o estágio II marcado por uma densificação intensa, na qual o material alcança 82% de sua densidade teórica. Já no estágio III, além da densificação final da amostra, há crescimento dos grãos.

Os testes conduzidos por Naik et al. (2014), dispostos na Figura 2.22, indicaram a redução na temperatura de sinterização pela ação do campo elétrico na zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria. Mesmo que os autores não tenham observado o efeito do campo elétrico sobre a alumina, o campo elétrico empregado foi de apenas 150 V/cm; de acordo com Cologna et al. (2011) para que ocorra o *flash sintering* na alumina a intensidade mínima deveria ser 500 V/cm.

Figura 2.22 – Redução na temperatura de sinterização por ação do campo elétrico.

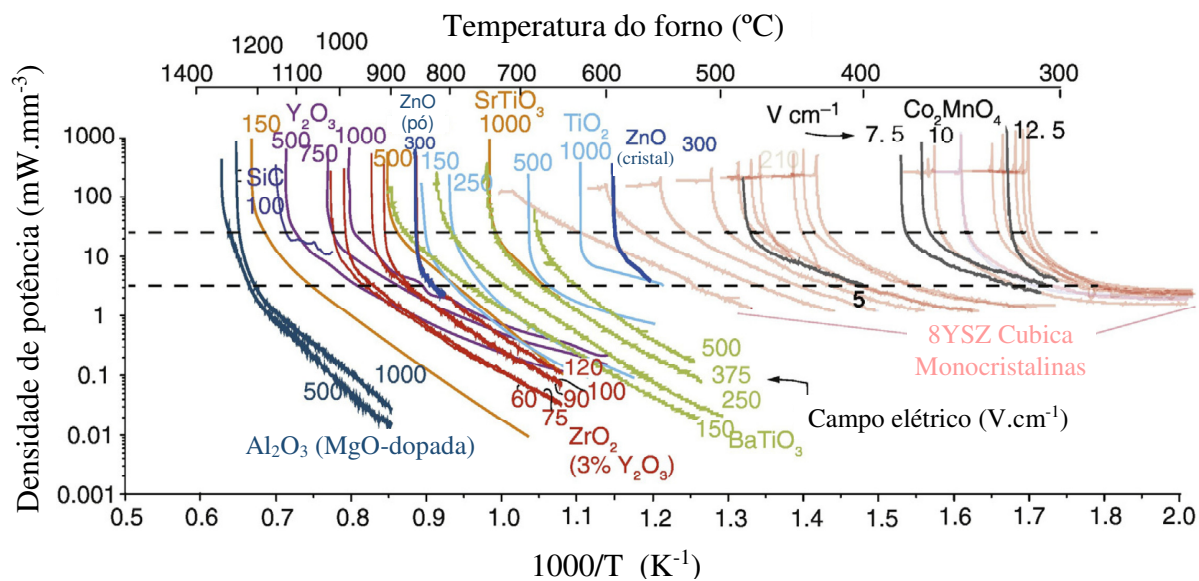


O encolhimento da amostra é efeito da densificação durante a sinterização da 3Y-TZP.

Adaptado de: Naik et al., 2014, p.3

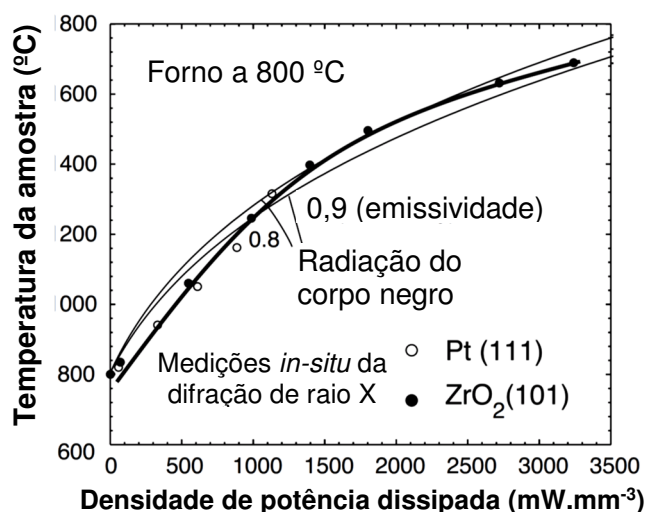
As causas do *flash sintering*, tal como as que acentuam o comportamento superplástico, permanecem em discussão. Entretanto, ainda no começo dos estudos vários pesquisadores responsabilizaram o aquecimento Joule como mecanismo exclusivo e suficiente para caracterizar esses fenômenos do campo elétrico. Narayan (2013), por exemplo, argumentou que a segregação de defeitos causa aumento do transporte de iônico e eletrônico nos contornos de grãos e nas discordâncias, e isso promoveria um aquecimento seletivo dessas interfaces até sua fusão. O autor trouxe evidências que vacâncias podem segregar alcançando concentrações superiores a 10^{19} cm^{-3} .

Recentemente, Yadav e Raj (2017a) demonstraram que o aumento abrupto da condutividade elétrica, nomeado como *flash*, também ocorre em monocristais de zircônia cúbica estabilizada com 8 mol% de ítria (8YSZ) para valores de densidade de potência similares aqueles que do *flash sintering* de vários óxidos, como exemplificado na Figura 2.23. Contudo, os monocristais não apresentam contornos de grãos. Os autores estimaram ainda a energia de ativação do *flash* em 64 kJ.mol^{-1} , que é ligeiramente inferior a energia de ativação para a difusão de íons de oxigênio, que está entre 77 kJ.mol^{-1} e 115 kJ.mol^{-1} , e isto pode ser evidência de condução elétrica por elétrons.

Figura 2.23 – Faixa de densidade de potência para ocorrência do *flash sintering*.

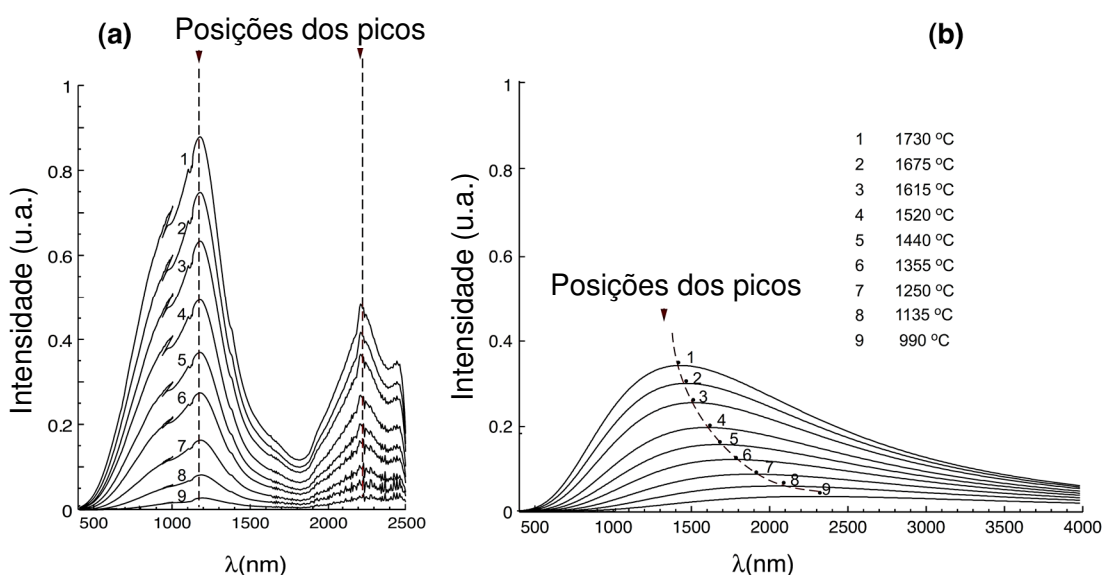
A fim de promover uma investigação mais precisa sobre o aquecimento Joule, Terauds et al. (2015) investigaram a fotoemissão de uma amostra de 3Y-TZP e sua temperatura durante o estágio III do *flash sintering* no acelerador de luz síncrotron sul coreano, Pohang Light Source II. Com o feixe de luz os pesquisadores puderam mensurar a dilatação dos planos atômicos durante o estágio III e verificar que o modelo térmico considerando apenas a perda por radiação, com o material se comportando como um corpo negro, estava de acordo com os resultados medidos, vide Figura 2.24. Neste experimento a temperatura foi estimada para a área de 0,75 mm² transpassada pelo feixe, ou seja, englobou o gradiente térmico da espessura da amostra, que mais tarde foi determinado por Lebrun et al. (2016) como sendo inferior a 10 °C quando a densidade de potência era inferior a 1000 mW/mm³. Ademais, os picos de energia na fotoemissão não se deslocaram para comprimentos de onda menores a temperaturas maiores, o que seria esperado para um corpo negro submetido a aquecimento Joule, como exibido na Figura 2.25. Assim, estes resultados ajudam a consolidar a ideia de que o campo elétrico afeta também o transporte de íons, de vacâncias e dos pares de elétrons e buracos.

Figura 2.24 – Temperatura da amostra e predição a partir do modelo de emissão do corpo negro.



Adaptado de: Terauds et al., 2015, p. 3198.

Figura 2.25 – Fotoemissão da 3YSZ no estágio III para diferentes temperaturas.



a) Fotoemissão da cerâmica. b) Espectro teórico do corpo negro mostrando a mudança de posição do pico de energia na direção do ultravioleta.

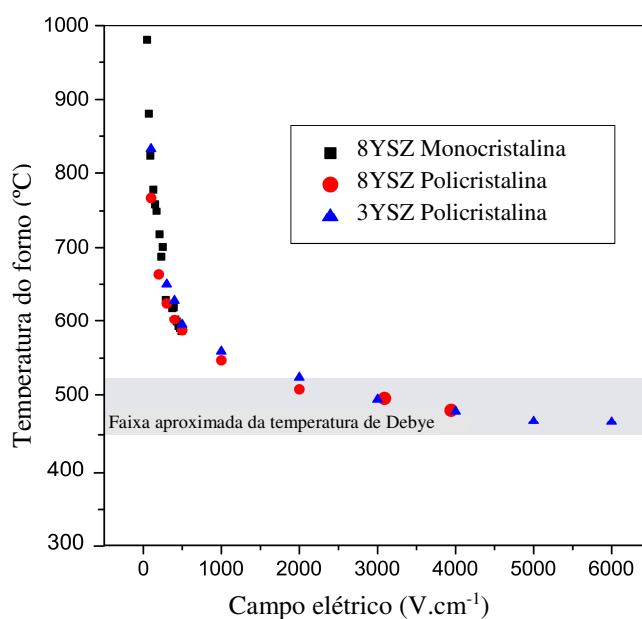
Adptado de: Terauds et al., 2015, p. 3198.

Yadav e Raj (2017b) afirmaram que o *flash sintering* surge como uma sequência de acontecimentos que envolvem desde o aquecimento Joule até eventos mais complexos na escala atômica. Os autores propuseram que a temperatura de Debye³ talvez seja a mínima possível para início do *flash sintering*, pois o fenômeno parece estar associado às vibrações não lineares da rede cristalina que são mais significativas acima dessa temperatura. Como apontado na

³ A temperatura de Debye pode ser compreendida como aquela que define o menor comprimento de onda na qual a vibração coletiva da rede cristalina dá lugar às vibrações térmicas independentes de cada célula da rede, ou não-lineares, o que geralmente ocorre quando o comprimento de onda é próximo ao menor parâmetro da rede (GARAI, 2009).

Figura 2.26, o aumento da intensidade do campo elétrico restringiu a diminuição da temperatura de início do *flash sintering* até aquela próxima a temperatura de Debye para compostos de zircônia cúbica estabilizada com ítria. Essa hipótese foi corroborada por Yoon et al. (2017) que por meio de difração de raio X durante o *flash* mediram uma expansão excessiva da rede cristalina com os átomos de oxigênio do rutilo (TiO_2) se distanciando mais do que o esperado para a dilatação térmica do cristal, enquanto os átomos de titânio permaneceram dentro do deslocamento previsto. Isso foi considerado um indicativo das vibrações não-lineares da rede cristalina, que poderiam precipitar a formação de defeitos de Frenkel como oxigênios intersticiais. Yoon et al. (2017) explicam que as vibrações não-lineares da rede podem reduzir o módulo de cisalhamento que por sua vez representaria uma diminuição na barreira energética para a formação daqueles defeitos.

Figura 2.26 – Temperatura de flash sintering em função do campo elétrico aplicado para corpos de prova policristalinos ou monocristalinos de zircônia estabilizada com ítria.

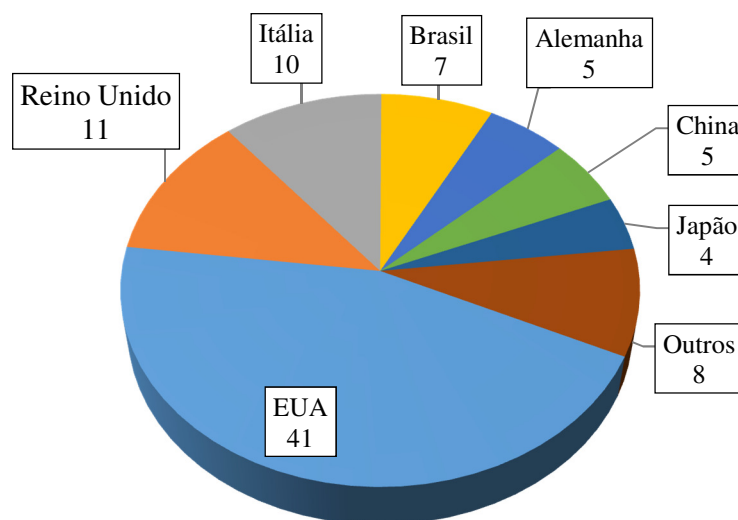


Adaptado de: Yadav e Raj, 2017b, p. 4.

Yu et al. (2016) ao sintetizarem os estudos sobre o *flash sintering* traçaram, também, um diagrama com a contribuição por países a esta nova área do conhecimento. Até abril de 2016 foram publicados 7 artigos com o primeiro autor sendo um brasileiro, como assinalado na Figura 2.27. Dentre estes trabalhos, 4 artigos têm como primeiro autor o Professor Reginaldo Muccilo do IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) e dois são do Professor Jean-Claude M'Peko do IFSC (Instituto de Física de São Carlos) da Universidade de São Paulo em parceria com o Professor Rishi Raj. O pioneiro nos estudos sobre *flash sintering* no Brasil foi o Professor Reginaldo Muccilo que dedicou a maior parte de suas investigações à interpretação dos mecanismos do fenômeno e sua utilização em eletrocerâmicas (MUCCILO et al., 2014;

MUCCILO et al., 2013; MUCCILO et al., 2012; MUCCILO et al., 2011). Já o Professor Jean-Calude M'Peko tem-se empenhado em analisar as aplicações do método em eletrocerâmicas (JESUS, et al., 2016; M'PEKKO et al., 2014; M'PEKKO et al., 2013).

Figura 2.27 – Contribuição nas publicações por país desde o trabalho pioneiro de Cologna et al. (2010) até abril de 2016.



Adaptado de: Yu et al., 2016, p. 11.

2.3 Vidros

Os vidros que são abordados nesta tese são aqueles classificados como materiais cerâmicos por Boch e Nièpce (2007) e Kingery et al. (1976); isto é, são compostos inorgânicos que apresentam ordem em pequenas distâncias, mas não uma longa rede cristalina periódica e ordenada como nas cerâmicas cristalinas. Esta estrutura é obtida, geralmente, quando um líquido é resfriado por certo caminho até abaixo de sua temperatura *liquidus* e as moléculas ou átomos que o formam passam a se mover muito lentamente e não conseguem, em um tempo prático, relaxar e se rearranjar em uma forma cristalina mais estável. Guardando, assim, ordem em uma escala de 3 à 10 vezes as distâncias interatômicas de seus constituintes, como àquela do próprio líquido super-resfriado (LSR) da qual deriva; enquanto formas cristalinas possuem ordem em distâncias superiores a 100 vezes as distâncias interatômicas (Le BOURHIS, 2008).

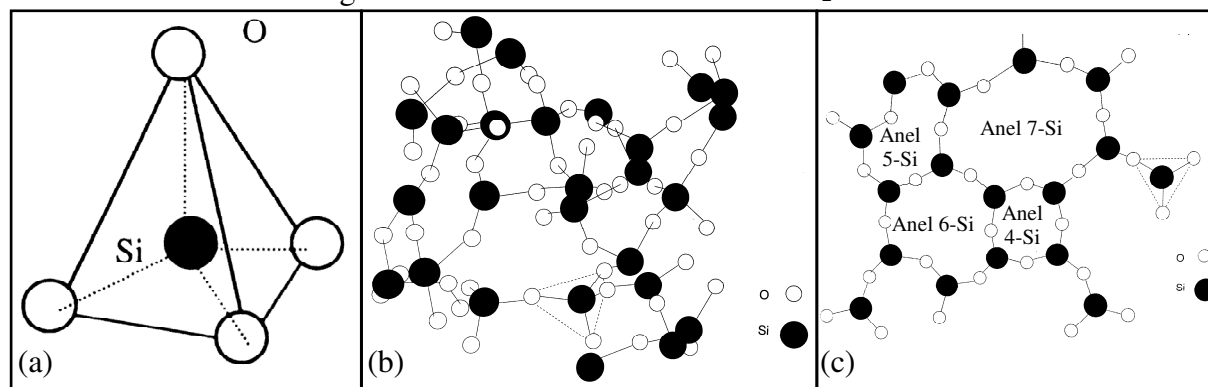
Uma descrição mais intuitiva para o vidro fornecida por Zanotto e Mauro (2017) é que esse é um estado da matéria que não está em equilíbrio termodinâmico e não é cristalino, que parece sólido em uma curta escala de tempo, mas que relaxa continuamente em direção ao estado líquido.

2.3.1 Vidro soda-cal-sílica

Compostos essencialmente por silício e oxigênio, os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre, os vidros a base de silicatos têm sido utilizados desde a Idade da Pedra, quando obsidianas eram aproveitadas como ferramentas e pontas de flecha. Atualmente, o vidro soda-cal-sílica é o mais empregado pelo homem. De acordo com Le Bourhis (2008), a composição desse vidro foi pouco alterada desde o século XIX, sendo constituído, geralmente, por 71–73% de SiO_2 , 13–15,5% de Na_2O , 6,5–12% de CaO , 2–4,5% de MgO , 0–1% K_2O , e 0–2% de Al_2O_3 (% em peso). Já as tecnologias de fabricação têm evoluído, com destaque para a automação do processo de sopro no final do século XIX e a introdução do processo *float* pela companhia inglesa Pilkington Brothers nos anos de 1950.

Os tetraedros de sílica ilustrados na Figura 2.28 são os formadores elementares da rede dos vidros de silicatos. As correntes constituídas pelas conexões entre os vértices dos tetraedros, Si–O–Si, originam anéis de diferentes tamanhos, dependendo da história térmica do vidro (Le BOURHIS, 2008). Ainda que o vidro de sílica puro, ou sílica fundida, seja interessante por sua estabilidade química, resistência ao choque térmico e utilização em alta temperatura seu processamento deve correr acima de 1750 °C. Logo, são adicionados elementos modificadores da rede como o sódio, que diminui a temperatura *liquidus* do vidro, e o cálcio, que aumenta a resistência química. Esses modificadores rompem a ligação Si–O–Si. Cada molécula de Na_2O , por exemplo, resulta na formação de dois oxigênios não pontantes, ou *nonbridging oxygen* (NBO), que deixam de conectar os tetraedros pelos vértices, vide Figura 2.29. As cargas negativas que surgem são compensadas pelos íons Na^+ . Por meio da inclusão dos modificadores de rede e de elementos intermediários, como o Al^{3+} , que substitui o Si^{+4} na rede, é que são obtidos os vidros soda-cal-sílica de processamento facilitado e vasta aplicabilidade (CHIANG et al., 1997).

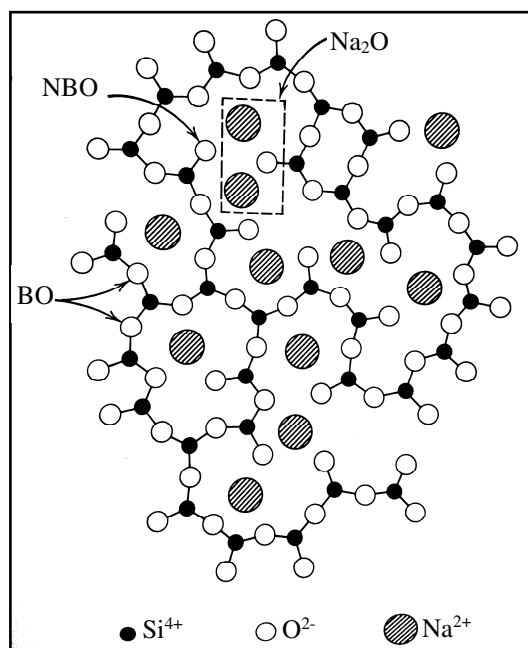
Figura 2.28 – Estrutura do vidro de SiO_2 .



a) Tetraedro elementar. b) Estrutura tridimensional do vidro de sílica. c) Anéis da rede em um plano.

Adaptado de: Le Bourhis, 2008, p. 54-56.

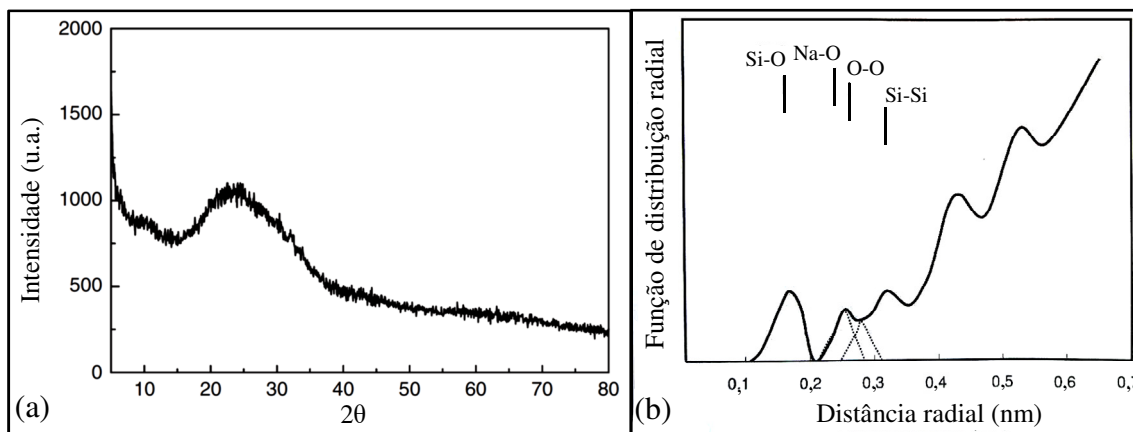
Figura 2.29 – Representação esquemática da estrutura de vidro de silicato de sódio.



BO: Bridging oxygen; NBO: nonbridging oxygen.
Adaptado de: Chiang et al., 1997, p. 89.

O espectro de difração de raio X do vidro soda-sílica, Figura 2.30(a), não apresenta os picos característicos dos materiais cristalinos e sim uma curva dispersa similar a dos materiais amorfos. Entretanto, a ordem em curta escala do material é evidenciada pela densidade com que os átomos estão distantes radialmente; e, pode ser obtida por meio do cálculo da função de distribuição radial (FDR) a partir do espectro. Os primeiros picos na FDR da Figura 2.30(b) correspondem ao afastamento entre o Si-O do tetraedro, às ligações Na-O e O-O e à distância intertetraedros Si-Si. Após poucas distâncias atômicas não é mais possível observar o ordenamento estrutural do vidro (CHIANG et al., 1997; Le BOURHIS, 2008).

Figura 2.30 – Espectro típico de difração de raio X do vidro de sílica e curva de distribuição radial.



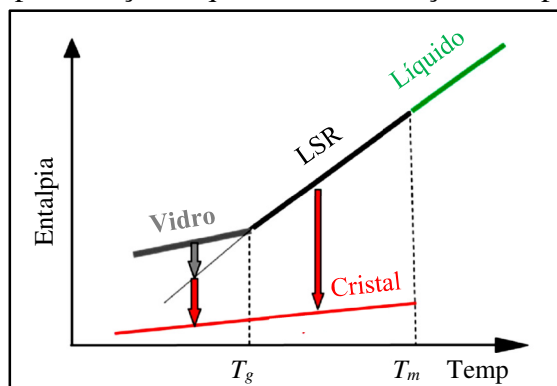
a) Espectro de difração de raio X do vidro soda-sílica. b) FDR do vidro soda-sílica.

Adaptado de: a) Dey et al., 2011, p. 147; b) Le Bourhis, 2008, p. 63.

2.3.2 Temperatura de transição vítrea, relaxação e potential energy landscape

O congelamento da estrutura atômica do LSR é marcado por uma mudança no comportamento das propriedades extensivas, o que caracteriza a temperatura de transição vítrea (T_g) e o início do estado vítreo (KINGERY et al., 1976). Como pode ser visto na Figura 2.31, a evolução da entalpia do vidro com a temperatura é diferente daquela nos estados precursores.

Figura 2.31 – Representação esquemática da relação entalpia x temperatura.



As setas indicam a tendência de evolução da estrutura ao longo do tempo.

Adaptado de: Zanotto e Mauro, 2017, p. 491.

Usualmente, a T_g é determinada por experimentos de calorimetria exploratória diferencial (DSC) ou por dilatometria com variação da temperatura a uma taxa entre 5 °C/min e 20 °C/min, isto é, cerca de 1 °C a cada 5 s. Deste modo, a temperatura de transição vítrea indica o momento em que se impede o LSR de se rearranjar em um estado de menor energia, ou seja, o tempo de observação do experimento passa a ter a mesma ordem de grandeza que o tempo médio da relaxação estrutural (τ_R); estando próximo a 30 s para os vidros de silicato analisados dessa maneira. O τ_R é definido por meio das relações de Maxwell na forma da Equação 2.17, na qual $\eta(T)$ é a viscosidade do vidro em função da temperatura e G_∞ é o módulo de elasticidade ao cisalhamento a uma taxa infinita, também denominado resposta elástica instantânea, que pouco é modificado com a temperatura (ZANOTTO e MAURO, 2017).

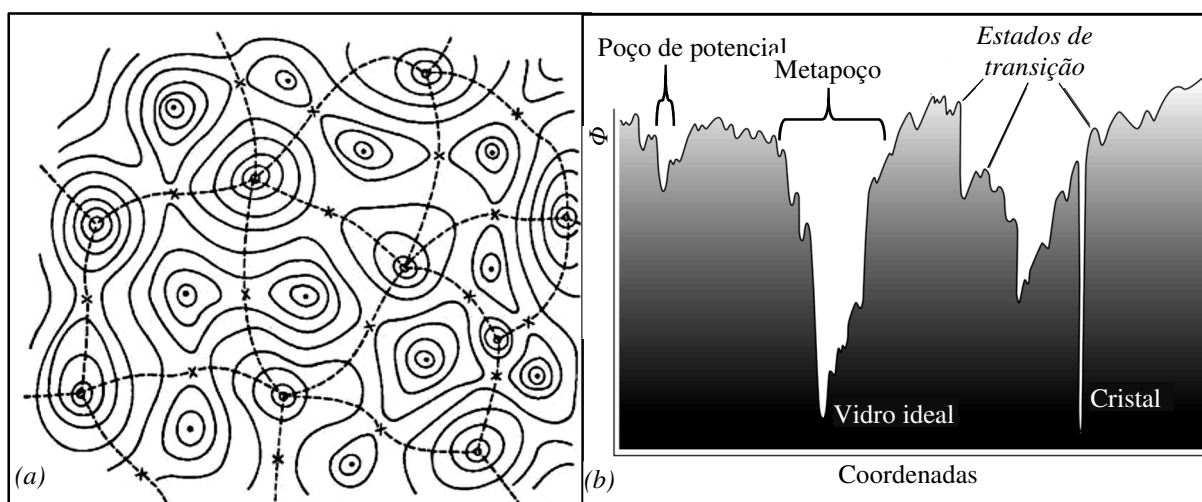
$$\tau_R = \frac{\eta(T)}{G_\infty} \quad (2.17)$$

Angell et al. (2000) afirmaram que uma abordagem mais abrangente e prática sobre os complexos fenômenos termodinâmicos que são a transição vítrea e a relaxação estrutural é a representação desses por meio do relevo do potencial energético, uma tradução livre do inglês: *potential energy landscape* (PEL). Um conceito que partiu das premissas desenvolvidas por Gibbs e DiMarzio (1958), Adam e Gibbs (1965) e Goldstein (1965 e 1969) e foi estabelecido por Stillinger e Weber (1984) e Stillinger (1995). Gibbs e DiMarzio (1958) e Adam e Gibbs (1965) teorizaram a transição vítrea como um fenômeno termodinâmico associado a

probabilidade das moléculas do LSR se rearranjarem cooperativamente para configurações de menor entropia, portanto, para cada movimento das partículas uma barreira de potencial energético tem que ser vencida. Em estados de elevada entalpia, pequenas porções do material podem se rearranjar; com a diminuição da temperatura, o tamanho mínimo da região que deve se rearranjar aumenta até existirem poucas ou mesmo apenas uma só configuração para o sistema, a cristalina. Segundo Goldstein (1969), a medida que as partículas se unem a interferência entre elas inibe a difusão livre característica dos líquidos e gases. Logo, há uma temperatura de cruzamento (T_c), próxima a $\frac{4}{3}T_g$, abaixo da qual a apenas os estados de energia decorrentes da própria vibração térmica dos átomos estariam acessíveis, uma vez que a probabilidade de que grandes rearranjos estruturais possam acontecer é insignificante e a barreira energética para tal muito maior do que aquela que a vibração pode vencer (ADAM e GIBBS, 1965; GIBBS e DiMARZIO, 1958; GOLDSTEIN, 1965 e 1969).

Stillinger (1995) explicou que a função de energia potencial, $\Phi(r_i...r_n)$, contém os potenciais de interação entre os átomos, íons ou moléculas que compõem o vidro e depende da localização espacial, r_i , de cada partícula. A energia potencial inclui contribuições de multipolos eletrostáticos, efeitos de polarização, ligações covalentes, pontes de hidrogênio e interações entre nuvens de elétrons, sendo intrinsecamente conectada as características químicas da substância. A projeção da Φ em relação as possíveis configurações estruturais dão origem ao PEL, introduzido pela primeira vez por Stillinger e Weber (1984) que trouxeram uma superfície de 3N-dimensões compactada em uma representação bidimensional exposta na Figura 2.32(a); e mais tarde, como um diagrama da hipersuperfície por Stillinger (1995), que revisto por Debenedetti e Stillinger (2001) tem o contorno expresso pela Figura 2.32(b).

Figura 2.32 – *Potential energy landscape*.



a) Representação esquemática da superfície da função de energia potencial. Os pontos preenchidos indicam as configurações de mínima energia e as cruzes os pontos de selas. As curvas dos níveis energéticos são sólidas e as linhas tracejadas delimitam os poços de potenciais. b) Ilustração do *potential energy landscape*. O eixo das abscissas representa as coordenadas de configuração.

Adaptado de: a) Stillinger e Weber, 1984, p. 984; b) Debenedetti e Stillinger, 2001, p. 264.

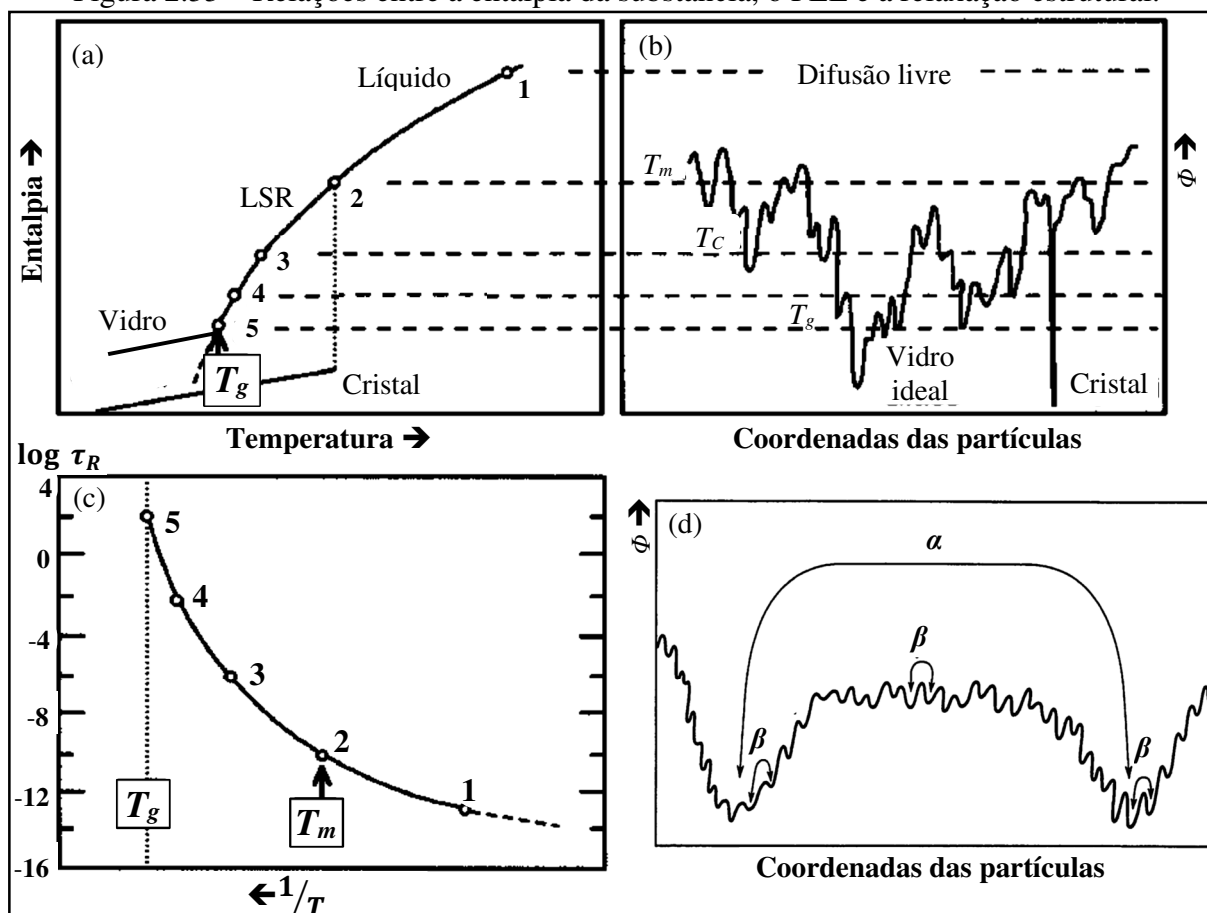
A representação do PEL auxilia no entendimento e descrição do fenômeno coletivo presente na matéria condensada, principalmente em líquidos e vidros. O retrato do relevo realça as percepções de topos e mínimos dos poços de energia e de pontos de transição. Os mínimos correspondem a arranjos mecanicamente rígidos, enquanto os pontos de transição, ou pontos de sela, são configurações instáveis. O esquema também favorece a separação entre as estruturas inerentes (EI), que são os mínimos locais de cada poço de potencial, e o papel das vibrações entre as estruturas inerentes. Para que ocorra a mudança de um metapoço (MP) para outro a barreira energética a ser rompida é grande, sendo necessário um grande rearranjo estrutural; entretanto, mesmo em estados de baixa entalpia, as vibrações térmicas alteram constantemente as coordenadas das partículas, que oscilam dentro do mesmo poço e ao redor do seu estado inerente (ANGELL et al., 2000; STILLINGER, 1995).

Próximo à sua temperatura de fusão o LSR tem um tempo de relaxação médio muito curto, na mesma ordem da frequência de Debye, 10^{-13} s; o que propicia o rearranjo cooperativo das partículas em larga escala, ou intrapoço, conhecido por relaxação α , indicada na Figura 2.33. No momento em que a temperatura se torna inferior a T_C , a configuração da estrutura fica retida em um dos metapoços de potencial do PEL. A partir deste instante, apenas as mudanças em curta escala são favoráveis, logo, a viscosidade do LSR aumenta, bem como o τ_R ; e, têm lugar a relaxação β associada as vibrações térmicas, com mudanças de configuração entre coordenadas próximas, ou interpoço (ANGELL et al., 2000; GOLDSTEIN, 1969).

Neste ponto compete registrar uma definição mais detalhada sobre as propriedades de um vidro fornecida por Zanotto e Mauro (2017). Para os autores, o vidro é um estado da matéria condensada, fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino e que exibe transição vítrea. As estruturas dos vidros são similares àsquelas dos líquidos super-resfriados que as originam e elas relaxam espontaneamente em direção ao seu estado LSR. Seu destino final, em um tempo infinito, é cristalizar-se.

Na Figura 2.33 está resumida a fenomenologia da formação do vidro, associando a variação de sua entalpia ao *potential energy landscape*, às temperaturas características, ao tempo médio de relaxação estrutural e aos tipos de relaxação apontados sobre o relevo.

Figura 2.33 – Relações entre a entalpia da substância, o PEL e a relaxação estrutural.



a) Diminuição da entalpia com o decréscimo da temperatura. b) Correspondência entre os potenciais energéticos, estados da substância e temperaturas características. c) Redução no tempo de relaxação com o aumento da temperatura. d) Relaxações α e β .

Adaptado de: a-c) Angell et al, 2000, p. 3124; d) Stillinger, 1995, p. 1938.

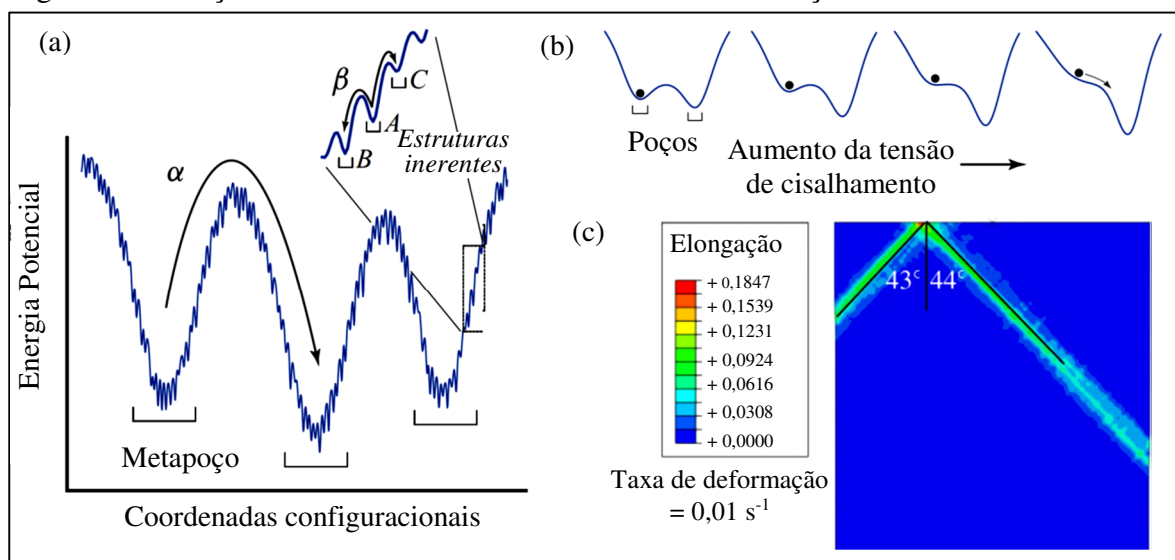
2.3.3 Deformação dos vidros

Os mecanismos de deformação dos vidros não são compreendidos completamente⁴, no entanto, entende-se que estão associados ao rearranjo coletivo dos átomos e moléculas até a formação de bandas de cisalhamento. Ao aplicar uma tensão mecânica, as partículas do material podem se alinhar e nuclearem bandas de cisalhamento, geralmente com espessuras inferiores a 20 nm, formando regiões que impõem menor resistência à deformação, como ilustrado na Figura 2.34(c). A associação do *potential energy landscape* à ação da tensão de cisalhamento também é exposta na Figura 2.34. A deformação por cisalhamento leva ao desaparecimento de

⁴ A ciência envolvida na deformação dos vidros tem sido desenvolvida devido ao interesse em uma nova classe de materiais, os vidros metálicos, ou *bulk metallic glasses* (BMG). Por apresentarem propriedades mecânicas distintas dos demais materiais, como tensão de escoamento superior a 1 GPa e tenacidade à fratura maior que 40 MPa m^{1/2}, muitos pesquisadores têm focado seus esforços em modelar o comportamento mecânico destes materiais, que guardam analogias aos vidros de silicatos. As características exclusivas do BMG não são discutidas nesta tese, mas revisões extensas podem ser encontradas em Wang et al. (2004) e Trexler e Thadani (2010). Utilizam-se aqui os conceitos e teorias propostos para os BMG e as analogias para os vidros de silicatos.

um ponto de mínimo, tornando o sistema instável e forçando-o a se mover para um estado inerente próximo. Parece claro que exista uma relação fundamental entre a instabilidade mecânica e as relaxações α e β . Abaixo do T_g , o vidro se encontra em um estado inerente A em um dos metapoços, mas pode explorar as configurações vizinhas, B e C , por meio das relaxações α e β . Por conta da assimetria das barreiras energéticas, as transições $A \rightarrow B$ são mais prováveis do que as $A \rightarrow C$. O sistema, então, permanecerá no mesmo metapoço a menos que uma sequência de transições para estados inerentes de maior energia ocorram. Isso requer uma energia de ativação substancial e é a base do processo de relaxação α , que é mais lento. A tensão de cisalhamento pode alterar o relevo do PEL, como na Figura 2.34(b), favorecendo a relaxação da tensão mecânica (HUFNAGEL et al., 2016; RUAN et al., 2011).

Figura 2.34 – Ação da tensão mecânica sobre o PEL e a formação de bandas de cisalhamento.



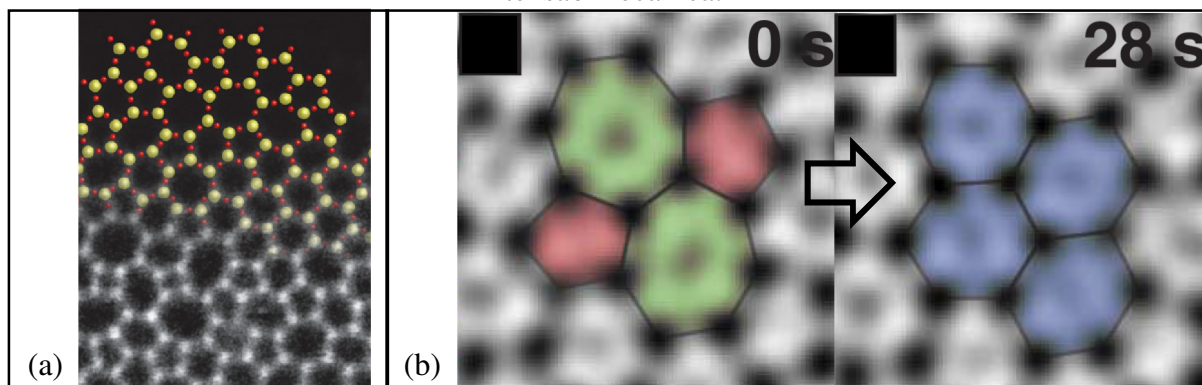
a) *Potential energy landscape* do vidro. b) Mudança do relevo pela ação de uma força externa. c) Simulação da formação de bandas de cisalhamento em um BMG comprimido a uma taxa de deformação de 1 s⁻¹.

Adaptado de: a-b) Hufnagel et al., 2016, p. 380. c) Ruan et al., 2011, p. 3120.

Este rearranjo das estruturas foi examinado recentemente por Huang et al. (2013). Huang et al. (2012) demonstraram ser possível obter uma estrutura 2D de sílica sobre um substrato de grafeno e observar sua rede bidimensional por meio da MET, Figura 2.35(a). Huang et al. (2013) utilizaram esta técnica para visualizar as mudanças da estrutura quando deformadas. Com um feixe de elétrons os pesquisadores excitaram a rede da sílica e mobilizaram vacâncias, principalmente de oxigênio, que acabaram por deformar o material plasticamente. Assim, puderam observar dois pares de anéis de 5 e 7 átomos de Si se rearranjarem em um grupo de anéis de 6 átomos cada após 28 s, como assinalado na Figura 2.35(b). A sequência de imagens dos movimentos atômicos permitiu medir a velocidade e

distância dos rearranjos, e, assim, notar que parte desses progrediam mais rapidamente e envolviam regiões maiores, como se esperaria de um estado líquido.

Figura 2.35 – Rede bidimensional de um vidro de sílica e rearranjo da estrutura quando sob tensão mecânica.

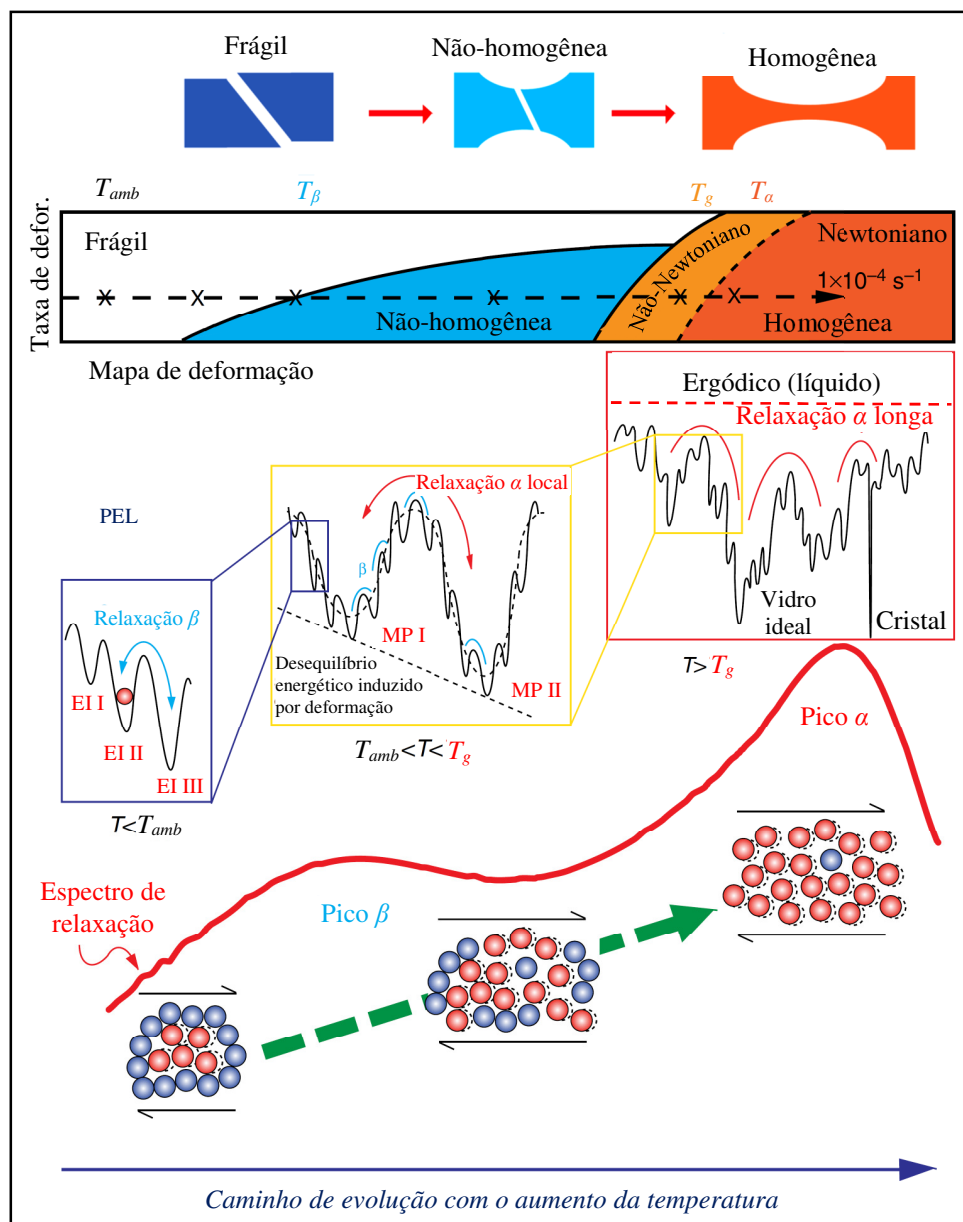


a) Estrutura 2D do vidro de sílica observada em MET. b) Rearranjo da estrutura registrado ao longo de 28 s.

Adaptado de: a) Huang et al., 2012, p.1081. b) Huang et al., 2013, p. 224.

Ye et al. (2010) e Wang et al. (2014) argumentaram que existem na estrutura do vidro aglomerados compostos por um invólucro de partículas com respostas elásticas que retêm em seu núcleo outras unidades que se comportam como um líquido viscoso, tal que o escoamento do material seja viscoelástico. Wang et al. (2014) discutiram a deformação sobre um ponto de vista do PEL, expresso na Figura 2.36. Em temperaturas baixas, inferiores a temperatura ambiente, T_{amb} , o comportamento viscoso está atrelado aos poucos átomos confinados, destacados em vermelho, enquanto as partículas vizinhas estão no regime elástico, em azul; dessa maneira, o material apresenta uma fratura frágil. Quando a temperatura se aproxima da ativação da relaxação β , T_β , aumenta o número de unidades que se movimentam com a rapidez do estado líquido. Com a aplicação de uma tensão de cisalhamento, as barreiras de energia entre metapoços diminuem, as partículas se rearranjam e se formam as bandas de cisalhamento; o material, então, se deforma de modo não-homogêneo. Acima da T_g , todo o corpo se deforma de acordo com o esperado para a viscosidade não-Newtoniana. Finalmente, com a transição para uma estrutura ergódica, o comportamento tende a ser newtoniano e homogêneo. Wang et al. (2014) destacaram também na Figura 2.36 o efeito da taxa de deformação sobre o regime de deformação dos vidros. Altas taxas de deformação impõem condições frágeis, enquanto taxas baixas e moderadas e temperaturas inferiores a T_g favorecem a deformação não-homogênea, na qual as bandas de cisalhamento, menos estáveis mecanicamente, acomodam as deformações.

Figura 2.36 – Mapa de correlações da deformação.



Adaptado de: Wang et al., 2014, p.5.

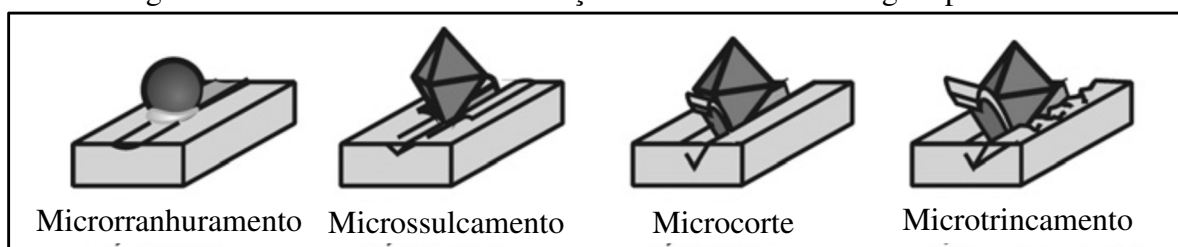
2.3.4 Riscamento em materiais vítreos

Usualmente, os materiais frágeis são usados por processos abrasivos que inserem trincas e deterioram a qualidade da peça produzida. Assim, muitos pesquisadores têm se empenhado na análise da transição dúctil-frágil para que se alcance a usinagem em modo dúctil. De acordo com Marinescu et al. (2013), o processo de abrasão mais simples de se replicar e compreender é o riscamento, que promove o contato de uma ferramenta contra uma superfície, desgastando-a e introduzindo danos similares aqueles característicos da usinagem; mesmo que esta última seja acompanhada por uma remoção mais significativa de material da superfície do que o riscamento. Para Subhash e Zhang (2007), os ensaios de riscamento permitem a

superposição dos carregamentos normal e tangencial, espelhando a interação entre uma ferramenta de corte e a peça durante a usinagem; e assim, traz esclarecimentos sobre os mecanismos de remoção.

Brinksmeier et al. (2010) individualizaram os mecanismos de remoção de material dos vidros como detalhado na Figura 2.37. O contato elástico da partícula abrasiva com o material dá lugar a deformação plástica com o aumento da profundidade de corte e, conseqüentemente, da tensão mecânica. Partículas abrasivas com ângulo de saída negativos, ou arredondadas, comprimem e deformam o material a sua frente, provocando o microrranhuramento. Já partículas pontiagudas favorecem o microsulcamento, em que o material deformado plasticamente é deslocado para as bordas do sulco. Com o aumento dos esforços de corte se inicia o microcorte, com porções do material sendo removidas por cisalhamento na forma de cavaco, contudo, sem que trincas remanescentes permaneçam na peça. O incremento excessivo da tensão mecânica promove o microtrincamento, com danos à superfície usinada. Este último mecanismo de remoção é característico do regime de usinagem em modo frágil, enquanto os demais são classificados como cortes em regime dútil.

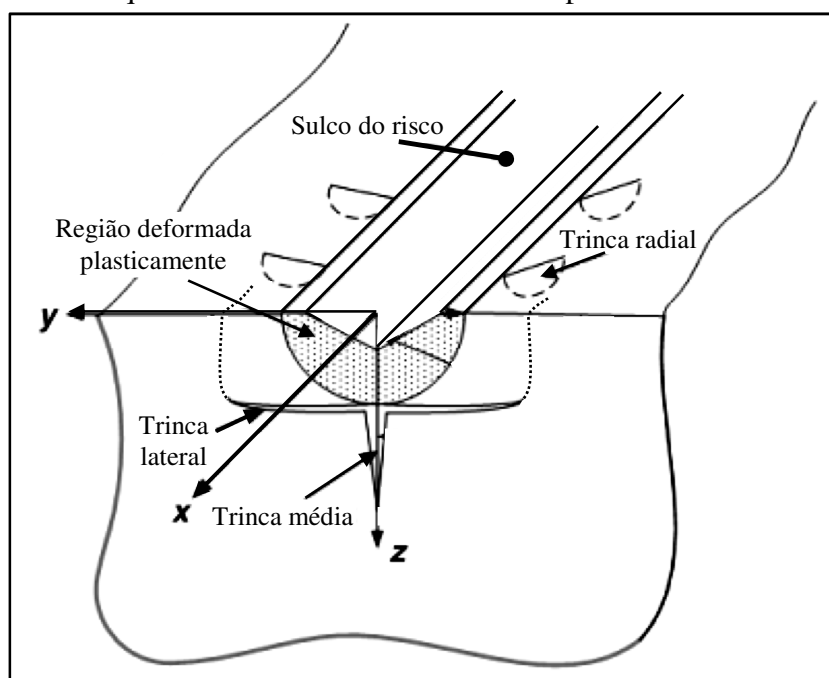
Figura 2.37 – Mecanismos de remoção de material na usinagem por abrasão.



Adaptado de: Brinksmeier et al., 2010, p. 655.

Jing et al. (2007) esquematizaram na Figura 2.38 as formas comuns das trincas em materiais frágeis oriundas de ensaios de riscamento. A trinca média surge no plano normal à superfície, xz , alinhado ao eixo da ferramenta e é propagada ao longo do risco com o avanço da ferramenta. Já as trincas laterais aparecem abaixo da zona deformada plasticamente e avançam lateralmente no plano xy , no entanto, podem aflorar até a superfície descrevendo um contorno paralelo ao sulco deixado pela ferramenta e provocando lascamento de uma calota de material. As trincas radiais emanam na superfície a partir do risco e progridem com um ângulo relacionado ao perfil de tensão mecânica que se desenvolve durante o riscamento. Com o avanço da ferramenta sobre o material, a região posterior à ferramenta é comprimida, enquanto a porção anterior é tracionada e favorece a abertura das trincas.

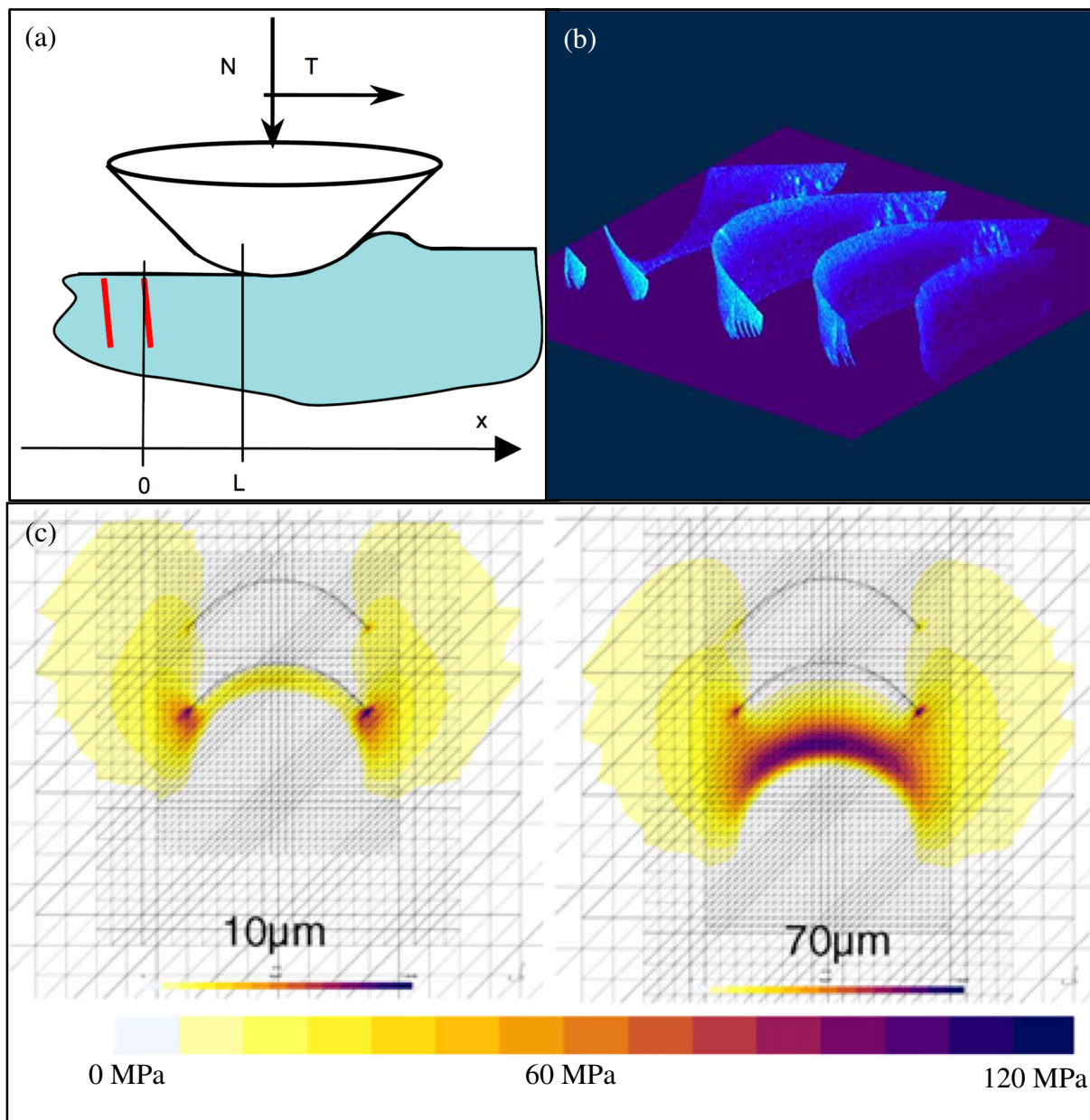
Figura 2.38 – Esquema do sulco e trincas deixados por um ensaio de riscamento.



Adaptado de: Jing et al., 2007, p. 886.

Baietto et al. (2011) reconstruíram tridimensionalmente as trincas em um polímero frágil após ser riscado com uma ferramenta de diamante de raio de ponta $116\text{ }\mu\text{m}$ e ângulo de 60° , como pode ser visto na Figura 2.39. Com base nos dados deste experimento, os autores criaram um modelo computacional que combina a influência das trincas com a evolução do perfil de tensão mecânica conforme a ferramenta se desloca. Os autores concluíram que as trincas abertas atrás da ferramenta aliviam a deformação do material até que a ferramenta se afaste, a tensão de tração aumente e haja a nucleação de uma nova trinca. Na Figura 2.39(c) observa-se que as pontas das trincas são concentradoras de tensão que favorecem a propagação no sentido do riscamento.

Figura 2.39 – Influência das trincas em anel no perfil da tensão mecânica durante o riscamento.



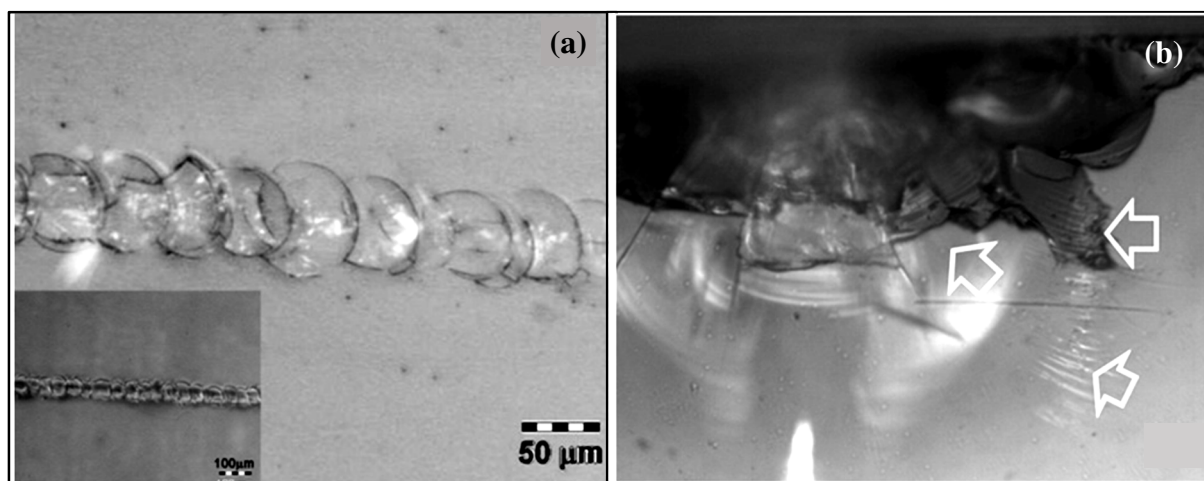
a) Ilustração do riscamento e trincas abertas atrás da ferramenta. N e T são os esforços normais e tangenciais, respectivamente. b) Reconstrução tridimensional das trincas por meio de uma microscopia confocal de fluorescência por varredura laser. c) Evolução da tensão mecânica com o movimento da ferramenta. A distância entre a ferramenta e a trinca anterior mais próxima está indicada na barra abaixo da figura.

Adaptado de: Baietto et al., 2011, p. 1322, 1326 e 1327.

O perfil das trincas observado por Baietto et al. (2011) é o mesmo que aquele obtido por Bandyopadhyay et al. (2012), Figura 2.40, em um vidro soda-cal-sílica riscado com um indentador de diamante com raio de ponta de $200\text{ }\mu\text{m}$, carregamento normal de 2 N até 15 N e velocidade de deslocamento de $100\text{ }\mu\text{m/s}$. Bandyopadhyay et al. (2012) esclareceram que as trincas com forma de anéis, também denominadas trincas C ou, originalmente, trincas Hertizianas parciais, surgem devido à tração e, com o movimento da ferramenta, acabam se

sobrepondo. Os autores notaram que com o aumento da força normal os anéis se aproximaram e um grande número de bandas de cisalhamento pôde ser observado, assinalado na Figura 2.40.

Figura 2.40 – Fotomicrografias dos riscos mostrando a formação de trincas em anéis e as bandas de cisalhamento em vidro soda-cal-sílica.

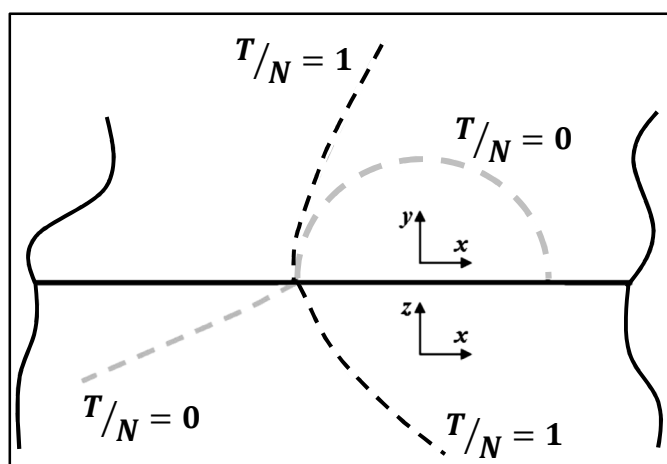


a) Trincas na forma de anéis. b) Bandas de cisalhamento, indicadas por setas, que se formaram na subsuperfície transversal abaixo da zona deformada pelo riscamento.

Adaptado de: Bandyopadhyay et al., 2012, p. 1094 e 1096.

A geometria das trincas em anéis na superfície, xy , e a propagação dessas na seção transversal ao longo do risco, xz , estão conectadas ao perfil de tensão mecânica. Geng et al. (2010) constataram que quando o esforço tangencial se aproxima do normal ($T/N = 1$), o raio do anel é maior e a propagação na seção transversal inclina-se na direção do riscamento; já se o coeficiente de atrito é menor e a força tangencial é baixa em relação a normal ($T/N = 0$), o raio do anel é pequeno e a propagação abaixo da superfície remonta a trinca em cone do ensaio estático de indentação, vide Figura 2.41.

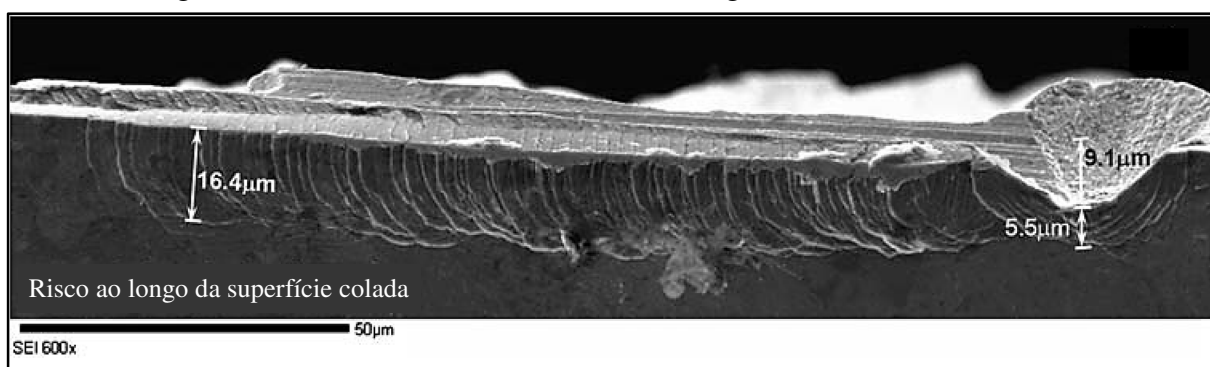
Figura 2.41 – Influência da razão entre a força tangencial e a força normal na geometria da trinca em anel.



Adaptado de: Geng et al., 2010, p. 22.

Apesar de Bandyopadhyay et al. (2012) terem observado a formação de bandas de cisalhamento em um vidro soda-cal-sílica, essas são mais pronunciadas nos ensaios com vidros metálicos, pois são mais dúcteis e deformam mais do que os vidros de silicatos. O risco produzido por uma ferramenta de diamante em uma amostra de $Zr_{57}Cu_{15,4}Ni_{12,6}Al_{10}Nb_5$ é exibido na Figura 2.42. Subhash e Zhang (2007), por meio de ensaios de riscamento e indentação em corpos bipartidos colados, perceberam que distâncias maiores entre as bandas de cisalhamento representam espaços que acomodaram maior deformação plástica. Como ressaltaram Greer et al. (2013), para que haja a nucleação e propagação de uma banda de cisalhamento é necessário um rearranjo cooperativo intenso de uma região confinada de cerca de 100 nm; contudo, a tensão mecânica pode ser acomodada por um movimento coletivo das partículas de uma porção muito maior do material, sendo suprimidas as bandas de cisalhamento e o corpo deformado homogeneamente. Logo, quanto maior a mobilidade da estrutura, menos propenso é o material a gênese de bandas de cisalhamento. Na Figura 2.42 notam-se as bandas de cisalhamento formadas na superfície transversal ao longo do risco e o ponto de entrada da ferramenta.

Figura 2.42 – Bandas de cisalhamento ao longo de risco em metal vítreo.



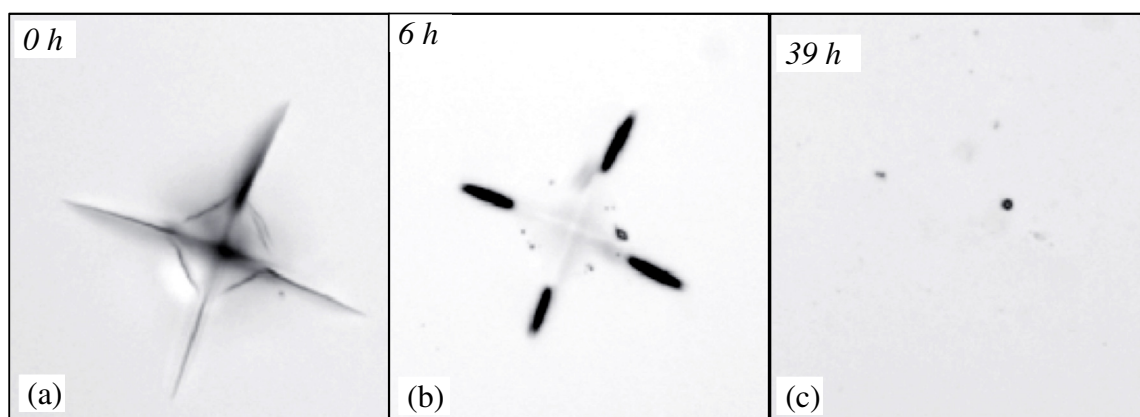
Adaptado de: Subhash e Zhang, 2007, p. 2940.

2.3.5 Self healing

Um dos efeitos do aquecimento sobre vidros que é de grande interesse tecnológico é o *self healing*, ou seja, a capacidade do material de reparar as trincas pela ação da temperatura. Como destacaram Girard et al. (2011), são benefícios desse comportamento o aumento da segurança e da resistência à fadiga; principalmente em componentes como os selos de células combustíveis que têm a durabilidade prejudicada pelas trincas induzidas pelos ciclos de expansão térmica. Segundo os autores, o *self healing* corresponde ao reestabelecimento da continuidade mecânica que foi rompida pela fratura, consequentemente, envolve a recuperação da resistência mecânica do material por meio de mecanismos físicos e químicos. Hrma et al.

(1988) demonstraram que um vidro soda-cal-sílica é capaz de recobrar 90% de sua resistência mecânica, por meio de uma grande redistribuição das moléculas do corpo, se submetido à um aquecimento de 650 °C por mais de 50 h. Uma série de fotomicrografias dispostas na Figura 2.43 evidenciam a cura em 39 h da estrutura de um vidro soda-cal-sílica submetido previamente a um ensaio de indentação por Girard et al. (2011), sendo que o tratamento ocorreu a 620 °C e em ambiente com umidade relativa de 75%.

Figura 2.43 – *Self healing* de vidro soda-cal-sílica a 620 °C e umidade relativa de 75%.

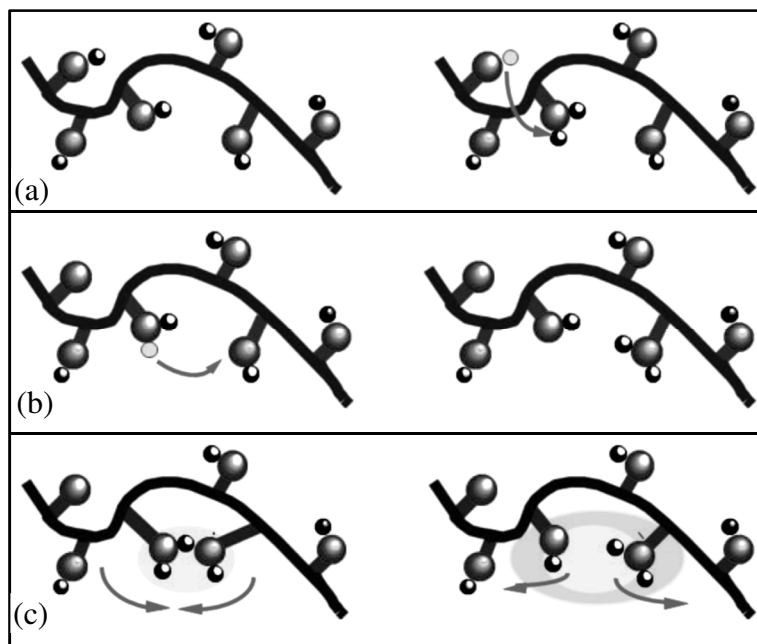


a) Ensaio de indentação com 3,78 N e tempo de carregamento de 15 s. b) Após 6 h. c) Após 39 h.
Adaptado de: Girard et al., 2011, p. 2404.

2.3.6 Condutividade iônica e correlações com a relaxação estrutural

Vidros de silicatos alcalinos apresentam condutividade iônica, ou seja, há migração de íons na rede sob a ação de um campo elétrico. Abaixo da temperatura de transição vítrea a condutividade iônica segue a Lei de Arrhenius e isso se deve a maneira como o álcali é transportado. De modo equivalente a um defeito de Frenkel em cristais iônicos, na rede do vidro ocorre a formação de interstícios catiônicos com o cátion ligado à um NBO se desassociando para compartilhar o mesmo NBO que outro cátion alcalino, que fica carregado positivamente e transfere o cátion excedente ao longo da corrente, como ilustrado na Figura 2.44. Acima da T_g , há aumento da condutividade iônica do LSR, que se afasta da Lei de Arrhenius. Este comportamento é resultado da mudança no mecanismo de migração dos íons. Além da formação de interstícios, também há movimento das correntes da rede de silício, representado na Figura 2.44(c). As vibrações aleatórias da rede podem aproximar dois NBO vizinhos e seus cátions tal que ocorra a migração sem que necessariamente uma barreira energética seja rompida (SOUQUET et al., 2010).

Figura 2.44 – Representação esquemática dos mecanismos de condução iônica em vidro de silicato.



- a) Condução abaixo da T_g com a formação de pares intersticiais. b) Migração do íon para o interstício.
c) Movimento cooperativo da rede para migração do íon.

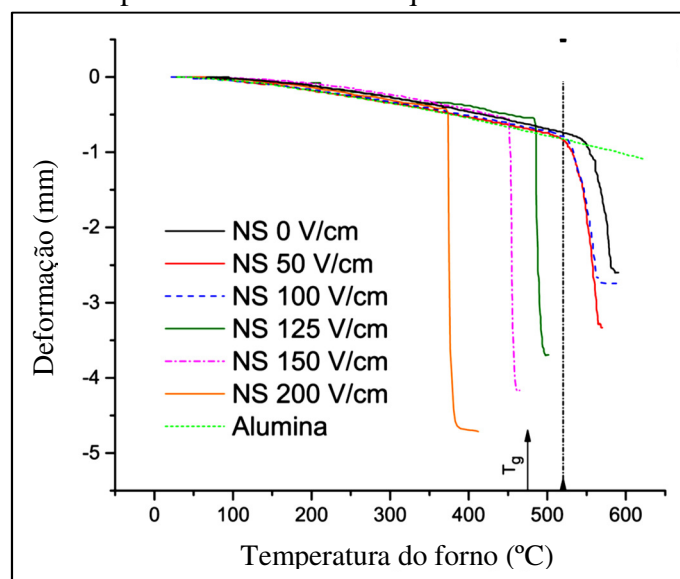
Adaptado de: Souquet et al., 2010, p. 2.

Segundo Nascimento et al. (2011) e Nemilov (2011), o processo de relaxação β provavelmente está associado ao deslocamento dos NBO entre tetraedros, enquanto a condução iônica depende do movimento dos cátions ligados aos NBO. Logo, como afirmaram Angell et al. (2000), é razoável se perguntar o quão próximos e dependentes são estes fenômenos. Entre as diferenças destacadas por Angell et al. (2000) está a obediência da relaxação β à Lei de Arrhenius mesmo acima da T_g , enquanto a condutividade iônica diverge. Contudo, Nemilov (2011) estimou que acima da temperatura de transição vítrea, a condutividade iônica pode ser conectada aos mesmos mecanismos que controlam a relaxação α , mesmo que as causas dessa semelhança ainda não sejam claras. Higgins et al. (1972) haviam demonstrado anos antes, por meio de ensaios de relaxação mecânica e elétrica, que o rearranjo estrutural está associado à difusão dos íons na rede, pois têm energia de ativação e espectro de relaxação similar. Já Higgins et al. (1973) evidenciaram que em vidros de silicatos com álcalis mistos, sódio e potássio, a condutividade elétrica é controlada pela difusão do íon de maior mobilidade, Na^+ , enquanto a relaxação mecânica é restringida pelo íon de menor mobilidade, K^+ . Portanto, ainda que as causas e a dependência dos fenômenos de relaxação iônica e estrutural sejam uma área da ciência que deve ser avançada, a relação entre elas é factual (AUTOR).

2.4 Efeitos do campo elétrico nos vidros

Recentemente, McLaren et al. (2015) demonstraram que um vidro soda-sílica (NS) amolece na presença de um campo elétrico de corrente contínua, ainda que a temperatura no forno seja inferior à sua temperatura de transição vítrea, assim como ocorre com as cerâmicas. Este fenômeno, apresentado na Figura 2.45, foi denominado amolecimento induzido por campo elétrico, ou em inglês: *Electric field-induced softening* (EFIS).

Figura 2.45 – Amolecimento do vidro soda-sílica induzido por campo elétrico durante um ensaio de compressão com taxa de aquecimento constante.

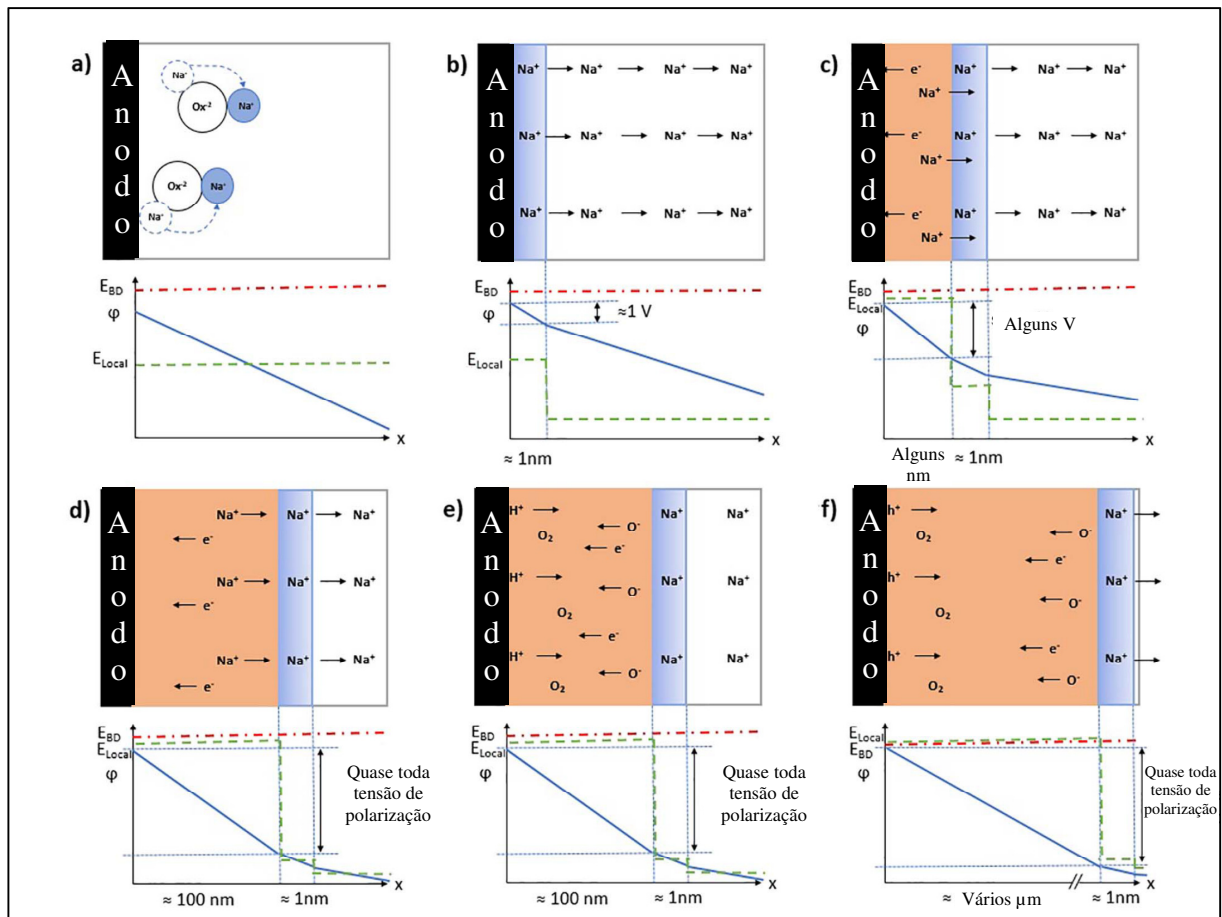


Adaptado de: McLaren et al., 2015, p. 2.

De acordo com investigações posteriores, McLaren et al. (2016) e McLaren et al. (2017), a redução na temperatura de amolecimento depende exponencialmente da intensidade da tensão elétrica aplicada. Os autores detectaram, também, quatro regiões distintas na corrente termicamente estimulada (TSC) em um vidro NS, polarizado com uma tensão de 150 V enquanto aquecido a 10 °C/min. Essas variações na corrente, bem como a mudança na capacitância do material ao longo do tempo, permitiram descrever as diferentes etapas do EFIS. Quando o vidro é submetido a um campo elétrico, acontece a polarização dos dipolos formados pelos íons alcalinos ligados aos NBO. Em seguida, estes íons migram em direção ao cátodo formando uma camada de depleção a partir do ânodo, ou seja, empobrecida de álcalis. A compensação das cargas nessa zona é mantida com a migração dos ânions, O^- , em direção ao ânodo. Quando a temperatura do vidro aumenta, há injeção de hidrogênio a partir do ânodo e formação de oxigênio molecular; até que a rigidez dielétrica da camada de depleção é reduzida e ocorre a ruptura do dielétrico, como diagramado na Figura 2.46. Então, um fluxo de corrente através do volume do vidro é estabelecido e provoca seu amolecimento por aquecimento Joule,

com buracos migrando a partir do anodo e oxigênio molecular formando bolhas no corpo do material. Durante a ruptura do dielétrico também há fotoemissão com picos de energia característicos dos íons alcalinos que compõem o material, bem como um espectro de radiação de base que sugere injeção de buracos a partir do anodo e elétrons do catodo.

Figura 2.46 – Etapas do EFIS.



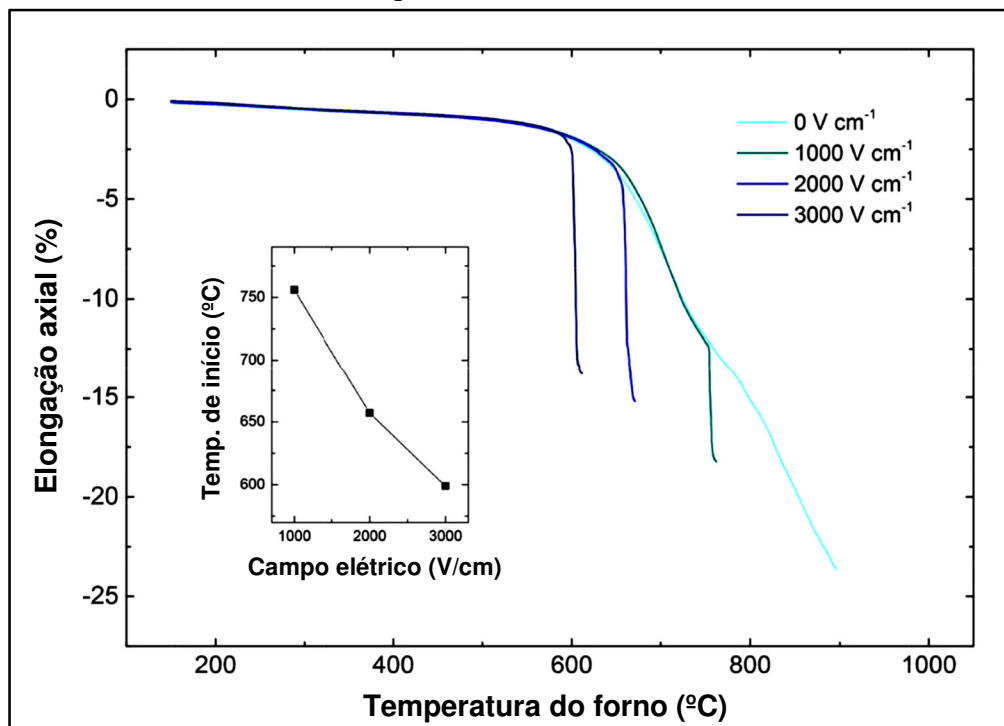
Rigidez dielétrica (linha vermelha ponto-traço); campo elétrico interno local (linha tracejada verde); tensão de polarização elétrica (linha sólida azul). a) polarização, b) migração dos íons alcalinos, c) formação de uma camada de depleção e transporte de íons e elétrons, d) crescimento da camada de depleção, e) migração de ânions, f) ruptura do dielétrico.

Adaptado de: McLaren et al., 2017, p. 394

Motivados pelos achados de McLaren et al. (2015), Prado et al. (2017) realizaram o *flash sintering* de um vidro de sílica a partir do pó compactado, com tamanho médio das partículas de 56 μm. Os pesquisadores reduziram em mais de 30% a temperatura da sinterização do vidro, 95%SiO₂, 2,3%NaO₂ e 1,3%Al₂O₃ (% peso) e T_g a 888 °C, alcançando um corpo com 95% da densidade obtida pelo método convencional de sinterização. Cilindros de 6 mm de diâmetro e 4 mm de altura do pó compactado à 150 MPa com água destilada como ligante foram submetidos à ensaios com taxa de aquecimento constante de 10 °C/min e diferentes intensidades de campo elétrico, sendo a sinterização marcada pela contração das amostras expressa na Figura

2.47. Em todos os ensaios a corrente contínua fluiu apenas por 2 minutos e a densidade de potência foi limitada a $2,41 \text{ mW} \cdot \text{mm}^{-3}$, ou seja, ligeiramente inferior àquela típica do *flash sintering*, de acordo com Yadav e Raj (2017a).

Figura 2.47 – Contração linear das amostras de vidro durante o *flash sintering* em ensaio com taxa de aquecimento constante.



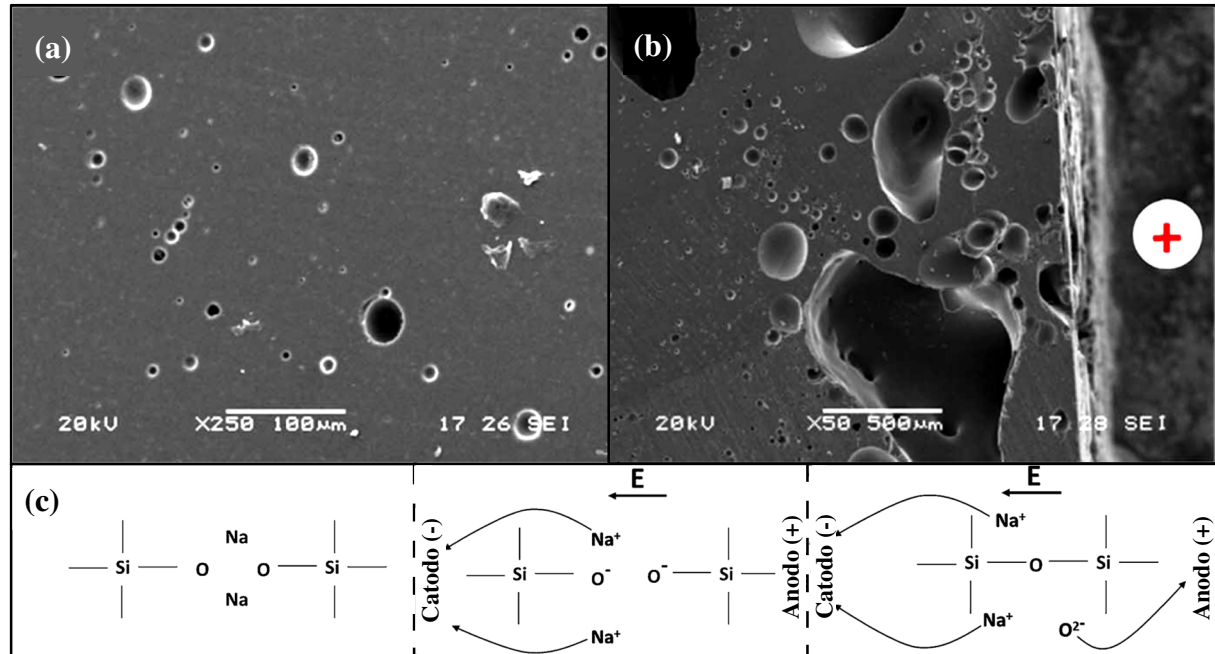
Adaptado de: Prado et al., 2017, p. 62.

Apesar da baixa densidade de potência aplicada, Prado et al. (2017) relataram a formação de oxigênio gasoso, semelhante à McLaren et al. (2017), principalmente próximo ao anodo, onde poros com cerca de 1 mm permaneceram na peça sinterizada e são apresentados na Figura 2.48(a), a qual traz, também, uma imagem de MEV do centro da amostra. Como explicaram os autores, e está esquematizado na Figura 2.48(c), o campo elétrico rompeu as ligações Na–O, promovendo a migração dos íons Na⁺, logo, os átomos de NBO se tornaram negativamente carregados e colapsaram, liberando os ânions O²⁻. Estas alterações provocadas na rede de silício pelo movimento dos íons remontam os mecanismos da relaxação estrutural elucidados por Nascimento et al. (2011) e Nemilov (2011). Ainda que Prado et al. (2017) não tenham analisado se houveram mudanças na viscosidade do material com a ruptura das ligações entre os cátions e os NBO, é provável que sim; já que os mecanismos são os mesmos do EFIS (AUTOR).

Assim, a hipótese desta tese é estudar a redução da viscosidade induzida pelo campo elétrico em materiais frágeis como o vidro soda-cal-sílica com o propósito de evitar a inserção de danos como trincas nas peças no momento do riscamento, que é o processo por abrasão mais

simples de se replicar e compreender e gera danos similares aqueles característicos da usinagem.

Figura 2.48 – Formação de oxigênio gasoso durante o *flash sintering* de vidro de silicato.



a) Porção central da amostra com pouca porosidade. b) Poros de oxigênio próximo ao anodo. c) Etapas da liberação do O^{2-} .

Adaptado de: Prado et al., 2017, p. 64 e 65.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A fim de investigar os efeitos do campo elétrico sobre a redução da viscosidade do vidro soda-cal-sílica e o aproveitamento deste fenômeno no riscamento foram executados experimentos de compressão e riscamento. Os ensaios de compressão almejavam um entendimento melhor dos efeitos do campo elétrico sobre o material. Assim, contemplaram: ensaios de compressão com taxa de aquecimento constante, para avaliar a redução da temperatura de amolecimento em diferentes intensidades de campo elétrico; testes de compressão isotérmicos com limites variados de corrente elétrica, de modo a ponderar o efeito da densidade de potência na taxa de deformação do material; um experimento com campo elétrico pulsado, para detectar a velocidade de resposta ao campo elétrico; e medições de temperatura e fotoemissão durante a ação do campo elétrico. Os ensaios de riscamento averiguaram se o campo elétrico ao induzir o amolecimento do vidro também influencia na sua transição dúctil-frágil, de maneira que esse fenômeno possa beneficiar o riscamento em modo dúctil, sem geração de trincas e danos críticos. Logo, foram observadas as formações de sulcos e trincas ao longo dos riscos produzidos em testes a temperatura ambiente, aquecidos, e aquecidos com a presença do campo elétrico, nos experimentos conduzidos no Laboratório de Tecnologia da Usinagem (LATUS) da UNESP Campus de Bauru. Já os ensaios de compressão foram realizados no laboratório ECME 150 do Departamento de Ciência dos Materiais e Engenharia na Universidade do Colorado em Boulder com auxílio do Prof. Dr. Rishi Raj.

3.1 Ensaios de Riscamento

A ideia norteadora desta tese de doutoramento é a usinagem em modo dúctil de materiais cerâmicos e vítreos beneficiando-se do efeito de amolecimento induzido pela aplicação de um campo elétrico. Como apresentado na revisão bibliográfica deste trabalho, dois pontos são essenciais para que ocorra esse incremento na plasticidade: a intensidade do campo elétrico aplicado e a temperatura da amostra. As cerâmicas avançadas em geral manifestam esse fenômeno sob campos elétricos moderados, da ordem de 100 V/cm, mas apenas sob elevadas temperaturas, frequentemente acima de 1000 °C. Os resultados obtidos nas pesquisas com vidros de silicatos apontam que o amolecimento ocorre em temperaturas inferiores, na ordem de 500 °C, porém para campos elétricos com ordem de grandeza ligeiramente superior, 200 V/cm. Nesta tese, os ensaios foram executados com vidro soda-cal-sílica, que permitiriam uma adaptação mais simples do equipamento de riscamento para os ensaios aquecidos. Além disso, ao utilizar um material transparente, a observação dos danos inseridos pelo processo fica

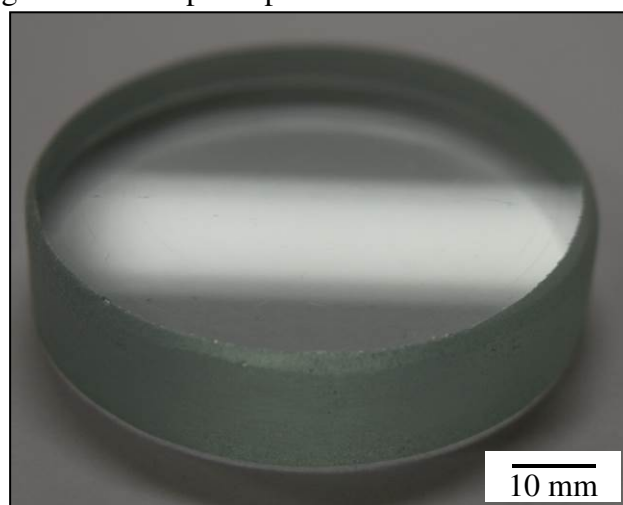
facilitada, ao contrário dos ensaios com cerâmicas avançadas que demandariam técnicas de caracterização como a microscopia eletrônica de varredura a cada teste.

Assim, foram realizados ensaios de riscamento em peças de vidro aquecidas com e sem a presença de um campo elétrico. Para estes experimentos uma fresadora com comando numérico computacional foi adaptada para atuar como um tribômetro permitindo a fixação da amostra de vidro aquecida e a execução dos riscos com a aplicação de um campo elétrico de até 2000 V/cm. O corpo de prova de vidro foi aquecido em um forno desenvolvido para esses testes e disposto próximo à fresadora; de tal modo que a peça pudesse ser retirada e imediatamente posicionado na fresadora para início do riscamento. A fixação do vidro ocorreu por meio de uma placa de vácuo de aço, que resiste a temperatura da peça e permite a rápida fixação da amostra quando essa deixa o forno. A força vertical do riscamento foi estabelecida pela inserção de uma massa conhecida, ou peso morto, sobre o riscador. O projeto e os detalhes desses sistemas são apresentados na sequência.

3.1.1 Corpos de prova

Os corpos de prova utilizados foram discos de 45 mm de diâmetro e 10 mm de altura, exemplificados na Figura 3.1, compostos por vidro soda-cal-sílica, 72,20% SiO₂, 14,00% Na₂O, 8,30% CaO, 4,00% MgO, 1,20% K₂O, e 0,30% Al₂O₃ (% peso) determinada por dispersão de energia de raios X (EDS). Para esta composição é esperado que sua temperatura de transição vítrea esteja na faixa entre 527 °C e 577 °C, seu módulo de elasticidade seja próximo de 72 GPa e sua microdureza se aproxime de 5,5 GPa (Le BOURHIS, 2008).

Figura 3.1 – Corpo de prova do ensaio de riscamento.



Disco de vidro soda cal-sílica de 45 mm de diâmetro e 10 mm de altura.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos ensaios com aplicação de campo elétrico os corpos de prova foram levados ao forno inicialmente a temperatura ambiente e aquecidos a uma taxa média de 20 °C/min até 600 °C e, então, mantidos por 20 minutos nesta temperatura. Esta é maior temperatura que se pôde atingir sem que houvesse amolecimento excessivo do vidro, que resultaria em deformação de sua superfície inferior em contato com o forno e impossibilitaria sua fixação na placa de vácuo. Após este período, o corpo de prova foi retirado do forno e posicionado para o ensaio.

3.1.2 Forno para aquecimento das amostras

Um forno com resistência de níquel-cromo foi construído e posicionado próximo ao equipamento de usinagem, a fim de aquecer as peças de vidro uniformemente e permitir que os ensaios de riscamento ocorressem sem significativo resfriamento da peça. A estrutura do forno foi constituída por cantoneiras de abas iguais de aço 2" x 1/8", chapas de aço pintadas com tinta térmica, manta cerâmica Kaowool Spun 1260 96 kg/m³ e tijolos refratários ricos em cal, o que facilitou o corte dos sulcos para a inserção da resistência. Essa foi preparada com fio Kanthal A1 12 AWG, enrolado com diâmetro de 30 mm e passo de 5 mm, até uma resistência total de 12 Ω. O forno foi projetado para operar em 127 V ou 220 V, por meio do controlador de temperatura TCN-4S-24R, conectado a um termopar tipo K, 8 AWG x 150 mm com isolador elétrico e bloco cerâmicos, e a um rele de estado sólido, Tholz 40 A, 480 V, refrigerado por um mini ventilador de 80 mm de diâmetro e um dissipador aletado, de 75 mm x 79 mm x 46 mm.

3.1.3 Adaptação da fresadora para o ensaio

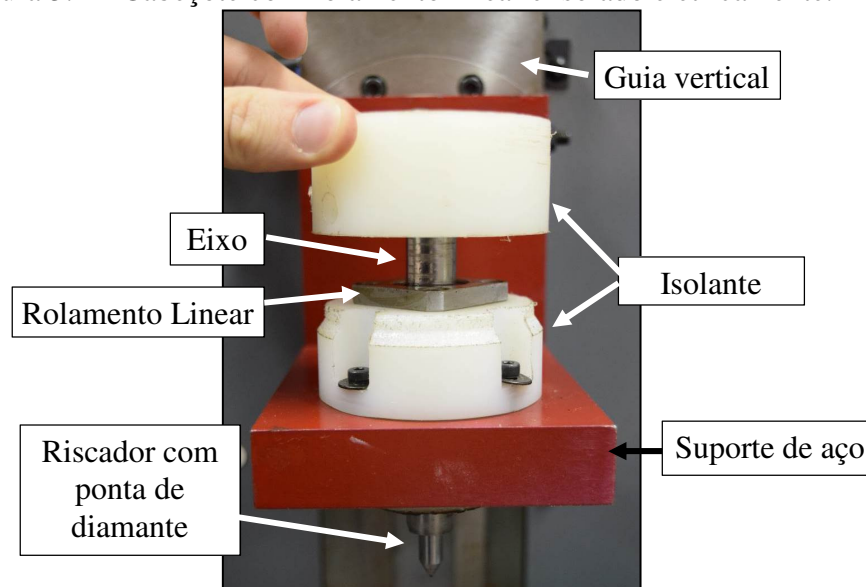
A fresadora 3 eixos comandada por meio do software EMC2 (atualmente denominado LinuxCNC) foi adaptada para a execução dos ensaios de riscamento. As modificações permitiram a realização dos ensaios com controle da força vertical aplicada sobre a peça, fixação do corpo de prova a 600 °C e, principalmente, estabelecimento de um campo elétrico elevado, com tensões que atingiram 5 kV sem que ocorresse fuga de corrente para a estrutura da máquina, o que poderia danificar os componentes eletrônicos ou ferir o operador. Um sistema de monitoramento dos esforços de corte e temperatura também foi acoplado.

3.1.3.1 Sistema de aplicação de carga

Um suporte de aço foi fixado na guia vertical da fresadora e um rolamento linear acoplado a ele por meio de uma bucha de nylon 6, apresentados na Figura 3.2. Essa atuou como isolante elétrico entre o rolamento linear e a fresadora, garantindo-se o mínimo de 5 mm de espessura em sua seção mais estreita. Assim, o riscador foi posicionado junto ao eixo do rolamento linear, isolado eletricamente da fresadora, e utilizado como um dos eletrodos no

ensaio de riscamento. Neste dispositivo a força vertical de riscamento foi controlada pela adição de uma massa conhecida sobre o topo de nylon que isola o riscador, não havendo domínio isolado sobre a força tangencial; essa foi proporcional a força vertical.

Figura 3.2 – Cabeçote com rolamento linear e isolado eletricamente.



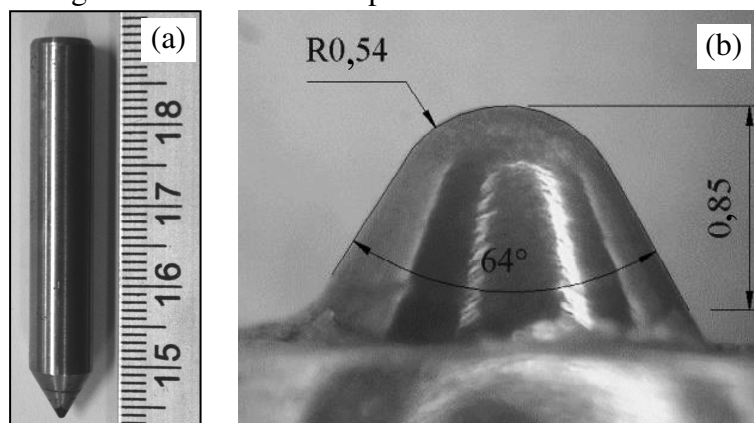
Isolamento elétrico de nylon 6 e riscador com ponta de diamante.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.3.2 Riscador de ponta cônica de diamante

A ferramenta utilizada como riscador foi um dressador de ponta única de diamante lapidado cônico, com ângulo aproximado de 60° e raio de ponta de 0,5 mm, fabricado pela Royal Diamond. O tamanho da ponta exposta do diamante foi cerca de 1 mm. O riscador, mostrado na Figura 3.3, possui haste de aço. Para a manutenção do campo elétrico durante os ensaios a haste do riscador foi conectada ao terminal da fonte de tensão, atuando como catodo.

Figura 3.3 – Riscador de ponta única de diamante.



a) Foto do corpo do riscador com haste metálica. b) Ponta de diamante cônica e dimensões em milímetro.

Fonte: Elaborado pelo autor.

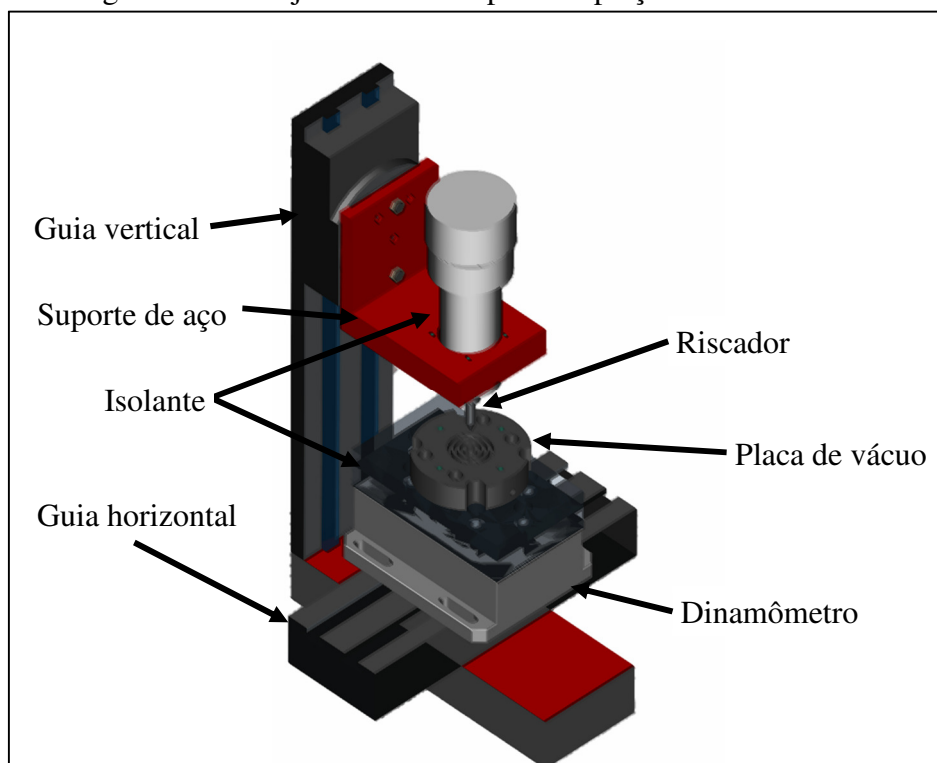
3.1.3.3 Placa de vácuo e eletrodo

A fixação do corpo de prova aquecido na fresadora deveria atender a dois critérios: fixação confiável com rapidez, para evitar o resfriamento excessivo antes do ensaio; e permitir a aplicação do campo elétrico sem fuga de corrente para o equipamento. Assim, a solução foi utilizar uma placa de vácuo presa a um conjunto de chapas de vidro de 100 mm x 170 mm coladas sobrepostas com resina epóxi e fixadas ao dinamômetro, isolando eletricamente a placa da mesa transversal da fresadora. Por ser fabricada em aço foi capaz de resistir a temperatura elevada da peça, inicialmente a 600 °C, e atuar como anodo quando conectada à fonte de tensão, estabelecendo o campo elétrico através da peça. Uma bomba de vácuo de simples estágio modelo FastVac DV-42, com vazão de 42 l/min, garantiu a retenção da peça.

3.1.3.4 Dinamômetro

Com a intenção de registrar os esforços durante o riscamento foi empregado um dinamômetro de três coordenadas modelo 9257BA, Kistler, conectado a unidade 5233A1 de controle e condicionamento de sinal, que possui um filtro passa baixo de 200 Hz e permite a seleção do range apropriado para os esforços em cada direção (1 kN no sentido do eixo vertical Z e 500 N para os eixos X e Y). A visão tridimensional esquemática de todo conjunto montado nas guias da fresadora está na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Conjunto montado para adaptação da fresadora

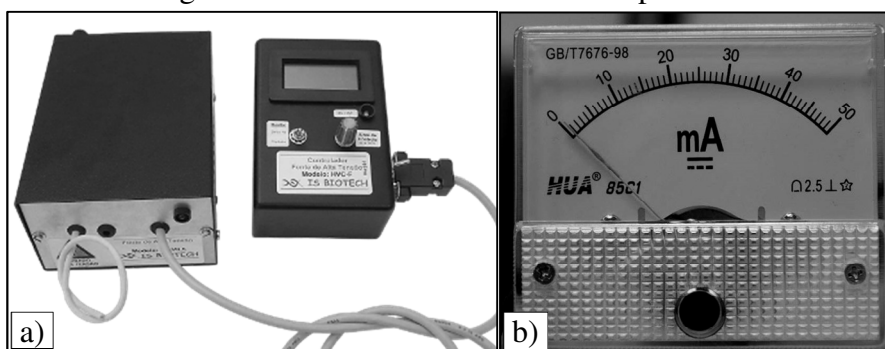


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.4 Fonte de alta tensão com regulagem

Os ensaios de riscamento assistidos por campo elétrico foram concluídos com o auxílio de uma fonte com saída de tensão ajustável entre 300 V e 20 kV, modelo ISB 20 kV0,5 mA, de 10 W de potência, apresentada na Figura 3.5. O comando da fonte foi exercido por meio de um controle analógico optoisolado. Por não possuir regulagem da corrente na saída um miliamperímetro analógico, HUA 85C1, de até 50 mA foi instalado em série com o catodo monitorando a corrente que fluía através da peça.

Figura 3.5 – Fonte de tensão e miliamperímetro.



a) Fonte e controle. b) Miliamperímetro.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.5 Monitoramento dos ensaios e aquisição de dados

As forças desenvolvidas durante o riscamento e a temperatura da peça foram monitoradas pelo dinamômetro e por um termopar tipo K, respectivamente. As saídas coaxiais da unidade de controle do dinamômetro foram conectadas a um módulo de aquisição de dados analógicos da National Instrument modelo NI-9207, que se comunica com um computador através do chassi de cDaq-9188 a uma frequência de aquisição de 200 Hz. Os valores de tensão registrados pelo termopar foram amplificados e registrados por meio do módulo para termopares NI-9214, através do mesmo chassi, a uma frequência de 1,04 Hz.

3.1.6 Configurações dos ensaios

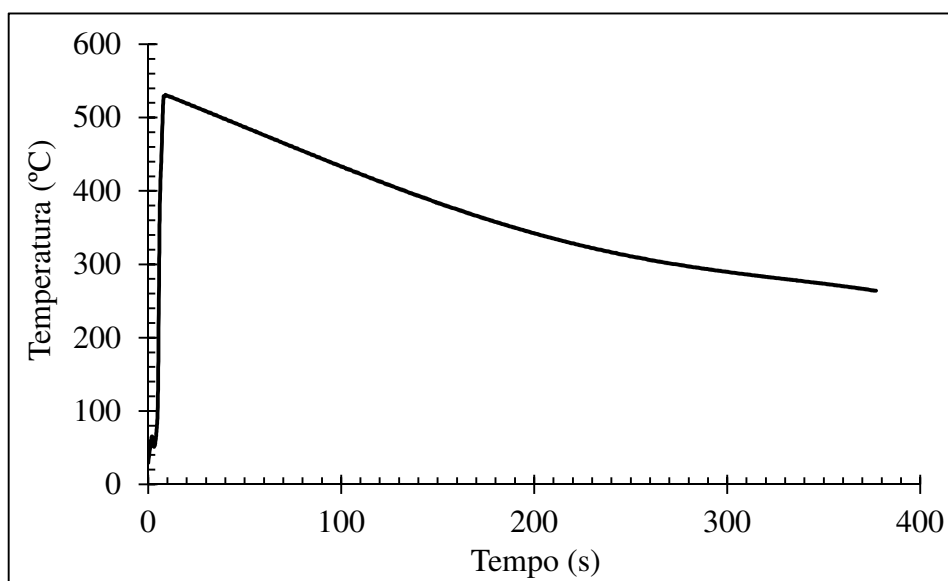
Os ensaios foram realizados em configuração fatorial com o intuito de compreender a contribuição de cada parâmetro do riscamento assistido por campo elétrico nos resultados produzidos. Logo, foram executados testes combinando forças verticais de 14 N, 24 N e 64 N com velocidades de riscamento de 2 mm/s, 5 mm/s e 10 mm/s. Os riscos produzidos tinham 26 mm de extensão, sendo desprezados nas análises os 3 mm iniciais e finais, correspondentes a aceleração e desaceleração da ferramenta. Além disso, os ensaios foram executados na temperatura ambiente sem campo elétrico e com os corpos de prova aquecidos com e sem a

aplicação de um campo elétrico. A fonte de alimentação foi programada para fornecer 2000 V sendo que, a após o contato do riscador com a peça e condução de corrente, havia a queda automática da tensão elétrica, limitando o campo em 1 200 V/cm, por ser a intensidade que sustentava a passagem de corrente. Ao incluir as quatro repetições de cada condição estudada foram examinados o total de 108 riscos.

Alguns ensaios preliminares foram conduzidos com um riscador de aço rápido, mas a passagem de corrente elétrica concentrada na região de contato com a amostra provocou erosão da ferramenta, prejudicando a repetibilidade dos testes e justificando a opção pela ferramenta com ponta de diamante. Além disso, ensaios com uma ferramenta de metal duro, modelo DNMU, com raio de ponta de 0,2 mm também foram realizados, mas os extensos danos gerados pelo peso próprio do conjunto, 4 N, inviabilizaram seu emprego. Esses ensaios preliminares e seus resultados são apresentados e discutidos por contribuírem com a clareza desse estudo.

O aquecimento prévio a 600 °C do corpo de prova de vidro foi capaz de garantir a manutenção de uma temperatura média apropriada na peça durante o riscamento como mostra a Figura 3.6. A temperatura indicada foi aferida por um termopar tipo K posto em contato com a peça no momento em que ela foi fixada à fresadora para início dos ensaios. Como os ensaios ocorrem em menos de 60 s a temperatura média da amostra se manteve em 484 ± 9 °C. A medição *in-loco* da temperatura não foi possível com a aplicação do campo elétrico, devido a inerente fuga de corrente que haveria por meio do termopar.

Figura 3.6 – Queda na temperatura do corpo de prova.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.7 Técnicas de análise das amostras

As técnicas de análise visaram o estudo das alterações provocadas no material pelo riscamento quando o campo elétrico estava presente, ou seja, estudaram os efeitos deste sobre o microrranhuramento, microsulcamento, microcorte, formação de trincas, deformação plástica, migração dos íons e alterações na composição e estrutura do vidro.

3.1.7.1 Microscopia óptica

O microscópio óptico utilizado nas análises dos danos inseridos nas peças durante o riscamento foi o modelo BX53 fabricado pela Olympus. As superfícies das amostras de vidro foram limpas com álcool isopropílico e secas com auxílio de um soprador térmico. Não foi utilizado nenhum outro método de limpeza como em cuba ultrassônica, ou com água, pois poderiam contribuir para a propagação das trincas já existentes nas peças, comprometendo os resultados.

3.1.7.2 Microscopia eletrônica de Varredura e EDS

Os mecanismos de deformação, corte e a formação de trincas ao longo dos riscos foram analisados também por microscopia eletrônica de varredura. O equipamento utilizado foi o modelo EVO LS15 fabricado pela Zeiss, localizado no Laboratório de Relaxações Anelásticas da Faculdade de Ciências, no Câmpus da UNESP em Bauru. A configuração adotada foi tensão de aceleração dos elétrons de 15 kV, com distância de trabalho entre 9 mm e 11 mm, detecção de elétrons secundários e tempo de varredura de 200 ns. Por não ser um material condutor a temperatura ambiente os corpos de prova de vidro foram limpos e metalizados por deposição física de vapor de ouro.

O acessório de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), modelo INCAx-act da Oxford Instruments foi empregado no levantamento da composição do vidro e também no mapeamento das concentrações de íons ao longo dos riscos e das trincas.

3.1.7.3 Perfilometria

As topografias dos riscos e das trincas formadas foram levantadas por meio do perfilômetro de contato Form Talysurf Intra i60, com apalpador de diamante cônico de raio de ponta 2 μm , sensor indutivo com resolução de 16 nm e faixa vertical de 1,04 mm, e software de controle Taylor Hobson μltra . As medições foram executadas com velocidade de deslocamento do apalpador de 0,10 mm/s e espaçamento entre linhas de 0,50 μm . As análises das superfícies foram conduzidas no programa Talymap Gold, sendo que nenhum filtro foi aplicado.

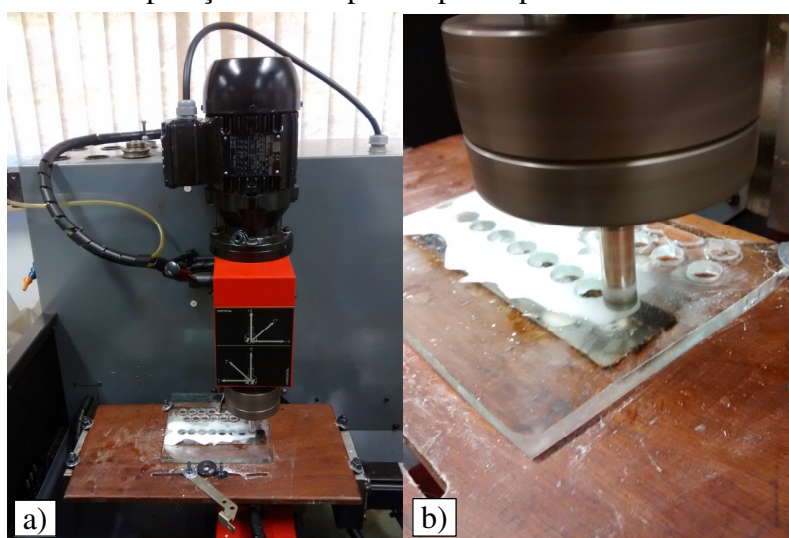
3.2 Ensaios de compressão

Ensaios de compressão de amostras de vidro soda-cal-sílica foram executados com diferentes intensidades de campo elétrico e temperatura com o objetivo de compreender como o campo elétrico atuou sobre o material vítreo e quais eram seus efeitos sobre o comportamento mecânico do vidro.

3.2.1 Material e geometria dos corpos de prova dos ensaios de compressão

O vidro soda-cal-sílica utilizado tem a mesma composição daquele empregado no ensaio de riscamento, contudo, nesse caso, os corpos de prova eram cilindros de 9,27 mm de diâmetro e 6 mm de altura. Esta dimensão foi escolhida pois a maior tensão oferecida pela fonte de alimentação (Sorensen DCS600-1.7E) era 600 V, assim, garantiu-se um estudo com campo elétrico de até 1000 V/cm. A preparação dos corpos de prova com rebolo tipo U com diamante como abrasivo é apresentada na Figura 3.7.

Figura 3.7 – Preparação dos corpos de prova para os ensaios de compressão.



a) Visão geral do processo. b) Vista em detalhe do corte.

Fonte: Elaborado pelo autor

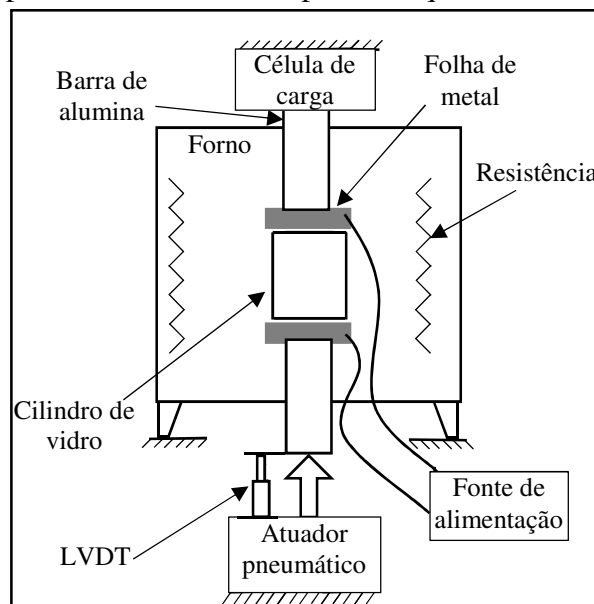
3.2.2 Aparato utilizado nos ensaios de compressão

Todos os ensaios foram conduzidos em um forno adaptado que opera em atmosfera ambiente com resistências de níquel-cromo e controlador Eurotherm 2404. O forno e os outros componentes estão esquematizados na Figura 3.8.

As amostras de vidro foram posicionadas entre duas folhas de Inconel 718 revestidas com uma folha de grafite de espessura 0,2 mm e, então, uma pressão de 3 MPa foi aplicada por meio de barras de alumina conectadas a um cilindro pneumático. A tensão de compressão inicial de 3 MPa (em relação à área transversal inicial da amostra, 67,5 mm²) foi monitorada por uma

célula de carga (STRAINERT, FLO25UC-2NSPKT) devidamente calibrada e com sinal amplificado por meio do módulo 5B40-01 (Analog Devices), enquanto a deformação foi mensurada por um transformador diferencial variável linear (LVDT) posicionado em contato com a barra de alumina.

Figura 3.8 – Aparato para os ensaios de compressão aquecidos sob campo elétrico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O campo elétrico foi estabelecido entre as folhas metálicas em contato com a amostra utilizando-se uma fonte de alimentação de corrente contínua de 1020 W (Sorensen DCS600-1.7E), capaz de fornecer até 600 V e 1,7 A com ajuste independente de cada saída. A fonte foi controlada por meio das entradas analógicas, bem como foram monitoradas a tensão e corrente na saída dos terminais.

Uma videocâmara (The Imaging Source, DMK21AU04) posicionada atrás do forno registrou através de uma janela de quartzo os ensaios e as deformações dos cilindros de vidro. As imagens foram captadas pelo software IC Capture 2.4.

Todos os dados foram gravados com auxílio do software Labview 2016 por meio de uma placa PCI 6229 e um módulo SCB 68, todos da National Instruments.

3.2.3 Configurações dos ensaios de compressão

Cinco diferentes ensaios foram realizados no aparato exposto e estão descritos a seguir.

3.2.3.1 Experimentos com taxa de aquecimento constante

Experimentos com taxa de aquecimento constante permitiram avaliar a relação entre diferentes intensidades de campo elétrico e a temperatura de amolecimento do vidro. Nestes testes seis amostras foram comprimidas inicialmente com 3 MPa entre as folhas metálicas e um

campo elétrico de intensidade constante foi aplicado. Uma vez que os cilindros de vidro estão posicionados a temperatura do forno passa a ser elevada a uma taxa constante de 10 °C/min a partir da temperatura ambiente. Os valores aplicados dos campos elétricos antes do início da condução de corrente pela amostra são referentes ao comprimento inicial do corpo de prova, 6 mm, e em todos os ensaios a corrente elétrica foi limitada a 400 mA após o material passar a conduzir corrente.

3.2.3.2 Testes isotérmicos com controle de corrente

Testes isotérmicos com o forno a 400 °C, 500 °C e 550 °C foram realizados com o intuito de examinar a ação da corrente elétrica no comportamento mecânico do vidro. Nestes ensaios as amostras foram comprimidas e aquecidas até a temperatura programada a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Depois da amostra permanecer 5 minutos na temperatura programada um campo elétrico de 1000 V/cm foi aplicado. Nesta intensidade o campo elétrico provoca a condutividade iônica; assim, diferentes limites de corrente, 50 mA, 100 mA, 200 mA e 300 mA foram aplicados em cada condição de temperatura estudada. Cabe ressaltar que, quando a corrente começou a fluir pela peça, a fonte de alimentação alterou automaticamente o modo de controle para o limite de corrente programado, ocorrendo uma redução na tensão elétrica aplicada sobre a peça, já que sua condutividade elétrica aumentou.

3.2.3.3 Ensaio com campo elétrico pulsado

Neste ensaio o espécime de vidro mantido a 500 °C foi submetido à uma tensão de compressão inicial de 3 MPa, e um campo elétrico pulsado, ligado e desligado, de 1000 V/cm foi aplicado, com a corrente limitada em 200 mA. O comportamento mecânico do vidro, o tempo de resposta da estrutura ao campo elétrico e seu efeito reversível sobre a taxa de deformação foram observados.

3.2.3.4 Medição da temperatura durante a passagem de corrente elétrica

Medidas da temperatura das amostras de vidro foram realizadas com um sensor infravermelho de temperatura específico para vidros (Optris, model G5H-CF2), de escala espectral de 5,2 µm e campo de medição de 2,2 mm a uma distância focal de 150 mm, a fim de examinar o aumento da temperatura da amostra quando esta se condutora elétrica. Estas medições foram realizadas em amostras que estavam inicialmente a 500 °C e, então, um campo elétrico de 1000 V/cm foi aplicado com diferentes limites de corrente, de 50 mA e 300 mA. Ressalta-se que os testes foram realizados com a amostra posicionada no mesmo forno adaptado descrito anteriormente, contudo, não foram comprimidas; mantendo-se fixas por uma pressão

inferior a 20 kPa. Isso foi necessário pois uma deformação acentuada das peças impediria a leitura precisa pelo sensor de temperatura.

3.2.3.5 Fotoemissão

A fotoemissão das amostras a 500 °C de vidro soda-cal-sílica durante a passagem de corrente foram captadas com um espectrômetro de fibra óptica (Ocean Optics USB4000), com faixa nominal de sensibilidade no espectro visível entre 200 nm e 900 nm, quando aplicado um campo elétrico de 1000 V/cm com correntes elétricas limitadas a 50 mA e 300 mA. Os espectros obtidos foram comparados com os dados padronizados de fotoemissão por ionização descritos por Sansonetti et al. (2005).

3.2.4 *Técnicas de análise dos resultados*

Os ensaios de compressão forneceram, principalmente, informações quantitativas como a elongação e taxa de deformação das amostras, as tensões mecânicas atuantes, a viscosidade durante o ensaio, as correntes e tensões elétricas aplicadas, além das temperaturas verificadas em cada ensaio e a fotoemissão. Estes dados foram compilados e analisados em ambiente MATLAB® e Excel, que facilitam a elaboração de gráficos e o equacionamento das variáveis. Conquanto, as imagens obtidas e as análises microscópicas dos corpos de prova complementam os estudos. Essas últimas foram conduzidas no MEV/EDS do Laboratório de Relaxações Anelásticas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico são apresentados e discutidos os resultados dos experimentos descritos na seção anterior. Como os ensaios de compressão auxiliam no entendimento dos efeitos do campo elétrico sobre o material vítreo, esses serão apresentados primeiro. Com base no conhecimento adquirido com esses ensaios é que serão expostos os resultados dos ensaios de riscamento e fundamentadas as discussões.

4.1 Ensaios de compressão

A redução da temperatura de amolecimento induzida pela aplicação do campo elétrico sobre o vidro soda-cal-sílica foi investigada por meio de testes de compressão. As mudanças na taxa de deformação do material e possíveis mecanismos associados a esse efeito também foram estudados e são discutidos a seguir.

Uma vez que as amostras conduziam corrente elétrica, análogo ao que ocorre no EFIS, elas começavam a se deformar significativamente, sendo possível calcular a elongação axial verdadeira (ε_T) do corpo por meio da Equação 4.1, que relaciona seu comprimento inicial (L_0) com o comprimento em um dado instante de tempo (L). Com a Equação 4.2, se definiu a tensão mecânica verdadeira sobre a amostra (σ_T) em função da tensão inicial (σ_0). A viscosidade verdadeira do vidro (η) pôde ser estimada a partir da Equação 4.3, que depende da taxa de deformação verdadeira ($\dot{\varepsilon}_T$) da amostra.

$$\varepsilon_T = \ln \left(L / L_0 \right) \quad (4.1)$$

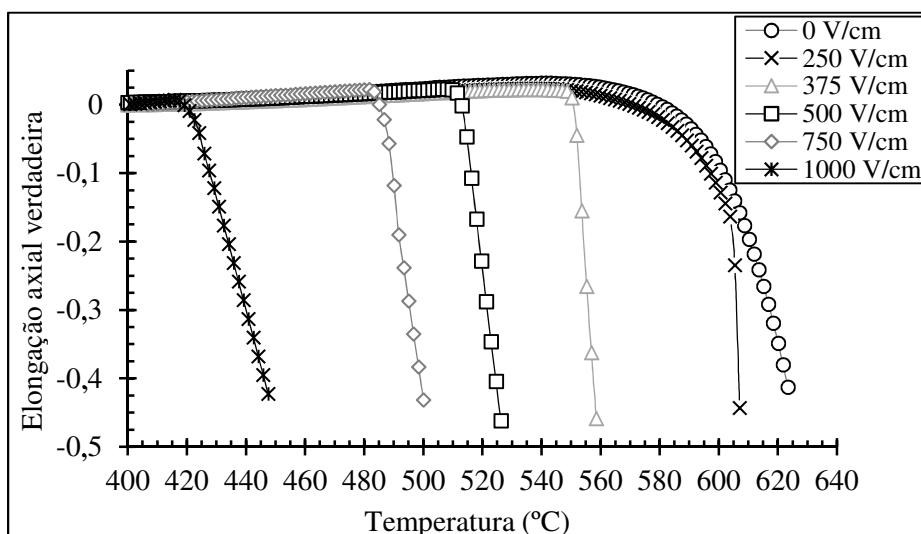
$$\sigma_T = \sigma_0 \cdot \exp(\varepsilon_T) \quad (4.2)$$

$$\eta = \sigma_T / \dot{\varepsilon}_T \quad (4.3)$$

4.1.1 Experimentos com taxa de aquecimento constante

Os resultados dos ensaios com taxa de aquecimento de 10 °C/min apresentados na Figura 4.1 revelaram que a temperatura de amolecimento decresceu à proporção que a intensidade do campo elétrico aumentou de 0 V/cm (sem campo) até 1000 V/cm. A 543 °C, temperatura próxima a de transição vítrea do vidro soda-cal-sílica, o experimento sem campo elétrico começou a deformar plasticamente, enquanto no teste realizado com 1000 V/cm o amolecimento ocorreu a 418 °C. Deve-se observar que a corrente elétrica foi limitada a 400 mA. Ademais, as marcações em cada linha do gráfico indicam um intervalo de dez segundos; isso permitiu inferir que a combinação de alta temperatura e elevado campo elétrico pode ser associado à uma taxa de deformação maior.

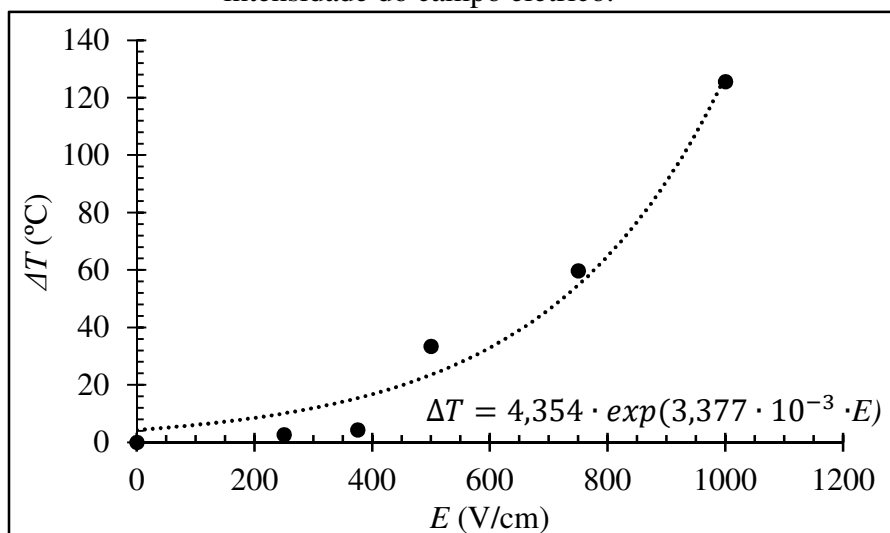
Figura 4.1 – Redução da temperatura de amolecimento com a aplicação de campos elétricos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme reportado por McLaren et al. (2017), a redução na temperatura de amolecimento (ΔT) varia exponencialmente com a tensão aplicada; na Figura 4.2 essa relação está indicada em função do campo elétrico (E). A temperatura admitida como característica do início do amolecimento é aquela na qual, durante o ensaio de compressão com taxa de aquecimento constante, a expansão térmica cessa e a deformação plástica começa.

Figura 4.2 – Relação exponencial da queda na temperatura de amolecimento com a intensidade do campo elétrico.

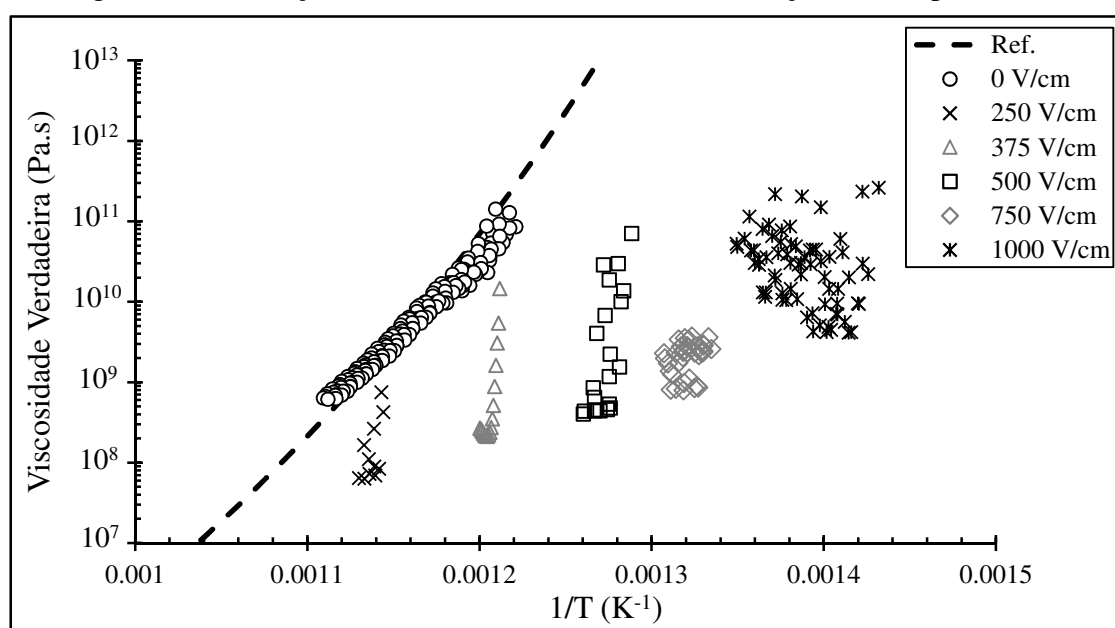


Fonte: Elaborado pelo autor.

O gráfico de Arrhenius na Figura 4.3 traz a redução da viscosidade verdadeira do vidro, calculada por meio da Equação 4.3, após esse começar a amolecer nos ensaios com taxa de aquecimento constante. A queda da viscosidade observada sem campo elétrico (0 V/cm) seguiu a curva prevista por Fluegel (2007) com o aumento da temperatura. A viscosidade de referência (Ref.) para a composição do vidro soda-cal-sílica empregado foi calculada a partir do software

desenvolvido por Fluegel (2007) que reúne informações das principais bases de dados sobre vidros tais como SciGlass 6.6, InterGLAD 6 e os diagramas de fase disponibilizados pelo NIST. Com a aplicação do campo elétrico, houve uma redução anômala da viscosidade mesmo com o forno em temperaturas inferiores. Percebeu-se, porém, um limite no declínio da viscosidade pela maior quantidade de pontos próximos no gráfico. Conforme proposto por Yang, Conrad e Raj (2010), o equilíbrio térmico do material durante o *flash* depende da transferência de energia na forma de calor para o forno, logo, seria mesmo esperado que temperaturas maiores do forno implicassem em temperaturas de equilíbrio superiores no material e, assim, uma viscosidade menor. Essas observações permitiram inferir que o equilíbrio térmico alcançado foi similar àquele que acontece no estágio III do *flash sintering*, quando há uma autorregulação entre a temperatura e a potência elétrica dissipada na forma de calor. Concomitantemente, a densidade de potência registrada em todas as intensidades de campo elétrico estudadas foi cerca de $80 \pm 5 \text{ W.mm}^{-3}$. Portanto, a redução da viscosidade com a aplicação do campo elétrico, distanciando-a daquela esperada pela temperatura do forno, pode ser associada ao aquecimento Joule. Contudo, há indícios de um mecanismo limitador da deformação, já que as viscosidades dos corpos de prova sujeitos a ação dos campos elétricos se estabilizaram próximas àquela observada a 620°C quando não havia campo aplicado. Concebivelmente, isto pode ser consequência da união dos efeitos da temperatura com a mobilidade dos íons no material ocasionada pelo campo elétrico, de modo similar ao relatado por Higgins et al. (1972) e Higgins et al. (1973).

Figura 4.3 – Redução da viscosidade do material sob a ação do campo elétrico.



A linha tracejada (Ref.) indica a viscosidade esperada de acordo com Fluegel (2007).

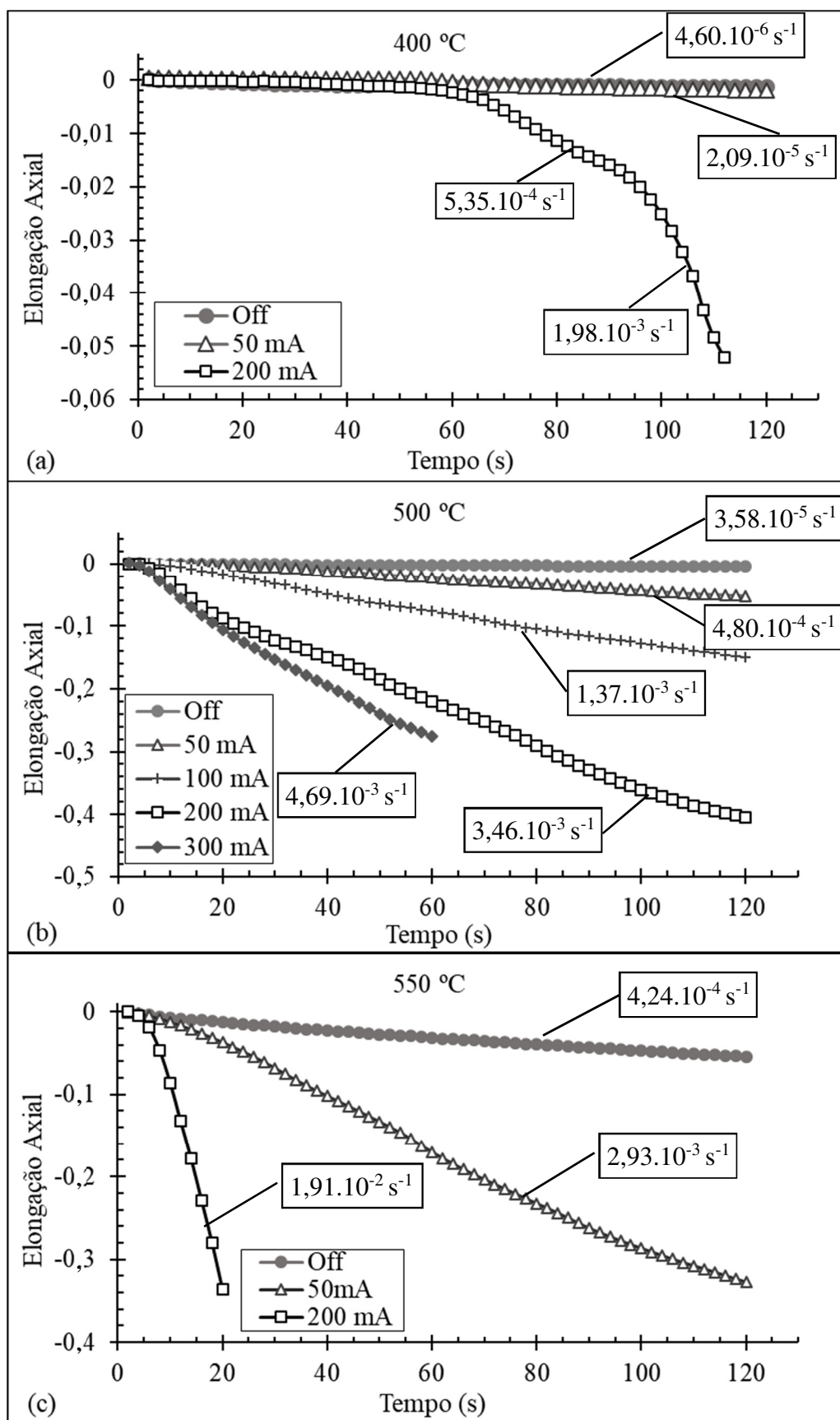
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2 Testes isotérmicos com controle de corrente

As alterações nas taxas de deformação das amostras nos ensaios de compressão isotérmicos quando o campo elétrico de 1 000 V/cm foi aplicado estão demonstradas na Figura 4.4. A ampliação do limite da corrente elétrica que fluía através das amostras levou, em geral, ao incremento da taxa de deformação para uma tensão inicial de 3 MPa. Na Figura 4.4, observa-se que, a 400 °C, a elongação axial depois de quase dois minutos foi muito menor do que aquela registrada nos ensaios com maiores temperaturas. Além disso, a 400 °C, o vidro levou cerca de 60 segundos para amolecer, enquanto esse tempo foi reduzido para apenas 6 s e 4 s em temperaturas maiores, 500 °C e 550 °C, respectivamente. O íterim para o amolecimento é aparentemente análogo ao período de incubação observado no *flash sintering*; mesmo que os mecanismos por trás de ambos os fenômenos não sejam totalmente compreendidos, o tempo de incubação é reduzido em temperaturas maiores. Constata-se, também, que as taxas de deformação se tornaram constantes após o período de incubação, já que a elongação axial cresceu quase linearmente com tempo, estando seus valores estimados indicados na Figura 4.4.

Por certo, as taxas de deformação quase constantes refletiram as variações das viscosidades das amostras durante a ação do campo elétrico, como revelado na Figura 4.5 para os ensaios isotérmicos a 500 °C. A viscosidade verdadeira do vidro, calculada por meio da Equação 4.3, foi reduzida até um patamar regular em um comportamento que se assemelha aos estágios do *flash sintering*. O pico de potência quando a amostra passou a conduzir corrente (estágio II) foi acompanhado pelo decréscimo acentuado da viscosidade que, logo após, se estabilizou (estágio III), uma vez que a fonte de alimentação limitou a corrente elétrica. Quanto maior a intensidade da corrente, menor foi a viscosidade verdadeira alcançada e mantida, o que indicou um possível equilíbrio térmico do corpo no estágio III.

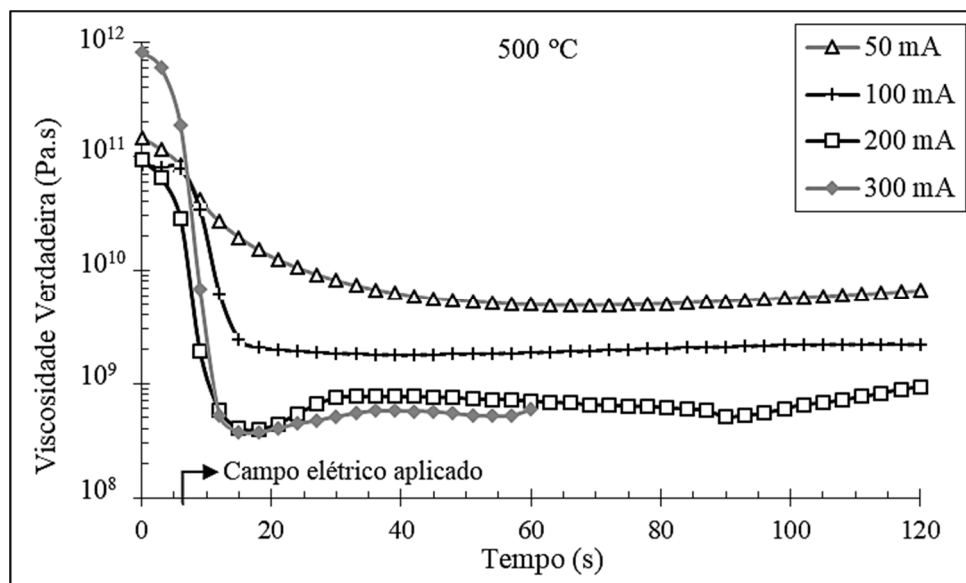
Figura 4.4 – Efeitos da corrente elétrica e da temperatura do forno na deformação plástica.



a) 400 °C. b) 500 °C. c) 550 °C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.5 – Redução e estabilização da viscosidade sobre ação do campo elétrico.

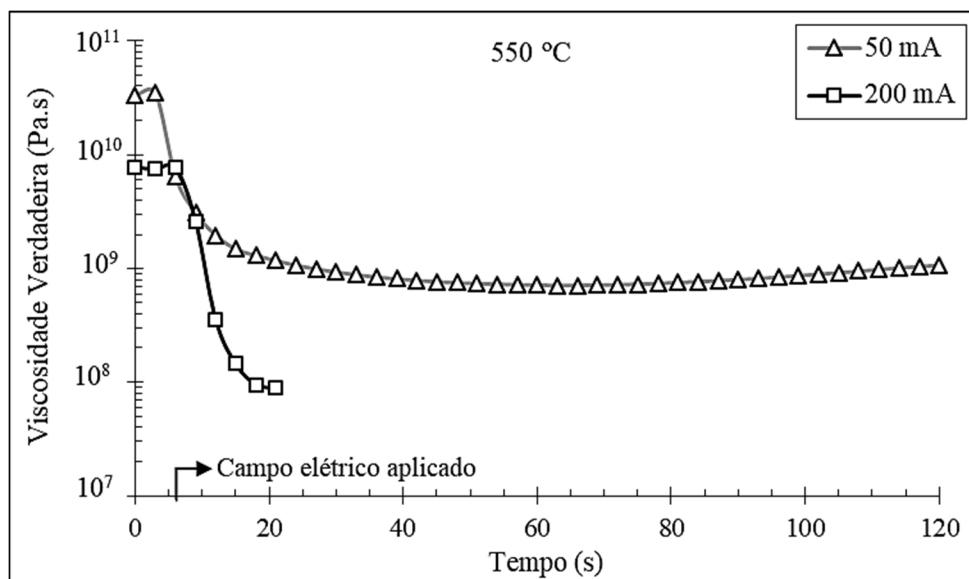


O campo de intensidade inicial de 1 000 V/cm foi aplicado após 6 s, conforme indicado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

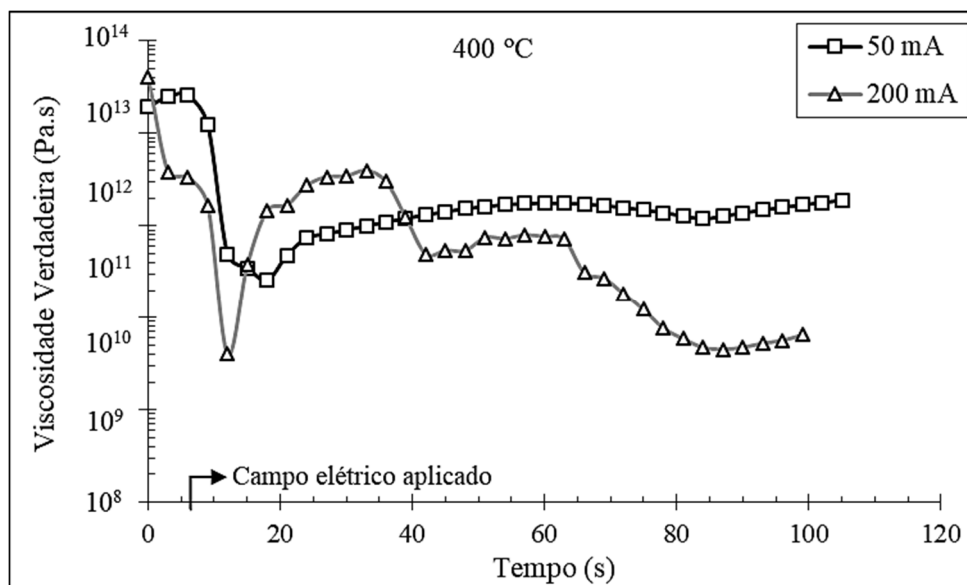
Comportamento similar é retratado na Figura 4.6 para os ensaios isotérmicos executados com o forno a 550 °C. Entretanto, na Figura 4.7, se nota a oscilação da viscosidade no teste isotérmico a 400 °C com 200 mA. Ainda assim, o último trecho coincide com a viscosidade esperada naquela situação, ou seja, um valor próximo aquele do teste a 500 °C com 50 mA. Não foi possível determinar as causas exatas da evolução em degraus da viscosidade, presume-se que este foi um comportamento irregular decorrente de algum erro durante o ensaio; provavelmente oriundo do controle de corrente da fonte de alimentação.

Figura 4.6 – Evolução da viscosidade nos ensaios isotérmicos a 550 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.7 – Evolução da viscosidade nos ensaios isotérmicos a 400 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

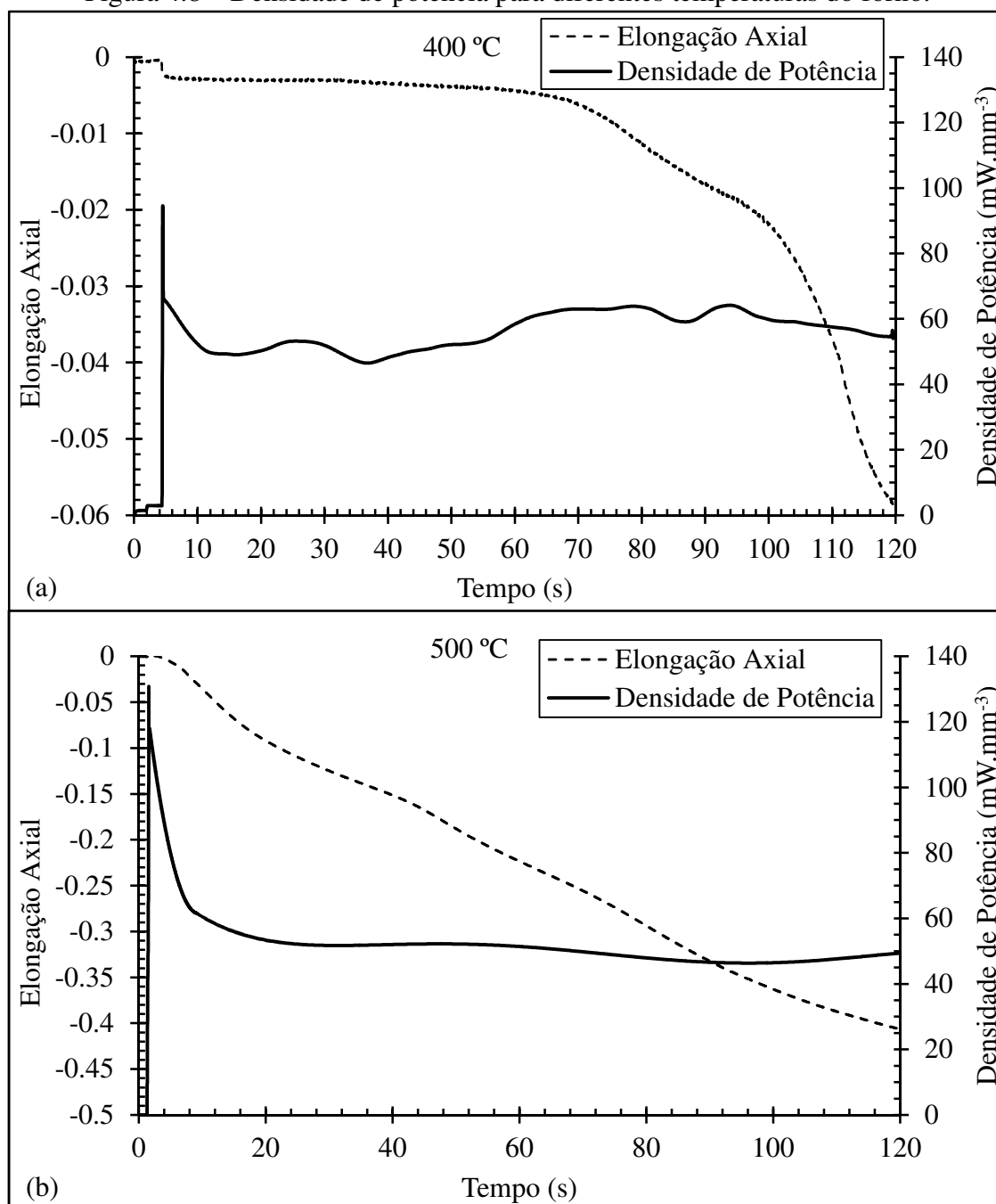
O desenvolvimento da densidade de potência nos testes isotérmicos a 400 °C, 500 °C e 550 °C está exposto na Figura 4.8. Após algum tempo com a fonte no modo de controle de tensão a 1000 V/cm a corrente elétrica começou a fluir e a densidade de potência através do material aumentou. A fonte de alimentação então alterou o modo de controle e limitou a corrente através da peça para 200 mA. Para todas as temperaturas investigadas as densidades de potência caíram e permaneceram em uma condição quase estável a $55 \text{ mW} \cdot \text{mm}^{-3}$ após o vidro se tornar condutor elétrico. Interessante notar que dois picos de potência ocorreram na maior temperatura, 550 °C; isto pode estar relacionado à um mecanismo de condução elétrica que não se sustentou, levando alguns segundos a mais até que a corrente passe a fluir constantemente.

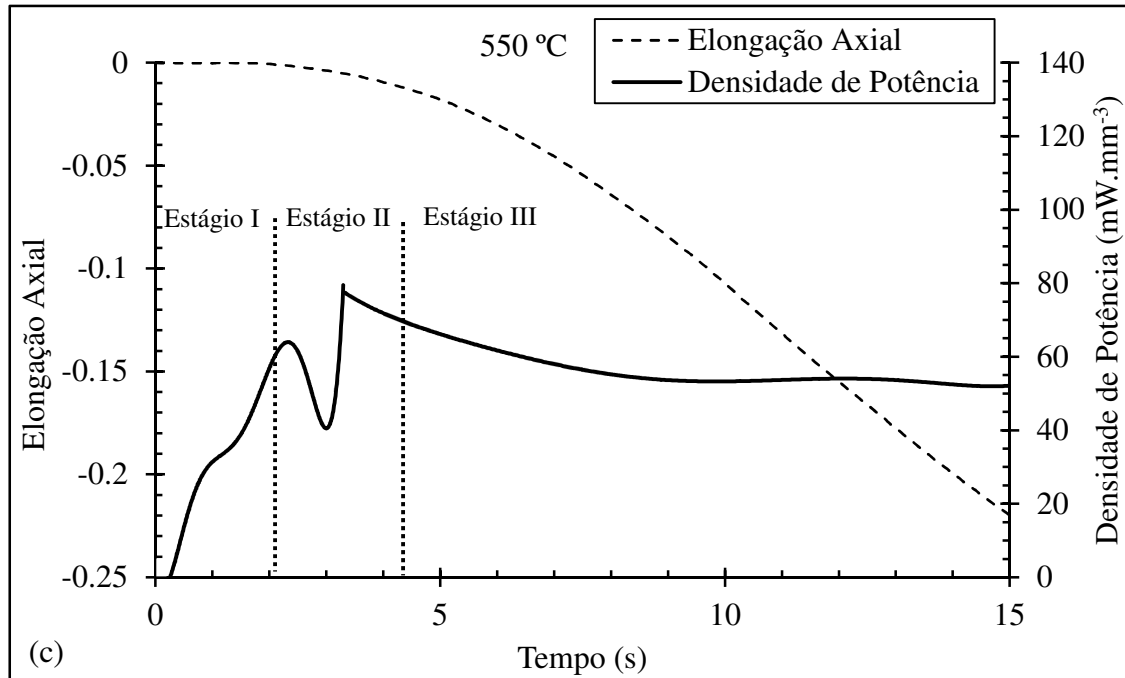
A curva da densidade de potência através do vidro descreveu a mesma forma observada para os três estágios do *flash sintering*. O estágio I representa o período de incubação, o estágio II o pico de potência quando o material passa a conduzir corrente elétrica e a fonte de alimentação altera o modo de controle, e no estágio III o equilíbrio térmico é alcançado, refletindo uma potência quase estável. Esses estágios estão destacados na Figura 4.8(c).

Com a deformação axial da amostra a tensão elétrica aplicada necessária para manter a corrente elétrica fluindo diminuiu, já que, com a aproximação dos eletrodos, o campo elétrico aumentaria. Estabeleceu-se, então, um equilíbrio térmico relacionado ao campo elétrico, pois, uma redução linear na tensão elétrica com a deformação do corpo de prova refletiria na diminuição da potência dissipada através dele e, portanto, em seu resfriamento, o que acarretaria o aumento da tensão elétrica para manter a corrente fluindo.

Os dois picos de potência a 550 °C e a variação em torno da densidade de potência média no estágio III a 400 °C evidenciaram a dependência dos efeitos do campo elétrico da temperatura inicial da amostra. Possivelmente, os fenômenos que causaram a condução elétrica prévia foram facilitados pela elevação da energia térmica; já durante o estágio III, a autorregulação da temperatura pode ter sido afetada pela temperatura menor do forno, que implicaria em um resfriamento mais rápido, ou pelas modificações nos mecanismos internos de condução iônica do material.

Figura 4.8 – Densidade de potência para diferentes temperaturas do forno.





Campo elétrico aplicado de 1000V/cm e 200 mA: a) 400 °C, b) a) 500 °C e c) 550 °C.

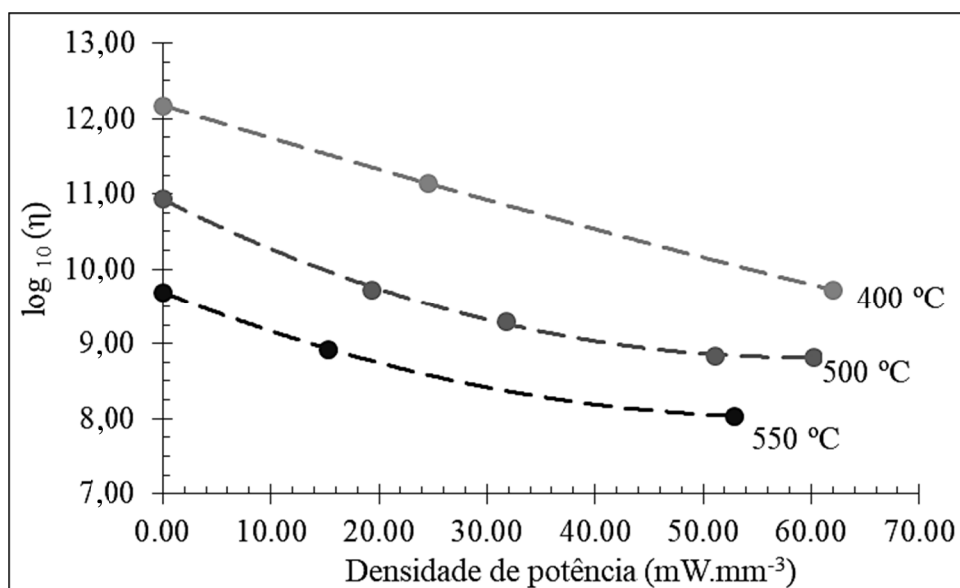
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores médios das viscosidades alcançadas no estágio III dos ensaios isotérmicos são mostrados na Figura 4.9 em função das densidades de potência aplicadas. As viscosidades decresceram com a ampliação da densidade de potência, bem como com o aumento da temperatura do forno. O equilíbrio térmico desse estágio permitiu estimar as temperaturas superficiais das amostras por meio da Equação 4.4, que é fundamentada no balanço de energia entre a potência elétrica aplicada e o calor dissipado por condução, convecção e radiação. Nesta P_d é densidade de potência, V é o volume da amostra (405 mm^3), h é o coeficiente de convecção natural (superestimado como sendo $100 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^2$), A é a área superficial do cilindro de vidro ($174,7 \text{ mm}^2$), T é a temperatura do vidro, T_f é a temperatura do forno e σ_{SB} é a constante de Stefan–Boltzmann. A radiação do corpo negro foi admitida para o vidro.

A taxa de transferência de calor por condução entre a amostra e as barras de alumina é descrita pelo primeiro termo após a igualdade da Equação 4.4; $\mathcal{S}$ é o fator de forma (equivalente a duas vezes o diâmetro do corpo), T_l (que é igual a T) é a temperatura do corpo sobre um meio semi-infinito de condutividade térmica κ ($3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, para a alumina) e T_2 (que é equivalente a T_f) é a temperatura do meio.

$$P_d V = 2\mathcal{S}\kappa\Delta T_{1-2} + hA(T - T_f) + \sigma_{SB}A(T^4 - T_f^4) \quad (4.4)$$

Figura 4.9 – Redução da viscosidade verdadeira com o aumento da densidade de potência.



A linha tracejada conecta os ensaios isotérmicos realizados com a mesma temperatura de forno, indicada na figura.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao assumir que viscosidades similares deveriam remeter a mesma temperatura do corpo, pôde-se verificar o modelo térmico e se toda a potência elétrica contribuiu para o aquecimento do corpo. Dessa forma, quando o forno estava a 400 °C e a densidade de potência era 24,54 mW.mm⁻³, a temperatura calculada para amostra de vidro foi 496 °C, ou seja, equivalente ao ensaio a 500 °C, que apresentou viscosidade similar. Outrossim, com densidade de potência de 19,23 mW.mm⁻³ e temperatura de forno de 500 °C a Equação 4.4 apontou para um equilíbrio térmico a 552 °C, como poderia ser antecipado pela mesma viscosidade do ensaio a 550 °C. Cabe destacar que em ambos os casos a convecção foi responsável por 13% do calor perdido e a radiação por 10%, tendo pouca influência no equilíbrio térmico, mesmo considerando os valores superestimados.

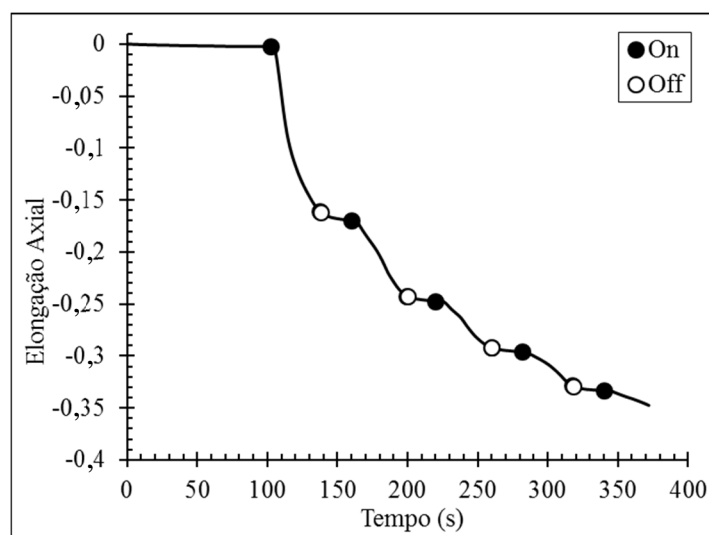
Todavia, a temperatura do corpo foi estimada em 636 °C quando no forno a 500 °C e com 51,04 mW.mm⁻³, tendo expressado viscosidade próxima aquela do corpo cujo equilíbrio térmico foi previsto a 591 °C com temperatura de forno de 550 °C e densidade de potência de 15,27 mW.mm⁻³. Então, constatou-se que maiores densidades de potência não são acompanhadas do decréscimo de viscosidade esperado no equilíbrio térmico proposto na Equação 4.4. Ou seja, parte da potência elétrica fornecida pode ter sido consumida por algum fenômeno endotérmico no material, tal como a ionização de seus elementos, rompimento de ligações ou recombinações entre elétrons e buracos. Parece crível a ocorrência de um

sinergismo entre os efeitos do campo elétrico, o aquecimento Joule e os mecanismos que conferem mobilidade à estrutura e condutividade elétrica ao vidro.

4.1.3 Ensaio com campo elétrico pulsado

O teste *on-off*, no qual o campo elétrico foi aplicado e removido alternadamente, apresentado na Figura 4.10, revelou o efeito do campo de 1000 V/cm, limitado a 200 mA, na plasticidade do vidro soda-cal-sílica a 500 °C. Quando o campo elétrico foi acionado a taxa de deformação aumentou abruptamente e decresceu do mesmo modo quando o campo foi desligado. O resultado lembra aquele apresentado pelos materiais cerâmicos, conforme Yang e Conrad (1999), e implica que o efeito do campo elétrico foi reversível.

Figura 4.10 – Influência do campo elétrico pulsado na taxa de deformação.

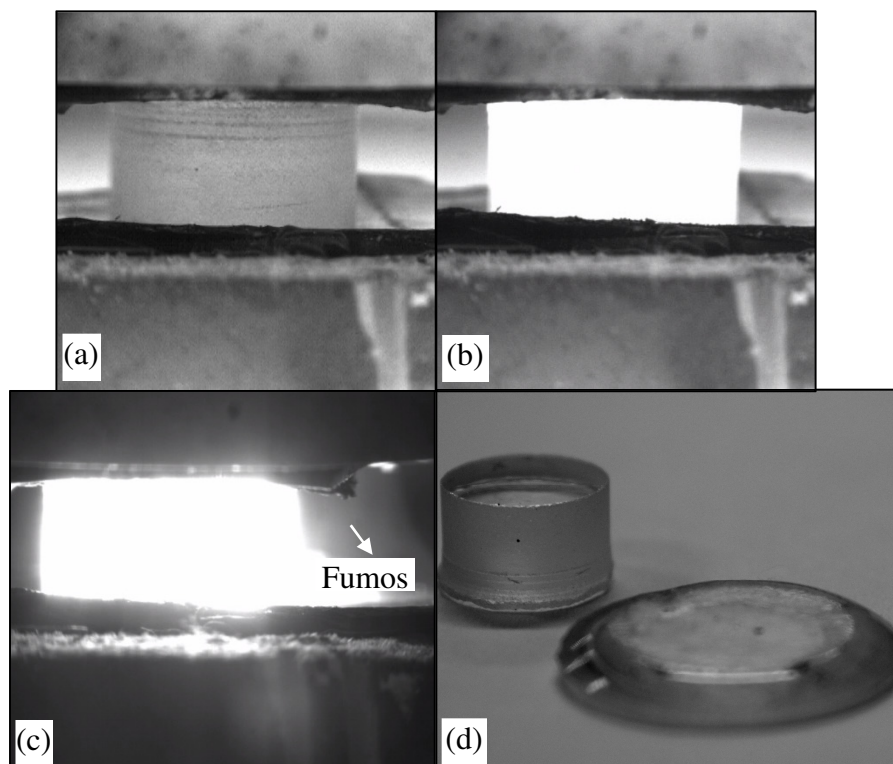


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.4 Imagens do ensaio de compressão e corpo de prova

Na Figura 4.11 estão dispostas imagens do corpo de prova posicionado no interior do forno entre os eletrodos. O vidro foi aquecido (a) até a temperatura de 500 °C e mantido nesta por dois minutos. Na sequência o campo elétrico foi aplicado e a amostra passou a conduzir corrente (b); o brilho da amostra é em parte efeito da transparência do vidro que foi iluminado pelo arco que se estabeleceu entre os contatos da amostra com os eletrodos. Com o decorrer do ensaio, o arco elétrico gerou convecção e também fumos (c), provavelmente oriundos da folha de grafite que revestia os eletrodos. A folha de grafite foi utilizada para facilitar a remoção do corpo de prova dos eletrodos, já que nos testes executados com a amostra diretamente sobre a chapa metálica houve alguma adesão, dificultando a extração do cilindro de vidro sem romper os finos fios de platina que conectavam os eletrodos à fonte de alimentação. Já na imagem (d) está o material deformado após o ensaio.

Figura 4.11 – Amostra no interior do forno durante os ensaios de compressão.



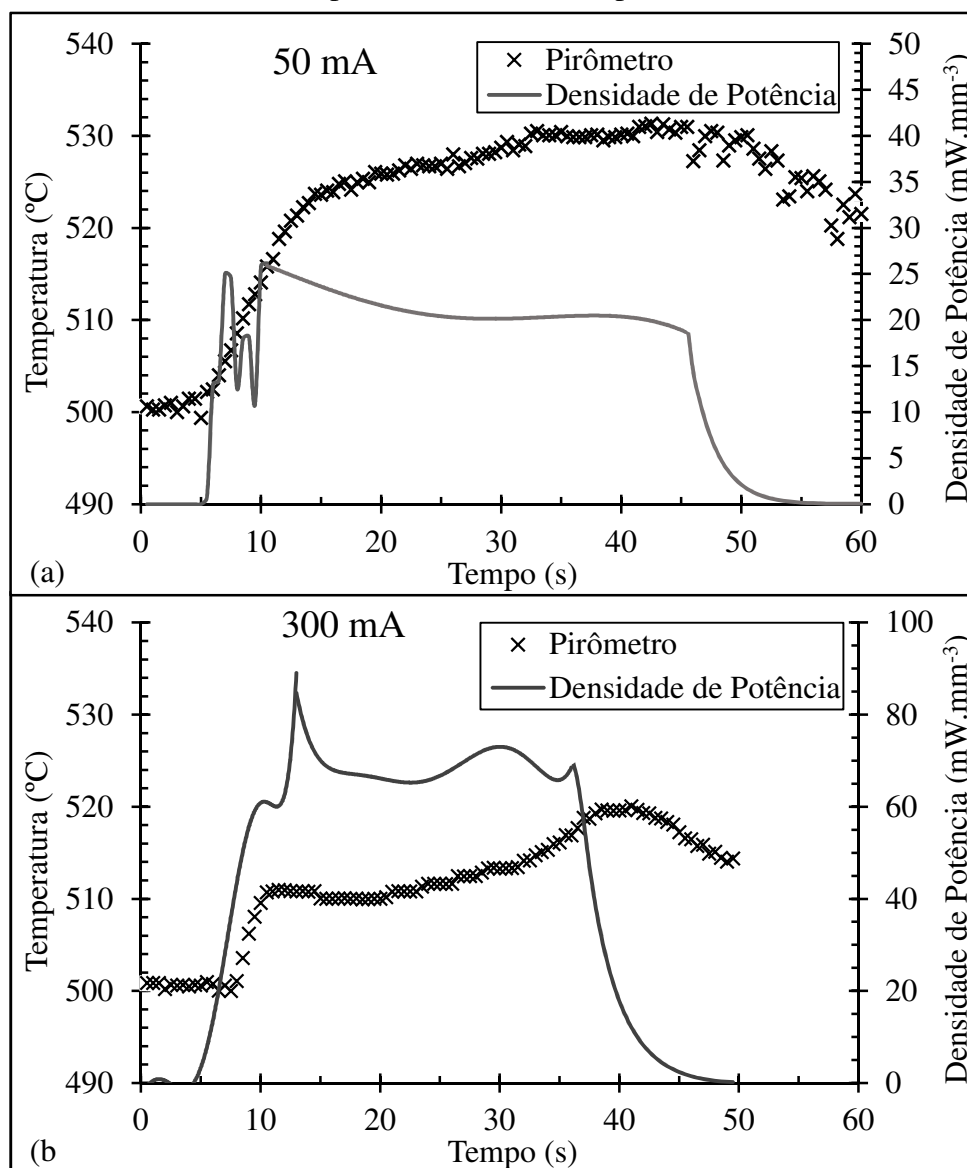
a) Amostra antes do início da condução. b) Amostra com corrente elétrica fluindo.
c) Convecção gerada pela abertura de arco elétrico entre a extremidade da peça e o eletrodo. d) Corpo de prova antes e após o ensaio.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.5 Medição da temperatura durante a passagem de corrente

As temperaturas das amostras foram avaliadas com um sensor infravermelho de temperatura durante experimentos com o forno a 500 °C e 1000 V/cm para diferentes limites de corrente, conforme exibido na Figura 4.12. Para a corrente de 300 mA a densidade de potência foi maior do que a 50 mA, entretanto, a temperatura do corpo de vidro foi quase a mesma, 520 °C. Isso auxiliou no entendimento de que ocorre um equilíbrio térmico no corpo; mas, provavelmente, o sensor infravermelho não foi capaz de registrar a temperatura apenas do corpo, sendo influenciado pela temperatura da vizinhança, uma vez que a viscosidade do material era semelhante àquela do vidro a 620 °C, conforme visto nos ensaios com taxa de aquecimento constante e nos cálculos do equilíbrio térmico na Figura 4.9 para os ensaios isotérmicos.

Figura 4.12 – Aumento na temperatura das amostras para diferentes limites de corrente.



a) 50 mA; b) 300 mA.

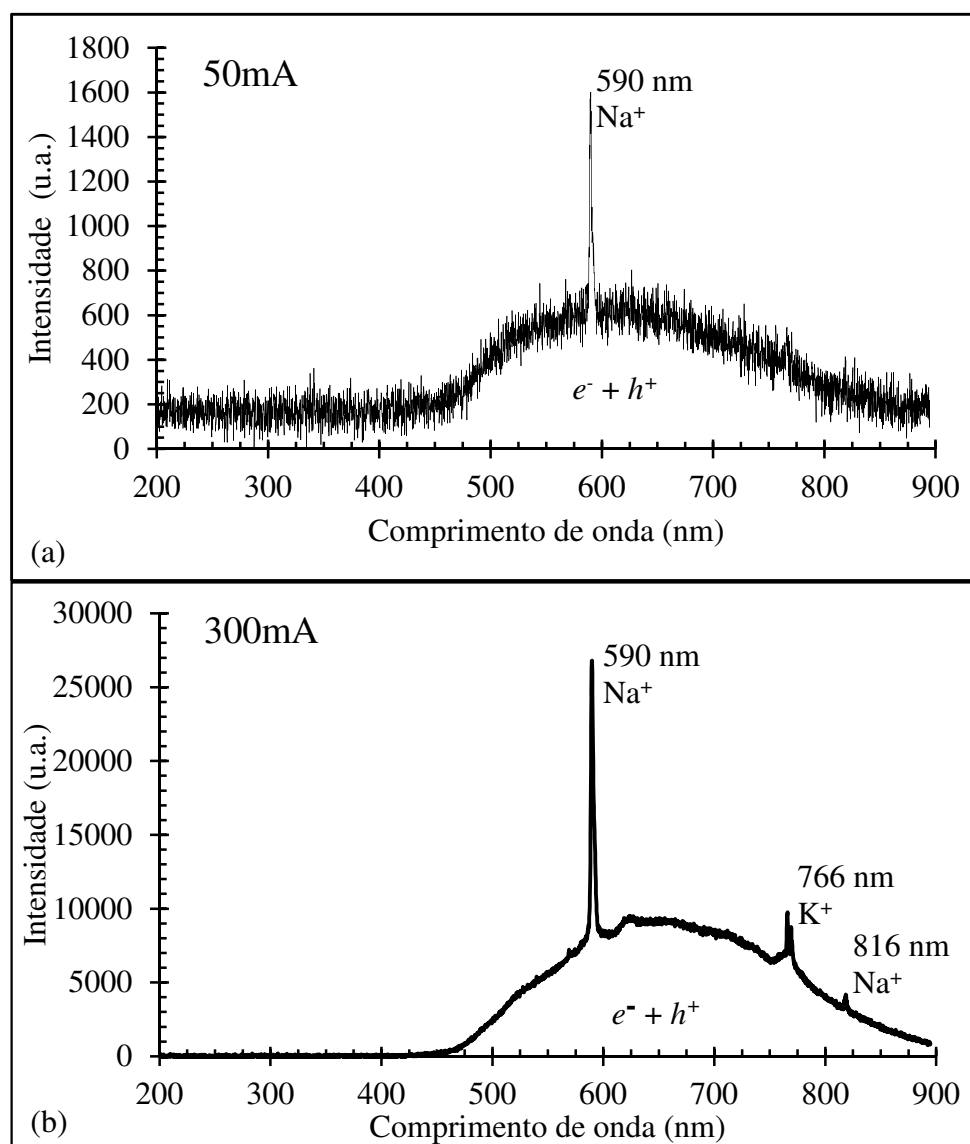
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.6 Fotoemissão

A fotoemissão do vidro soda-cal-sílica durante a passagem de corrente elétrica, quando submetido a um campo elétrico de 1000 V/cm e mantido em equilíbrio no forno a 500 °C, é apresentada na Figura 4.13. Como esperado, os picos de energia são dos íons de sódio, 590 nm e 816 nm, e de potássio, 766 nm, tendo sido comparados com os dados padronizados da fotoemissão por ionização descritos por Sansonetti et al. (2005). Além disso, quando a intensidade da potência dissipada através do material foi menor, apenas o pico de sódio se destacou, enquanto na maior potência, todo o espectro cresceu e outros picos surgiram; sugerindo que mais reações estavam acontecendo. A ascensão de todo o espectro de radiação de base, de acordo com Jha et al. (2016), é uma indicação do surgimento de pares de elétrons (e^-) e buracos

(h^+). A fotoemissão também foi condizente com os resultados de McLaren et al. (2017) e corroborou as observações de que uma maior mobilidade dos íons na estrutura do vidro pode ser associada a uma maior capacidade de deformação mecânica, como estudado por Higgins et al. (1972) e Higgins et al. (1973); uma vez que correntes elétricas maiores através da peça levaram a deformações mais rápidas nos ensaios anteriores. A ativação de um grande número de reações e o aumento na contagem e tipos de íons que se deslocam da estrutura do vidro também reforçam as observações feitas por Nemilov (2011) de que o comportamento viscoso e a relaxação iônica são intimamente relacionados.

Figura 4.13 – Fotoemissão do vidro para diferentes intensidades de corrente.



a) 50 mA; b) 300 mA.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos ensaios de compressão, pode-se observar a diminuição da viscosidade do vidro durante a passagem de corrente elétrica com a aplicação do campo elétrico, como reportado

por McLaren et al. (2015) para o EFIS. Os testes demonstraram que os mecanismos por trás deste efeito dependem da condutividade iônica, da condução de elétrons e buracos, e do equilíbrio térmico, alcançado durante a autorregulação entre o aquecimento Joule e a dissipação de calor do material para o ambiente. A partir destes resultados, é razoável presumir que houveram interações entre a tensão mecânica aplicada, o campo elétrico e o PEL. Entende-se que, com o início da condução elétrica, os relaxamentos iônico, α e β são favorecidos e o vidro escoa com facilidade.

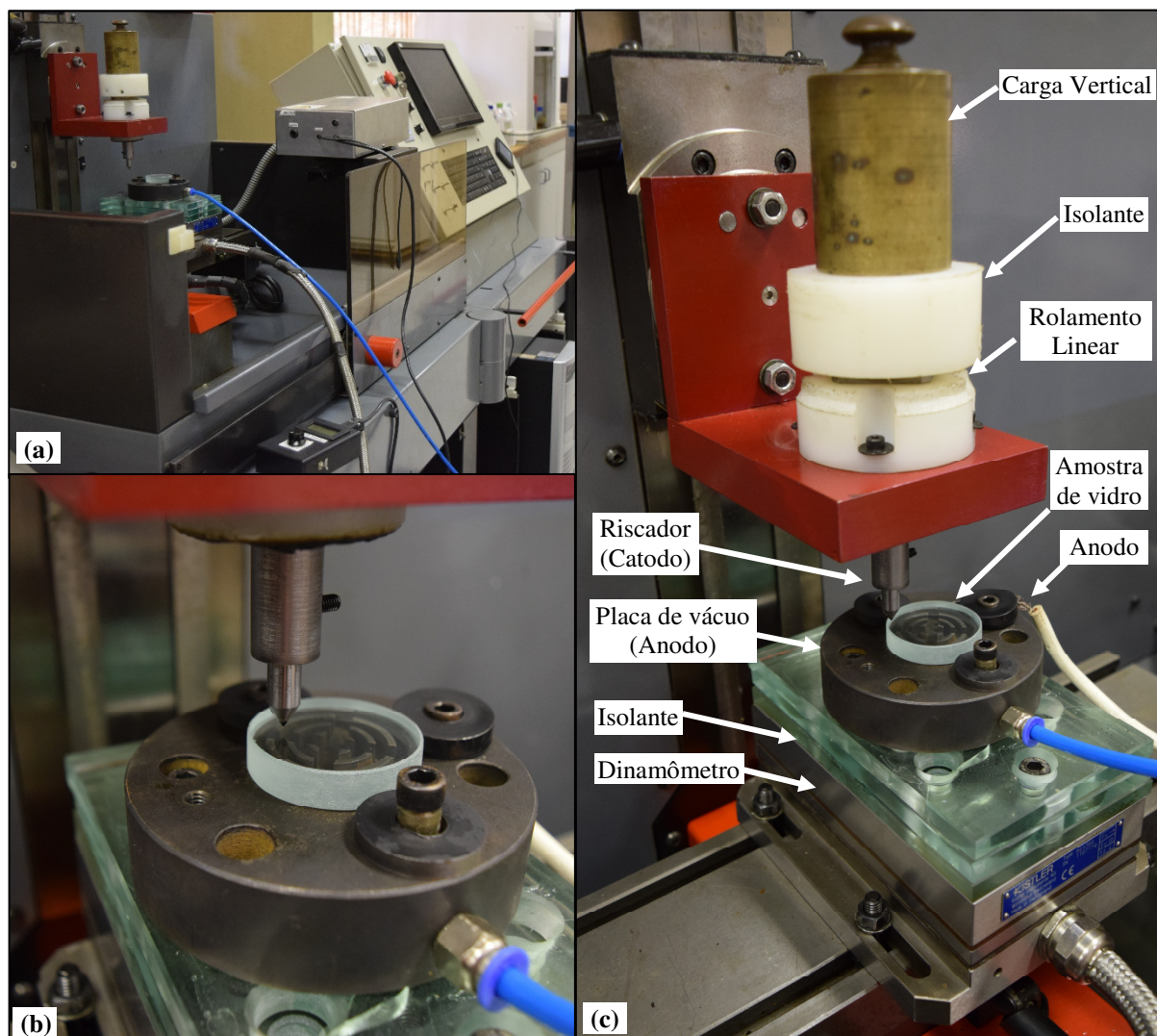
O vidro soda-cal-sílica, à exemplo das cerâmicas, apresentou um comportamento plástico acentuado quando em elevada temperatura homóloga e sob a ação de um campo elétrico. Além disso, a redução na viscosidade está vinculada a condução iônica através da estrutura vítrea, e é intensificada com o incremento da densidade de potência aplicada; mesmo que o aquecimento Joule pareça ser limitado, com parte da potência sendo consumida na ionização dos elementos da rede do vidro. Portanto, como hipótese desta tese de doutoramento, investigou-se o aproveitamento do fenômeno de redução da viscosidade no riscamento do vidro soda-cal-sílica, que recupera suas características mecânicas quando a excitação do campo elétrico cessa.

4.2 Ensaios de riscamento

Nesta tese, estudou-se o riscamento assistido por campo elétrico, no qual a ferramenta de riscamento atuou, também, como eletrodo e estabeleceu o campo elétrico através da peça. Intui-se até o momento que, pelo breve tempo de contato da ferramenta com a região da peça que está sendo usinada, os efeitos do campo elétrico sobre o material são semelhantes aqueles observados no momento do pico de condução e início do equilíbrio térmico, ou seja, ao estágio II. Assim, um elevado campo elétrico, alta temperatura da peça e um máximo possível de corrente devem ser mantidos para que a mudança na plasticidade do material seja acentuada e permita a redução dos danos inseridos na peça durante o riscamento.

A Figura 4.14 traz a fresadora adaptada para a execução do experimento de riscamento com campo elétrico. A placa de vácuo segurou o corpo de prova de vidro (45 mm de diâmetro e 10 mm de espessura) e agiu como o anodo, com o terminal da fonte de alimentação conectado a ela. O riscador atuou, também, como catodo, conectado ao outro terminal da fonte. A placa tripla de vidro abaixo da placa de vácuo e o suporte de nylon do riscador isolaram eletricamente o conjunto do restante da máquina e dos sensores.

Figura 4.14 – Fresadora adaptada para o riscamento assistido por campo elétrico.



a) Visão geral da fresadora adaptada. b) Detalhe do riscamento. c) Componentes.

Fonte: Elaborado pelo autor.

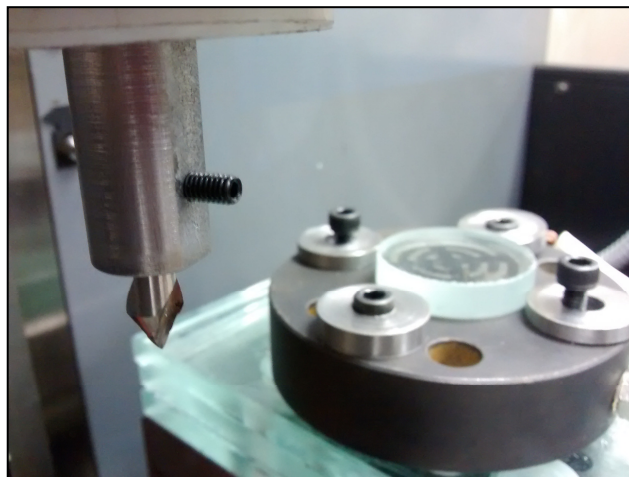
O riscamento assistido por campo elétrico é um processo inovador e há pouca literatura sobre os efeitos do riscamento em vidro soda-cal-sílica aquecido acima de 400 °C, assim, foram necessários diversos ensaios para compreender a relação da forma do riscador, carga vertical aplicada, temperatura da amostra e velocidade de riscamento com os danos inseridos nas peças.

4.2.1 Ensaios com riscador de aço rápido

O equipamento utilizado nestes testes foi o mesmo dos demais ensaios de riscamento, alterando-se apenas o riscador para uma ferramenta de aço rápido, apresentado na Figura 4.15. No aparato desenvolvido a carga vertical era constante ao longo do riscamento e definida pela massa adicionada acima do riscador, enquanto o esforço tangencial depende da interação entre a ferramenta e a peça. Assim, entre os parâmetros que controlavam a geração de danos na peça durante o riscamento, como a velocidade do riscamento, a temperatura inicial da amostra, ou

as configurações adotadas na fonte de tensão, os primeiros testes objetivaram compreender a influência do carregamento vertical.

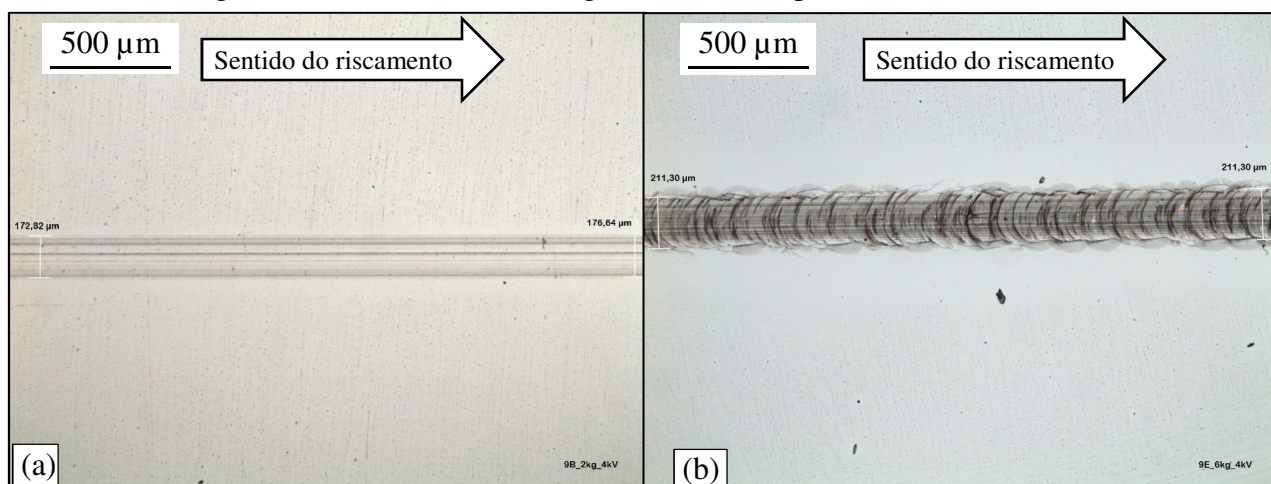
Figura 4.15 – Riscador de aço rápido em detalhe e peça vidro fixada na placa de vácuo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados desses testes estão dispostos na Figura 4.16, na qual se observa a microscopia óptica de campo claro dos riscos produzidos sem a aplicação de campo elétrico.

Figura 4.16 – Influência da carga vertical a temperatura ambiente.



Velocidade de riscamento de 10 mm/s e carregamentos verticais de: a) 24 N e b) 60 N.

Sentido de riscamento da esquerda para a direita.

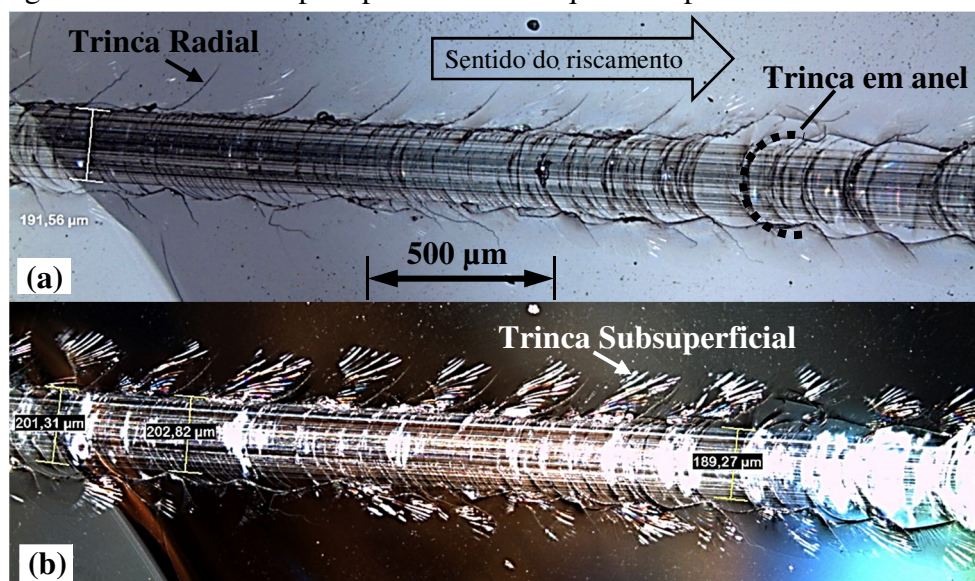
Fonte: Elaborado pelo autor.

No ensaio com menor carregamento, 24 N, observou-se microsulcos, provavelmente, oriundos das asperezas da ferramenta de aço rápido afiada manualmente e de pequenas porções do material que são arrancadas no início do riscamento e se prenderam à ferramenta que, sendo arredondada, tem ângulo de saída negativo. Além disso, há trincas em anel discretas e espaçadas. Com a elevação da carga vertical as trincas foram acentuadas e houve aumento na largura da marca do canal, de aproximadamente 175 µm para 211 µm; resultados esses em sintonia com os relatados por Bandyopadhyay et al. (2012).

Estes testes permitiram supor que ensaios aquecidos assistidos por campo elétrico com os mesmos carregamentos possibilitariam discernir o efeito do campo elétrico sobre a inserção de danos nas peças, já que a menor força vertical se aproximou do riscamento em modo dúctil, sem a introdução de microtrincas.

Neste momento algumas observações sobre os danos gerados durante o riscamento são pertinentes para melhor entendimento. As imagens exibidas na Figura 4.17, obtidas na microscopia óptica de campo claro e campo escuro, realçam as trincas em anel das quais emanam as trincas radiais. Como indicado na Figura 4.17 (b), os espalhamentos das pontas das trincas radiais originam trincas subsuperficiais. Além disso, a propagação das trincas radiais na direção do riscamento está atrelada ao gradiente de tensão mecânica desenvolvido durante o processo. Com o movimento da ferramenta a região detrás do riscador sofre tração, enquanto a porção de material à frente está sob compressão, conforme Baietto et al. (2011). Com a abertura das trincas em anel na região tração, cria-se um gradiente de tensão que favorece a propagação das trincas radiais para frente.

Figura 4.17 – Microscopia óptica com destaque aos tipos de trincas formadas.



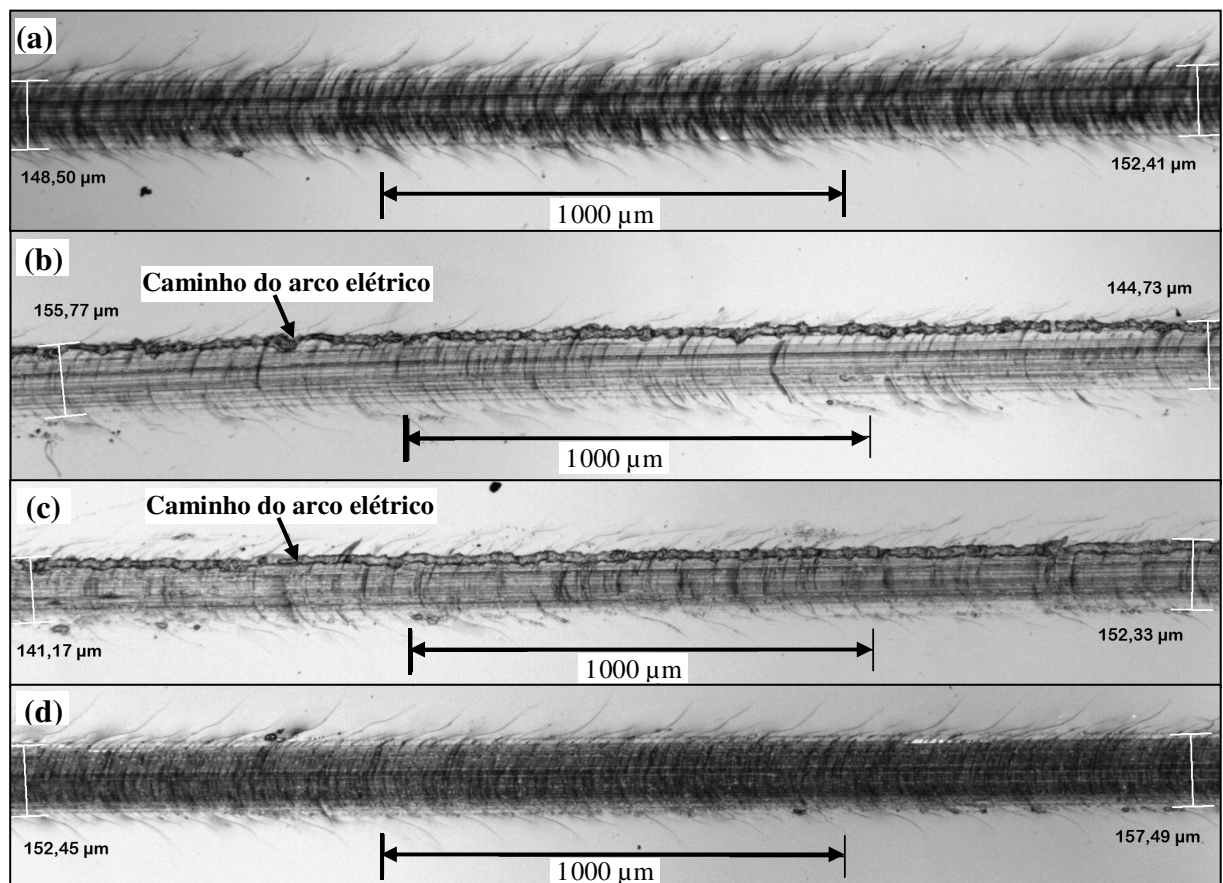
Riscamento a temperatura ambiente sem campo elétrico com carga vertical de 94 N e velocidade tangencial de 10 mm/s. a) Microscopia de campo claro e b) Microscopia de campo escuro.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A fim de avaliar o efeito do campo elétrico no riscamento do vidro, os testes seguintes foram executados pré-aquecendo-se a amostra a 600 °C no forno e, então, posicionando-a na placa de vácuo, que estava a 200 °C para evitar choque térmico e ruptura do corpo de prova. A temperatura média da superfície da peça era 484 °C, aferida por um microtermopar no período de tempo dos ensaios, devido ao resfriamento da peça desde a retirada do forno. Com a peça fixada, a ferramenta executou quatro riscos de 26 mm de comprimento, espaçados em 4 mm,

com 24 N e 10 mm/s, sendo que no segundo e terceiro risco o campo elétrico estava ativo. Como pôde ser compreendido dos experimentos de compressão, o aquecimento da peça é necessário para que ocorra a condução elétrica através da amostra. No entanto, como não havia um sistema capaz de manter a peça aquecida durante o riscamento, os quatro riscos sequenciais foram realizados para descartar os efeitos do resfriamento sobre a formação das trincas, comparando-se, principalmente o primeiro e o quarto risco. Durante o processo, a ferramenta de aço rápido atuou como um dos eletrodos e a placa de vácuo como o outro, logo, a corrente fluiu através da amostra se concentrando na área de contato com o riscador e deixando uma marca sobre a peça ao longo do risco. As fotomicrografias de campo claro estão na Figura 4.18 e retratam a redução dos danos na peça durante a aplicação do campo elétrico de intensidade de 1000 V/cm.

Figura 4.18 Ensaios com riscador de aço rápido com e sem campo elétrico.



Riscos sequenciais para descartar os efeitos do resfriamento na formação de trincas em peças pré-aquecidas a 600 °C e riscamento da esquerda para a direita com 24 N e 10 mm/s. a) Primeiro risco, sem campo elétrico. b) Segundo risco, com campo de 1000 V/cm. c) Terceiro risco, com campo de 1000 V/cm. d) Quarto risco, sem campo elétrico.

Fonte: Elaborado pelo autor.

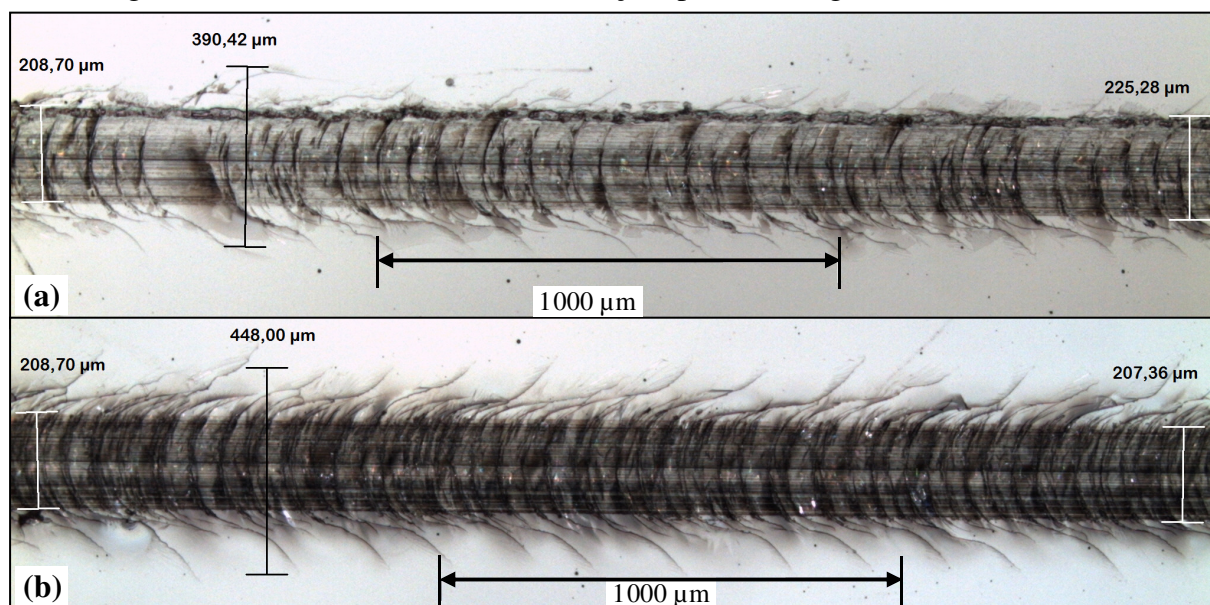
A fonte de alimentação ISB 20kV0,5mA utilizada nestes ensaios limitou a tensão aplicada àquela necessária para manter a corrente fluindo através da amostra, ou seja, 1000 V com 2 mA, totalizando 2 W. Mesmo para esta baixa potência, existiu uma nítida atenuação nos danos inseridos no vidro durante o riscamento. Com a aplicação do campo elétrico e passagem de corrente elétrica pela peça houve redução no número de trincas formadas, que aparecem como sombras na fotomicrografia de campo claro por dispersarem a luz incidente. Embora a temperatura na peça durante os ensaios estivesse caindo, são evidentes os efeitos do campo elétrico e sua reversibilidade, pois, o primeiro e o último risco são respectivamente o mais quente e o mais frio e foram executados sem a presença do campo elétrico.

Uma vez que, com a assistência do campo elétrico, a distância entre as trincas aumentou, pode-se deduzir que a deformação plástica do material aumentou, como esperado da ação do campo. Este entendimento está em consonância com o exposto por Baietto et al. (2011) e Subhashet e Zhang (2007), que afirmam que uma maior distância entre as trincas representa uma acomodação plástica das tensões mecânicas as quais o material foi submetido.

Contrariamente ao ensaio a temperatura ambiente, nos ensaios aquecidos a carga vertical de 24 N levou a inserção de trincas nas peças. Esse comportamento levantou duas hipóteses: uma adição da tensão mecânica gerada pelo gradiente térmico na peça; ou um efeito da temperatura sobre a relação entre módulo de elasticidade e dureza (E/H), que, de acordo com Michel et al. (2004), decresce com o aumento da temperatura favorecendo a propagação das trincas radiais. Neste trabalho não se buscou a causa deste comportamento, tendo se limitado a comparação dos danos gerados no vidro soda-cal-sílica aquecido quando o campo elétrico estava ou não presente.

A redução na frequência das trincas sob a ação do campo elétrico também ocorreu com a carga vertical de 60 N, como apresentado na Figura 4.19; mas, o maior carregamento ocasionou trincas maiores do que nos riscos realizados com 24 N.

Figura 4.19 – Ensaios com riscador de aço rápido e carregamento de 60 N.



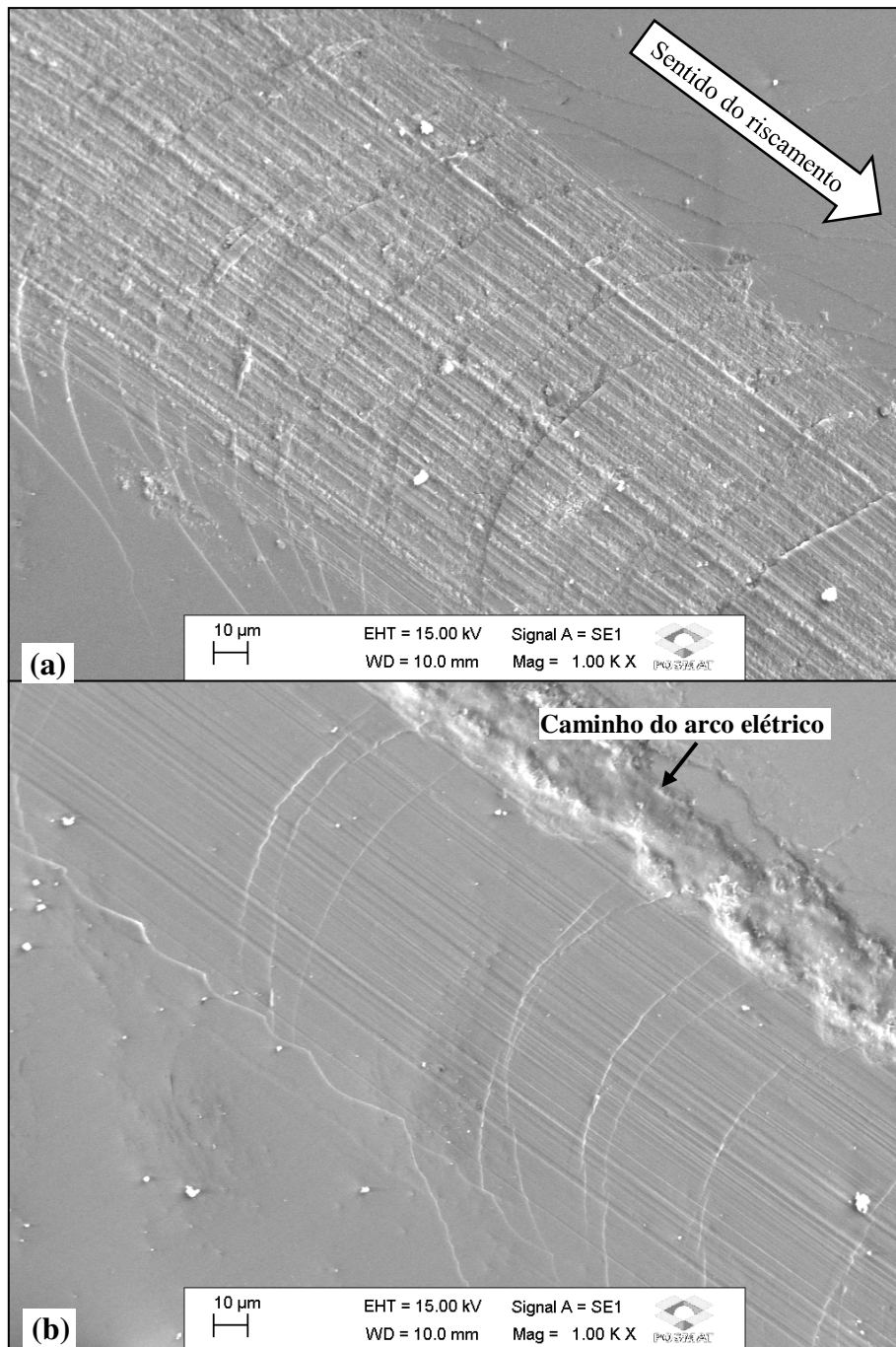
Peça pré-aquecida a 600 °C e riscamento da esquerda para a direita com 60 N e 10 mm/s. a) 1 000 V/cm. b) 0 V/cm.
Fonte: Elaborado pelo autor.

As imagens da Figura 4.20 e da Figura 4.21, obtidas com o microscópio eletrônico de varredura, permitem visualizar marcas características de um microssulcamento, além da menor densidade espacial de trincas no ensaio com campo elétrico. Há indícios de maior deformação plástica com a atuação do campo elétrico, com porções do material aderidas a ferramenta produzindo microssulcos; e não há sinais de aquecimento excessivo pela passagem de corrente elétrica que justifiquem, por si só, o amolecimento de toda a área do risco. Pode-se destacar o canal irregular na lateral do risco provocado pela passagem de corrente elétrica que fluía através da peça e concentrava-se em um ponto específico da ferramenta, suscitando o processo de eletroerosão. Quando a peça passa a se comportar como condutora iônica é crível que ela possa ser usinada por eletroerosão, como proposto para compostos de zircônia por Bergander et al. (2009). Um controle maior da erosão provocada pela corrente pode ser alcançado alterando-se a geometria da ferramenta, sua área de contato e, sobretudo, a densidade de corrente através da peça e a velocidade de avanço do eletrodo. Este controle não foi objeto de estudo desta tese de doutoramento, mas está sob investigação pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Tecnologia da Usinagem.

Mesmo que a ação do campo elétrico tenha resultado em redução dos danos gerados nas peças, esse ganho não foi tão marcante quanto as diferenças observadas nos ensaios de compressão. Acredita-se que isto se deve a baixa potência da fonte utilizada nestes testes, apenas 2 W, enquanto nos ensaios de compressão a fonte de alimentação forneceu até 35 W. Mas outros fatores também contribuíram: o gradiente de temperatura na peça; a erosão da

ferramenta provocada pelo arco elétrico; a rigidez e precisão da máquina-ferramenta e sistema de fixação da amostra; e a limitação na seleção dos parâmetros de riscamento para o estudo de um fenômeno abrupto que é a transição dúctil-frágil.

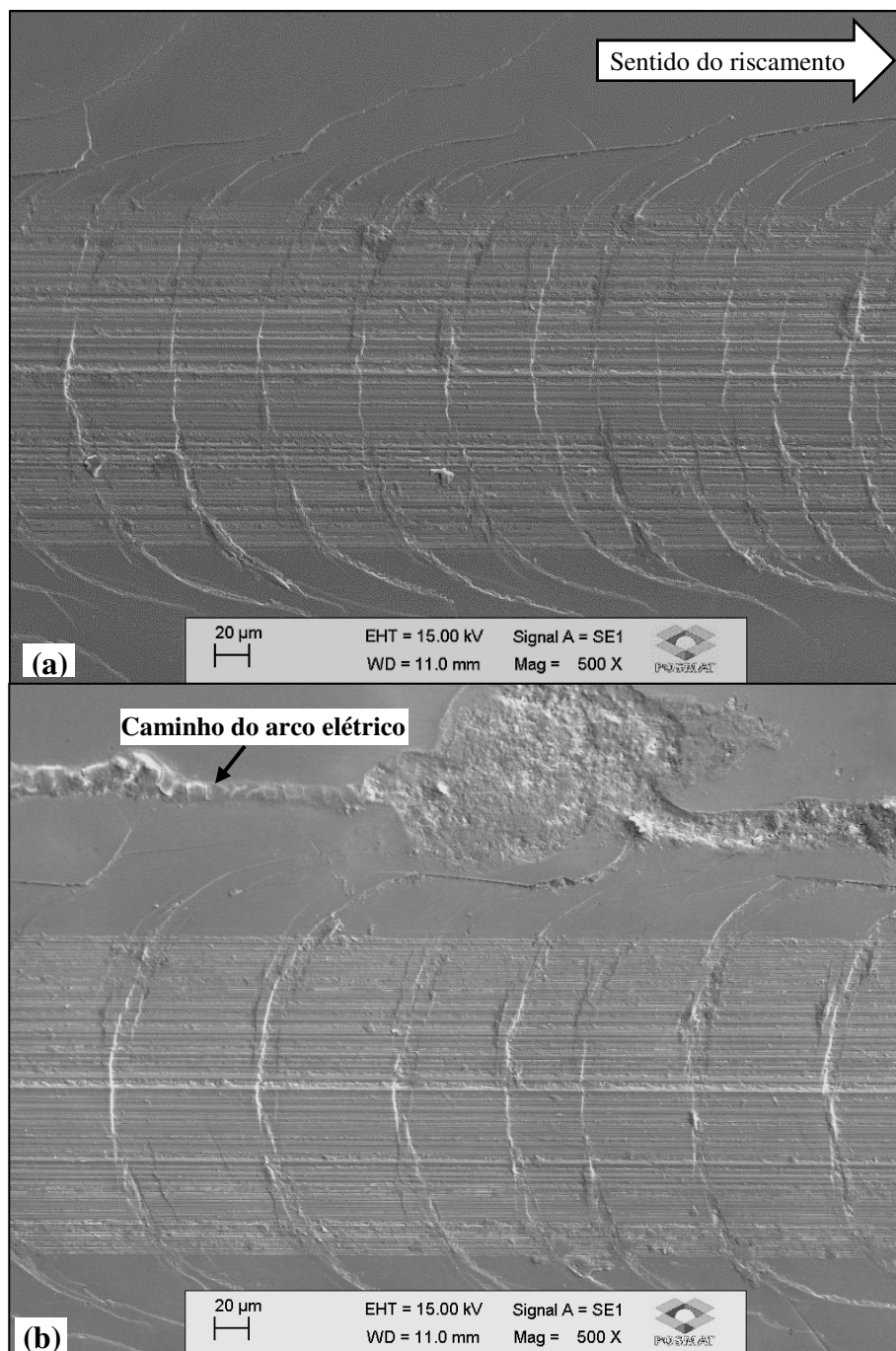
Figura 4.20 – Microscopia eletrônica de varredura dos ensaios de riscamento com ferramenta de aço rápido e carga vertical de 24 N.



Ensaios com a peça pré-aquecida a 600 °C e velocidade tangencial de 10 mm/s. a) Sem campo elétrico e carga 24 N. b) Com campo elétrico de 1000 V/cm e carga de 24 N.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.21 – Microscopia eletrônica de varredura dos ensaios de riscamento com ferramenta de aço rápido e carga vertical de 60 N.



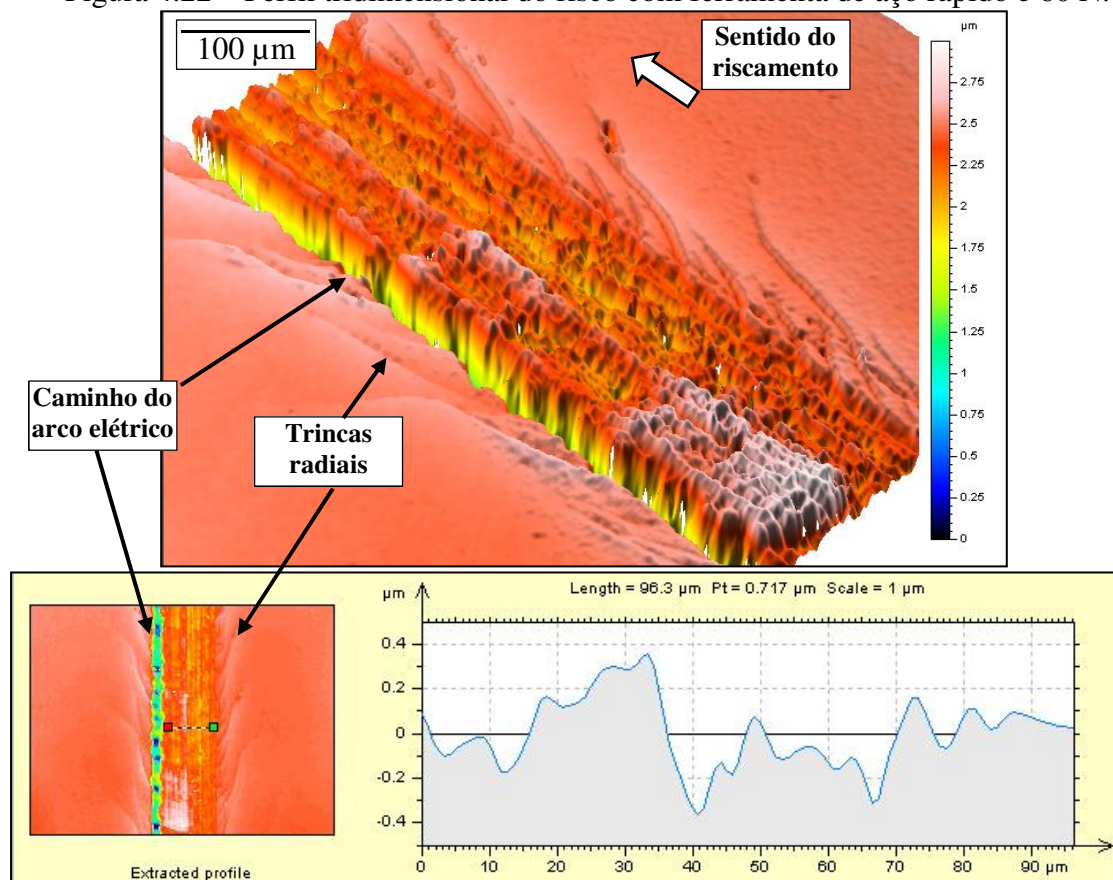
Ensaios com a peça pré-aquecida a 600 °C e velocidade tangencial de 10 mm/s. a) Sem campo elétrico e carga 60 N. b) Com campo elétrico de 1000 V/cm e carga de 60 N.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A ocorrência de trincas e perda de massa das amostras devido ao choque térmico impediram que a taxa de remoção de material fosse definida por meio de uma balança de precisão. Outrossim, os riscos produzidos nas amostras de vidro eram rasos e irregulares, pois provavelmente surgiram de porções do material removido que aderiram à ferramenta, e assim dificultaram a interpretação e quantificação da remoção de material em cada ensaio. A imagem

tridimensional de um risco caracterizado com o perfilômetro de contato é apresentada na Figura 4.22, na qual se notam as trincas radiais, a forma transversal do risco e a erosão oriunda do fluxo concentrado da corrente elétrica. Enquanto a profundidade do risco era menor do que $0,5\ \mu\text{m}$ a da erosão alcançou mais de $2,5\ \mu\text{m}$. O riscamento não criou um sulco com contorno definido, ocorrendo picos e vales pela remoção e deformação do vidro. Já as trincas radiais se destacaram como degraus de cerca de $100\ \text{nm}$, separando um plano horizontal do outro.

Figura 4.22 – Perfil tridimensional do risco com ferramenta de aço rápido e $60\ \text{N}$.



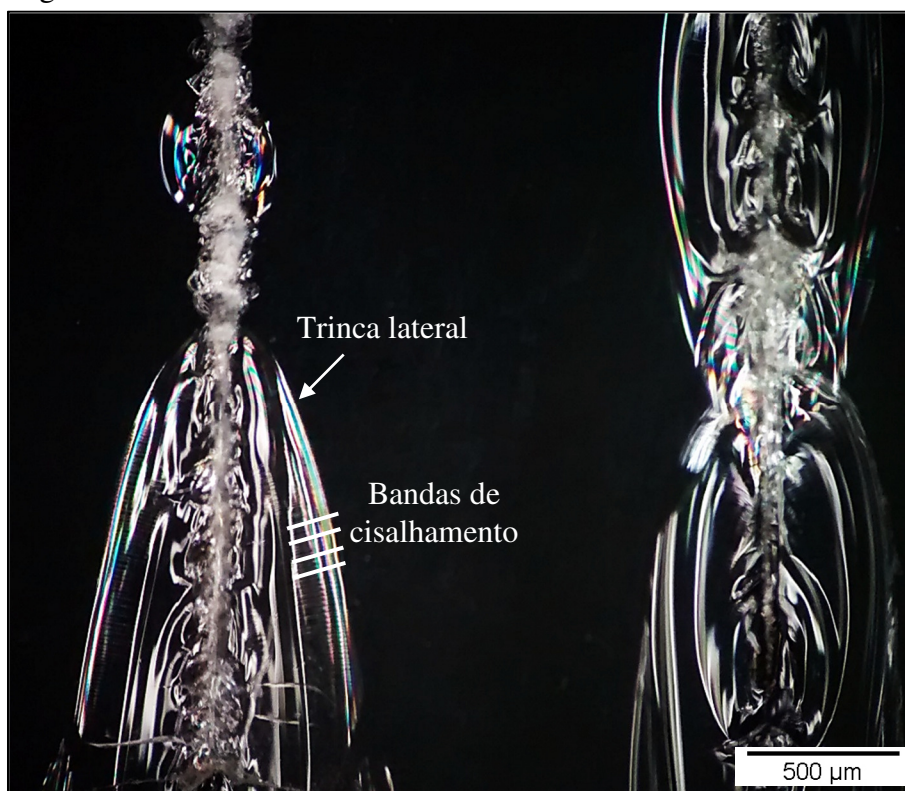
Ensaios com a peça pré-aquecida a $600\ ^\circ\text{C}$, velocidade tangencial de $10\ \text{mm/s}$ e campo elétrico de $1000\ \text{V/cm}$.
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2 Ensaios com ferramenta de corte de metal duro

Frente as limitações do estudo impostas pelo uso da ferramenta de aço rápido, investigou-se o uso de uma ferramenta de metal duro sem revestimento, modelo DNMU 080302, com raio de ponta conhecido de $0,2\ \text{mm}$. Entretanto, os testes de riscamento executados em temperatura ambiente com carga mínima, ou seja, o peso próprio da ferramenta e do suporte, $4\ \text{N}$, acarretaram intensa nucleação de defeitos que inviabilizaram o uso dessa ferramenta nesses estudos. Na Figura 4.23 destacam-se as trincas laterais, a região deformada e removida no centro do risco e as bandas de cisalhamento perpendiculares as trincas laterais. Em geral, nas

investigações em que se deseja um controle maior da força de contato e da área de contato da ferramenta com a peça são utilizados dispositivos de micro ou nano riscamento, como microscópios de força atômica adaptados (LEE, 2012) ou dispositivos de microusinagem com atuadores piezelétricos e medidores precisos de posição (GOEL et al., 2013; SUBHASH e KLEKCA, 2007; XIAO et al., 2015).

Figura 4.23 – Danos causados no riscamento com ferramenta de metal duro.



Fotomicrografia de campo escuro do riscamento a temperatura ambiente, 26 °C, e velocidade tangencial de 10 mm/s. Riscamento de baixo para cima.

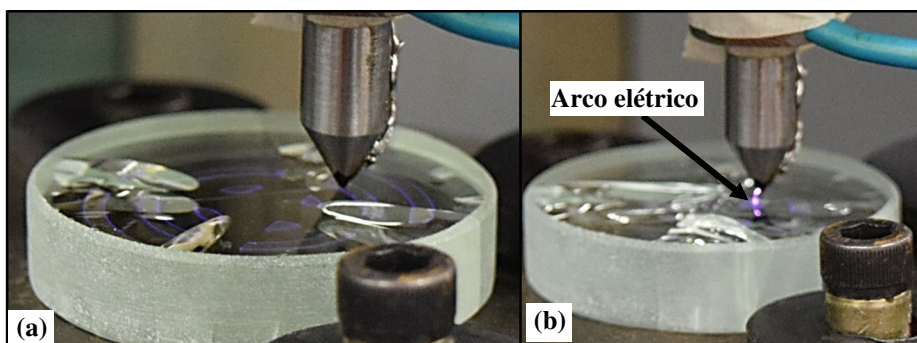
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3 Ensaios com riscador com ponta de diamante

Outro tipo de ferramenta avaliada foi o riscador com ponta cônica de diamante com raio de 0,5 mm. Essa substituição foi interessante pois o diamante não foi deteriorado pela passagem da corrente elétrica através dele, por ser um isolante elétrico; isso contribuiu com a repetitividade dos ensaios. Entretanto, no momento da passagem de corrente pelo vidro, foi estabelecido um arco elétrico entre a haste metálica do riscador e a superfície do vidro, visível na Figura 4.24. Na imagem, também é nítida a formação de uma descarga de corona entre as arestas da placa de vácuo e a superfície inferior da amostra de vidro. Nestes ensaios a magnitude do campo elétrico foi 1200 V/cm, uma vez que era necessário manter o vidro como condutor e o arco elétrico aberto no ar, percorrendo cerca de 1 mm entre a haste metálica e a superfície de vidro.

As trincas que se propagam do diâmetro externo da amostra em direção ao interior, na Figura 4.24, foram ocasionadas pelo gradiente térmico do resfriamento a que a peça estava sujeita. Essas trincas não são relevantes nesse estudo, já que seriam inibidas com a homogeneidade de temperatura por meio de um sistema de aquecimento adequado.

Figura 4.24 – Arco elétrico durante o riscamento com ferramenta de diamante.



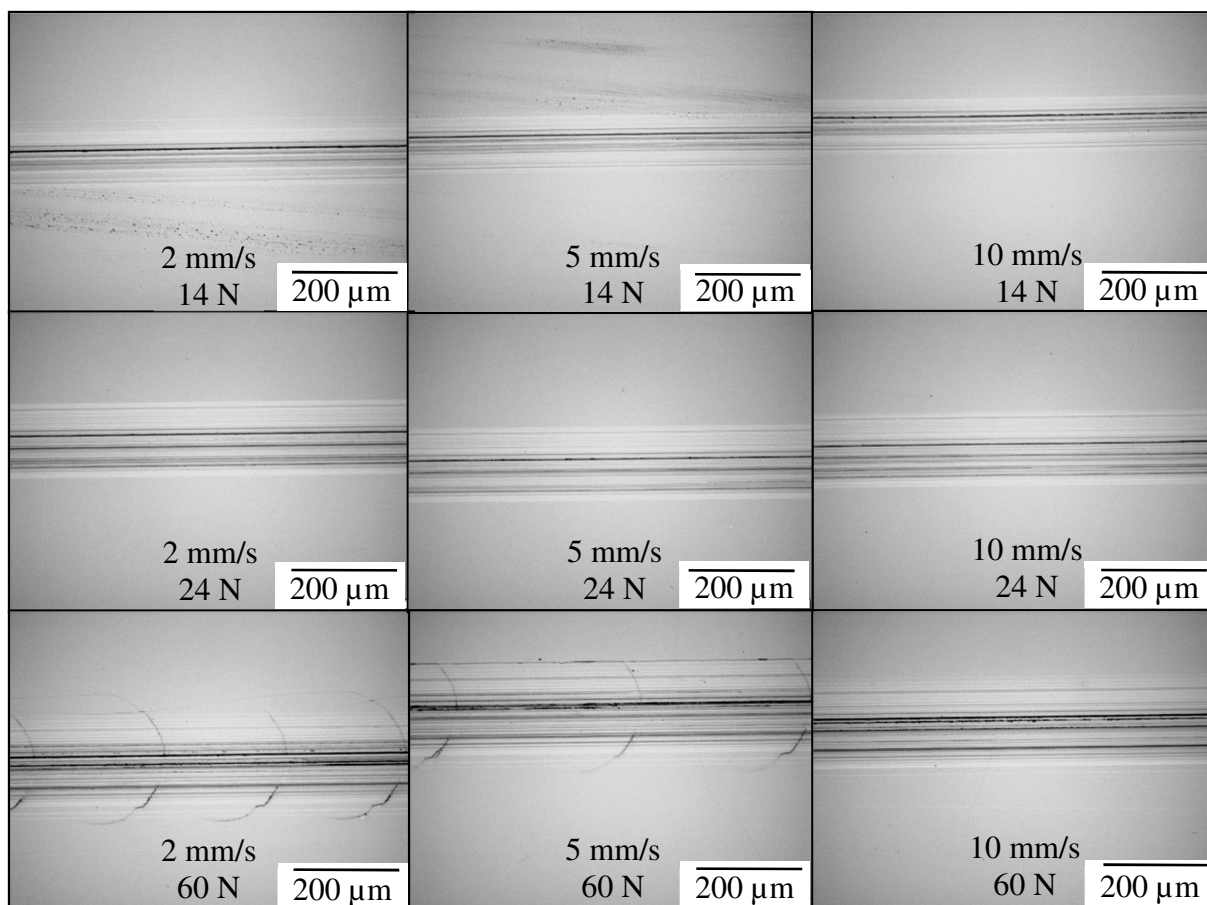
Teste executado a 484 °C. a) Riscamento em progresso. b) Arco elétrico em detalhe quando a ferramenta se afasta da peça.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tal como nos testes com o riscador de aço rápido, os primeiros experimentos com o riscador com ponta de diamante aconteceram a temperatura ambiente, avaliando a influência da velocidade tangencial e da força vertical na geração de danos. O que se verificou por meio da microscopia óptica, Figura 4.25, foi que a formação das trincas ocorreu apenas para a maior carga, 60 N, sendo mais frequente quanto menor a velocidade do riscamento.

Apesar do campo elétrico nos testes com o riscador de ponta de diamante ter sido ligeiramente superior aos testes com aço rápido, 1 200 V/cm e 1 000 V/cm, respectivamente, a potência da fonte era limitada e forneceu apenas 1,8 mA. Logo, os resultados apresentados nas Figuras 4.26, 4.27 e 4.28 são dos ensaios com velocidade de riscamento de 10 mm/s, pois foram executados rapidamente, o que significa menor resfriamento da peça durante os testes. Ademais, geraram menos dano nas peças, se aproximando da faixa de transição dúctil-frágil, tanto na temperatura ambiente quanto nos testes realizados a quente.

Figura 4.25 – Efeitos do aumento do carregamento vertical e diferentes velocidades tangenciais à temperatura ambiente.



Sentido de riscamento da direita para a esquerda.

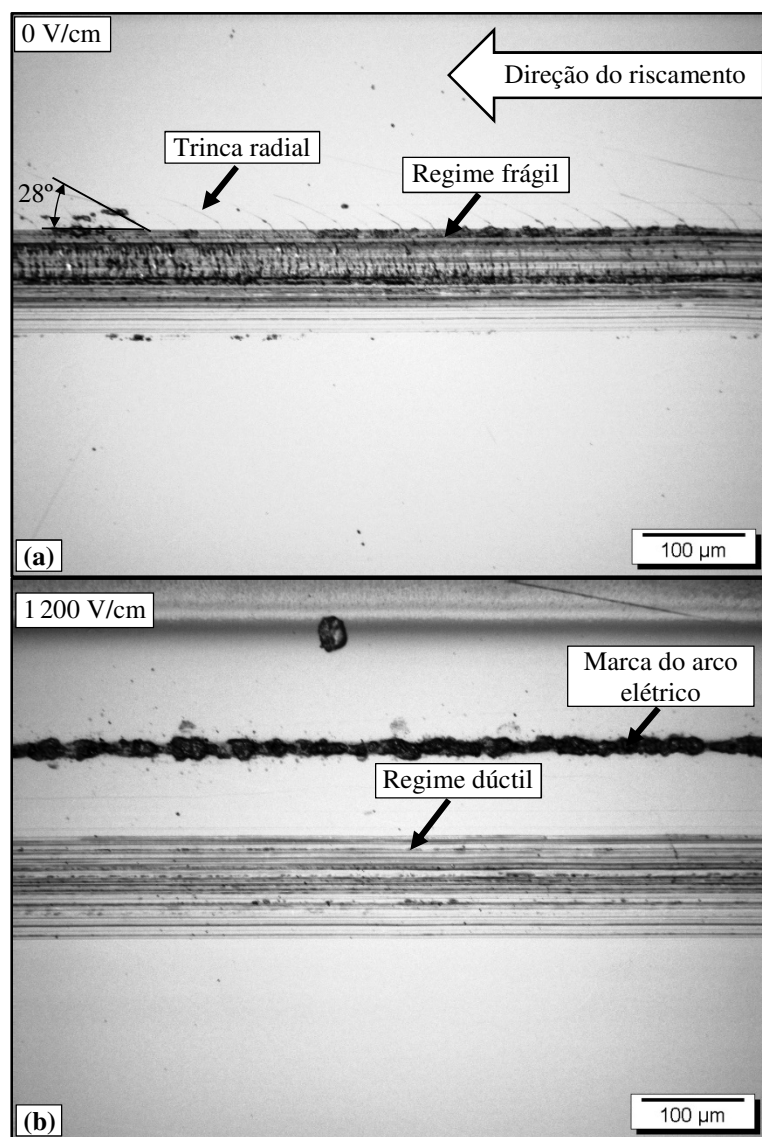
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os regimes de corte dúctil e frágil acompanhados por trincas laterais e radiais são assinalados na Figura 4.26 para o ensaio com força vertical de 14 N. No teste com a peça aquecida sem campo elétrico houve a formação de trincas radiais e em anel, com remoção de material por microsulcamento possivelmente pelas partículas de vidro arrancadas e arrastadas pela ferramenta de corte. Com a aplicação do campo elétrico o material foi removido em modo parcialmente dúctil, permanecendo os microsulcos do material aderido à ferramenta, a marca deixada pela passagem do arco elétrico e trincas esparsas. O ângulo de 28° indica a direção de propagação da trinca radial que sai do risco.

O aumento da força vertical de 14 N para 24 N, Figura 4.27, refletiu na elevação das densidades de trincas ao longo das superfícies. Ainda assim, o campo elétrico reduziu os danos à peça quando confrontados os testes com 24 N. O ângulo de saída da trinca radial também foi alterado pela presença do campo elétrico, no teste sem campo foi maior, 37° , do que a mensurado com a ação do campo elétrico, 17° , e do que aquela no caso com menor carregamento da Figura 4.26.

Na Figura 4.27 se nota o regime frágil com intensa geração de trincas radiais, trincas laterais, e também as marcas deixadas pelo arco elétrico em ambos os lados do risco, já que não houve controle sobre a forma, posição e intensidade do arco elétrico. Contudo, isso poderia ser minimizado com uma geometria adequada de eletrodo para guiar o arco, além de um melhoramento no controle da tensão e da corrente elétrica. Por exemplo, o emprego de uma ferramenta que garanta a concentração maior de corrente elétrica à frente do corte a ser executado pode inibir marcas remanescentes sobre a peça além da própria usinagem. Já uma ferramenta com área de contato maior, ou o estabelecimento da corrente elétrica através da peça utilizando um fluido, líquido ou gás ionizado guiados, poderiam contribuir para concentrar a corrente sobre a região a ser usinada.

Figura 4.26 – Ensaio com força vertical de 14 N e riscador com ponta de diamante.

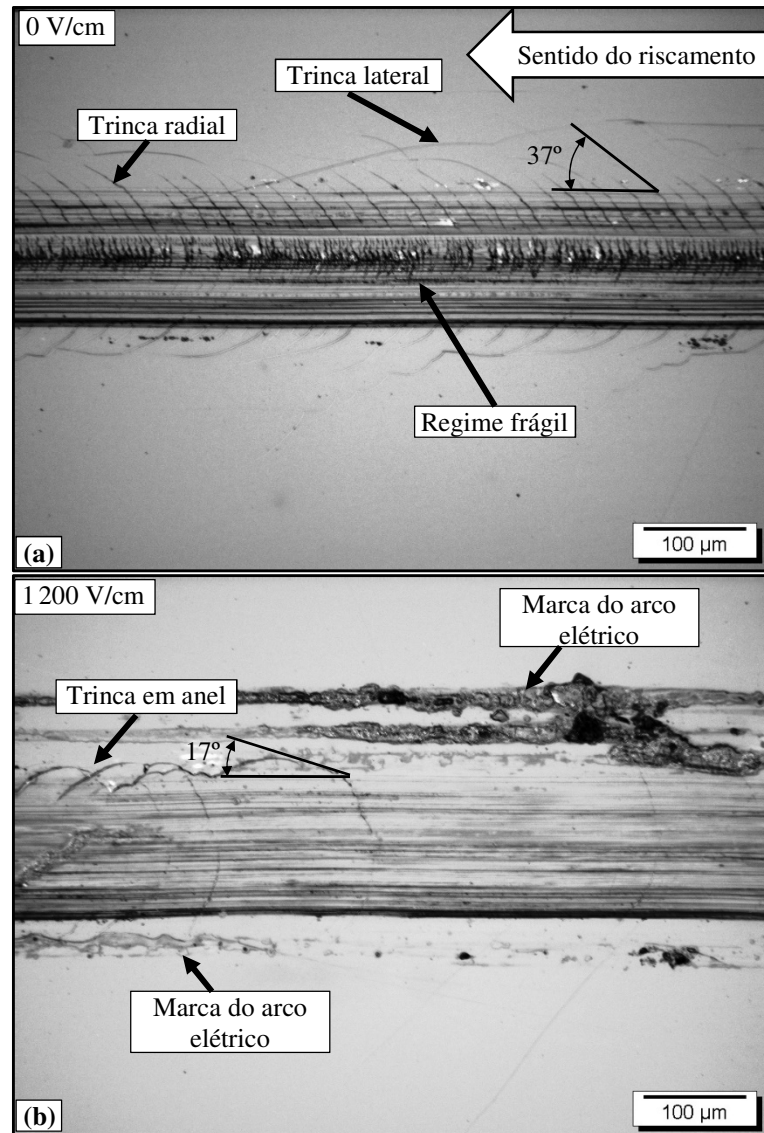


Peça pré-aquecida a 600 °C e velocidade tangencial de 10 mm/s.

a) Sem campo elétrico. b) Campo elétrico de 1200 V/cm.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.27 – Ensaio com força vertical de 24 N e riscador com ponta de diamante.



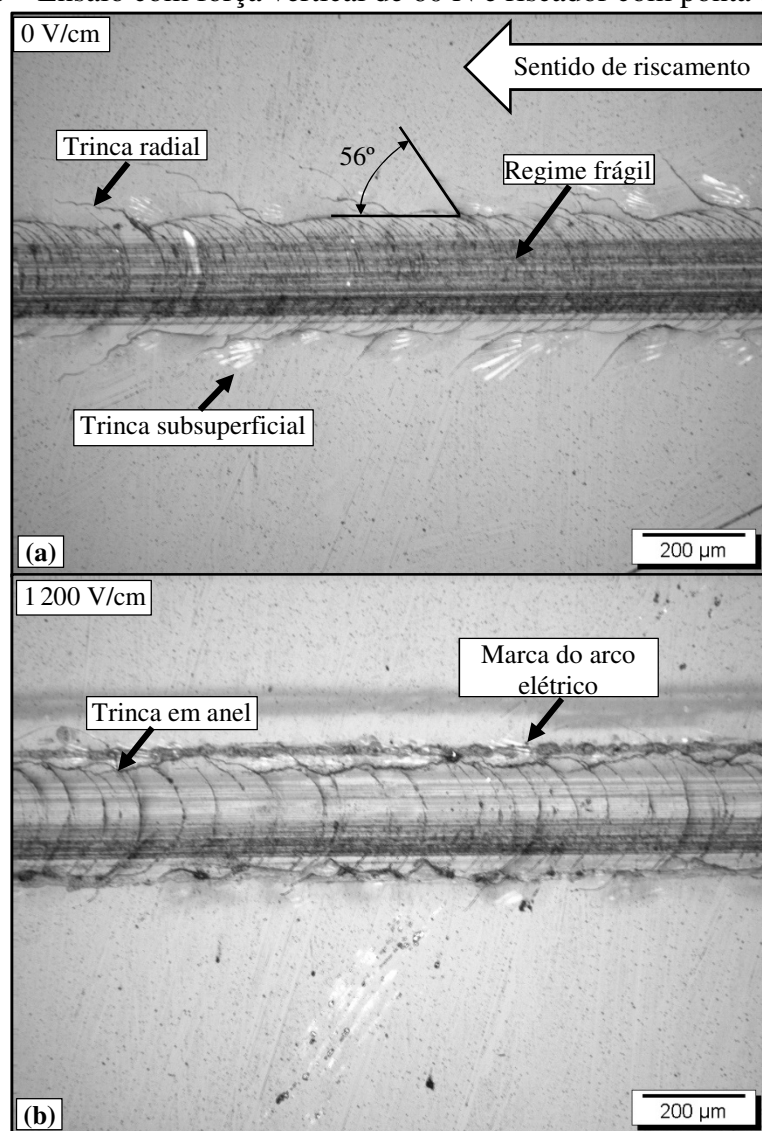
Peça pré-aquecida a 600 °C e velocidade tangencial de 10 mm/s.

a) Sem campo elétrico. b) Campo elétrico de 1 200 V/cm.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar da superfície riscada ter sido danificada e com mais trincas na última condição estudada, Figura 4.28, com força vertical de 60 N, houve uma diferença evidente na presença do campo elétrico. Nesse caso o comportamento foi mais dúctil, com um espaçamento maior entre as trincas em anel que se sobrepuseram mitigando a propagação de trincas radiais para fora do canal, o que indica uma redistribuição do perfil de tensão durante o ensaio. Já no teste sem campo elétrico o ângulo de saída da trinca radial aumentou para 56°.

Figura 4.28 – Ensaio com força vertical de 60 N e riscador com ponta de diamante.



Peça pré-aquecida a 600 °C e velocidade tangencial de 10 mm/s.

a) Sem campo elétrico. b) Campo elétrico de 1200 V/cm.

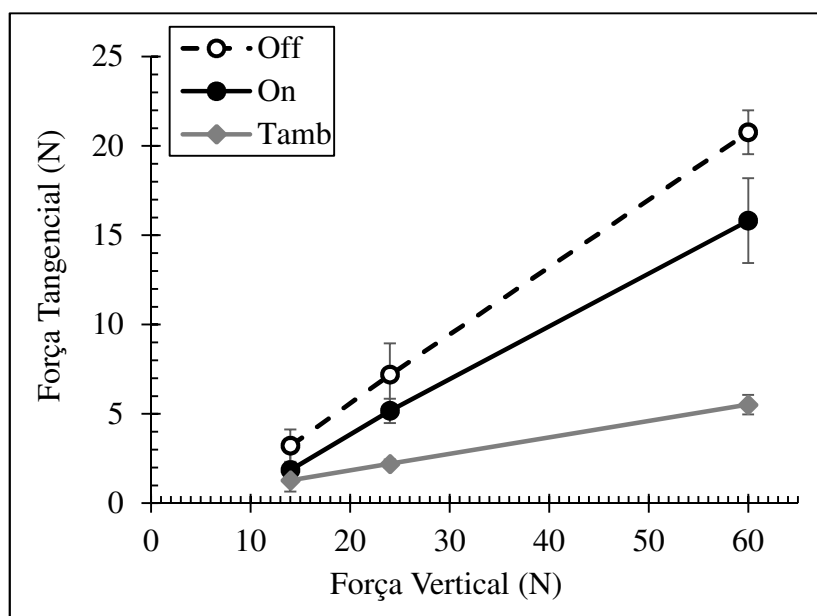
Fonte: Elaborado pelo autor.

Esta redistribuição do perfil de tensão, na qual os riscamentos assistidos por campo elétrico tenderam a formar apenas trincas em anel espaçadas em detrimento das trincas radiais, está relacionada a redução da rigidez do material, pois uma porção maior do material absorve a deformação. Igualmente, segundo Geng et al. (2010), a razão da força tangencial pela força vertical influencia o perfil de tensão desenvolvido durante o riscamento. Quanto menor a força tangencial maior a propensão da formação de trincas em anel; já com o aumento da força tangencial e do fator de atrito há a formação de trincas radiais emanando em ângulos maiores. De fato, como visto por meio das microscopias ópticas, quanto maior foi o carregamento vertical e a força tangencial nos testes sem campo elétrico, mais acentuado foi o ângulo de

propagação da trinca radial para fora dos riscos, $28 \pm 2,8^\circ$, $37 \pm 4,2^\circ$ e $56 \pm 3,8^\circ$, para 14 N, 24 N e 60 N, respectivamente.

Com a força vertical fixa, definida pela carga posicionada sobre o riscador, o efeito do amolecimento do vidro pelo campo elétrico repercutiu na redução da força tangencial necessária para o riscamento. Essa variação é apresentada na Figura 4.29, que mostra a média dos esforços tangenciais das repetições de cada condição. Destaca-se que a força tangencial na temperatura ambiente foi sempre menor do que nos ensaios aquecidos. Um fator que pode contribuir com esse resultado é o coeficiente de atrito; expresso pela razão dos esforços tangenciais pelos esforços verticais, que foi maior nos ensaios aquecidos. Além disso, sabe-se que forças tangenciais inferiores levam a menores tensões de tração durante o movimento do riscador, o que colabora com a não nucleação das trincas nos ensaios a temperatura ambiente.

Figura 4.29 – Redução na força tangencial com a aplicação do campo elétrico.



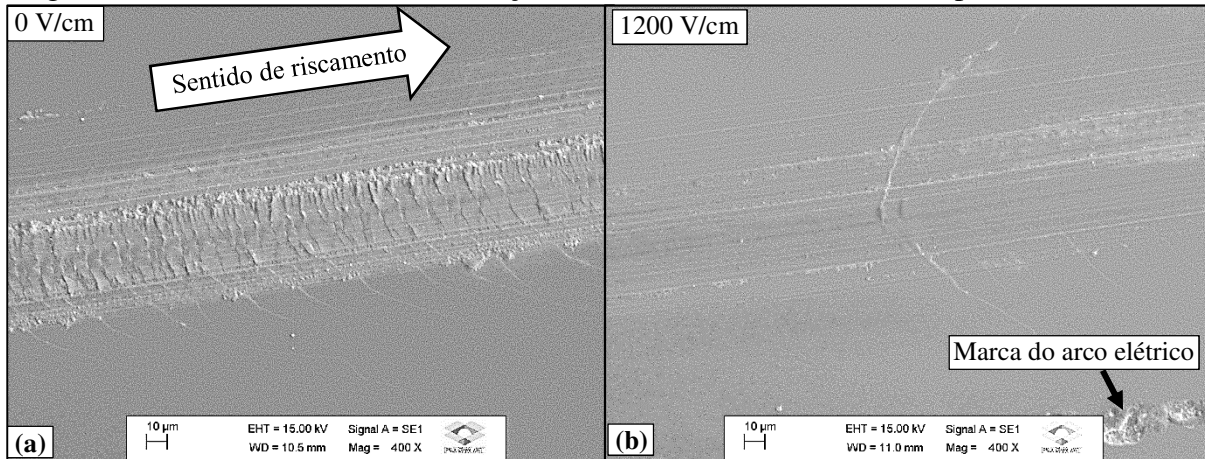
Ensaios realizados a temperatura ambiente 26°C ou com as amostras pré-aquecidas a 600°C , sem e com a aplicação de um campo elétrico de 1200 V/cm .

Fonte: Elaborado pelo autor.

A redução na frequência de abertura de trincas em anel e radiais pôde ser comprovada nas imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura para os ensaios aquecidos com aplicação do campo elétrico. A Figura 4.30 exhibe os danos inseridos durante o riscamento com 14 N, sobressaindo-se a interação das trincas no centro do canal que levou a formação de uma região com aspecto de escamas. Uma constatação similar é possível na Figura 4.31 com o teste de carregamento vertical maior, 24 N; neste caso, houve aumento na largura do risco. Já na Figura 4.32, a maior força vertical, 60 N, elevou a formação de trincas em anel a uma frequência

semelhante àquela do ensaio sem campo elétrico; porém, no risco assistido por campo elétrico, a formação de trincas radiais foi menor.

Figura 4.30 – MEV do ensaio com força vertical de 14 N e riscador com ponta de diamante.

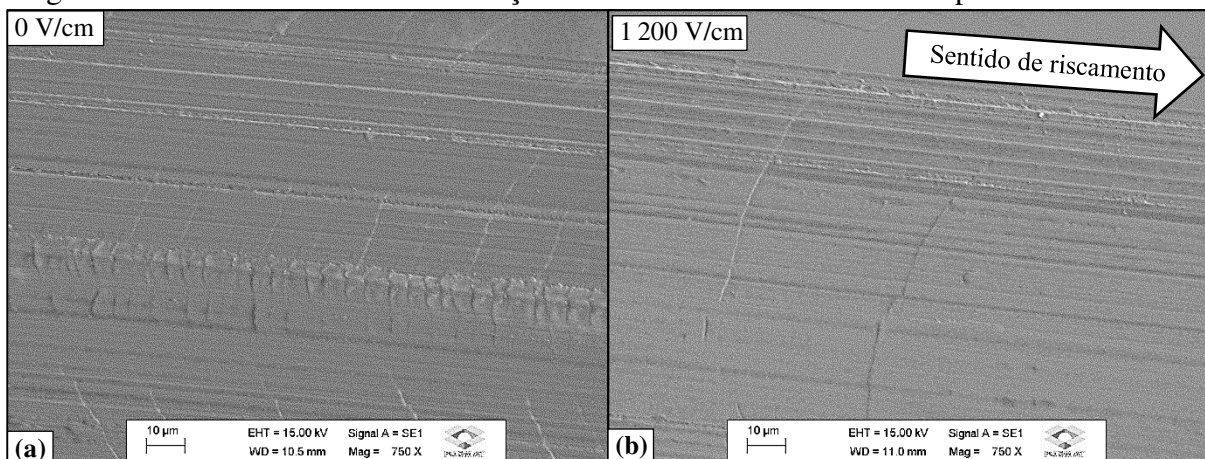


Peça pré-aquecida a 600 °C e velocidade tangencial de 10 mm/s.

a) Sem campo elétrico. b) Campo elétrico de 1200 V/cm.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.31 – MEV do ensaio com força vertical de 24 N e riscador com ponta de diamante.

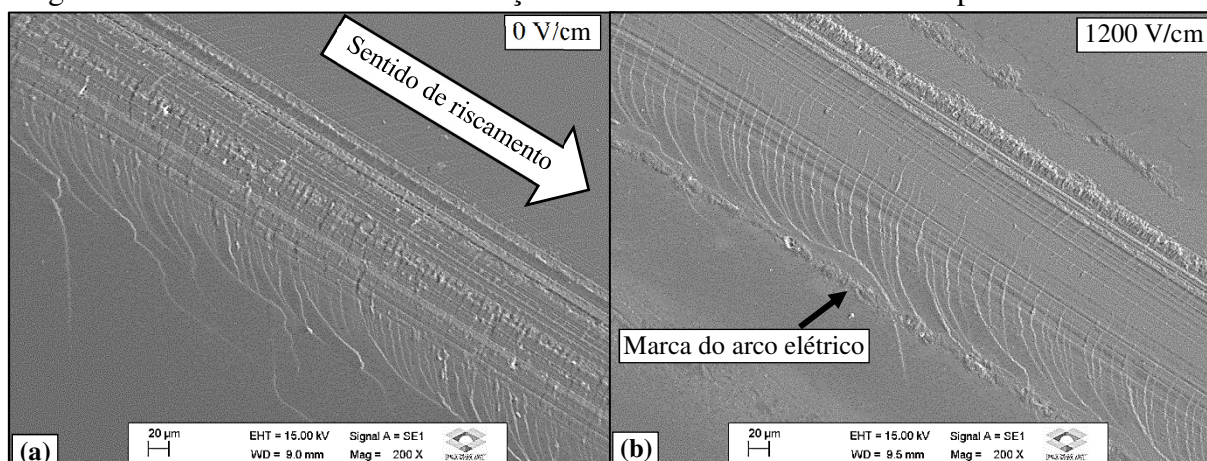


Peça pré-aquecida a 600 °C e velocidade tangencial de 10 mm/s.

a) Sem campo elétrico. b) Campo elétrico de 1200 V/cm.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.32 – MEV do ensaio com força vertical de 60 N e riscador com ponta de diamante.



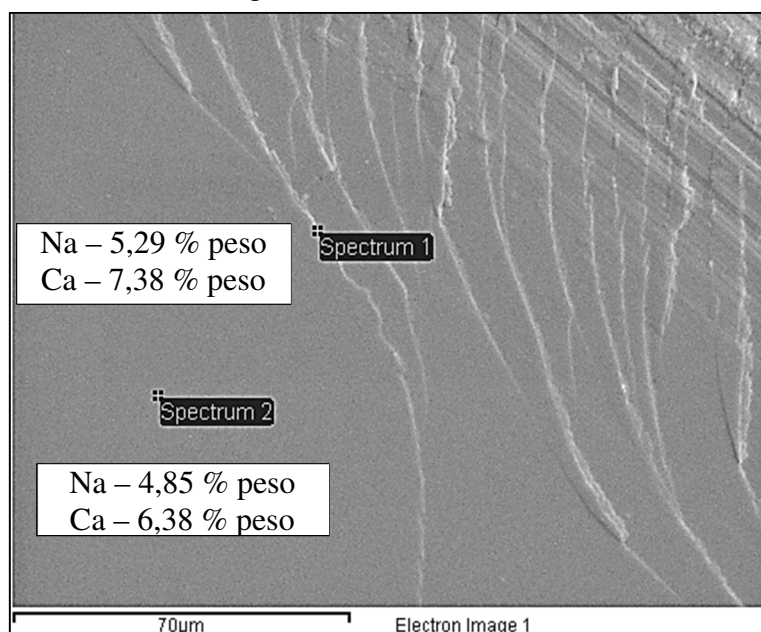
Peça pré-aquecida a 600 °C e velocidade tangencial de 10 mm/s.

a) Sem campo elétrico. b) Campo elétrico de 1200 V/cm.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Medições da composição local do vidro próximas as trincas, indicadas na Figura 4.33, revelaram que essas regiões possuem concentrações maiores de sódio e de cálcio, 9,1% e 16% de diferença, respectivamente, em relação as regiões afastadas. Célarié et al. (2007) já haviam apontado que devido a criação de um gradiente de potencial eletroquímico há difusão de íons para as novas superfícies quando bandas de cisalhamento se formam e trincas se abrem.

Figura 4.33 – Comparação da concentração de íons nas superfícies próximas as trincas e nas regiões mais afastadas.



Os marcadores indicam o ponto da análise por EDS.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados dos ensaios de riscamento mostraram que a presença do campo elétrico contribuiu para um comportamento mais dúctil do material reduzindo a formação de trincas. Como esperado dos mecanismos de condutividade iônica e registrado nos ensaios de

fotoemissão, o campo elétrico favoreceu a movimentação dos íons no material, principalmente os íons de sódio e potássio, e também a quebra das conexões da rede do vidro; provavelmente, a redução da viscosidade do material esteja relacionada a esses efeitos. Como afirmaram Ruan et al. (2011), a deformação dos materiais vítreos ocorre por rearranjos de pequeno alcance na estrutura, sendo que sob elevadas tensões estas acomodações geram instabilidades que originam as bandas de cisalhamento e culminam na separação dos planos com a abertura de trincas. Assim, é razoável supor que uma maior mobilidade na estrutura pode favorecer a deformação plástica, acomodando as tensões em regiões maiores, inibindo a formação de bandas de cisalhamento e a nucleação de trincas; favorecendo o mecanismo de remoção dúctil.

5 CONCLUSÃO

Este estudo verificou que a redução da viscosidade do vidro soda-cal-sílica induzida por um campo elétrico no vidro soda-cal-sílica minimiza a introdução de trincas durante o riscamento do material, aproximando o processo do regime dúctil.

Os ensaios com taxa de aquecimento constante deixaram claro o amolecimento do vidro soda-cal-sílica em temperaturas inferiores quando um campo elétrico é aplicado, em concordância ao observado a décadas para cerâmicas e recentemente em vidros inorgânicos. O aumento da intensidade do campo elétrico produziu uma queda exponencial na temperatura de amolecimento.

Por meio do gráfico de Arrhenius da viscosidade das amostras durante os ensaios com taxa de aquecimento constante, foi possível observar o desacoplamento entre a viscosidade e a temperatura do forno. Nos ensaios isotérmicos, pôde-se notar que a viscosidade foi reduzida a um patamar com a aplicação do campo elétrico. Uma vez que o campo elétrico foi aplicado a variação da densidade de potência que fluía através do vidro evoluiu como ocorre no *flash sintering*, alcançado um regime estável, provavelmente relacionado ao equilíbrio térmico. Este novo estado de equilíbrio, independente da temperatura inicial da amostra, contribuiu para a estabilização da viscosidade nos ensaios de compressão.

O aumento da potência elétrica dissipada pelo vidro nos ensaios isotérmicos culminou no aumento da taxa de deformação e estimulou uma maior fotoemissão, com o surgimento de picos de energia característicos dos íons Na^+ e K^+ . Esse é um indicativo de que o aumento da mobilidade dos íons no vidro pode ser associado ao aumento da deformação mecânica e queda da viscosidade.

Como visto no ensaio com campo elétrico pulsado, o amolecimento do vidro soda-cal-sílica é um fenômeno reversível e ocorre por uma ação conjunta do aquecimento Joule com o efeito do campo elétrico sobre os elementos que compõem a estrutura do material. Estas características tornam o fenômeno interessante do ponto de vista da usinagem, pois torna possível o processamento do material em uma condição mais favorável, sem alterar drasticamente suas propriedades finais quando o campo elétrico cessa.

Os ensaios de riscamento demonstraram que o vidro soda-cal-sílica aquecido a mais de 400 °C e sob a ação de um campo elétrico se torna mais dúctil, permitindo o riscamento com redução na densidade espacial de trincas, ou seja, se aproximando do regime dúctil de remoção. Houve, também, diminuição na força tangencial no riscamento assistido por campo elétrico, em concordância com a redução na densidade espacial de trincas geradas em todos os testes.

O campo elétrico provavelmente influenciou na difusão dos íons do material e provocou aquecimento Joule, contribuindo para a relaxação da estrutura e reduzindo a energia de ativação para o rearranjo atômico, ou seja, alterou a configuração energética favorável no *potential energy landscape*.

Futuros trabalhos podem investigar a influência do campo elétrico na migração dos íons, por meio da análise de composição das seções transversais das amostras de vidro, determinando se há influências do campo elétrico sobre o coeficiente de difusão e energia de ativação; além de relacionar se uma maior concentração desses elementos em certas regiões altera a viscosidade naqueles locais. Analisar se campos elétricos com correntes alternadas também contribuem com a redução da viscosidade do vidro é, também, uma abordagem interessante desse assunto.

Os resultados apresentados sugerem que a usinagem assistida por campo elétrico pode ser empregada em materiais vítreos e em cerâmicas policristalinas; principalmente porque os primeiros estudos dos efeitos do campo elétrico abordavam o amolecimento dessa classe de materiais, que são tratados como duros e frágeis, sendo difíceis de usar por técnicas tradicionais.

REFERÊNCIAS

- ADAM, G.; GIBBS, J. H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in Glass-Forming Liquids **The Journal of Chemical Physics**, v. 43, n.1, p. 139-146, 1965.
- ANGELL, C. A.; NGAI, K. L.; McKENNA, G. B.; McMILLAN, P. F.; MARTIN, S. W. Relaxation in glassforming liquids and amorphous Solids. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 6, p. 3113-3157, 2000.
- ANÔNIMO. Helicopters fly high on ceramic bearings. **Manufacturing Engineering**, v. 150, n.3, 2013. p. 43-48
- BAIETTO, M. C.; RANNOU, J.; GRAVOUIL, A.; PELLETIER, H.; GAUTHIER, C.; SCHIRER, R. 3D crack network analysis during a scratch test of a polymer: A combined experimental and multigrid X-FEM based numerical approach. **Tribology International**, v. 44, p. 1320-1328, 2011.
- BANDYOPADHYAY, P.; DEY, A.; ROY, S.; Mukhopadhyay, A. K. Effect of load in scratch experiments on soda lime silica glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, p. 1091-1103, 2012.
- BERGANDER, K.; LAUDIEN, U.; THOMAIDIS, D. **Method and device for the electrical discharge machining of an electrically non-conductive material**. Patente n. WO2009118210 A1, data de depósito: 30 de jan. de 2009.
- BOCH, P; NIÈPCE, J. **Materials: Processes, properties and applications**. ISTE USA, Newport Beach, CA, 2007. ISBN 13: 978-1-905209-23-1
- BOURHIS, E. L. **Glass: Mechanics and Technology**. Wiley-VCH, 2008. ISBN: 978-3-527-31549-9.
- BRINKSMEIER, E.; MUTLUGUNES, Y.; KLOCKE, F.; AURICH, J. C.; SHORE, P.; OHMORI, H. Ultra-precision grinding. **CIRP Annals – Manufacturing Technology**, v. 59, p. 652-671, 2010.
- BRISSENDEN, S.; GARDNER, J. W.; ILLINCWORT, J.; KHOVACEVIC, I; WHITWORTH, R. W. The Influence of an Electric Field on the Flow Stress of Crystals of NaCl. **Physica Status Solid (a)**, v.51, p.521, 1979.
- CALLISTER, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais**. LTC, 4ª ed., 2014.
- CAMPBELL, J. FAHMY, Y.; CONRAD, H. Plastic Deformation Kinetics of Fine-Grained Alumina. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v.30A, p. 2809-2816, 1999a.
- CAMPBELL, J. FAHMY, Y.; CONRAD, H. Influence of an Electric Field on the Plastic Deformation of Fine-Grained Al₂O₃. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v.30A, , p. 2817-2823, 1999b.
- CÉLARIÉ, F.; CICCOTTI, M.; MARLIÈRE, C. Stress-enhanced ion diffusion at the vicinity of a crack tip as evidenced by atomic force microscopy in silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.353, p. 51–68, 2007.

- CHENG, T.; RAJ, R. Measurement of the sintering pressure in ceramic films. **Journal of the American Ceramic Society**, v.71, n.4, 1988.
- CHEVALIER, J. Leading Opinion - What future for zirconia as a biomaterial?. **Biomaterials**, v. 27, p. 535–543, 2006.
- CHIANG, Y.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics**: principles for ceramic science and engineering. John Wiley & Sons, Nova York, 1997.
- COLOGNA, M.; RASHKOVA, B.; RAJ, R. Flash sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850 °C. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 11, p. 3556–3559, 2010.
- CONRAD, H. **A study into the mechanism(s) for the electroplastic effect in metals and its application to metalworking, processing and fatigue**. (Relatório de pesquisa). U. S. Army Research Office, 1989.
- CONRAD, H. **Influence of electric currents and fields on the kinetics and microstructure of phase transformations in metals and ceramics**. (Relatório de pesquisa). U. S. Army Research Office, ARO Proposal Number 31597-MS, ARO Research Agreement Number DAAH04-94-O-0311. October 15, 1997.
- CONRAD, H. Space charge and the dependence of the flow stress of ceramics on an applied electric field. **Scripta Materialia**, v. 44, p.311–316, 2001.
- CONRAD, H. Thermally activated plastic flow of metals and ceramics with an electric field or current. **Materials Science and Engineering**, A322, p. 100–107, 2002.
- CONRAD, H.; WANG, J. Equivalence of AC and DC electric field on retarding grain growth in yttria-stabilized zirconia. **Scripta Materialia**, v.72–73, p.33–34, 2014.
- CONRAD, H.; YANG, D. Effect of DC electric field on the tensile deformation of ultrafine-grained 3Y-TZP at 1450–1600 °C. **Acta Materialia**. v.55, p.6789–6797, 2007.
- CONRAD, H.; YANG, D.; BECHER, P. Effect of an applied electric field on the flow stress of ultrafine-grained 2.5Y-TZP at high temperatures. **Materials Science and Engineering A**. v.477, p.358–365, 2008.
- CONRAD, H; YANG, D. influence of an electric field on the plastic deformation of fine-grained MgO at high homologous temperatures. **Acta Materialia**. v.48, p.4045–4052, 2000.
- DANCER, C. E. J. Flash sintering of ceramic materials. **Materials Research Express**, v.3, 2016.
- DEBENEDETTI, P. G.; STILLINGER, F. H. Supercooled liquids and glass transition. **Nature**, v. 410, p. 259-267, 2001.
- DENRY, I., KELLY, J. R. State of the art of zirconia for dental applications. **Dental Materials**, v. 24, 2008, p. 299–307.
- FIOCCHI, A. A. **Ciência e tecnologia da manufatura de ultraprecisão de cerâmicas avançadas: Lapidorreificação Ud de superfícies planas de zircônia tetragonal**

policristalina estabilizada com ítria. Tese (doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2014.

FLUEGEL, A. Glass Viscosity Calculation Based on a Global Statistical Modeling Approach. **European Journal of Glass Science and Technology Part A**, v. 48, n 1, p. 13–30, 2007.

FRANCIS, J. S. C. **A study on the phenomena of flash-sintering with tetragonal zirconia.** 2013, 189f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade do Colorado, Boulder, 2013.

FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Flash-Sinterforging of Nanograin Zirconia: Field Assisted Sintering and Superplasticity. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 1, p. 138–146, 2012.

FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Influence of the Field and the Current Limit on Flash sintering at Isothermal Furnace Temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, v.96, n.9, p. 2754–2758, 2013.

GARAI, J. Physics behind the Debye temperature. 2009. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/physics/0703001v2>>. Acesso em: 17 dez. 2017.

GENG, X.; ZHANG, Z.; BARTHEL, E.; DALMAS, D. Mechanical behavior of stiff coating on glass under sliding contact. **Wear**, v. 269, p.351-361, 2010.

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. 2ªed. MPIF, Princeton, Estados Unidos da América, 1994.

GIBBS, J. H.; DiMARZIO, E. A. Nature of the Glass Transition and the Glassy State. **The Journal of Chemical Physics**, v. 28, n. 3, p. 373-383, 1958.

GIRARD, R.; FAIVRE, A.; DESPETIS, F. Influence of Water on Crack Self-Healing in Soda-Lime Silicate Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 8, p. 2402-2407, 2011.

GOEL, S.; LUO, X.; COMLEY, P.; REUBE, R. L.; COX, A.; Brittle–ductile transition during diamond turning of single crystal silicon carbide. **International Journal of Machine Tools & Manufacture**, v.65, p.15–21, 2013.

GOLDSTEIN, M. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids—Comment on a Paper by Adam and Gibbs. **The Journal of Chemical Physics**, v. 43, p. 1852-1853, 1965.

GOLDSTEIN, M. Viscous liquids and the glass transition: A potential energy barrier picture. **The Journal of Chemical Physics**, v. 51, n. 9, p. 3728-3739, 1969.

GREER, A. L.; CHENG, Y. Q.; MA, E. Shear bands in metallic glasses. **Materials Science and Engineering R**, v. 74, p. 71-132, 2013.

HIGGINS, T. J.; BOESCH, V.; MOYNIHAN, C. T.; MACEDO, P. B. Electrical and mechanical relaxations in a mixed-alkali silicate glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 56, n. 6. p. 334-337, 1973.

- HIGGINS, T. J.; MACEDO, P. B.; VOLTERRA, V. Mechanical and ionic relaxation in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v.55, n.10. p. 488-491, 1972.
- HIRAGA, K., KIM, B., MORITA, K., YOSHIDA, H., SAKKA, Y., E TABUCHI, M. High-strain-rate superplasticity in oxide ceramics: a trial of microstructural design based on creep-cavitation mechanisms. **Acta Metallurgica Sinica** (English Letters), v. 24, n. 3, 2011. p. 195-204.
- HIRAGA, K.; KIM, B.; MORITA, K.; YOSHIDA, H.; SUZUKI, T. S.; SAKKA, Y. High-strain-rate superplasticity in oxide ceramics. **Science and Technology of Advanced Materials**, v.8, p.578–587, 2007.
- HRMA, P.; THAN, W. T.; COOPER, A. R. Thermal healing of cracks in glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, p. 88-94, 1988.
- HUFNAGEL, T. C.; SCHUH, C. A.; FALK, M. L. Deformation of metallic glasses: Recent developments in theory, simulations, and experiments. **Acta Materialia**, v.109, p. 375-393, 2016.
- HULBERT, D. M; JIANG, D.; KUNTZ, J. D.; KODERA, Y.; MUKHERJEE, A. K. A low temperature high-strain-rate formable nanocrystalline superplastic ceramic. **Scripta Materialia**, v. 56, p.1103–1106, 2007.
- JAHANMIR, S.; IVES, L. K.; RUFF, A. W.; PETERSON, M. B. Ceramic machining: Assessment of current practice and research needs in the United States. **NIST Special Publication 834**, 1992.
- JESUS, L. M.; SILVA, R. S.; RAJ, R; M'PEKO, J-C. Electric field-assisted flash sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Microstructure characteristics and dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, p. 753-758, 2016.
- JHA, S.; RAJ, R. Electric Fields Obviate Constrained Sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v.97, n.10, p.3103–3109, 2014.
- JHA, K. S.; TERAUDS, K.; LEBRUN, J. M.; RAJ, R. Beyond flash sintering in 3 mol % yttria stabilized zirconia. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 124, n. 4, p. 283-288, 2016.
- JING, X.; MAITI, S.; SUBHASH, G. A new analytical model for estimation of scratch-induced damage in brittle solids. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 30, p. 885-892, 2007.
- KATAOKA, T.; SAKAMOTO, M.; YAMADA, T. Influence of the electric field on flow stress in KCl crystal containing Ca^{++} impurity. **Japan Journal of Applied Physics**. v.14, n.10, p.1609-1610, 1975.
- KIM, B. N.; HIRAGA, K.; MORITA, K.; SAKKA, Y.; A high-strain-rate superplastic ceramic. **Nature**, v. 413, 2001.
- KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. John Wiley & Sons, Nova York, 1976.

- KURTZ, S. M.; KOCAGÖZ, S.; ARNHOLT, C.; HUET, R.; UENO, M.; WALTER, W. L. Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 31, p. 107–116, 2014.
- LANGDON, T. G. Seventy-five years of superplasticity: historic developments and new opportunities. **Journal of Material Science**, v. 44, 2009. p. 5998–6010.
- LEBRUN, J. M.; JHA, S. K.; McCORMACK, S. J.; KRIVEN, W. M.; RAJ, R. Broadening of diffraction peak widths and temperature nonuniformity during flash experiments. **Journal of the American Ceramic Society**, v.99, n.10, 2016, p. 3429 – 3434.
- LEE, S. H. Analysis of ductile mode and brittle transition of AFM nanomachining of silicon. **International Journal of Machine Tools & Manufacture**, v.61, p.71–79, 2012.
- M'PEKO J-C; FRANCIS J.S; RAJ R. Field-assisted sintering of undoped BaTiO₃: microstructure evolution and dielectric permittivity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 15, p. 3655–3660, 2014.
- MACHLIN, E. S. Applied voltage and the plastic properties of “brittle” rock salt. **Journal of Applied Physics**, n. 30, p. 1109-1110, 1959.
- MARINESCU, I.; ROWE, B. W.; DIMITROVI, B.; OHMORI, H.; **Tribology of abrasive machining processes**. 2^a ed, Oxford, Reino Unido: William Andrew, 2013.
- MCLAREN, C.; BALABAJEW, M.; GELLERT, M.; ROLING, B.; JAINA, H. Depletion Layer Formation in Alkali Silicate Glasses by Electro-Thermal Poling. **Journal of the Electrochemical Society**, v.163, n.9, H809-H817, 2016.
- MCLAREN, C.; HEFFNER, W.; TESSAROLLO, R.; RAJ, R.; JAIN, H. Electric field-induced softening of alkali silicate glasses. **Applied Physics Letters**, v.107, 184101, 2015.
- MCLAREN, C.; ROLING, B.; RAJ, R.; JAIN, H. Mechanism of electric field-induced softening (EFIS) of alkali silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p.384-395, 2017.
- MICHEL, M. D.; MIKOWSKI, A.; LEPIENSKI, C. M.; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C. High temperature microhardness of soda-lime glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, p. 131–138, 2004.
- M'PEKO, J.-C.; FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Impedance Spectroscopy and Dielectric Properties of Flash Versus Conventionally Sintered Yttria-Doped Zirconia Electroceramics Viewed at the Microstructural Level. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, p. 3760-3767, 2013.
- MUCCILLO, R.; KLEITZ, M.; MUCCILLO, E. N. S. Flash grain welding in yttria stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 1517-1521, 2011.
- MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S. An experimental setup for shrinkage evaluation during electric field-assisted flash sintering: Application to yttria-stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 515-520, 2013.
- MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S. Electric field-assisted flash sintering of tin dioxide. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, p. 915-923, 2014.

- MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S.; KLEITZ, M. Densification and enhancement of the grain boundary conductivity of gadolinium-doped barium cerate by ultra-fast flash grain welding. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 2311-2316, 2012.
- NAIK, K. S.; SGLAVO, M. V.; RAJ, R. Field assisted sintering of ceramic constituted by alumina and yttria stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 10, p. 2435-2442, 2014.
- NARAYAN, J. A new mechanism for field-assisted processing and flash sintering of materials. **Scripta Materialia**, v.69, p.107–111, 2013.
- NASCIMENTO, M. L. F.; RPDRIGUES, A. C. M.; SOUQUET, J. C. Free volume and energy barriers to equilibrium viscosity and ionic transport in alkali disilicates. **Physical and Chemical Glasses: European Journal of Glass Science and Technology B**, v. 52, n. 4, p. 157–166, 2011.
- NEMILOV, S. V. The review of possible interrelations between ionic conductivity, internal friction and the viscosity of glasses and glass forming melts within the framework of Maxwell equations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 1243–1263, 2011.
- OKADA, A. Automotive and industrial applications of structural ceramics in Japan. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, 2008. p. 1097–1104.
- PAINTER, G. S.; BECHER, P. F.; KLEEBE, H. J.; PEZZOTTI, G. First-principles study of the effects of halogen dopants on the properties of intergranular films in silicon nitride ceramics. **Physical Review B**, v. 65, 2002.
- PANNIKKAT, A. K; RAJ, R. Measurement of an electrical potential induced by normal stress applied to the interface of an ionic material at elevated temperatures. **Acta Materialia**, v. 47, n.12, pp. 3423-3431, 1999.
- PRADO, M. O.; BUESUZ, M.; FRASNELLI, M.; BENEDETTO, F. E. Viscous flow flash sintering of porous silica glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.476, p. 60-66, 2017.
- RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. Marcel Dekker, Nova York, NY, 2005.
- RAJ, R.; COLOGNA, M.; FRANCIS, J. S. C.; Influence of Externally Imposed and Internally Generated Electrical Fields on Grain. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 7, 2011. p. 1941–1965.
- RUAN, H. H.; ZHANG, L. C.; LU, J. A new constitutive model for shear banding instability in metallic glass. **International Journal of Solids and Structures**, v.48, p.3112–3127, 2011.
- SANSONETTI, J. E.; MARTIN, W. C.; YOUNG, S. L. **Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data** (version 1.1.2). (2005) [Online] Disponível em: <http://physics.nist.gov/Handbook> [year, month day]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

- SOUQUET, J. L.; NASCIMENTO, M. L. F.; RODRIGUES, A. C. M. Charge carrier concentration and mobility in alkali silicates. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n.034704, p. 1-7, 2010.
- STILLINGER, F. H. A topographic view of supercooled liquids and glass formation. **Science**, v. 267, n. 5206, p. 1935-1939, 1995.
- STILLINGER, F. H.; WEBER, T. A. Packing structures and transitions in liquids and solids. **Science**, v. 225, n. 4666, p. 983-989, 1984.
- SUBHASH, G.; KLECKA, M. Ductile to brittle transition depth during single-grit scratching on alumina ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.90, n.11, p.3704–3707, 2007.
- SUBHASH, G.; ZHANG, H. Shear band patterns in metallic glasses under static indentation, dynamic indentation, and scratch processes. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38A, p. 2936-2942, 2007.
- TERAUDS, K.; LEBRUN, J. M.; LEE, H. H.; JEON, T. Y.; LEE, S. H.; JE, J. H.; RAJ, R. Electroluminescence and the measurement of temperature during Stage III of flash sintering experiments. **Journal of the European Ceramic Society**, v.35, p.3195–3199, 2015.
- TREXLER, M. M.; THADANI, N. N. Mechanical properties of bulk metallic glasses. **Progress in Materials Science**, v. 55, n. 8, p. 759-839, 2010.
- TSAREV, O. K.; NAROZHNYI, A. N.; ZUEV, L. B.; DATSUK, S. A. Effect of an alternating electric field on the plasticity of NaCl single crystals. **Siberian Metallurgical Institute**, Novokuznetsk. Translated from Problemy Prochnosti, No. 1, p. 111-113, January, 1977.
- WAKAI, F.; SAKAGUCHI, S.; MATSUNO, Y.; Superplasticity of yttria stabilized tetragonal Zr₂O polycrystals. **Advanced Ceramic Materials**, v.1, n.3, 1986.
- WANG, W. H.; DONG, C.; SHEK, C. H.; Bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 44, n. 2-3, p. 45-89, 2004.
- WRAY, P. New paradigm prophecy - Rishi Raj explains the discovery of flash sintering and electrical fields and other field effects will revolutionize ceramic manufacturing. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 92, n. 3, 2013.
- YADAV, D.; RAJ, R. The onset of the flash transition in single crystals of cubic zirconia as a function of electric field and temperature. **Scripta Materialia**, v. 134, p. 123 – 127, 2017a.
- YADAV, D.; RAJ, R. Two unique measurements related to flash experiments with yttria-stabilized zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, Rapid communication p. 1-5, 2017b.
- YANG, D.; CONRAD, H. Effect of an electric field on the plastic deformation and fracture of polycrystalline NaCl. **Materials Science and Engineering A**, v. 225, p.173-183, 1997.
- YANG, D.; CONRAD, H. Influence of an electric field on the plastic deformation of polycrystalline NaCl at elevated temperatures. **Acta Materialia**. v. 46, n.6, p.1963-1968, 1998a.

- YANG, D.; CONRAD, H. Influence of an electric field on grain growth in extruded NaCl. **Scripta Materialia**, v. 38, n.9, p. 1443-1448, 1998b.
- YANG, D.; CONRAD, H. Plastic deformation of fine-grained Al_2O_3 in the presence of an electric field. **Scripta Materialia**, v.41, n.4, pp. 397–401, 1999.
- YANG, D.; CONRAD, H. Retardation of grain growth and cavitation by an electric field during superplastic deformation of ultrafine-grained 3Y-TZP at 1,450–1,600 °C. **Journal of Materials Science**, v. 43, 2008. p. 4475–4482.
- YANG, D.; RAJ, R.; CONRAD, H. Enhanced Sintering Rate of Zirconia (3Y-TZP) Through the Effect of a Weak dc Electric Field on Grain Growth. **Journal of the American Ceramic Society**, v.93, n.10, p.2935–2937, 2010.
- YOON, B.; YADAV, D.; RAJ, R.; GHOSE, S.; SHOEMAKER, D. Measurement of O and Ti atom displacements in TiO_2 during flash sintering experiments. **Journal of the American Ceramic Society**, Rapid communication. doi:10.1111/jace.15375. 2017.
- YU, M.; GRASSO, S.; MCKINNON, R.; SAUNDERS, T.; REECE, M. J. Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling. **Advances in Applied Ceramics**, 2016.
- ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490–495, 2017.
- ZANOTTO, E. D.; MIGLIORE, A. R. Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: Uma introdução. **Cerâmica**, v. 37, n. 247, p. 7-16, 1991.
- ZHAN, G.; GARAY, J.E; MUKHERJEE, A. M. Ultralow-Temperature Superplasticity in Nanoceramic Composites. **Nano letters**. v. 5, n. 12, p. 2593-2597, 2005.