

**Vidros e vidros cerâmicos de aluminosilicatos alcalinos com
propriedades mecânicas otimizadas**

André Heitor Dinis

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia de Materiais

Orientadores: Prof. José Jorge Lopes da Cruz Fernandes

Prof. Luís Filipe da Silva dos Santos

Júri

Presidente: Prof. Maria Emília da Encarnação Rosa

Orientador: Prof. Luís Filipe da Silva dos Santos

Vogal: Prof. Rui Manuel Amaral de Almeida

Julho 2021

Agradecimentos

Este objetivo de me tornar engenheiro só foi possível porque estive rodeado de pessoas que me ajudaram e contribuíram para este meu sucesso.

Agradeço aos meus dois orientadores, o Professor Jorge Cruz Fernandes e Professor Luís Santos, por toda a ajuda e acompanhamento ao longo deste ano de investigação. Agradeço ainda ao Doutor Bruno Nunes e todos os outros investigadores e técnicos de laboratório que me ajudaram na obtenção de alguns resultados indispensáveis para este trabalho.

Agradeço ainda à FCT pelo financiamento deste trabalho ao abrigo do projeto *Glassmech - LISBOA-01-0145-FEDER-031192—PTDC/CTM-CTM/31192/2017*.

À Inês, a minha futura Mulher, uma palavra muito especial de agradecimento por me ter acompanhado lado a lado durante toda esta caminhada, pois sem ela não teria sido tão maravilhosa como foi!

A todos os meus amigos, principalmente ao Guigo, Chico, Medroa, Morão, Paulo e Carolina, agradeço por terem tornado esta jornada mais leve e fácil.

Por último, mas igualmente importante, aos meus pais e irmão, por me terem apoiado ao longo destes quase 6 anos e por me terem permitido partir numa das maiores aventuras da minha vida: o Erasmus na Suécia.

Uma palavra ainda para as minhas avós, Baleca e tia Teresa, por todo o apoio e incentivo para que o meu objetivo fosse alcançado.

Abstract

Glass and glass ceramics based on alkali aluminosilicates usually present excellent transparency and chemical durability. Ceramization of a lithium aluminosilicate glass composition was studied in order to obtain a transparent glass ceramic and study their mechanical properties. A thermal treatment of 575°C, for 1h, yielded transparent glass ceramics with increased hardness of around 7% compared to as cast glass. The glass ceramics were then subjected to a chemical treatment in order to further enhance the mechanical properties, without hindering the optical transmittance.

Vickers hardness, fracture toughness, fracture resistance and Weibull modulus were determined for polished glass, glass ceramic and ion exchanged samples. Combining heat treatment and chemical treatment (450°C 12h) resulted in a hardness increase of around 25%, from 620HV for the as cast glass, to 768HV upon both treatments. It was possible to conclude that a cumulative hardness increase phenomenon occurs with the combination of these two types of treatments. The fracture toughness values obtained with glass ceramic (1.6 ± 0.1 MPa.m^{0.5}) were similar to those obtained for the as cast glass but lower than those obtained for exchanged glass (2.2 ± 0.1 MPa .m^{0.5}).

The mechanical properties were optimized through the ion exchange treatment at 450°C for 12h, not having been optimized by the heat treatment, which requires further study. However, it is possible to conclude that the AAS composition allows an optimization in the mechanical properties compared to the commercial glasses studied (Gorilla Glass 5[®]).

Keywords

Alkali aluminosilicate glasses, glass ceramics, ion exchange, mechanical properties

Resumo

O vidro e o vidro cerâmico à base de aluminossilicatos alcalinos apresentam normalmente excelente transparência e durabilidade química. A ceramização de um vidro de aluminossilicato de lítio foi estudada de modo a obter-se um vidro cerâmico transparente e estudar as suas propriedades mecânicas. Um tratamento térmico de 575°C durante 1h resultou num vidro cerâmico transparente com uma dureza 7% superior em relação ao vidro *as cast*. Os vidros cerâmicos foram então submetidos a um tratamento químico para estudar a possível otimização das propriedades mecânicas, sem prejudicar a transmissão ótica.

A dureza Vickers, a tenacidade à fratura, a resistência à fratura e o módulo de Weibull foram determinados para vidro *as cast* polido por CNC, vidro cerâmico e vidro cerâmico sujeito a permuta iónica. A combinação do tratamento térmico e químico (450°C 12h) resultou num aumento de dureza em torno de 25%, passando de 620HV para o vidro *as cast* para 768HV após ambos os tratamentos. Foi possível concluir que ocorre um fenómeno de aumento cumulativo da dureza com a combinação desses dois tipos de tratamentos. Os valores de tenacidade à fratura obtidos para o vidro cerâmico ($1,6 \pm 0,1 \text{ MPa.m}^{0,5}$) foram semelhantes aos obtidos para o vidro *as cast*, mas inferiores aos obtidos para o vidro sujeito a permuta iónica ($2,2 \pm 0,1 \text{ MPa.m}^{0,5}$).

As propriedades mecânicas foram otimizadas através do tratamento de permuta iónica a 450°C durante 12h, não tendo sido otimizadas pela conjugação dos tratamentos térmico e químico, requerendo um estudo mais aprofundado. Porém, é possível concluir que a composição do AAS permite uma otimização nas propriedades mecânicas em relação aos vidros comerciais estudados (Gorilla Glass 5[®]).

Palavras-chave

Vidros aluminossilicatos alcalinos, vidros cerâmicos, permuta iónica, propriedades mecânicas

Índice

| | |
|---|-----|
| Agradecimentos..... | ii |
| Abstract..... | iii |
| Resumo | iv |
| Lista de figuras..... | vii |
| Lista de Tabelas..... | ix |
| 1 Introdução e Objetivos..... | 1 |
| 2 Fundamentos teóricos | 2 |
| 2.1 Vidros cerâmicos | 2 |
| 2.1.1 Sistema LAS | 7 |
| 2.1.2 Vidros cerâmicos transparentes..... | 10 |
| 2.2 Permuta iónica em vidros cerâmicos | 11 |
| 2.3 Caracterização das amostras..... | 15 |
| 2.3.1 Densidade | 15 |
| 2.3.2 Transmissão UV-Vis | 16 |
| 2.3.3 Difração de raio-X (DRX) | 17 |
| 2.3.4 Constantes elásticas..... | 20 |
| 2.3.5 Dureza | 22 |
| 2.3.6 Tenacidade à fratura | 23 |
| 2.3.7 Resistência à fratura | 27 |
| 2.4 Estatística de Weibull..... | 29 |
| 3 Procedimento experimental..... | 33 |
| 3.1 Produção de vidro AAS..... | 33 |
| 3.2 Produção de vidro AAS cerâmico | 34 |
| 3.3 Permuta iónica em vidro AAS cerâmico..... | 34 |
| 3.4 Caracterização de amostras | 35 |
| 3.4.1 Densidade | 35 |
| 3.4.2 Transmissão UV-Vis | 35 |
| 3.4.3 Difração de raio-X (DRX) | 35 |
| 3.4.4 Constantes elásticas..... | 35 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3.4.5 | Dureza | 35 |
| 3.4.6 | Tenacidade à fratura (K_{IC}) | 35 |
| 3.4.7 | Resistência à fratura | 36 |
| 4 | Resultados experimentais..... | 39 |
| 4.1 | Vidro AAS..... | 39 |
| 4.2 | Vidro AAS cerâmico..... | 40 |
| 4.3 | Vidro AAS cerâmico permutado | 42 |
| 4.4 | Vidro Gorilla Glass 5 [®] | 46 |
| 5 | Discussão de resultados | 47 |
| 5.1 | Transmissão | 47 |
| 5.2 | Dureza | 49 |
| 5.3 | Tenacidade à fratura..... | 51 |
| 5.4 | Difração de Raio-X | 53 |
| 5.5 | Constantes elásticas..... | 55 |
| 5.6 | Resistência à fratura..... | 55 |
| 5.7 | Seleção das condições de permuta iônica | 58 |
| 5.8 | Comparação entre vidros estudados..... | 58 |
| 6 | Conclusão..... | 62 |
| 7 | Trabalho futuro..... | 63 |
| | Anexo A – Caracterização do vidro AAS..... | 64 |
| | Anexo B – Caracterização do vidro AAS cerâmico..... | 65 |
| | Anexo C – Caracterização do vidro AAS cerâmico permutado a 450°C 12h | 66 |
| | Anexo D – Caracterização do vidro Gorilla Glass 5 [®] | 67 |
| | Referências bibliográficas..... | 69 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 2.1: Formação de vidro cerâmico: a) Formação de núcleos, b) Crescimento de grão, c) Microestrutura de vidro cerâmico ^[9] | 3 |
| Figura 2.2: Opções para obtenção de vidro cerâmico a partir de vidro homogêneo ^[14] | 4 |
| Figura 2.3: Taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento de grão (U) em função da temperatura reduzida (T/T_l , onde T_l é a temperatura liquidus) ^[9] | 6 |
| Figura 2.4: Diagrama de fases ternário do sistema LAS ^[9] | 8 |
| Figura 2.5: Tensões ao longo da peça ^[22] | 11 |
| Figura 2.6: Representação esquemática de permuta iônica de sódio por potássio ^[27] | 12 |
| Figura 2.7: Representação esquemática da movimentação de iões num vidro sodo-silicatado ^[26] | 13 |
| Figura 2.8 ^[26] : a) Representação esquemática do transporte de iões, sendo que R^+ representa um catião e BO oxigénio ligante e NBO oxigénio não ligante, b) Esquema energético do transporte de iões onde ΔE_a significa a energia de ativação, ΔE_s é a energia de deformação da rede (<i>network strain energy</i>) e ΔE_c é a energia de Coulomb | 13 |
| Figura 2.9: Esquema do fenómeno de amorfização durante a permuta iónica em vidros cerâmicos ^[24] | 15 |
| Figura 2.10: Exemplo de reflexão difusa com uma esfera integradora ^[36] | 17 |
| Figura 2.11: Configuração experimental usada para a espectroscopia UV-VIS ^[36] | 17 |
| Figura 2.12: Representação da parte do equipamento que produz o feixe de raio-X ^[41] | 18 |
| Figura 2.13: Representação esquemática do equipamento utilizado na difração de raio-X ^[42] | 18 |
| Figura 2.14: Fenómeno de difração interplanar num cristal ^[39] | 19 |
| Figura 2.15: Aplicações do DRX ^[42] | 20 |
| Figura 2.16: Diagrama tensão-extensão típico de materiais frágeis ^[46] | 20 |
| Figura 2.17: Equipamento utilizado no método de propagação de ondas ultrassónicas ^[49] | 22 |
| Figura 2.18: ^[50] a) Deformação elástica e plástica durante a indentação, b) deformação plástica e fendas formadas após a retirada do indentador, c) existe tensão diretamente abaixo da indentação mas transforma-se em compressão perto da superfície | 23 |
| Figura 2.19: Falha elíptica sob tensão numa amostra de vidro ^[32] | 24 |
| Figura 2.20: Definição de Y conforme a fenda ^[53] | 25 |
| Figura 2.21: Modos de fratura – a) K_I , b) K_{II} , c) K_{III} ^[48] | 26 |
| Figura 2.22: Representação das fendas hemirculares geradas pela indentação Vickers ^[51] | 26 |
| Figura 2.23: Relação entre a composição dos vidros e a velocidade de propagação das fendas ^[57] | 27 |
| Figura 2.24: Ensaio ring-on-ring: a) Representação esquemática da montagem ^[60] , b) Vista superior do ensaio ring-on-ring ^[61] | 28 |
| Figura 2.25: Representação do método dos mínimos quadrados ^[50] | 30 |
| Figura 3.1: Procedimento experimental para o presente trabalho | 33 |
| Figura 3.2: Ciclo de aquecimento do forno para a fusão do vidro (linha vermelha) e para o recozimento (linha amarela) | 34 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.3: Ciclo de aquecimento do forno para o tratamento térmico (linha azul) | 34 |
| Figura 3.4: Equipamentos utilizados na caracterização das amostras: a) densidade, b) transmissão UV-Vis, c) equipamento de determinação das constantes elásticas, d) execução de um ensaio para determinação das constantes, e) ecrã do software para a determinação das constantes, f) dureza, g) tenacidade à fratura, h)-k) ensaio <i>ring-on-ring</i> | 38 |
| Figura 4.1: Resultado da análise DSC do vidro AAS ^[6] | 39 |
| Figura 4.2: Difratograma do vidro AAS | 40 |
| Figura 4.3: Difratograma do vidro AAS cerâmico | 41 |
| Figura 4.4: Exemplos de indentações produzidas durante a medição do K_{IC} | 44 |
| Figura 4.5: Difratograma do vidro AAS cerâmico permutado durante 30h a 450°C..... | 45 |
| Figura 5.1: Evolução da transmissão com diferentes condições de TT | 47 |
| Figura 5.2: Comparação entre transmissão de vários vidros | 49 |
| Figura 5.3: Dureza em função do tempo de permuta para diferentes vidros | 50 |
| Figura 5.4: Fotografias de indentações produzidas para permutas a 450°C 9h e 12h..... | 52 |
| Figura 5.5: Compilação dos difratogramas dos vários vidros analisados | 53 |
| Figura 5.6: Cartas das fases beta-quartzo e beta spodumene | 54 |
| Figura 5.7: Difratogramas e cartas..... | 54 |
| Figura 5.8: Gráficos obtidos no ensaio de resistência à fratura de todos os vidros estudados | 57 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1: Relação entre o mecanismo de permuta iônica e o aspeto do vidro cerâmico (adaptado de [13]) | 14 |
| Tabela 2.2: Fórmulas para cálculo da área e volume efetivos para provetes com geometria circular (discos) ^[67] | 31 |
| Tabela 2.3: Fórmulas para cálculo da área e volume efetivos para provetes com geometrias retangular e quadrangulares (barras) ^[68] | 32 |
| Tabela 2.4: Fórmulas para cálculo da área e volume efetivos para provetes com geometria cilíndrica (varas) ^[69] | 32 |
| Tabela 3.1: Composição, em % ponderal, dos vidros AAS | 33 |
| Tabela 4.1: Resultados da caracterização dos vidros AAS | 40 |
| Tabela 4.2: Resultados da caracterização de vidro AAS cerâmico..... | 41 |
| Tabela 4.3: Resultados da caracterização dos vidros AAS cerâmicos | 42 |
| Tabela 4.4: Resultados da caracterização de vidro cerâmico AAS permutado a diferentes tempos e temperaturas | 42 |
| Tabela 4.5: Resultados de K_{IC} (carga de 5kg) para diferentes condições de permuta e diferentes tempos de carga..... | 44 |
| Tabela 4.6: Resultados de K_{IC} (carga de 10kg) para diferentes condições de permuta e diferentes tempos de carga..... | 44 |
| Tabela 4.7: Resultados de K_{IC} (carga de 20kg) para diferentes condições de permuta e diferentes tempos de carga..... | 45 |
| Tabela 4.8: Resultados da caracterização dos vidros AAS cerâmicos permutados a 450°C 12h | 45 |
| Tabela 4.9: Resultados da caracterização dos vidros Gorilla Glass 5 [®] | 46 |
| Tabela 5.1: Evolução da dureza com diferentes condições de TT..... | 47 |
| Tabela 5.2: Evolução da transmissão ao longo dos tratamentos efetuados no vidro AAS..... | 48 |
| Tabela 5.3: Evolução da dureza ao longo dos tratamentos efetuados no vidro AAS..... | 49 |
| Tabela 5.4: "Melhores" ensaios de K_{IC} para cada condição de permuta | 51 |
| Tabela 5.5: Comparação entre os K_{IC} de diferentes tipos de vidro estudados..... | 52 |
| Tabela 5.6: Determinação das frações cristalina e opaca de vários vidros..... | 55 |
| Tabela 5.7: Comparação entre as constantes elásticas dos vários tipos de vidro..... | 55 |
| Tabela 5.8: Resultados de tensão de rutura e módulo de Weibull para todos os vidros ensaiados..... | 57 |
| Tabela 5.9: Comparação de resultados mecânicos entre AAS polido e não polido por CNC | 58 |
| Tabela 5.10: Comparação entre rugosidades dos vidros polidos por CNC e polidos manualmente..... | 58 |
| Tabela 5.11: Quadro de resultados dos vidros estudados..... | 60 |

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

Apesar do vidro ser um material utilizado desde a pré-história, a sua definição não é ainda consensual dentro da comunidade científica. Por exemplo, segundo Shelby^[1] o vidro é um “sólido amorfo completamente desprovido de estrutura atômica periódica de longo alcance e com uma região de transição vítrea” e segundo a norma ASTM C162 um vidro é “um produto inorgânico resultante da fusão que é arrefecido em condições rígidas sem que ocorra cristalização”. Embora estas definições aqui reproduzidas não sejam contraditórias são complementares, não havendo ainda uma definição que caracterize completamente este material^[2].

Para além da definição de vidro não estar completamente fechada, as suas propriedades dificultam a sua classificação de acordo com os três estados da matéria: sólido, líquido e gasoso, uma vez que possui propriedades de sólido como a dureza, a rigidez e a fragilidade mas também possui algumas propriedades de líquido como a elevada viscosidade^[2]. Isto fez com que fosse “criado” um quarto estado da matéria: estado vítreo, onde se encaixa obviamente o vidro^[3]. Para além do vidro, pode ser considerado um material vítreo todo o que possuir temperatura de transição vítrea, temperatura à qual o material pode sofrer uma alteração reversível de sólido para líquido, sendo por isso um estado metaestável^[4].

Um novo tipo de vidro foi descoberto por Stanley Donald Stookey em 1953, o vidro cerâmico. Também neste caso a definição foi evoluindo e atualmente considera-se é possível considerar um vidro cerâmico como um “material cerâmico formado através da nucleação e cristalização controlada de vidro”^[5]. O processo de produção de vidro cerâmico começa por ser igual ao de um vidro mas após o derrame e solidificação sofre um processo térmico chamado de ceramização que promove a cristalização interna do vidro^[5].

A composição do vidro influencia fortemente as suas propriedades sendo que a maior parte dos estudos publicados na literatura foram realizados com vidros de aluminossilicatos^[5]. Para a formação de vidros cerâmicos pode ser necessário que na composição estejam incluídos compostos nucleantes que irão iniciar a nucleação no processo de cristalização.

O presente estudo tem por base uma composição vítrea de aluminossilicato de lítio desenvolvida anteriormente^[6] em que se pretendia otimizar as propriedades mecânicas do vidro por um processo de permuta iónica em KNO₃. Partindo da mesma composição vítrea, vai ser realizado um tratamento de ceramização do vidro e o posterior estudo do efeito da permuta iónica no vidro cerâmico, de modo a aferir se se trata de um efeito cumulativo (aumento de dureza derivado da ceramização e aumento de dureza derivado da permuta iónica), permitindo um compromisso entre as propriedades mecânicas e as propriedades óticas. Será realizada uma comparação dos resultados entre o vidro, o vidro cerâmico, o vidro permutado e o vidro cerâmico permutado. Finalmente os resultados serão comparados com os resultados de vidros Gorilla Glass 5[®], uns dos vidros comerciais mais vendidos para ecrã de telemóveis, ensaiados em condições similares.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1 Vidros cerâmicos

Em 1953 os vidros cerâmicos foram descobertos pelo cientista Stanley Donald Stookey^[7] e foram comercializados pela primeira vez pela Corning Glass Works[®] em 1957 com o nome comercial de Pyroceram^[5].

Segundo S. D. Stookey os vidros cerâmicos pertenciam a uma nova classe de materiais e por isso podiam ser definidos baseados no processo de produção, sendo “produzidos primeiramente pela fusão e conformação de vidros com agentes nucleantes e que posteriormente eram sujeitos a uma cristalização controlada do vidro”^[5].

Atualmente, os vidros cerâmicos são definidos como sólidos parcialmente cristalinos obtidos através de cristalização controlada de vidros^[8]. Os vidros são sujeitos a um tratamento térmico de nucleação para desenvolver uma nucleação abundante e distribuída, sem interstícios, microfendas ou poros^[9].

Os vidros cerâmicos têm várias vantagens, nomeadamente^{[5], [9], [10]}:

- Otimização das propriedades mecânicas dos vidros devido aos cristais nucleados e desenvolvidos que, com os seus planos de clivagem e limites de grão, impedem a propagação da fratura
- Os vidros cerâmicos podem ser produzidos com as técnicas utilizadas para produzir vidro (fundição, prensagem, sopro...), o que permite um maior número de geometrias pois não tem a limitação da existência de moldes geralmente exigida para a produção de materiais cerâmicos
- Maior variedade de composições para produção de vidros cerâmicos, relativamente aos materiais cerâmicos, porém, nem todas as composições são adequadas para estes vidros cerâmicos pois podem ter dificuldade de cristalização ou cristalização demasiado rápida, o que resulta numa microestrutura indesejada
- Estrutura sem porosidade, que combina as propriedades dos materiais cerâmicos com as propriedades dos vidros
- A microestrutura pode ser desenvolvida de acordo com as propriedades pretendidas: cristais de dimensão nano, micro ou macro, cristalização total ou parcial, presença de apenas uma ou mais fases cristalinas, existência de cristalização superficial ou no interior...
- Propriedades térmicas dependentes da composição química e da estrutura desenvolvida, sendo que os vidros cerâmicos podem ser estáveis até 1450°C e podem ter expansão térmica negativa, nula ou positiva
- São quimicamente inertes

Algumas das aplicações para vidros cerâmicos podem passar por utensílios de cozinha como placas de vitrocerâmica, janelas para lareiras, revestimentos (devido à sua durabilidade química, resistência mecânica e resistência a elevadas temperaturas), aplicações dentárias...^[10]

A produção de vidros cerâmicos ocorre geralmente em duas fases: produção do vidro através de processos “standard” (derrame de líquido viscoso a elevadas temperaturas e arrefecimento rápido), e cristalização^[7]. Podem ainda ser considerados outros processos de produção de vidro cerâmico^[7]:

- A cristalização pode ser induzida e controlada durante o arrefecimento do vidro após o seu derrame
- Introdução de partículas de vidro cerâmico no vidro irá induzir a cristalização pois estas partículas vão atuar como locais de iniciação da nucleação, não sendo necessário a adição de agentes nucleantes. A principal desvantagem deste método é a introdução de porosidade residual entre 0,5% e 3% que pode ser eliminada através de prensagem a quente.

A cristalização é principalmente afetada por dois fatores^{[8], [9]}:

1) Composição e agentes nucleantes: os agentes nucleantes promovem a separação de fases, que é a base para a nucleação heterogénea, formando assim outras fases e iniciando a nucleação. A quantidade e o tipo de nucleantes presente na composição permite ter algum controlo na cristalização. No sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiO}_2$, quando adicionados os agentes nucleantes TiO_2 e ZrO_2 , é promovida a nucleação em volume no vidro, aumentando a taxa de nucleação e diminuindo a energia de interface entre os agentes nucleantes e as fases formadas. Exemplos de agentes nucleantes descritos na literatura são TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 e Fe_2O_3 .

2) Tratamento térmico utilizado: a definição da temperatura e do tempo do tratamento térmico permite controlar a cristalização promovida e assim definir estas variáveis de acordo com as propriedades pretendidas (propriedades óticas, mecânicas, coeficiente de expansão térmica...)

Quando ocorre a cristalização dos vidros cerâmicos, os cristais podem variar entre 0,1 nm e 1 μm e estão uniformemente distribuídas pela matriz vítrea. Porém, existe sempre uma fase residual de vidro que não tem a mesma composição que o vidro inicial pois os óxidos da composição foram utilizados na cristalização^[11]. Na Figura 2.1 descreve-se a sequência de acontecimentos que ocorre até à formação de vidro cerâmico.

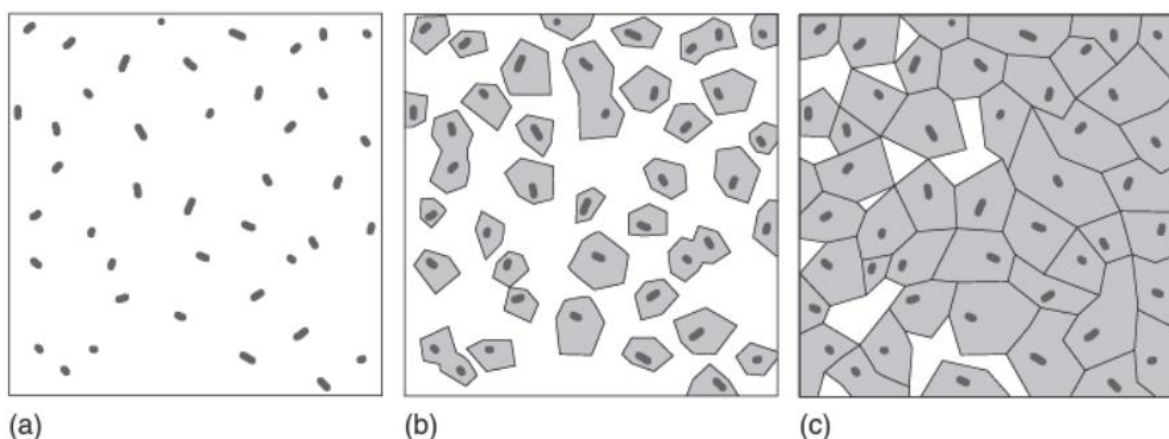


Figura 2.1: Formação de vidro cerâmico: a) Formação de núcleos, b) Crescimento de grão, c) Microestrutura de vidro cerâmico^[9]

O processo de cristalização para formação de vidros cerâmicos envolve dois passos:

- 1) Nucleação^{[8], [12]}: formação de pequenos núcleos devido à separação de fases amorfas (nucleação homogénea). Esta separação ocorre porque existe imiscibilidade à micro ou nano

escala no vidro, ou seja, existe uma fase líquida que está dispersa no vidro “principal” e que são incompatíveis. Esta separação apenas ocorre no arrefecimento ou no aquecimento do vidro. Esta fase é muito instável por isso precipita a temperaturas perto da temperatura de recozimento (T_g), formando-se os primeiros núcleos, ricos em óxidos provenientes dos agentes nucleantes.

2) Crescimento^[12]: ocorre na superfície dos núcleos formados e corresponde ao desenvolvimento dos núcleos e formação de cristais, ocorrendo nucleação heterogénea.

Os fatores enunciados permitem o controlo do crescimento dos cristais, mas na maior parte dos casos existem vários tipos de cristais que conferem propriedades “especiais” aos vidros cerâmicos, porém, este processo é bastante complexo e ainda não existe uma fórmula matemática que o explique^[9].

A nucleação pode ocorrer devido a dois fenómenos:

- Nucleação homogénea^{[9], [13]}: esta nucleação ocorre devido a variações locais de densidade ou de energia cinética, não existindo agentes iniciadores da nucleação. Esta nucleação é explicada na teoria clássica com a Eq. 2.1, relativamente a um núcleo esférico de raio r .

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma + \Delta G_E \quad \text{Eq. 2.1}$$

onde ΔG é a energia de formação do núcleo, ΔG_V é a energia livre por unidade de volume associada à formação da nova fase, γ é a energia superficial por unidade de área da superfície do núcleo formado e ΔG_E é a energia de distorção elástica, ignorada na maioria dos cálculos.

- Nucleação heterogénea^{[5], [9]}: ocorre na presença de substratos ou limites de grão que promovem a nucleação. Os pontos de nucleação podem ocorrer à superfície do vidro (nucleação superficial) ou no seu interior (nucleação em volume), podendo ser devido a agentes externos como agentes nucleantes ou materiais na atmosfera do forno, por exemplo. É o processo de nucleação mais comum na produção de vidros cerâmicos.

A Figura 2.2 apresenta um esquema, proposto por Sakamoto e Yamamoto^[14], que representa vários caminhos possíveis para a obtenção de vidro cerâmico a partir de vidro homogéneo.

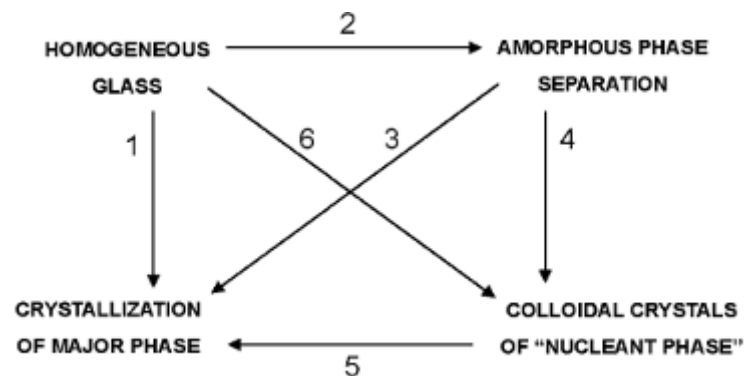


Figura 2.2: Opções para obtenção de vidro cerâmico a partir de vidro homogéneo^[14]

- Caminho 1: precipitação devido a nucleação homogénea
- Caminho 2-3: separação de fases e cristalização da fase principal devido a nucleação homogénea
- Caminho 2-4-5: separação de fases seguida de formação de cristais coloidais que atuam como agentes nucleantes que irão provocar precipitação da principal fase cristalina na superfície dos núcleos devido a nucleação heterogénea.

- Caminho 6-5: início devido a nucleação homogénea, seguida de precipitação da fase cristalina devido a nucleação heterogénea

De acordo com o esquema indicado, a nucleação homogénea é comum a todos os processos, porém ainda não existe uma explicação para o aparecimento da nucleação homogénea pois o “núcleo crítico” (o núcleo que deu origem à nucleação) é demasiado pequeno para sequer ser observado. Nos vidros cerâmicos com agentes nucleantes, devido à existência dos dois tipos de nucleação sequencialmente, a composição do cristal é diferente do núcleo, pois o núcleo provém de nucleação homogénea e o cristal forma-se devido a nucleação heterogénea, potenciado pelos agentes nucleantes presentes no vidro, correspondendo ao caminho 6-5 ou 2-4-5 da Figura 2.2.

A nucleação ocorre devido a processos homogéneos^[12], sendo que a força motriz para o crescimento de grão é a diferença de volume e a energia livre existentes entre a fase de vidro e a de cristal, que levam a que as moléculas sejam transportadas do vidro, pela interface vidro/cristal, até ao cristal. Este processo de transporte é termicamente ativado^[15].

A fase de crescimento no processo de produção de vidros cerâmicos apenas se inicia após que os núcleos tenham atingido o raio crítico (r^*), definido na Eq. 2.2^[9].

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta g_V} \quad \text{Eq. 2.2}$$

onde γ é a energia interfacial e Δg_V é a variação de energia livre de Gibbs por unidade de volume produzida pela formação de núcleos

Para além do raio crítico existem mais duas condicionantes ao desenvolvimento de núcleos e ao crescimento de cristais^[14]:

- Taxa de nucleação (I): quantidade de núcleos formados durante um determinado tempo (Eq. 2.3)

$$I = v n_s n \exp\left[-\frac{\Delta E + \Delta G^*}{k T}\right] \quad \text{Eq. 2.3}$$

onde v representa a frequência do átomo, n_s é o número de átomos que rodeia o núcleo crítico, n é o número de átomos por unidade de volume, ΔE é a energia de ativação necessária para o átomo atravessar a interface, ΔG^* é a alteração na energia livre necessária para a formação do núcleo crítico, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura

- Taxa de crescimento de cristais (V): crescimento dos cristais durante um determinado tempo (Eq. 2.4)

$$V = v \lambda \exp\left(-\frac{\Delta E}{k T}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{v \Delta g_V}{k T}\right)\right] \quad \text{Eq. 2.4}$$

onde λ é a espessura de cristal por átomo, v é o volume cristalino formado por um átomo e Δg_V é a diferença em energia livre entre o cristal e o fundido por unidade volúmica.

Apenas quando as curvas da taxa de nucleação e da taxa de crescimento de cristais se sobrepõem os cristais com raio crítico se desenvolvem^[9], conforme se apresenta na Figura 2.3.

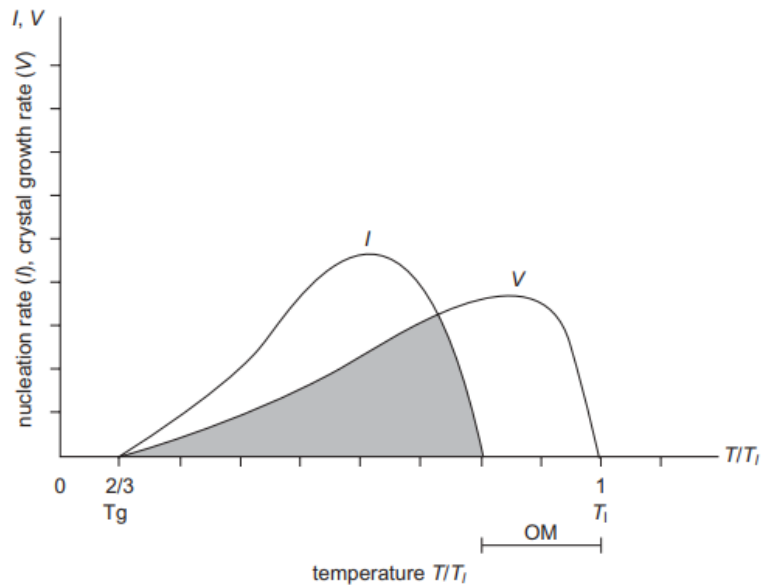


Figura 2.3: Taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento de grão (U) em função da temperatura reduzida (T/Tl, onde Tl é a temperatura liquidus)^[9]

O intervalo de Ostwald-Miers (OM) (Figura 2.3) pode ser definido como a gama de temperaturas perto da temperatura de fusão em que ocorre o crescimento do grão. Nesta fase apenas ocorre crescimento de grão, sem nucleação, por isso se uma amostra for aquecida diretamente para esta gama de temperatura não haverá cristalização pois não existiu nucleação^[16].

O crescimento de cristais pode ser crescimento primário, crescimento secundário e crescimento anisotrópico.^[9]

O crescimento primário produz as fases β -quartzo e β -spodumene nos vidros cerâmicos, que correspondem às fases mais importantes dentro dos vidros cerâmicos, sendo o mecanismo de crescimento de cristal que ocorre no sistema de aluminossilicatos de lítio (LAS (Lithium Aluminosilicate) - $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$) com agentes nucleantes. Este tipo de crescimento ocorre devido à diferença de energia livre de Gibbs entre o cristal e o vidro. A taxa de crescimento primário (d_0), a temperatura constante, em função do tempo é definido pela Eq. 2.5. A equação é aplicada a cristais que não possuem composições semelhantes ao vidro.^[9]

$$d = d_0 + kt^{1/2} \quad \text{Eq. 2.5}$$

Pode ainda ocorrer crescimento controlado por difusão, definido pela Eq. 2.6, que ocorre quando a composição do cristal é aproximada à composição do vidro.^[9]

$$d = d_0 + kt \quad \text{Eq. 2.6}$$

Quando ocorre o crescimento secundário, a área superficial dos novos cristais diminui, ou seja, este tipo de crescimento refere-se ao aumento das dimensões dos cristais, que ocorre após o máximo de cristalização. Este crescimento é apenas uma recristalização iniciado pelas energias da redução da superficial da área. Inclusões, pequenas fases entre grãos e a fase viscosa fazem diminuir o crescimento secundário. Este crescimento deve ser controlado pois grãos com dimensões acima de 5 μm apresentam propriedades mecânicas inferiores e é produzida uma anisotropia na expansão térmica que leva à produção de tensões internas nos vidros. A Eq. 2.7 define este tipo de crescimento.^[9]

$$d = d_0 + kt^{1/r} \quad \text{Eq. 2.7}$$

onde o valor do r pode variar entre 2 e 10. No caso da fase β -spodumene foi demonstrado por Chyung em 1969 que r é igual a 3.^[9]

O crescimento anisotrópico não segue a teoria normal de crescimento de cristais pois os cristais adquirem orientações de crescimento, com maiores taxas de crescimento, para direções preferenciais^[9].

2.1.1 Sistema LAS

Em sistemas de vidro como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ ocorre separação de fases em uma fase vítrea, rica em SiO_2 e em uma fase alcalina.^[13] Através desta separação de fases é possível.^[13]

- Atrasar ou atingir mais rapidamente a cristalização em volume através da alteração da composição, podendo assim evitar cristalização superficial ou não controlada.
- Formar fases de baixa viscosidade através de cristalização homogênea, enquanto a matriz cristaliza heterogeneamente, em simultâneo ou separadamente.
- Formar locais de cristalização através da formação de interfaces na separação de fases

Os vidros cerâmicos do sistema LAS possuem uma grande importância comercial devido a algumas das suas propriedades, nomeadamente:^{[9], [17]}

- Baixa ou nula expansão térmica numa ampla gama de temperaturas
- Propriedades óticas como elevada transmissibilidade
- Elevada durabilidade química
- Elevada estabilidade dimensional
- Resistência a choques térmicos

Devido a estas propriedades estes vidros podem ser usados em aplicações como produtos de consumo, espelhos para telescópios ou na indústria aeroespacial.^[11]

Estas propriedades nos vidros cerâmicos são possíveis devido a cristalização das fases β -quartzo e β -spodumene em solução sólida precipitadas em volume numa morfologia controlada que inclui cristais de dimensões nanométricas até dimensões micrométricas.^[9] A fase β -quartzo em solução sólida é uma estrutura hexagonal e na realidade é uma fase de β -eucritpite com composição $\text{Li}_2\text{O} \bullet \text{Al}_2\text{O}_3 \bullet 2\text{SiO}_2$ enquanto que a fase β -spodumene é derivada de uma forma tetragonal da sílica conhecida como *keatite* e tem como composição $\text{Li}_2\text{O} \bullet \text{Al}_2\text{O}_3 \bullet 4\text{SiO}_2$.^[11]

Através do diagrama ternário (Figura 2.4) é possível concluir que com cristalização controlada formam-se as fases principais β -quartzo e β -spodumene em solução sólida com as composições aproximadas de 55-70% wt de SiO_2 , 15-27% wt de Al_2O_3 e 1-5% wt de Li_2O .^[9]

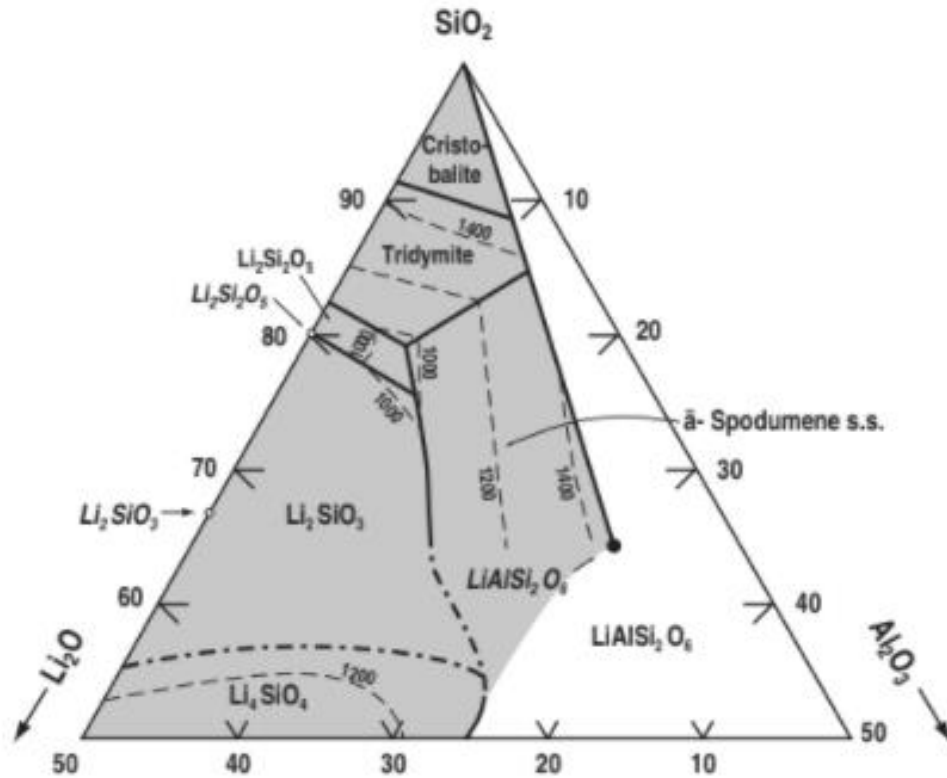


Figura 2.4: Diagrama de fases ternário do sistema LAS^[9]

Para o desenvolvimento da fase β -quartzo ocorre primeiramente uma separação de fases devido ao agente nucleante formando a fase $\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. A fase metaestável β -quartzo em solução sólida cresce na fase $\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ através de nucleação heterogênea, sendo um processo semelhante ao crescimento isotrópico iniciado no centro dos núcleos. Após esta nucleação heterogênea inicia-se o crescimento secundário da fase metaestável β -quartzo em solução sólida.^[9] A sua fórmula química é $(\text{Li}_2, \text{R})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ onde R pode ser substituído por iões Mg^{2+} ou Zn^{2+} e n varia entre 2 e 10. Esta fórmula tem o seu valor limitante quando toma a forma $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, que corresponde à fase termodinamicamente estável β -eucryptite.^[11] Outra forma de escrever a fórmula geral da fase β -quartzo em solução sólida é $\text{Li}_{2-2(x+y)}\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ onde n pode variar entre 2 e 10, sendo que os iões Al^{3+} ocupam os locais dos iões Si^{4+} nos tetraedros e os iões de Li^+ , Mg^{2+} e Zn^{2+} neutralizam eletricamente a estrutura.^[18] Vidros cerâmicos com solução sólida de β -quartzo comercialmente interessantes possuem n entre 6 e 8 pois com estes valores é possível otimizar as propriedades de fusão e tornar todo o processo de produção mais económico, descobriu Beall em 1986.^[9] A maioria dos vidros cerâmicos comerciais é mais complexo do que os vidros do sistema LAS devido a adições que permitem fazer otimizações no processo de produção, como por exemplo a substituição parcial do óxido de lítio (Li_2O) por óxido de magnésio (MgO) e óxido de zinco (ZnO).^[11]

Foi a Corning Glass Works® que desenvolveu o processo de produção de vidros cerâmicos com solução sólida de β -quartzo e em 1967 Beall desenvolveu um processo de início de nucleação para precipitação de pequenos cristais de β -quartzo no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MgO-ZnO}$ com adição de agentes nucleantes como TiO_2 , ZrO_2 e, ocasionalmente, Ta_2O_5 . Através deste método de produção eram obtidos cristais com menos de 100nm, o que permite conjugar uma baixa expansão térmica com elevada transmissibilidade.^[9]

Para a solução sólida de β -spodumene, na fórmula química $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$, n varia entre 4 e 10 e também nesta fase é possível substituir os íons de Li^+ por Mg^{2+} , formando um derivado da *keatite*.^[9] Também a fórmula $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_x\text{O}_2$, com $x \leq 0,366$ representa a solução sólida de β -spodumene.^[11]

É possível transformar β -quartzo em β -spodumene, a temperaturas entre 900°C e 1000°C, porém este processo faz com que as cristalites aumentem de tamanho, o que afeta as propriedades óticas. Para além disso, se for usado TiO_2 como agente nucleante, o material final torna-se mais opaco devido ao seu elevado índice de refração.^[9] Esta fase é normalmente formada por recristalização da fase β -quartzo e não produzida através de uma cristalização direta.^[11]

Na fórmula química $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$, quando n varia entre 3,5 e 9, vão sempre formar-se primeiro soluções β -quartzo metaestável, independentemente do agente nucleante usado. Para “ultrapassar” esta fase são necessárias temperaturas entre os 750°C e os 850°C, porém, se forem utilizados outros componentes como MgO e ZnO as temperaturas necessárias são mais elevadas pois estes íons (Mg^{2+} ou Zn^{2+}) foram incluídos na estrutura β -quartzo. Quando são atingidas estas temperaturas os cristais de quartzo, que possuem geometria hexagonal, transformam-se em β -spodumene tetragonal. Esta transformação de fase é considerada isoquímica pois a composição dos cristais de β -quartzo e β -spodumene é semelhante. Já em termos geométricos a transformação de fase faz com que as dimensões dos grãos aumente entre 5 a 10 vezes, que pode ser explicada devido a uma diminuição da eficiência da transformação ao longo dos limites de grão da fase β -quartzo do que no caso da nucleação da fase β -quartzo antes da transformação.^[9]

A quantidade de óxido de lítio (Li_2O) existente na composição influencia a temperatura máxima de cristalização (T_c) e ainda a energia de ativação da cristalização. Segundo Xingzhong *et al.*^[19], nos vidros do sistema LAS é possível aplicar algumas equações (equações Eq. 2.8, Eq. 2.9 e Eq. 2.10) de modo a calcular a energia de ativação bem como o fator n , através do uso de um DTA não isotérmico.

$$k = v \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{Eq. 2.8}$$

$$\ln\left(\frac{T_c^2}{a}\right) = \frac{E}{RT_p} + \ln\left(\frac{E}{R}\right) - \ln(v) \quad \text{Eq. 2.9}$$

$$n = \frac{2,5}{\Delta T} \times \frac{RT_p^2}{E} \quad \text{Eq. 2.10}$$

onde E é a energia de ativação (kJ/mol), R é a constante gasosa, v é um fator de frequência, a é a taxa de aquecimento do DTA (°C/min), k é a constante da taxa de reação (relacionada com E e v), n é o índice de cristalização e ΔT é a largura de meia altura do pico exotérmico da cristalização. De modo a calcular a energia de ativação e o índice de cristalização é feita a relação entre $\ln(T_c^2/a)$ e $1/T_c$.

De acordo com os mesmos autores^[19], a diminuição da quantidade de Li_2O faz a energia de ativação aumentar. Porém, a energia de ativação diminui com o aumento de percentagem da fase β -spodumene, atingindo um mínimo quando essa percentagem é igual a 50% e depois começa a aumentar. Já relativamente ao índice de cristalização os mesmos autores postularam que diminui com a diminuição da quantidade de Li_2O mas aumenta com o aumento da percentagem da fase β -spodumene, o que pode indicar que a diminuição de Li_2O desacelera a taxa de crescimento dos cristais mas o aumento da fase β -spodumene acelera essa taxa.

O índice de cristalização nestes vidros pode ser obtido através de outra expressão, indicado na

Eq. 2.11^[11], sendo que se n for cerca de 1 indica cristalização superficial, cerca de 2 indica cristalização em duas dimensões e se for cerca de 3 indica cristalização volumétrica.^[8]

$$n = 2 \frac{1-x}{x} \text{ sendo que \% mol SiO}_2 = 100(1-x) \quad \text{Eq. 2.11}$$

No sistema de vidros LAS a adição de MgO diminui a temperatura de cristalização (T_c) e facilita a transformação de fases de β -quartzo para β -spodumene.^[20]

2.1.2 Vidros cerâmicos transparentes

De acordo com Holand e Beall^[9] a transparência em vidros cerâmicos é possível quando o tamanho das cristalites é igual ou inferior a um décimo do comprimento de onda da luz visível. O desenvolvimento de cristalites com estas dimensões (abaixo de 200nm) pode ser entendido como uma das primeiras utilizações da nanotecnologia.^[9]

Através da difração de raios-X e da aplicação da equação de Debye-Scherrer (Eq. 2.12) é possível estimar o tamanho das cristalites que ocorrem no vidro cerâmico.^[10]

$$D = \frac{K \lambda}{d \cos \theta} \quad \text{Eq. 2.12}$$

onde D é o tamanho da cristalite (nm), λ é o comprimento de onda do ânodo (0,1540nm para $\text{CuK}\alpha 1$), d é a largura a meia altura da banda (FWHM) em radianos, K é um fator geométrico das cristalites (cerca de 0,9) e θ é o ângulo (radianos)

De modo a serem transparentes na gama do visível, os vidros necessitam de cumprir um de dois critérios:^[7]

- O tamanho do cristal deve ser menor do que metade do comprimento de onda da luz visível (menor que 200 nanômetros)
- A birefringência deve ser negligenciável

Para a obtenção de uma microestrutura de escala nanométrica é necessário promover a nucleação através de uma taxa de nucleação elevada, mas o crescimento de grão secundário deve ser evitado.^[9] Este controlo é possível através da introdução de agentes nucleantes, da sua quantidade e ainda do tratamento térmico aplicado.^[13] A quantidade de cerca de 4%wt de TiO_2 e ZrO_2 é suficiente para obter uma nucleação eficiente^[9], permitindo obter vidros cerâmicos transparentes com uma fração cristalina entre 1% e 70%.^[7]

De modo a obter vidros cerâmicos transparentes resistentes mecanicamente a taxa de nucleação da fase β -quartzo deve ser elevada. Segundo Hu *et al.*^[8] vidros do sistema LAS com TiO_2 e ZrO_2 como agentes nucleantes têm uma nucleação mais efetiva e assim conseguem obter um grão fino que proporciona transparência e elevada resistência mecânica. Apesar destas vantagens, a adição, principalmente de ZrO_2 , afeta a manufatura do vidro pois aumenta a sua viscosidade e, caso a quantidade desse nucleante ultrapasse os 2%wt, a temperatura de vazamento aumenta para valores superiores a 1600°C.^[8]

Existem dois modelos que explicam a dispersão de luz nestes materiais e que relacionam o tamanho do cristal com o comprimento de onda da luz visível^[21], o modelo de Rayleigh e o modelo de Mie. O mais adequado a esta situação é o modelo de Rayleigh pois aplica-se quando os cristais são de dimensões inferiores ao comprimento de onda da luz visível. Segundo este modelo, para que um vidro cerâmico seja transparente na região do visível, o tamanho dos cristais deve ser da ordem dos 15nm, isotrópicos e com uma relação entre o índice de refração dos cristais

e o da matriz igual a 0,1. A Eq. 2.13 representa este modelo.

$$I = \frac{(1 + \cos^2\theta) 8\pi^4}{L^2} \frac{r^6}{\lambda^4} \left[\frac{M^2 - 1}{M^2 + 1} \right]^2 I_0 \quad \text{Eq. 2.13}$$

onde I representa a intensidade da luz dispersa, θ é o ângulo de dispersão, L é a distância entre dois centros de dispersão, λ é o comprimento de onda, r é o raio das partículas, M é a razão entre o índice de refração dos cristais e o da matriz e I_0 é a intensidade da luz incidente

2.2 Permuta iónica em vidros cerâmicos

Uma das principais desvantagens do vidro e, até do vidro cerâmico, é a sua fragilidade, ou seja, a pouca resistência mecânica. Assim, desde muito cedo, surgiram tentativas e estudos de técnicas para melhorar a resistência mecânica deste material e todas passam por uma diferença de tensões entre a superfície e o núcleo das peças: superfície em compressão e núcleo em tração, conforme apresentado na Figura 2.5.

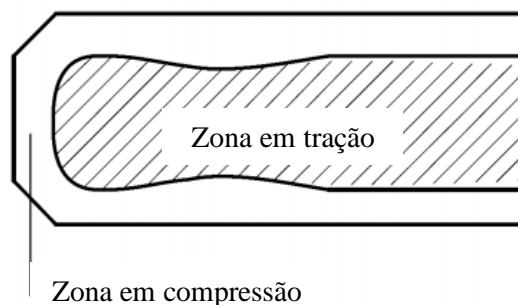


Figura 2.5: Tensões ao longo da peça^[22]

Os vidros, ao serem empregues nas suas aplicações, sofrem abrasão superficial, o que afeta a resistência mecânica. A seleção da técnica utilizada para a melhoria das propriedades mecânicas vai determinar o efeito da abrasão nos vidros. Desde o século XVII que se utilizam técnicas para fazer fortalecimento de vidros ou vidros cerâmicos, sendo algumas das técnicas descritas seguidamente^[23],^[24].

- Gota do Príncipe de Rupert: técnica conhecida desde o século XVII onde o vidro é arrefecido rapidamente, o que faz com que o interior da gota fique em elevado estado de tensão, enquanto a superfície se encontra em elevado estado de compressão.
- Têmpera térmica: técnica largamente utilizada na indústria vidreira desde os anos 30. Nesta técnica o vidro é aquecido a temperaturas acima da T_g (temperatura de transição vítrea) durante um determinado período de tempo e seguidamente é arrefecido rapidamente, o que faz com que a superfície da peça arrefeça e contraia, enquanto o interior da peça se mantém líquido; quando o interior da peça arrefece não pode contrair pois está estrangulado pela camada superficial, gerando uma diferença de tensões. Quando é aplicada uma tensão na peça esta é contrabalançada pela compressão superficial o que confere um aumento de resistência ao vidro. Existem algumas desvantagens associadas a esta técnica nomeadamente a geometria da peça não poder ser muito complexa, pois peças com geometria complexa podem não obter uma distribuição uniforme de tensões ou haver uma espessura mínima para as peças.

- Técnica de sobreposição de Otto Schott: técnica química onde a composição química das camadas superficial e interna diferem, o que faz com que a superfície fique em compressão e o interior em tensão, podendo ser considerado um compósito. A composição da camada superficial pode ser obtida através de uma composição realmente diferente com coeficiente de expansão térmico inferior ao do interior ou pode ser obtida através de permuta iônica a elevadas temperaturas (acima de T_g) ou de cristalização.
- Tempera química ou permuta iônica: permuta de íons de menores dimensões presentes na composição do vidro por íons de maiores dimensões presentes num banho, a temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea (entre 90°C e 100°C abaixo de T_g). O nível de fortalecimento obtido com esta técnica comparando com a técnica de Otto Schott é menor pois o coeficiente de expansão térmico é maior, o que reduz a compressão efetiva, porém este efeito é muito pouco expressivo. Algumas das vantagens desta técnica são a disponibilidade para qualquer geometria e espessura, a facilidade de processamento e a manutenção do acabamento superficial da peça. Permite modificar várias propriedades como propriedades mecânicas, elétricas, óticas...

Em vidros com óxidos alcalinos na sua composição é possível realizar permuta iônica de modo a melhorar as suas propriedades mecânicas. Essa melhoria é devida ao efeito de compressão superficial causado pela permuta de íons alcalinos metálicos presentes na sua composição (como lítio e sódio) por íons maiores presentes em banhos de sais fundidos (como potássio, rubídio ou cério), conforme representado na Figura 2.6. Como o lítio tem um raio atômico inferior ao potássio, o efeito da sua permuta iônica é mais acentuado do que quando a permuta é realizada com sódio.^[25] Os íons utilizados para este processo são monovalentes pois possuem maiores mobilidades nos vidros e, segundo Karlsson *et al.*^[26], as suas difusividades efetivas podem ser ordenadas da seguinte forma: $\text{Ag}^+ > \text{K}^+ > \text{Cu}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$. Em termos de raios atômicos os íons alcalinos estão de acordo com o esperado: menor raio atômico maior difusividade efetiva, pois os raios atômicos ordenam-se da seguinte forma: $\text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. Já no caso dos íons metálicos ocorre o oposto: maior raio atômico menor difusividade efetiva, o que também é esperado.^[26]

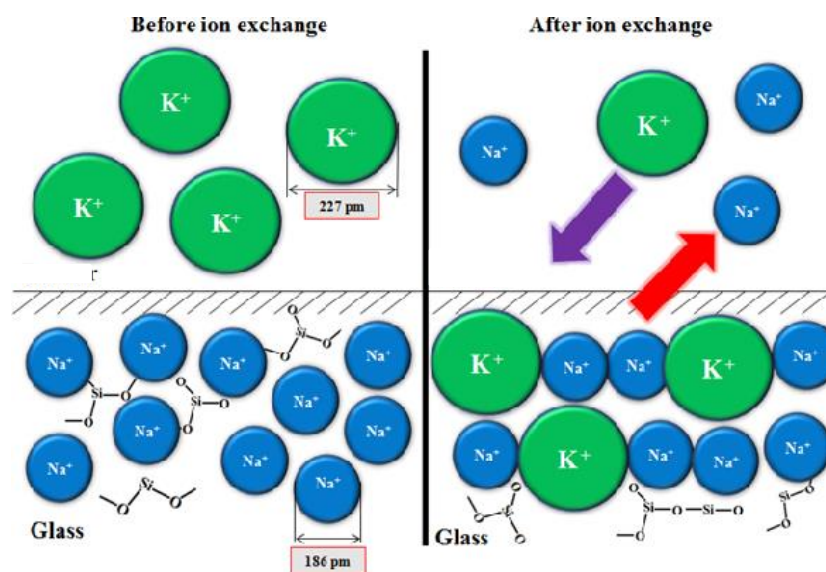
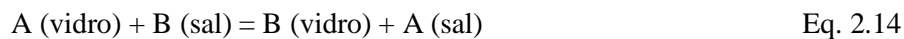


Figura 2.6: Representação esquemática de permuta iônica de sódio por potássio^[27]

A permuta iônica é definida pela Eq. 2.14, sendo que A e B são íons que se contrabalançam de

modo a manter a eletronegatividade da estrutura do vidro.^[24]



O processo de permuta iónica é um fenómeno de interdifusão que, de acordo com Karlsson *et al.*^[26] ocorre em “caminhos” onde os iões são transportados, conforme apresentado na Figura 2.7. Estes “caminhos” podem ser explicados, segundo os mesmos autores^[26], pois por cada ião alcalino permutado é originado um oxigénio terminal ou não ligante (NBO – non-bridging oxygen), com carga negativa, que tem que ser contrabalançado por um ião positivo, um ião alcalino, originando assim um fluxo de iões entre o vidro e o banho de sais, representado na Figura 2.8a). A energia de ativação deste fenómeno é o resultado da soma da energia de deformação da rede, ou seja, energia necessária para o ião permutador (de maiores dimensões) acomodar-se na rede, com a energia de Coulomb, energia da ligação química (Figura 2.8b)). A força motriz para este fenómeno é o gradiente de potencial químico (μ) entre os dois meios iónicos (vidro e banho de sal), definido por $\partial\mu/\partial x$.^[26] As espécies permutadas difundem-se a velocidades diferentes e esta diferença de mobilidades origina um gradiente no potencial elétrico da amostra, sendo que esta mobilidade apenas é possível a temperaturas relativamente elevadas, o que justifica a utilização de banhos fundidos de sal.^[24]

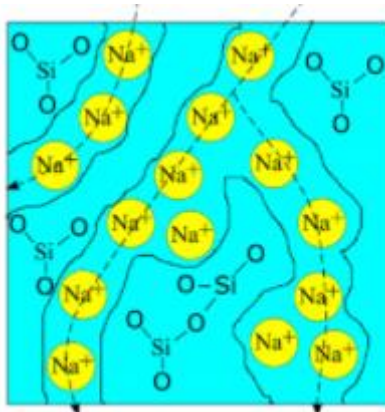


Figura 2.7: Representação esquemática da movimentação de iões num vidro sodo-silicatado^[26]

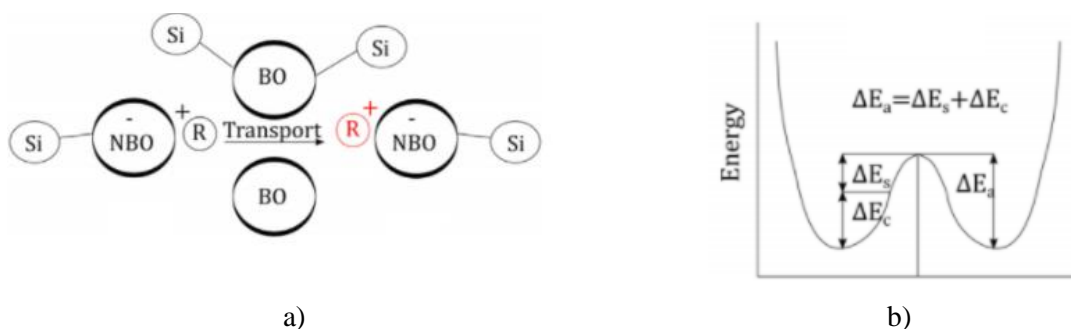


Figura 2.8 ^[26]: a) Representação esquemática do transporte de iões, sendo que R^+ representa um catião e BO oxigénio ligante e NBO oxigénio não ligante, b) Esquema energético do transporte de iões onde ΔE_a significa a energia de ativação, ΔE_s é a energia de deformação da rede (*network strain energy*) e ΔE_c é a energia de Coulomb

A taxa a que decorre a permuta iónica em vidros é descrita pelas leis da difusão de Fick e depende de diversos fatores como a composição do sal e a do vidro, as espécies permutadas, a temperatura,

relaxação estrutural, interação iônica... Todos estes fatores definem a eficiência do processo de permuta iônica.^[26] De acordo com Karlsson *et al.*^[26] a presença de alumina (Al₂O₃), elementos fosfatados (P₂O₅) ou boratos (B₂O₃) e zircônia (Zr) na composição dos vidros afeta a eficiência deste fenômeno pois estes compostos estão relacionados com os oxigênios não ligantes originados.

Também é possível aplicar a técnica de permuta iônica em vidros cerâmicos, sendo que neste caso a permuta iônica ocorre preferencialmente na fase vítrea, podendo ocorrer alterações na microestrutura do vidro cerâmico: amorfização, dissolução de cristais ou alteração de fases.^[18] Segundo Guo *et al.*^[28] os íons alcalinos presentes na fase vítrea possuem maior mobilidade que os presentes na fase cristalina, por isso a permuta deverá ocorrer preferencialmente na fase vítrea. O mecanismo de permuta iônica que ocorre determina o aspeto do vidro cerâmico, conforme apresentado na Tabela 2.1. As propriedades mecânicas dos vidros cerâmicos podem ser otimizadas através da permuta iônica, em KNO₃ ou em mistura de sais (KNO₃ com NaNO₃), pois reduz ainda mais a possibilidade de iniciação de fendas e da sua propagação.^[28]

Tabela 2.1: Relação entre o mecanismo de permuta iônica e o aspeto do vidro cerâmico (adaptado de [13])

| Mecanismo de permuta iônica | | Exemplos de aplicações ou fases | Aspeto do vidro cerâmico |
|--|------------------------------|---|--------------------------|
| Permuta iônica “típica” | A ocorrer na fase residual | Vidro cerâmico de <i>black fusion formable</i> | Preto, opaco |
| | A ocorrer na fase cristalina | Vidro cerâmico com fase <i>spodumene</i> | Branco, opaco |
| Vidro cerâmico com solução sólida de fase β-quartzo rica em magnésio | | Transparente | |
| Amorfização superficial | | Vidro cerâmico com solução sólida de fase β-quartzo rica em lítio | Transparente |
| Alteração de fase | | Vidro cerâmico de <i>nepheline</i> | Branco, opaco |

Para explicar o fenómeno de amorfização pode assumir-se que os cristais de Li₂O-SiO₂ (fase β-quartzo rica em lítio) são o soluto e a fase vítrea é o solvente.^[29] À medida que a permuta iônica decorre na fase vítrea a concentração de lítio nesta fase torna-se menor relativamente à fase cristalina e para manter o equilíbrio químico entre a fase vítrea e a cristalina os cristais dissolvem-se, de modo a restabelecer a igualdade da concentração de lítio nas duas fases. Teoricamente este processo pode decorrer até todos os microcristais estarem dissolvidos.^[24] Este fenómeno encontra-se esquematizado na Figura 2.9.

A descoberta deste fenómeno nos vidros cerâmicos fez com que as leis de Fick deixassem de poder ser aplicadas pois o modelo do processo de difusão neste tipo de vidros tem que ter em conta a cinética da dissolução da fase cristalina.^[29] Tagantsev e Karapetyan^[30] estudaram que a difusão é mais rápida que a dissolução o que faz com que o coeficiente de difusão seja afetado.

Para além do fenómeno de amorfização a eficácia da permuta iônica pode ainda ser afetada pela relaxação da estrutura, que é descrita pela Eq. 2.15. A Eq. 2.15 define que o integral da tensão compressiva é proporcional à taxa da permuta iônica subtraída à diminuição da tensão devido à relaxação da estrutura. Portanto, a tensão compressiva aumenta, atinge um máximo e depois diminui quando a permuta ocorre em tempos longos ou a elevadas temperaturas, apesar da concentração de íons permutados aumentar continuamente até um máximo.^[24]

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{k}{t^{1/2}} - \frac{\sigma}{\tau} \quad \text{Eq. 2.15}$$

onde σ é a tensão compressiva, t é o tempo de permuta iônica, k é uma constante e τ é o tempo de

relaxação da estrutura

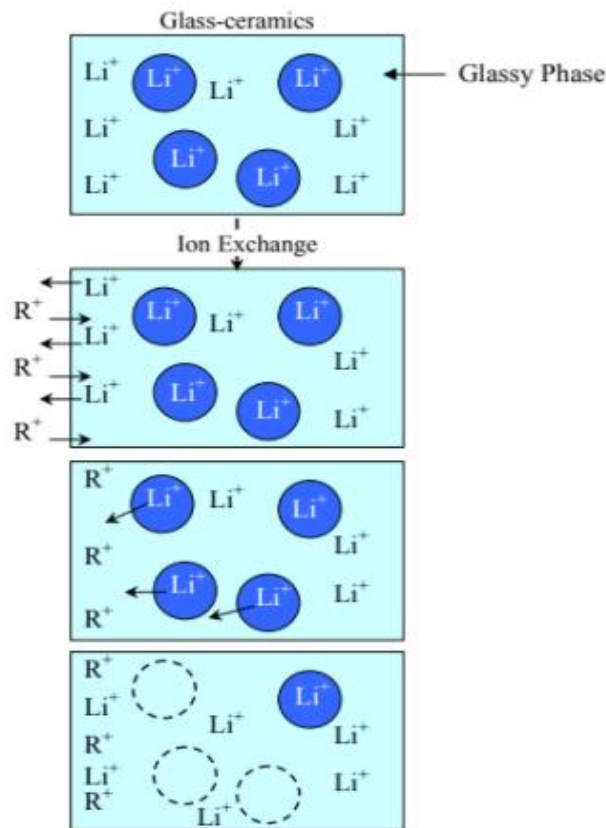


Figura 2.9: Esquema do fenômeno de amorfização durante a permuta iônica em vidros cerâmicos^[24]

2.3 Caracterização das amostras

2.3.1 Densidade

A densidade é uma medida característica dos materiais.

É possível medir a densidade através de quatro métodos: método volumétrico, método de flutuação, método de Arquimedes e método picnométrico, sendo que o mais comum é o método de Arquimedes^[31].

O método de Arquimedes pode ser descrito como uma relação entre a massa de uma amostra ao ar (m_{ar}) e a massa dessa amostra quando suspenso num líquido (m_{imerso}), normalmente a água, que é menor que a massa ao ar, conforme a Eq. 2.16^[32]. A temperatura a que é realizada a medição da temperatura deve ser registrada pois isso influencia o valor da densidade da água^[1].

$$\rho = \frac{\rho_{líquido} m_{ar}}{m_{ar} m_{imerso}} \times \text{Fator temperatura} \quad \text{Eq. 2.16}$$

O líquido onde são imersas as amostras deve ser escolhido de acordo com os constituintes do vidro uma vez que algumas substâncias podem reagir com o vidro e adulterar os resultados. Normalmente é utilizada a água mas pode também ser usado petróleo ou álcool^[1].

A densidade do vidro é afetada por vários fatores^{[1], [31], [32]}:

- Composição do vidro: o volume específico do vidro varia com a adição de óxidos
- Taxa de arrefecimento do vidro: quanto mais rápido for feito o arrefecimento do vidro menos pesado ele se torna
- Nível de cristalização: a densidade difere entre o vidro e o vidro cerâmico da mesma composição

2.3.2 Transmissão UV-Vis

A medição da transmissão UV-VIS (luz ultravioleta-visível) é de importância vital para a avaliação de vidros que se querem transparentes para a sua aplicação final. Assim, deve ser usada a técnica de espectroscopia UV-Vis, técnica não invasiva, para essa avaliação^[33].

A técnica de espectroscopia UV-VIS mede a absorção de radiação em função do comprimento de onda, que ocorre devido à interação da radiação com o material^[34].

Através da equação de Lambert-Beer é possível medir a fração de luz transmitida e é apenas válida para radiação monocromática^[35]. Esta equação (Eq. 2.17) define que a intensidade de luz após a interação da radiação com o material (I) em função da intensidade de luz incidente (I_0) está relacionada com o caminho da luz através da amostra (l), a secção transversal de absorção (σ) e a diferença de população entre o estado inicial (N_1) e o estado final (N_2) dos níveis eletrónicos inicial (E_1) e final (E_2)^[36]. A equação de Lambert-Beer pode ser escrita de forma simplificada (Eq. 2.18) onde A corresponde à absorvância, ϵ é o coeficiente de absorvidade molar do material, c é a concentração das espécies absorventes e T é a transmitância^[35]. A equação de Beer-Lambert surgiu da junção de duas leis: a lei de Lambert (relacionava a absorção da luz com o caminho ótico) e a lei de Beer (relacionava a quantidade de luz absorvida com a concentração de algumas espécies químicas na amostra)^[35].

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\sigma(N_1 - N_2)l} \quad \text{Eq. 2.17}$$

$$A = \epsilon cl = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \log \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{Eq. 2.18}$$

A interação da radiação com a amostra pode resultar em vários efeitos: transmissão, reflexão ou absorção, sendo que estes efeitos podem dar-se de forma especular ou difusa^[33]. Na Figura 2.10 encontra-se um exemplo de reflexão difusa utilizando uma esfera integradora.

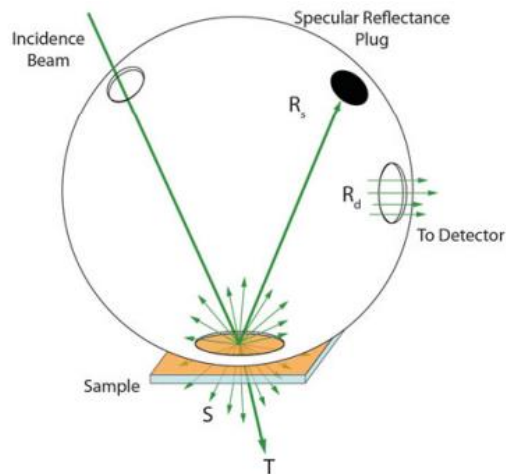


Figura 2.10: Exemplo de reflexão difusa com uma esfera integradora^[36]

Esta técnica não exige preparação de amostras e os resultados são bastante reprodutíveis desde que se mantenha o mesmo tipo de lâmpada e a mesma configuração experimental^[36]. A configuração experimental típica encontra-se na Figura 2.11. As lâmpadas preferenciais para estes ensaios são de tungstênio juntamente com halogênio devido à sua elevada estabilidade^[35]. Os resultados experimentais podem ser afetados por um posicionamento incorreto da amostra e aquecimento excessivo da lâmpada (muito tempo de utilização)^[36].

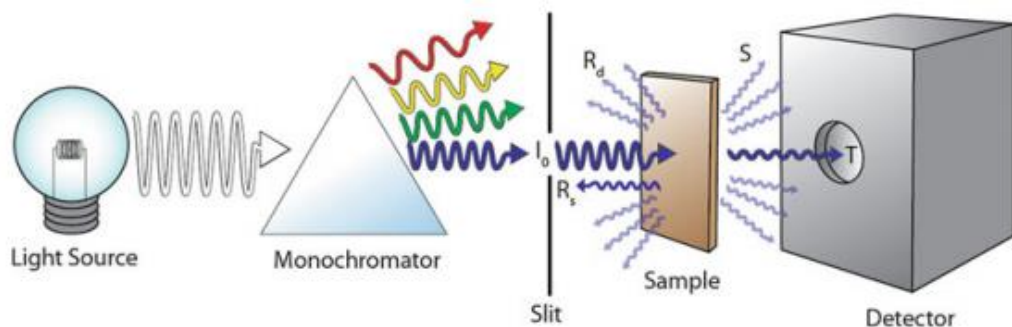


Figura 2.11: Configuração experimental usada para a espectroscopia UV-VIS^[36]

2.3.3 Difração de raio-X (DRX)

Esta técnica foi descoberta em 1919 por Hull e significou uma nova abordagem para a análise química de amostras^[37]. Ao longo dos anos esta técnica foi-se tornando mais importante para análises, quer quantitativas ou qualitativas das propriedades e da estrutura dos materiais^[38].

Ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda na ordem dos 10^{-10} m são considerados raios-X^[39]. Por outras palavras os raios-X são campos eletrostáticos e eletromagnéticos que oscilam em ciclos periódicos em planos perpendiculares em relação ao outro e à sua direção de propagação^[40]. No caso da técnica de difração de raio-X são geradas estas ondas através do bombardeamento de um alvo de metal, o ânodo, com elétrons a elevada velocidade num ambiente em vácuo (Figura 2.12). Para esta técnica são utilizados raios-X monocromáticos com energia finita e comprimento de onda característico^[40]. Na Figura 2.13 encontra-se uma representação esquemática da montagem utilizada nesta técnica.

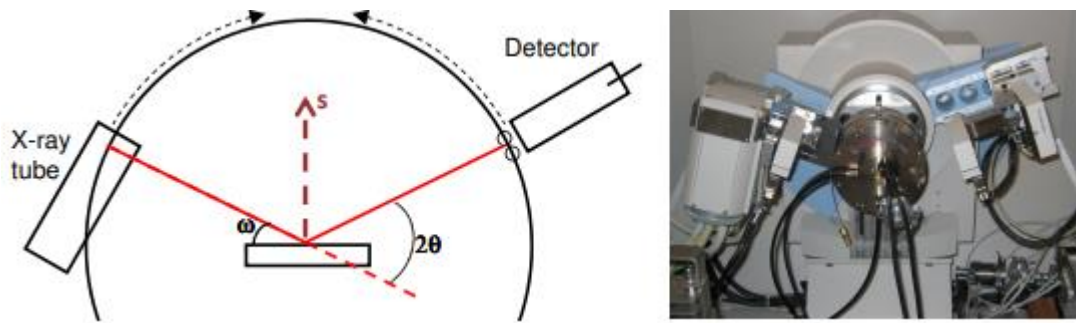


Figura 2.12: Representação da parte do equipamento que produz o feixe de raio-X^[41]

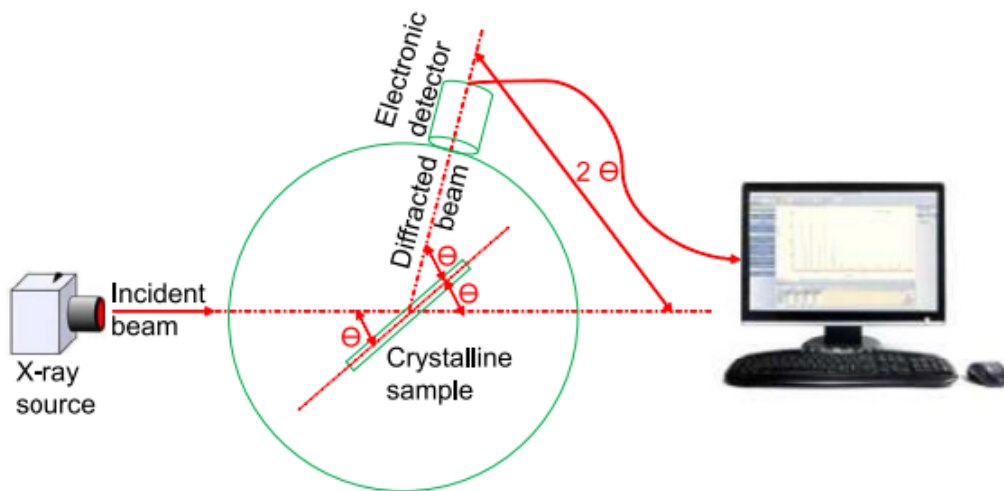


Figura 2.13: Representação esquemática do equipamento utilizado na difração de raio-X^[42]

Quando um material é sujeito a esta técnica o campo elétrico das ondas eletromagnéticas interagem com os elétrons que um determinado átomo possui e após esta interação é emitida uma onda praticamente esférica com o mesmo comprimento de onda da incidente, mas com uma amplitude proporcional ao número de elétrons do átomo, ou seja, ao seu número atômico^[39]. Nesta interação pode ocorrer o fenômeno de difração, onde as ondas penetram no cristal e são difratadas pelos átomos ao longo de vários planos (Figura 2.14). Este fenômeno está relacionado com a distância de separação dos planos atômicos conforme a lei de Bragg (Eq. 2.19)^[40]. Esta técnica deve apenas ser utilizada para materiais cristalinos uma vez que materiais amorfos como o vidro ou os polímeros não possuem organização a longa distância logo o difratograma não apresentará picos definidos mas sim uma bossa^[41].

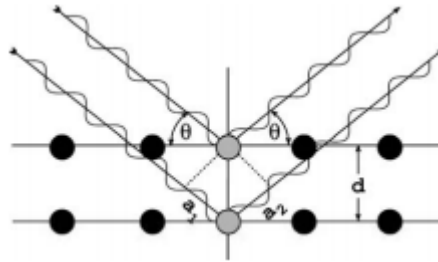


Figura 2.14: Fenómeno de difração interplanar num cristal^[39]

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq. 2.19}$$

onde λ representa o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância interplanar e θ o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

O resultado desta técnica é um difratograma que representa o padrão de difração das ondas, que consiste numa sequência de linhas em posições definidas que representam o espaçamento entre planos atômicos e com as suas intensidades relativas^[37]. Com esta técnica são normalmente identificadas fases cristalinas ao invés de uma composição química^[43]. Como cada fase cristalina não possui exatamente as mesmas distâncias interplanares é possível considerar que o difratograma obtido para cada fase é identificativo da mesma, já que os ângulos a que irão ocorrer as difrações irão ser distintas entre fases^[43].

Esta técnica começou por ser aplicada apenas para análises qualitativas porém podem também ser feitas análises quantitativas pois a intensidade do pico de difração de uma determinada fase é proporcional à quantidade presente na amostra^[38]. A composição das amostras influencia grandemente a qualidade dos resultados obtidos nesta técnica uma vez que elementos leves com poucos elétrons como o carbono ou o oxigênio não difratam os raios de forma tão eficaz ou detetável como elementos pesados como o chumbo^[39]. Por vezes, quando são feitas análises a compostos orgânicos as suas fases podem ser complexas de analisar, por isso estes compostos são transformados em derivados cristalinos com padrões característicos que facilitam a identificação dos compostos presentes na amostra inicial^[38].

É possível fazer análises de DRX para diversos fins, conforme demonstrado na Figura 2.15.

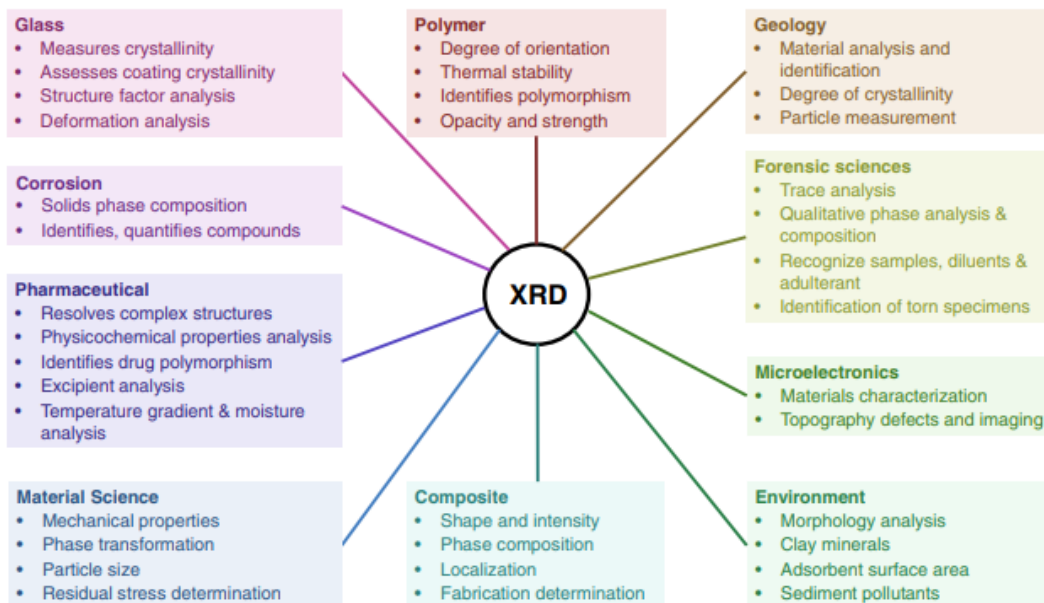


Figura 2.15: Aplicações do DRX^[42]

2.3.4 Constantes elásticas

As constantes elásticas são propriedades dos sólidos, sendo que irão ser estudadas neste trabalho o módulo de elasticidade ou módulo de Young (E), o módulo de torção ou rigidez (G) e o coeficiente de Poisson (ν)^[32]. Existem dois conceitos importantes de distinguir: rigidez e resistência; enquanto que a resistência serve para avaliar a carga necessária para provocar fratura de determinado material ou provete, a rigidez avalia a carga necessária para provocar uma deformação previamente pretendida, sendo que normalmente são aplicadas cargas relativamente pequenas^[44].

O módulo de elasticidade (E) pode ser definido, com base num diagrama tensão-extensão (Figura 2.16), como o declive do segmento de deformação elástica^[45].

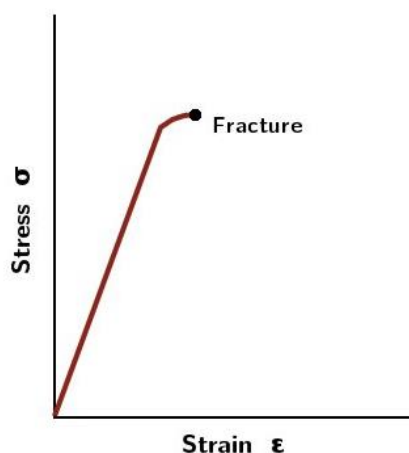


Figura 2.16: Diagrama tensão-extensão típico de materiais frágeis^[46]

Apesar do vidro ser um material frágil, quando testado a temperaturas inferiores à sua temperatura de transição vítrea, a sua deformação elástica segue a lei de Hooke, podendo então o módulo de elasticidade (E) ser definido matematicamente pela Eq. 2.20^[32].

$$E = \frac{\text{Tensão}}{\text{Extensão}} = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Eq. 2.20}$$

A composição dos vidros afeta o módulo de elasticidade uma vez que este está relacionado com a força das ligações interatômicas e com o seu empacotamento. Comparando vidro com vidro cerâmico é possível concluir que o vidro normalmente possui um menor módulo de elasticidade do que o vidro cerâmico já que o empacotamento dos átomos no vidro é menor do que no vidro cerâmico com a mesma composição^[47]. Shelby^[1] postulou que vidros com gamas de temperaturas de fusão elevadas possuem módulos de elasticidade elevados. De acordo com Macrelli^[48], os valores de módulo de elasticidade típicos para vidros aluminossilicatos estão entre 83000 MPa e 91000 MPa.

Quando um material é sujeito a uma extensão numa direção isso irá provocar uma compressão em outra direção, ou seja, uma extensão longitudinal é sempre acompanhada por uma contração lateral, cuja magnitude é avaliada pelo coeficiente de Poisson (ν). O coeficiente de Poisson é definido matematicamente pela Eq. 2.21 e é adimensional. O sinal negativo na equação denota que a extensão é positivamente representada e a compressão é negativamente representada^[44].

$$\nu = - \frac{\varepsilon_{\text{lateral}}}{\varepsilon_{\text{longitudinal}}} \quad \text{Eq. 2.21}$$

Para além dos efeitos de extensão e compressão, os materiais podem ainda ser testados à torção, sendo avaliados de acordo com o módulo de torção (G). Este módulo pode ser definido matematicamente pela Eq. 2.22 ou pode ser definido como o declive da reta da deformação elástica no diagrama tensão-extensão de torção^[45]. Em materiais isotrópicos, através da definição de duas das constantes elásticas relacionadas é possível calcular a terceira, tal como fica patente na Eq. 2.22 relativa ao módulo de torção^[44].

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad \text{Eq. 2.22}$$

As propriedades mecânicas de materiais de engenharia são inferidas através de ensaios mecânicos^[45]. Para a determinação das constantes elásticas os materiais podem ser sujeitos a três tipos de ensaios^[32]:

- Ensaios de tração com aplicação de elastómeros: através da curva tensão-extensão é retirado o módulo de elasticidade e com os elastómeros é determinado o coeficiente de Poisson
- Propagação de ondas ultrassónicas
- Estimativa das frequências naturais

O método de propagação de ondas ultrassónicas é tido como o mais fiável porém, caso os provetes possuam porosidade interna ou fendas, as medições irão ser afetadas já que as ondas irão ser refletidas prematuramente^[32]. O equipamento utilizado neste método encontra-se representado

na Figura 2.17, sendo que as amostras devem ser “tocadas” por um acessório de modo a provocar uma frequência de ressonância que é tratada e a partir da qual o software determina as constantes elásticas (E, G e ν) que são relacionadas com a geometria e massa dos provetes (*inputs* fornecidos ao equipamento)^[49]. Este é um ensaio não destrutivo mas limitado a geometrias como paralelepipedal, cilíndrica ou discal, devido às equações para a determinação das constantes^[49]. Todo o procedimento experimental para a aplicação deste ensaio encontra-se descrito na norma ASTM E 1876-01^[49].

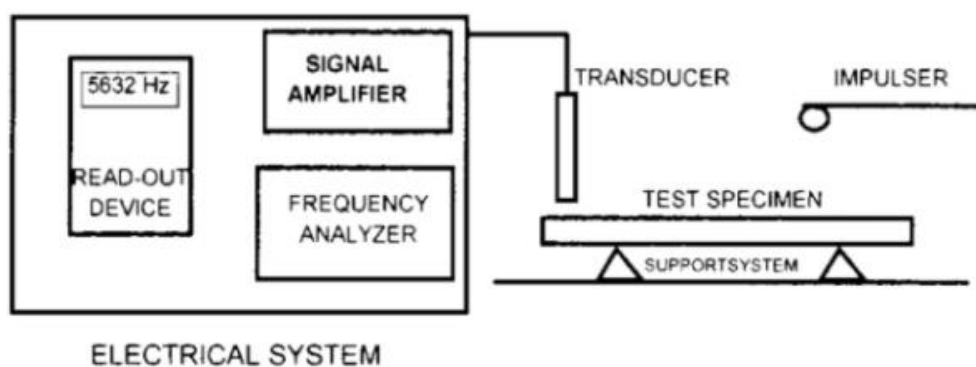


Figura 2.17: Equipamento utilizado no método de propagação de ondas ultrassônicas^[49]

2.3.5 Dureza

De acordo com Astakhov^[45] a dureza é a resistência de um material à penetração de um indentador. Dependendo da carga utilizada a dureza pode ser catalogada como dureza (se forem utilizadas cargas superiores a 1kg ou 10N), microdureza (se forem utilizadas cargas entre 0,1kg e 1kg) ou como nanodureza (se forem utilizadas cargas inferiores a 0,1kg ou 1N)^[32].

Existem vários métodos para a medição de durezas sendo que os mais comuns em vidros é a microdureza Vickers e a microdureza Knoop, sendo que a principal diferença é a geometria do indentador: em Vickers o indentador tem uma geometria de pirâmide quadrangular e em Knoop a geometria é a de uma pirâmide alongada. Em ambos o indentador é de diamante^[32].

A microdureza de Vickers é definida matematicamente pela Eq. 2.23^[32].

$$HV = \frac{\text{força}}{\text{área}} = \frac{1,8544 F}{D^2} \text{ kgf/mm}^2 \quad \text{Eq. 2.23}$$

Após a retirada do indentador e quando é ultrapassado o regime elástico do material é gerada uma marca permanente no vidro, resultado da deformação plástica provocada no vidro. Para além disso, podem ser geradas fendas a partir da indentação que podem ser utilizadas para a medição da tenacidade à fratura, outra propriedade mecânica importante na caracterização dos vidros (Figura 2.18)^[32].

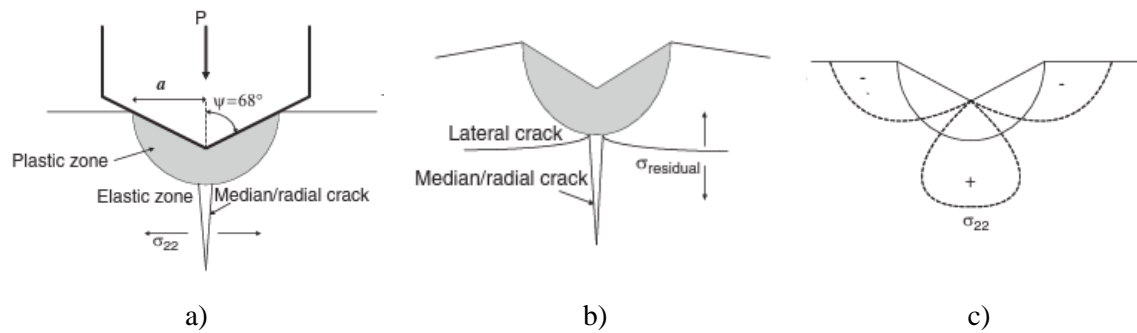


Figura 2.18:^[50] a) Deformação elástica e plástica durante a indentação, b) deformação plástica e fendas formadas após a retirada do indentedor, c) existe tensão diretamente abaixo da indentação mas transforma-se em compressão perto da superfície

A nanodureza é utilizada para a medição de dureza de filmes finos e superfícies modificados por implantação iônica, por exemplo^[51]. Este tipo de dureza permite medir apenas a dureza desses filmes e superfícies, eliminando o efeito do substrato^[52]. De modo a evitar o efeito do substrato nas medições da durezas a espessura de penetração do indentedor deve ser inferior a 10% da espessura do filme^[51]. Para além disso, o equipamento que faz as medidas de nanodureza permite também fazer medições de outras propriedades mecânicas através da mesma indentação, como as constantes elásticas^[52].

A propriedade dureza é, obviamente, dependente da composição e do tipo de estrutura do material. Quando são adicionados elementos alcalinos à estrutura isso diminui a dureza da sílica, supõe-se que devido à diminuição da conectividade da estrutura^[32].

2.3.6 Tenacidade à fratura

É sabido que os mecanismos de dissipação de energia em estruturas cristalinas como os metais passam pela movimentação das deslocações porém, nos vidros não existem estes mecanismos o que explica a falta de ductilidade nestes materiais^[32].

As falhas ou defeitos existentes nas estruturas quer dos metais quer dos vidros atuam como intensificadores de tensão porém têm resultados diferentes: nos metais esses intensificadores movem-se enquanto que no vidro esses intensificadores criam duas superfícies^[32].

De acordo com a teoria de Inglis, uma falha elíptica num vidro quando sujeita a uma tensão σ_a (Figura 2.19), a tensão em y (σ_y), numa das pontas da falha, é dada pela Eq. 2.24, sabendo que $\rho = b^2/c$. Em resumo, a teoria de Inglis defendia que ocorre fratura no vidro quando a tensão na ponta de uma das falhas excede a sua resistência teórica, definida na Eq. 2.25^[32].

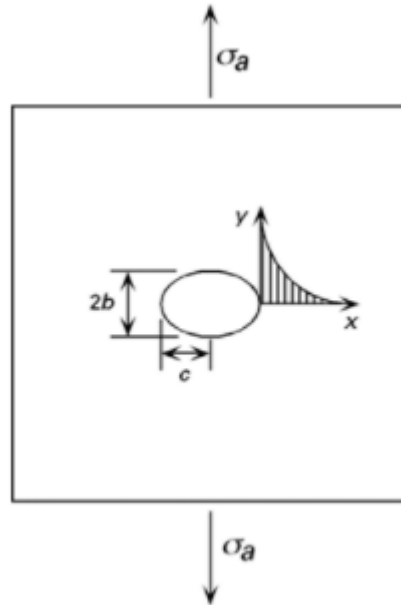


Figura 2.19: Falha elíptica sob tensão numa amostra de vidro^[32]

$$\sigma_y = \sigma_a \left(1 + \frac{2c}{b}\right) \Leftrightarrow \sigma_y = 2\sigma_a \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad \text{Eq. 2.24}$$

$$\sigma_f = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\gamma_f E}{c}} \quad \text{Eq. 2.25}$$

Anos mais tarde Griffith defendeu que, para além do critério da tensão na ponta da falha ter que exceder a resistência teórica do vidro deve haver outro critério para a determinação da resistência do vidro: a falha tem que ultrapassar um comprimento crítico (c^*) para se propagar até ocorrer uma fratura, alterando assim a Eq. 2.25 para a Eq. 2.26^[32].

Ao abrigo da teoria de Griffith foram definidos dois conceitos importantes: fadiga estática e fadiga dinâmica. No caso da fadiga estática Griffith postulou que sob cargas constantes o tempo até ocorrer a fratura varia inversamente com a carga aplicada. Já no caso da fadiga dinâmica, com o aumento da carga são necessárias tensões maiores para ocorrer fratura.^[32]

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2\gamma_f E}{\pi c^*}} \quad \text{Eq. 2.26}$$

Segundo a Eq. 2.26 a tensão de fratura (σ_f) depende do módulo de elasticidade, da energia superficial e ainda da dimensão da fenda. Os dois primeiros são intrínsecos do material mas o último não o é, dependendo de vários fatores como o manuseamento da amostra^[51]. Assim, foi criado o fator de intensidade de tensão (K) que pode ser definido pela Eq. 2.27 e que, devido a alterações na tensão aplicada (σ_a) e/ou no comprimento da fenda (c) se pode transformar em K_C chamado de fator crítico de intensidade de tensão, ocorrendo fratura^[32]. Na Eq. 2.27 está ainda

uma constante adimensional (Y) que depende da geometria do carregamento e da configuração da fenda, conforme descrito na Figura 2.20.

$$\sigma_a \sqrt{\pi c} = K \Rightarrow Y \sigma_f \sqrt{c^*} = K_C \quad \text{Eq. 2.27}$$

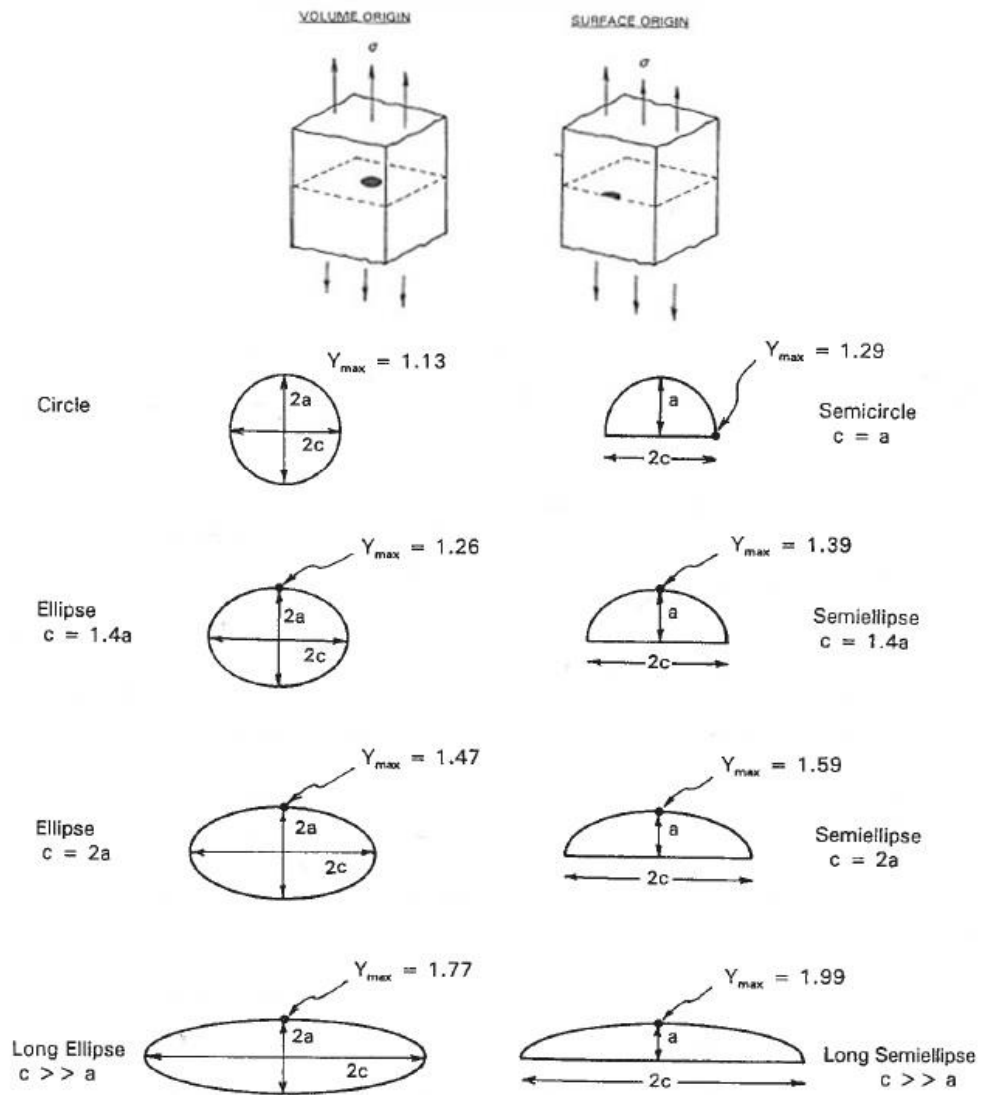


Figura 2.20: Definição de Y conforme a fenda^[53]

O modo como a fratura ocorre determinada o tipo de fator de intensidade de tensão a utilizar e, conseqüentemente a sua equação^{[32], [48]}:

- K_I : o plano de fratura (eixo y) e a direção de propagação (eixo x) são perpendiculares à tensão aplicada (eixo y) (Figura 2.21^a))
- K_{II} : a tensão aplicada (σ_{yx}) faz com que os dois planos de fratura (eixo y) deslizem entre si ao longo da direção de propagação (eixo x) (Figura 2.21b))
- K_{III} : a tensão aplicada (σ_{yz}) é perpendicular à direção de propagação (eixo x), mas é paralela à direção de torção (eixo y) (Figura 2.21c))

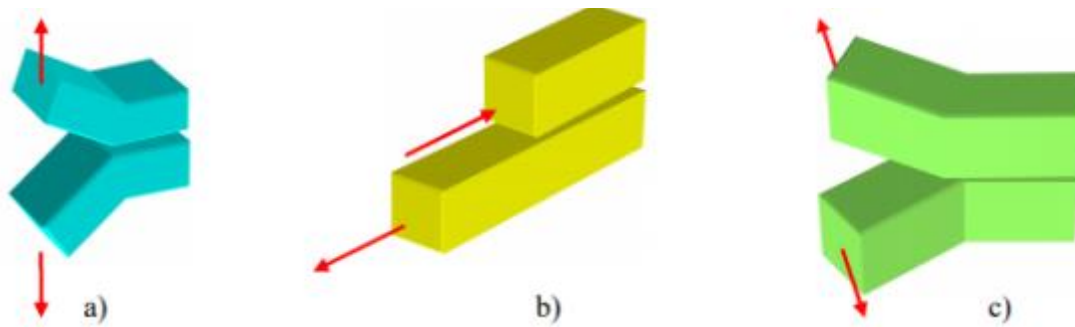


Figura 2.21: Modos de fratura – a) K_I , b) K_{II} , c) K_{III} ^[48]

Para materiais frágeis como o vidro é tido em conta o modo I de fratura e o fator de intensidade de tensão associado é o K_I , cujo valor é obtido através da teoria de Griffith[54]. O valor crítico do modo I de fratura é determinado por K_{IC} , chamado de tenacidade à fratura, que define a resistência até ocorrer o aumento de uma fenda pré-existente no material (Eq. 2.28)^[55]

Tenacidade pode ser definido como a área por baixo da curva de tensão-extensão do material, porém, com os materiais frágeis esta definição pode ser transformada na energia necessária para aumentar o tamanho de uma fenda pré-existente até ao tamanho crítico para gerar fratura^[32]. Este conceito da tenacidade é importante quando o material está sujeito a forças momentâneas pois reflete a sua capacidade de absorver energia, o que não permite a propagação das fendas^[32]. Se o módulo de elasticidade, energia de fratura e coeficiente de Poisson forem considerados constantes do material então K_{IC} também é uma constante do material. Existe ainda uma dependência direta de K_{IC} com a energia de fratura (γ_f).

$$K_{IC} = Y\sigma_f\sqrt{c^*} = \sqrt{\frac{2\gamma_f E}{1-\nu^2}} \quad \text{Eq. 2.28}$$

onde E corresponde ao módulo de elasticidade, γ_f à energia de fratura e ν ao coeficiente de Poisson.

Existem vários métodos para medir a tenacidade à fratura estando divididos em dois grandes grupos: métodos baseados em indentação (cálculos baseados no comprimento das fendas geradas após uma indentação Vickers) e métodos baseados em avaliação da resistência do material com uma fenda controladamente produzida^[55]. Os métodos baseados em indentação são os mais comuns, cuja representação se encontra na Figura 2.22.

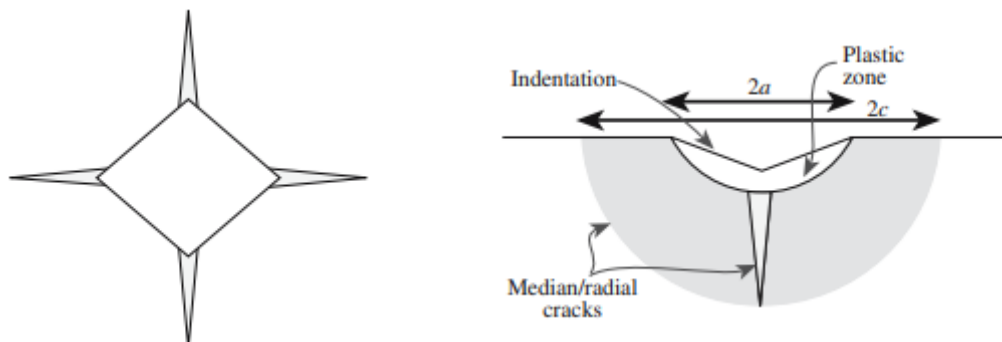


Figura 2.22: Representação das fendas hemicirculares geradas pela indentação Vickers^[51]

Na norma JIS R 1607^[56] encontra-se a equação utilizada para o cálculo da tenacidade à fratura (Eq. 2.29) onde E é o módulo de elasticidade, HV é o valor da dureza Vickers, P é a carga utilizada, C é metade da média dos comprimentos das fendas (assumidas como hemicirculares) e a é metade da média do comprimento da linha diagonal da indentação. Nessa mesma norma encontram-se os requisitos para considerar uma medição válida que passam pelas fendas serem geradas a partir dos vértices da indentação, a diferença do comprimento das fendas não ser superior a 10% da média do comprimento das fendas e ainda o comprimento das fendas não ser inferior a 2,5 vezes do comprimento da diagonal.

$$K_{IC} = 0,018 \left(\frac{E}{HV} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{C^{\frac{3}{2}}} \right) = 0,026 \frac{E^{\frac{1}{2}} P^{\frac{1}{2}} a}{C^{\frac{3}{2}}} \quad \text{Eq. 2.29}$$

A partir do valor da tenacidade à fratura e da tensão de rutura retratada para um determinado material é possível determinar o comprimento crítico da fenda que irá originar uma rutura^[55].

Wiederhorn e Bolz^[57] concluíram que a composição dos vidros influencia a velocidade de propagação das fendas, conforme apresentado na Figura 2.23. Macrelli^[48] publicou que os valores de tenacidade à fratura para vidros aluminossilicatos variam entre 0,85 Mpa m^{1/2} e 0,96 Mpa m^{1/2}.

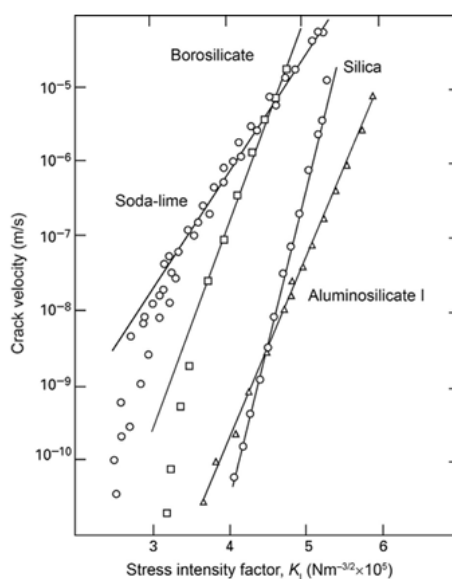


Figura 2.23: Relação entre a composição dos vidros e a velocidade de propagação das fendas^[57]

2.3.7 Resistência à fratura

A avaliação da resistência dos cerâmicos pode ser feita através da medição do módulo de rutura (MOR)^[32]. Neste tipo de materiais, frágeis, a fratura ocorre devido a uma falha catastrófica com origem num defeito crítico que se propaga e origina a rutura do provete. Porém, estes defeitos variam de provete para provete o que faz com os valores obtidos nos ensaios variem significativamente num número largo de provetes, sendo que o normal é os valores terem um desvio de 10% podendo chegar este desvio a 50%. A variabilidade dos resultados deve ser analisada estatisticamente com recurso à estatística de Weibull^[58].

Existem várias técnicas para a medição do módulo de rutura: flexão em três pontos, flexão em quatro pontos e flexão equibiaxial. No caso deste ultimo, a força é aplicada concentricamente através de uma esfera criando uma distribuição uniforme de tensões ao longo do provete, sendo o mais utilizado o tipo *ring-on-ring*^[59]. Na Figura 2.24 encontra-se esquematizada toda a montagem necessária para a realização do ensaio *ring-on-ring*. Uma das principais dificuldades deste ensaio é o atrito entre o provete e os anéis de suporte e de carga devendo por isso ser utilizado um material lubrificante como papel químico^[60].

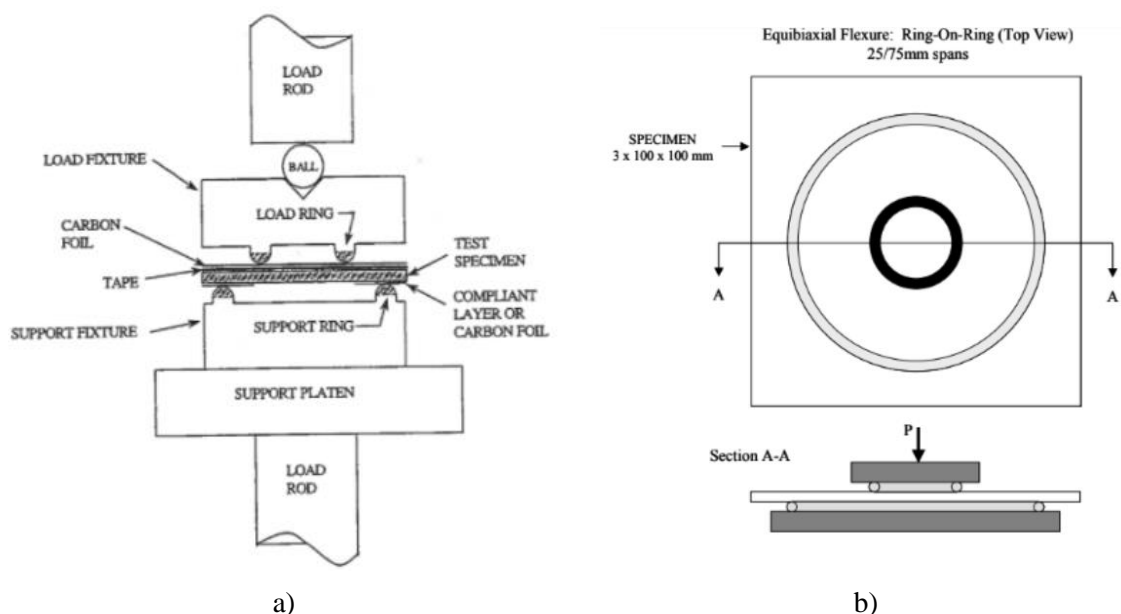


Figura 2.24: Ensaio ring-on-ring: a) Representação esquemática da montagem^[60], b) Vista superior do ensaio ring-on-ring^[61]

O cálculo do módulo de rutura (σ_f) deve ser efetuado através da Eq. 2.30 onde F é a carga utilizada, t é a espessura da amostra, ν é o coeficiente de Poisson, r_s é o raio do anel de suporte, r_c é o raio do anel de carga e R é o raio da amostra^[59].

$$\begin{aligned} \sigma_f &= \frac{3F}{4\pi t^2} \left[2(1 + \nu) \ln \frac{r_s}{r_c} + \frac{(1 + \nu)(r_s^2 - r_c^2) r_c^2}{r_s^2 R^2} \right] \\ &= \frac{3F}{2\pi t^2} \left[(1 - \nu) \frac{D_S^2 - D_L^2}{2D^2} + (1 + \nu) \ln \left(\frac{D_S}{D_L} \right) \right] \end{aligned} \quad \text{Eq. 2.30}$$

Todo o procedimento para o desenvolvimento do ensaio *ring-on-ring* pode ser encontrado na norma ASTM C1499-05^[60], que rege os ensaios para a determinação da resistência equibiaxial em cerâmicos técnicos à temperatura ambiente com taxa constante (carga monotónica). Nesta norma está ainda definido vários critérios para que os resultados possam ser considerados válidos:

- O rácio entre os diâmetros dos anéis e do provete deve ser controlado já que, se o rácio for muito pequeno isso irá causar deflexão no provete, podendo causar enviesamento dos resultados; já se for muito elevado, as tensões concentradas nos locais de contacto irão aumentar causando a fratura do provete. Os anéis devem ser utilizados tendo em

conta a geometria (espessura e diâmetro) e a constante elástica dos provetes.

- A taxa de realização do ensaio deve também ser adaptada aos provetes, devendo ser superior a 30 Mpa/s.
- As defleções do provete devem ser menores do que um quarto da sua espessura para evitar um comportamento não linear dos resultados.
- Evitar a fricção entre os anéis e o provete.

Após a realização do ensaio de resistência à fratura e da subsequente fratura dos provetes é possível, através da topografia superficial e do tipo de fendas, fazer uma análise e tirar conclusões, aplicando a fractografia^[62].

2.4 Estatística de Weibull

A fratura num material frágil segue a teoria do elo mais fraco, ou seja, o material irá entrar em rutura quando for aplicada uma tensão suficientemente elevada para causar a propagação de um defeito que irá provocar a fratura^[32]. Tomando como exemplo uma fibra, à medida que a fibra fica menor a probabilidade de haver fendas diminui e o tamanho das fendas diminui também, o que irá provocar um aumento na tensão de rutura^[51].

A distribuição normal ou gaussiana é largamente utilizada na análise de dados e é definida pela sua média e pela variância. Porém, esta distribuição é simétrica em torno da sua média o que afeta os resultados afastados da média e introduz assim erros. Após esta constatação a estatística de Weibull começou a ser utilizada para o tratamento dos dados das resistências dos materiais^[50]. A estatística de Weibull é a estatística mais popular para o tratamento destes dados pela simplicidade matemática e pela fiabilidade dos resultados^[32].

A estatística de Weibull foi introduzida em 1939, sendo uma regra empírica aplicada aos materiais para indicar o nível de reprodutibilidade dos resultados obtidos através do módulo de Weibull (m)^[63]. Para aplicar a estatística de Weibull é necessário aceitar alguns pressupostos^[58]:

- O material é homogéneo
- A população de defeitos não varia com o tempo
- Os defeitos estão distribuídos aleatoriamente no provete e têm dimensões reduzidas comparando com o provete

A estatística de Weibull pode ser escrita na forma de dois ou três parâmetros^[50]. Na Eq. 2.31 encontra-se a probabilidade de fratura de um provete sendo R o risco de fratura, V o volume do provete, σ a tensão aplicada, σ_u é a tensão mínima a que ocorre fratura, σ_0 é o parâmetro de escala de Weibull e m é o módulo de Weibull. Normalmente σ_u é definido como zero e a Eq. 2.31 transforma-se na Eq. 2.32, que é a equação característica da estatística de Weibull^[32].

$$P_f = 1 - \exp(-R) \text{ onde } R = \int_V \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m dV \text{ para } \sigma > \sigma_u \quad \text{Eq. 2.31}$$

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad \text{Eq. 2.32}$$

O módulo de Weibull (m) está relacionada com a dispersão da distribuição, quanto maior for seu valor menos dispersa é a distribuição, ou seja, mais “fiável” é o material. O parâmetro de escala de

Weibull (σ_0) pode ser considerado o centro da distribuição uma vez que a distribuição de Weibull não é simétrica e por isso não se pode considerar o valor da média; na verdade o parâmetro de escala corresponde à probabilidade de 63% da fratura ocorrer a uma tensão abaixo de σ_0 ^[50].

A determinação dos parâmetros da estatística de Weibull após a realização de um ensaio de resistência à fratura pode ser feita com recurso a dois métodos: método dos mínimos quadrados ou método da máxima verossimilhança^[50]. Estes métodos introduzem um enviesamento nos resultados sendo necessário fazer a sua correção^{[6], [64]}.

O método dos mínimos quadrados usa a Eq. 2.33 para produzir um gráfico de $\ln[\ln(1/(1-P))]$ em função de $\ln \sigma$ (Figura 2.25) e, a partir da equação da reta originada é possível retirar os parâmetros da estatística de Weibull^[32].

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-P} \right) \right] = m \ln \sigma + \ln \left(\frac{1}{\sigma_0^m} \right) \quad \text{Eq. 2.33}$$

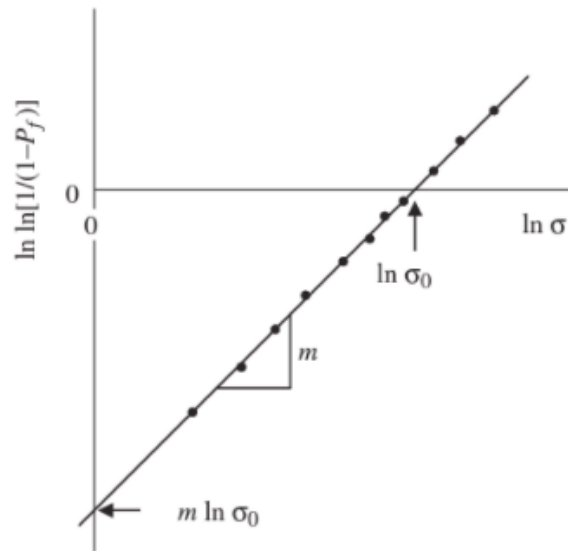


Figura 2.25: Representação do método dos mínimos quadrados^[50]

A norma ASTM C1239-06^[65] define os requisitos para a utilização do método da máxima verossimilhança, que deve ser preferida relativamente ao método dos mínimos quadrados, dado que produz menor enviesamento dos resultados.

Conforme já foi referido, a estatística de Weibull não é simétrica em torno da média por isso a média desta estatística bem como a variância têm fórmulas próprias, descritas nas equações Eq. 2.34 e Eq. 2.35, respetivamente.

$$\bar{\sigma} = \sigma_0 \Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right) \quad \text{Eq. 2.34}$$

$$s^2 = \sigma_0^2 \left[\Gamma \left(1 + \frac{2}{m} \right) - \Gamma^2 \left(1 + \frac{1}{m} \right) \right] \quad \text{Eq. 2.35}$$

A estatística de Weibull permite fazer equivalências entre volumes, áreas e superfícies, entre ensaios (flexão em 3 pontos, flexão em 4 pontos e flexão equibiaxial) bem como entre geometrias,

conforme demonstrado por Pinho^[6], através de equações do tipo da Eq. 2.36. Da Eq. 2.36 é possível ainda concluir que a resistência é menor para provetes com maiores volumes pois a probabilidade de existir um defeito crítico nesse volume é maior, sendo esse efeito mais visível quando o módulo de Weibull é menor^[50]. A partir destas relações é possível extrapolar os resultados e prever qual seria a tensão de rutura de um provete sem o testar^[58].

$$\frac{\bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1/m} \quad \text{Eq. 2.36}$$

É importante ter presente a definição de volume efetivo neste tipo de análise e, de acordo com Fernandes *et al.*^[66] o volume efetivo (V_e) é o volume que está sujeito a cargas durante o ensaio. Esta definição de volume efetivo é extensível, com as devidas adaptações, aos conceitos de área (A_e) e superfícies efetivas (S_e). Assim, a Eq. 2.36 pode ser reescrita conforme aparece na Eq. 2.37, e com essa equação é possível fazer uma espécie de conversão entre diferentes dimensões de provetes e tensões^[6].

$$\frac{\bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_2} = \left(\frac{V_{e2}}{V_{e1}} \right)^{1/m} \Leftrightarrow \frac{\bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_2} = \left(\frac{A_{e2}}{A_{e1}} \right)^{1/m} \Leftrightarrow \frac{\bar{\sigma}_1}{\bar{\sigma}_2} = \left(\frac{L_{e2}}{L_{e1}} \right)^{1/m} \quad \text{Eq. 2.37}$$

Para além das conversões referidas entre dimensões de provetes, é ainda possível fazer conversões ou estimativas de tensões entre diferentes tipos de ensaios através das equações demonstradas por Pinho^[6], válidas quer para superfície como volume efetivo (equações Eq. 2.38 até Eq. 2.41).

$$\frac{\sigma_{equibiaxial}}{\sigma_{4 \text{ pontos,retangular}}} = \left(\frac{V_{E,4 \text{ pontos,retangular}}}{V_{E,equibiaxial}} \right)^{1/m} \quad \text{Eq. 2.38}$$

$$\frac{\sigma_{equibiaxial}}{\sigma_{3 \text{ pontos,retangular}}} = \left(\frac{V_{E,3 \text{ pontos,retangular}}}{V_{E,equibiaxial}} \right)^{1/m} \quad \text{Eq. 2.39}$$

$$\frac{\sigma_{equibiaxial}}{\sigma_{4 \text{ pontos,cilindrico}}} = \left(\frac{V_{E,4 \text{ pontos,cilindrico}}}{V_{E,cilindrico}} \right)^{1/m} \quad \text{Eq. 2.40}$$

$$\frac{\sigma_{equibiaxial}}{\sigma_{3 \text{ pontos,cilindrico}}} = \left(\frac{V_{E,3 \text{ pontos,cilindrico}}}{V_{E,equibiaxial}} \right)^{1/m} \quad \text{Eq. 2.41}$$

Da Tabela 2.2 até à Tabela 2.4 é feita uma compilação das fórmulas possíveis de utilizar para realizar as conversões explicitadas anteriormente, de acordo com a geometria dos provetes e do ensaio utilizado^[6]. Quando é referido ensaio de flexão a 4 pontos $1/4$ significa que, como os pontos de carregamento interiores estão a uma distância igual de nL , $n=1/4$.

Tabela 2.2: Fórmulas para cálculo da área e volume efetivos para provetes com geometria circular (discos)^[67]

| Dimensões efetivas para provetes com geometria circular (discos) | |
|---|---|
| Área efetiva (A_e) | Volume efetivo (V_e) |
| $A_e \cong \frac{\pi}{2} D_L^2 \left\{ 1 + \frac{44(1+\nu)5+m}{3(1+m)} \left(\frac{D_S - D_L}{D_S D} \right)^2 \left[\frac{2D^2(1+\nu) + (D_S - D_L)^2(1-\nu)}{(3+\nu)(1+3\nu)} \right] \right\}$ | $V_E \cong A_E \left[\frac{h}{2(m+1)} \right]$ |

Tabela 2.3: Fórmulas para cálculo da área e volume efetivos para provetes com geometrias retangular e quadrangulares (barras)^[68]

| Dimensões efetivas para provetes com geometrias retangular e quadrangular (barras) | | | |
|--|--|---------------------------------------|---|
| Tipo de ensaio | Volume efetivo (V_E) (retangular e quadrangular) | Superfície efetiva (S_E) | |
| | | Retangular | Quadrangular |
| Flexão uniforme | $\frac{V}{2(m+1)}$ | $\frac{L[h+b(m+1)]}{m+1}$ | $\frac{S}{4} \frac{m+2}{m+1}$ |
| Flexão em 3 pontos | $\frac{V}{2(m+1)^2}$ | $L[h+b(m+1)] \frac{1}{(m+1)^2}$ | $\frac{S}{4} \frac{m+2}{(m+1)^2}$ |
| Flexão em 4 pontos (geral) | $\frac{V}{2} \frac{m+1-2nm}{(m+1)^2}$ | $L[h+b(m+1)] \frac{m+1-2nm}{(m+1)^2}$ | $\frac{S}{4} \frac{m+2}{(m+1)^2} (m+1-2nm)$ |
| Flexão em 4 pontos ($1/4$) | $\frac{V}{4} \frac{m+2}{(m+1)^2}$ | $L[h+b(m+1)] \frac{m+2}{2(m+1)^2}$ | $\frac{S}{8} \frac{(m+2)^2}{(m+1)^2}$ |
| Flexão em 4 pontos ($1/3$) | $\frac{V}{6} \frac{m+3}{(m+1)^2}$ | $L[h+b(m+1)] \frac{m+3}{3(m+1)^2}$ | $\frac{S}{12} \frac{(m+2)(m+3)}{(m+1)^2}$ |

Tabela 2.4: Fórmulas para cálculo da área e volume efetivos para provetes com geometria cilíndrica (varas)^[69]

| Dimensões efetivas para provetes com geometria cilíndrica (varas) | | |
|---|--|---|
| Tipo de ensaio | Volume efetivo (V_E) | Superfície efetiva (S_E) |
| Flexão uniforme | $V \left(\frac{1}{\pi}\right) G$ | $S \left(\frac{m+2}{2\pi}\right) G$ |
| Flexão em 3 pontos | $V \left(\frac{1}{\pi}\right) \left(\frac{1}{m+1}\right) G$ | $S \left(\frac{m+2}{2\pi}\right) \left(\frac{1}{m+1}\right) G$ |
| Flexão em 4 pontos (geral) | $V \left(\frac{1}{\pi}\right) \left(\frac{1}{2(m+1)}\right) [4n+2(m+1)(1-2n)] G$ | $S \left(\frac{m+2}{2\pi}\right) \left(\frac{1}{2(m+1)}\right) [4n+2(m+1)(1-2n)] G$ |
| Flexão em 4 pontos ($1/4$) | $V \left(\frac{1}{\pi}\right) \left(\frac{m+2}{2(m+1)}\right) G$ | $S \left(\frac{m+2}{2\pi}\right) \left(\frac{m+2}{2(m+1)}\right) G$ |
| Flexão em 4 pontos ($1/3$) | $V \left(\frac{1}{\pi}\right) \left(\frac{m+3}{3(m+1)}\right) G$ | $S \left(\frac{m+2}{2\pi}\right) \left(\frac{m+3}{3(m+1)}\right) G$ |

Tal como já referido, a fratura dos materiais frágeis produz uma dispersão de resultados pois cada fratura é provocada por um defeito diferente, que depende das suas dimensões, posição e orientação. A dispersão de resultados tem consequências para o design pois a resistência que pode ser tida em conta para o design deve ser inferior à resistência medida para salvaguardar a existência de possíveis falhas catastróficas que comprometam a resistência dos materiais. Surge assim a necessidade de definir um fator de segurança, que pode ser denominado de probabilidade de sobrevivência, e que se encontra na Eq. 2.42 ^[50].

$$P_S = \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\bar{\sigma}} \right) \Gamma \left(1 + \frac{1}{m} \right) \right]^m \quad \text{Eq. 2.42}$$

Capítulo 3

Procedimento Experimental

Na Figura 3.1 encontra-se esquematizada a realização experimental do presente trabalho.

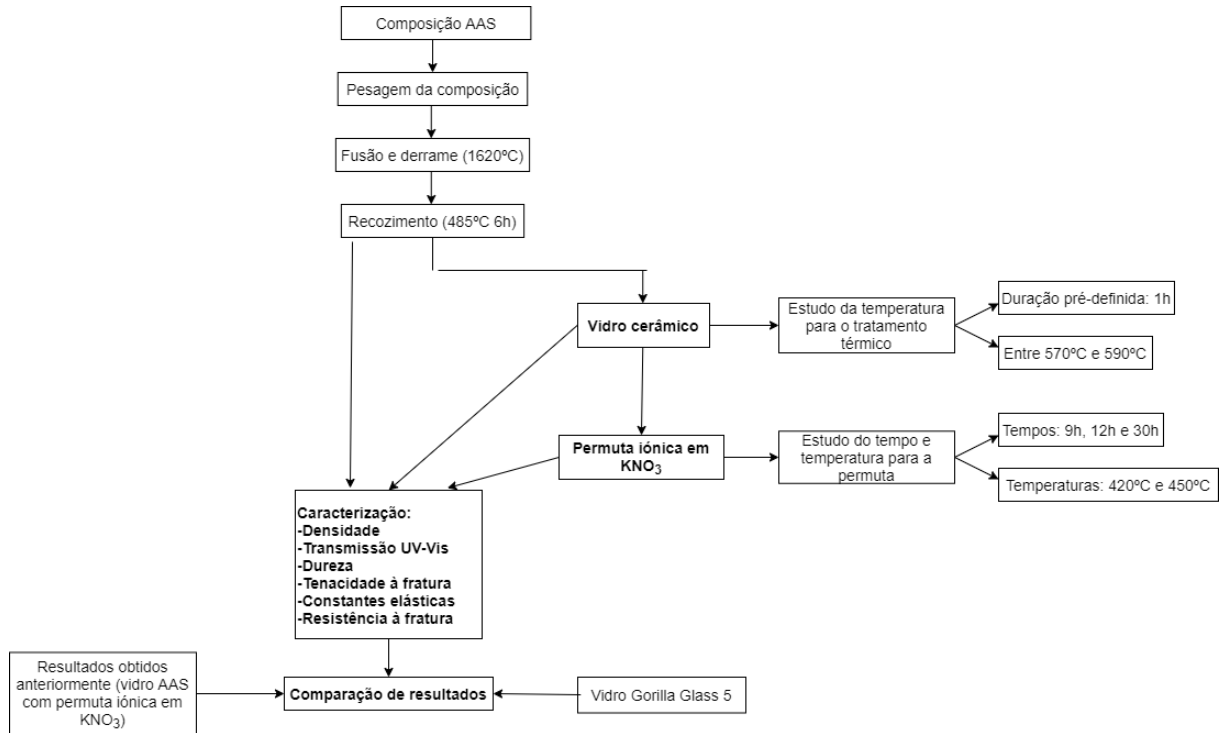


Figura 3.1: Procedimento experimental realizado

A composição química do material de partida deste estudo, um aluminossilicato alcalino (AAS - Alkaline Aluminosilicate) encontra-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição, em % ponderal, dos vidros AAS

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Li ₂ CO ₃ | MgO | ZnO | TiO ₂ | ZrO ₂ |
|--------|------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----|-----|------------------|------------------|
| % Peso | [62-69] | [10-16] | [7-11] | < 6 | < 6 | < 6 | < 3 |

3.1 Produção de vidro AAS

Após a mistura dos constituintes indicados na Tabela 3.1 é realizada a sua fusão e consequente derrame para a produção de amostras para a realização dos ensaios pretendidos, através do ciclo de aquecimento apresentado na Figura 3.2 (linha vermelha). Os vários estágios de aquecimento têm como objetivo promover reações entre os constituintes, nomeadamente a 900°C promover a descarbonatação

do carbonato de lítio. Esta composição funde aproximadamente aos 1500°C porém o seu derrame foi efetuado aos 1620°C para que o fluido apresente uma viscosidade adequada para o vazamento.

Após o derrame das amostras de vidro estas são recozidas com o propósito de alívio das tensões induzidas no derrame, cujo ciclo de aquecimento e arrefecimento se encontra esquematizado na Figura 3.2 (linha amarela).

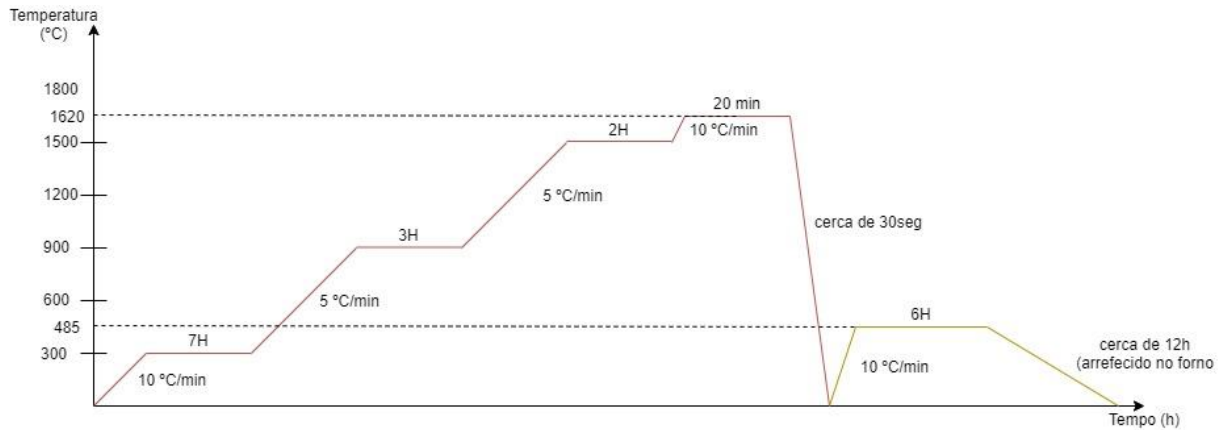


Figura 3.2: Ciclo de aquecimento do forno para a fusão do vidro (linha vermelha) e para o recozimento (linha amarela)

3.2 Produção de vidro AAS cerâmico

Após produção e caracterização do vidro AAS promoveu-se a sua ceramização através de um tratamento térmico (TT), cujo ciclo se encontra representado na Figura 3.3.

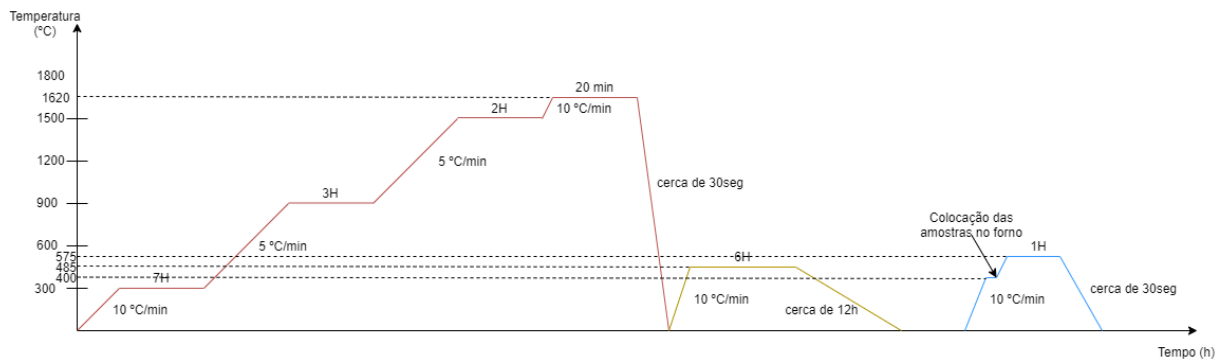


Figura 3.3: Ciclo de aquecimento do forno para o tratamento térmico (linha azul)

3.3 Permuta iónica em vidro AAS cerâmico

A definição das condições mais adequadas para permuta iónica em vidros de composição AAS, com otimização das propriedades mecânicas e manutenção das propriedades óticas foi realizada em trabalho anterior^[6]. Como a composição de partida utilizada neste trabalho é igual, foram utilizados os melhores resultados obtidos anteriormente como ponto de partida. Assim, foram estudados os tempos de 9h, 12h e 30h a 420°C e 450°C de permuta iónica em vidros AAS cerâmicos utilizando o mesmo procedimento experimental.

3.4 Caracterização de amostras

3.4.1 Densidade

Tal como referido em 2.4.1 o método mais comum para a realização da medição da densidade é o método de Arquimedes, tendo sido o selecionado para a caracterização das amostras neste trabalho. Este método foi realizado antes e após os tratamentos realizados no vidro (tratamento térmico e permuta iónica) de modo a monitorizar a possível alteração desta propriedade. Estas medições foram realizadas com recurso à balança AM50 da *Mettler Toledo* com uma montagem própria para a determinação da densidade por este método. As medições foram realizadas com água destilada e foi monitorizada a temperatura durante as medições. O cálculo da densidade foi feito de acordo com a Eq. 2.16.

3.4.2 Transmissão UV-Vis

Também estes ensaios foram realizados antes e após os tratamentos realizados no vidro (tratamento térmico e permuta iónica). Estes ensaios foram realizados no equipamento *Helios Gamma UV-Vis* da *Thermo Fisher Scientific*. As medições foram feitas entre 190nm e 1100nm, com uma resolução de 2nm.

3.4.3 Difração de raio-X (DRX)

Foram realizadas várias análises de DRX de modo a caracterizar cada tipo de vidro (AAS *as cast*, AAS cerâmico e AAS cerâmico permutado a 450°C 30h). Estas análises foram feitas à amostra em *bulk* no equipamento *D8 advance* da *Bruker* com os seguintes parâmetros experimentais: ângulos 2θ a iniciar-se em 10 e a acabar em 80, com step size 0,03 e step time de 1s, e com as amostras a 30RPM.

3.4.4 Constantes elásticas

A medição das constantes elásticas (módulo de Young, módulo de distorção e coeficiente de Poisson) é feita em simultâneo, resultando do output do equipamento *RFDA professional* da *IMCE nv*, através de métodos acústicos e de acordo com a norma E1876-01^[49]. Estas medições foram realizadas nas amostras polidas em CNC antes do tratamento térmico de modo a caracterizar o vidro AAS *as cast*, após o tratamento térmico (575°C-1h) para caracterizar o vidro cerâmico AAS e após a permuta iónica para caracterizar o vidro AAS cerâmico permutado.

3.4.5 Dureza

As medições de dureza foram efetuadas através de microdureza Vickers no equipamento *Duramin* da *Struers* com aplicação de 200 gramas durante 15 segundos. Esta propriedade deve ser aferidas antes e após os tratamentos no vidro.

3.4.6 Tenacidade à fratura (K_{IC})

Para a obtenção destes resultados foi utilizado o durómetro *AVK-C2* da *Mitutoyo* com cargas

de 5kg, 10kg, 20kg e 30kg e tempos de carregamento de 15seg, 20seg e 25seg. As medições foram feitas com recurso ao método *Indentation-Fracture Method* já descrito e foi feito conforme a norma JIS R 1607[56]. Estas medições foram realizadas antes e após os tratamentos de modo a monitorizar as propriedades mecânicas do vidro ao longo as várias fases e estimar a resistência à fratura.

3.4.7 Resistência à fratura

Para a avaliação da resistência à fratura foi realizada a montagem *ring-on-ring* (D_s igual a 20,2mm e D_L igual a 10,1mm) na máquina de carga 5566 da *INSTRON* com uma velocidade de travessão de 5mm/minuto. Estes ensaios foram realizados para caracterizar as três fases de tratamento (AAS *as cast*, AAS cerâmico e AAS cerâmico permutado) e os resultados foram posteriormente analisados de acordo com a estatística de Weibull.



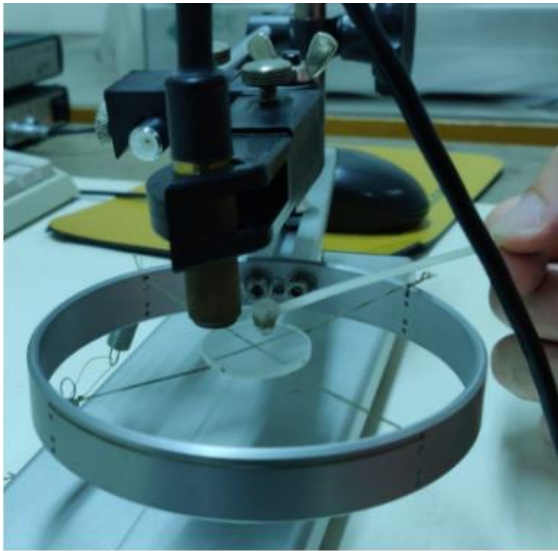
a)



b)



c)



d)



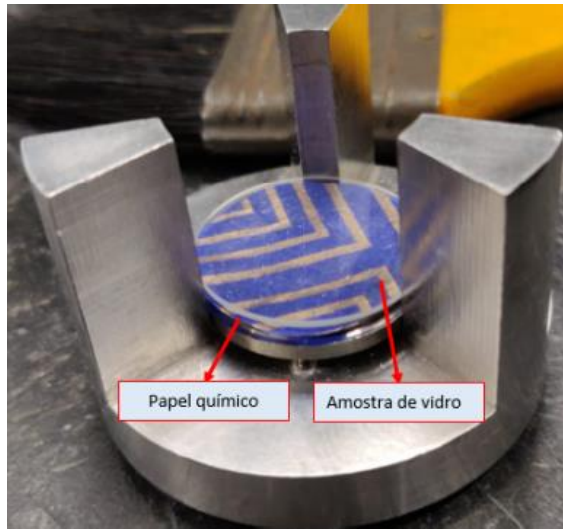
e)



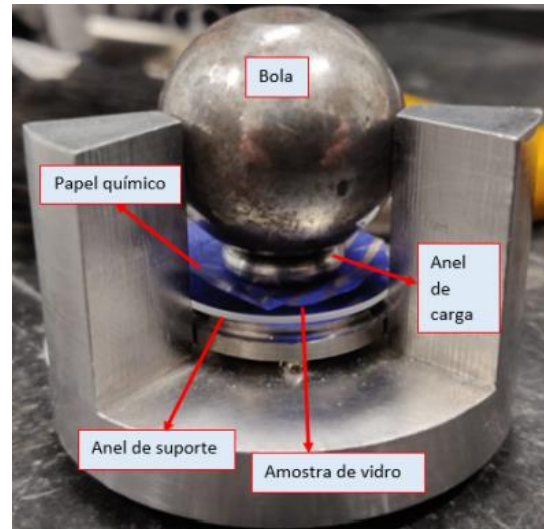
f)



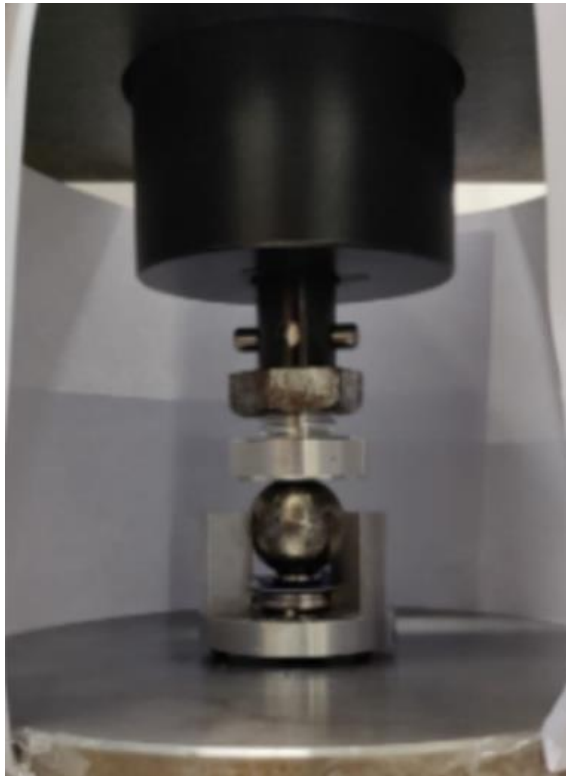
g)



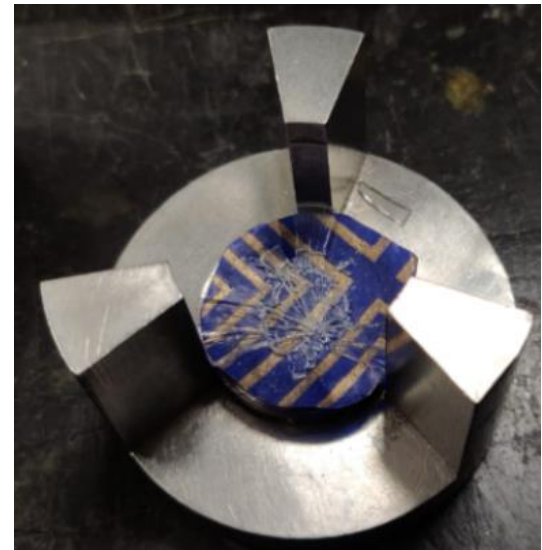
h)



i)



j)



k)

Figura 3.4: Equipamentos utilizados na caracterização das amostras: a) densidade, b) transmissão UV-Vis, c) equipamento de determinação das constantes elásticas, d) execução de um ensaio para determinação das constantes, e) ecrã do software para a determinação das constantes, f) dureza, g) tenacidade à fratura, h)-k) ensaio *ring-on-ring*

Capítulo 4

Resultados experimentais

4.1 Vidro AAS

O vidro AAS é o vidro *as cast*, não tendo sofrido qualquer tratamento térmico ou químico, tendo servido de ponto de partida para os restantes resultados.

De modo a “conhecer” as temperaturas características desta composição foi realizado um ensaio de Calorimetria de Varrimento Diferencial (DSC) que permite determinar entre outras coisas a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_f). Este ensaio pode ser efetuado com a amostra inteira (*bulk*) ou em pó (*powder*), sendo que o resultado para ambos os métodos é bastante semelhante (Figura 4.1), podendo afirmar-se que a temperatura de transição vítrea ocorre a cerca de 525°C. Este resultado irá ser importante para a definição das temperaturas de recozimento, de tratamento térmico e de permuta iónica.

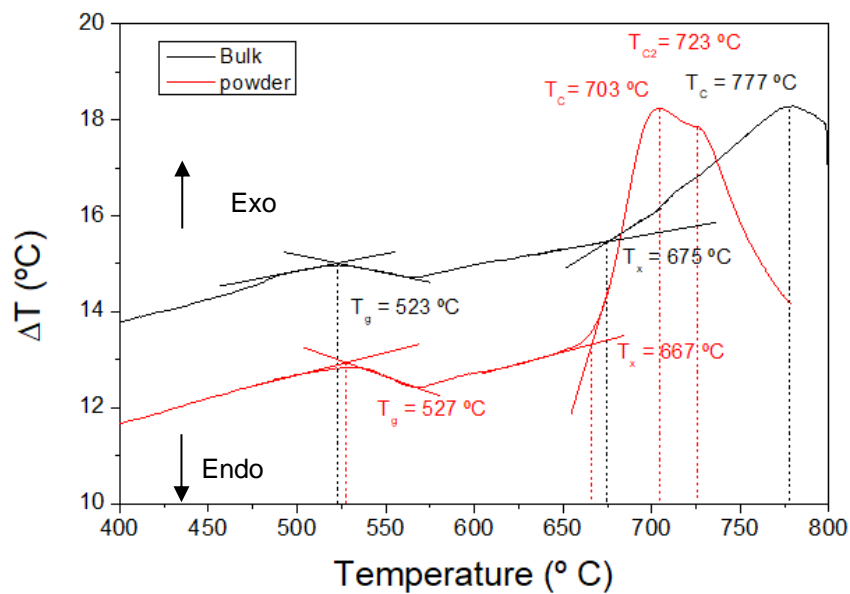


Figura 4.1: Resultado da análise DSC do vidro AAS^[6]

Foi realizada uma análise de DRX cujo resultado está na Figura 4.2.

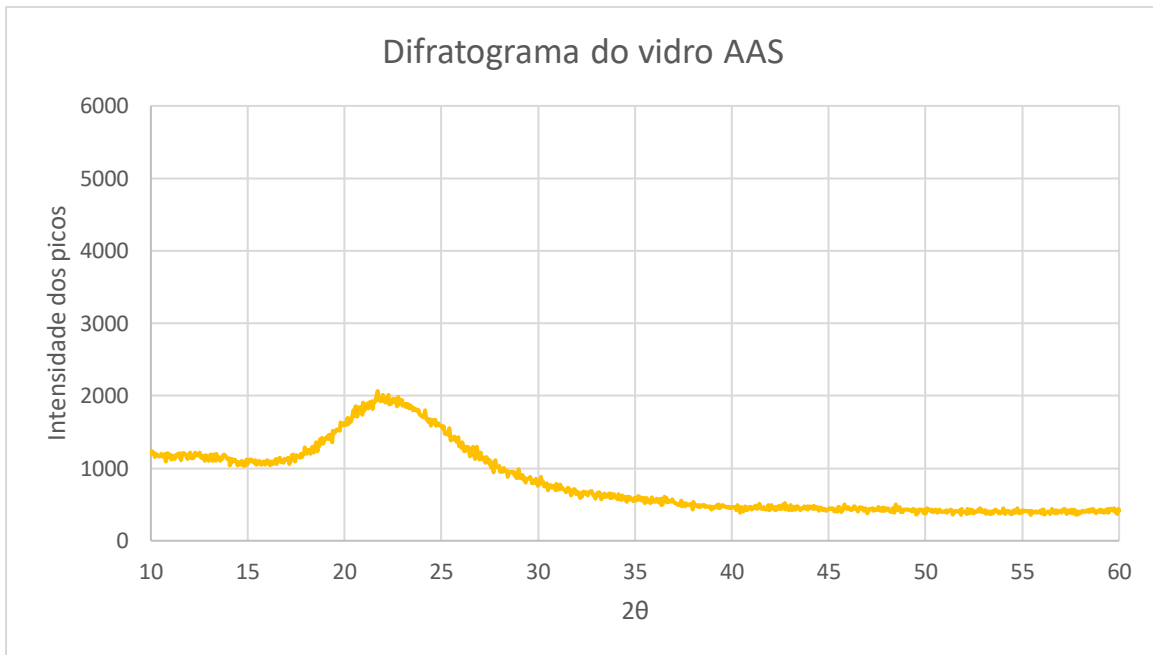


Figura 4.2: Difratograma do vidro AAS

O vidro AAS foi caracterizado com todos os métodos descritos no capítulo 3.5, sendo que a apresentação exaustiva destes resultados se encontra no anexo A e o resumo desses resultados se encontra na Tabela 4.1. Estes vidros foram catalogados como AAS_número do provete.

Tabela 4.1: Resultados da caracterização dos vidros AAS

| Vidro AAS | P | T [%] | HV ₀₂ | E | G | v | K _{IC} |
|-----------|----------------------------------|-------------|------------------|-------------------|--------|-------------|-------------------------|
| | [g/cm ³] | (700-750nm) | | [GPa] | [GPa] | | [MPa.m ^{1/2}] |
| | 2,49±0,01 | ≅ 92 | 620 ± 8 | 87 ± 1 | 35 ± 1 | 0,23 ± 0,01 | 1,7 ± 0,1 |
| | <i>σ_{ruptura}</i> [MPa] | | | Módulo de Weibull | | | c [μm] |
| 308 ± 85 | | | 4,28 | | | 12,05 | |

4.2 Vidro AAS cerâmico

O vidro AAS cerâmico sofreu um tratamento térmico de ceramização a 575°C durante 1h. Este tratamento teve como finalidade a promoção de nucleação de cristais na estrutura amorfa do vidro AAS de modo a estudar a evolução da dureza e restantes propriedades mecânicas, mas sem comprometer as propriedades óticas.

Também neste tipo de vidro foi realizada uma análise de DRX de modo a comprovar que houve a nucleação de cristais, conforme se observa na Figura 4.3.

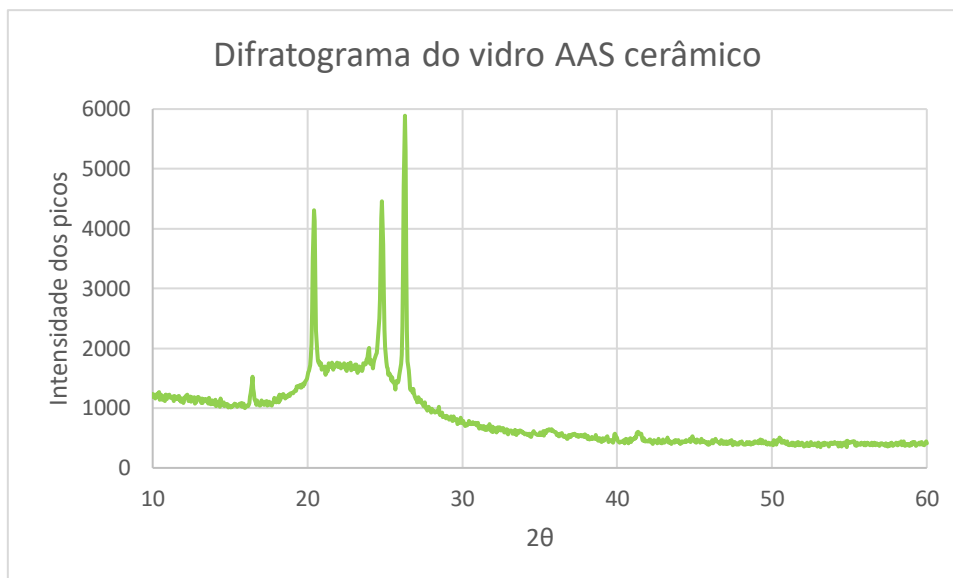


Figura 4.3: Difratograma do vidro AAS cerâmico

Todas as amostras que foram posteriormente sujeitas a permuta iônica sofreram tratamento térmico, o que permitiu monitorizar a evolução da dureza, da transmissão e da densidade para estudar o efeito do tratamento térmico nestas propriedades. Esta monitorização encontra-se na Tabela 4.2 onde estão indicados os resultados obtidos bem como a variação que as propriedades sofreram antes e após o tratamento térmico (TT).

| Transmissão [%] (entre 700nm e 750nm) | | | Dureza [HV] | | | Densidade [g/cm ³] | | |
|--|-----------|--------------|-------------|----------------|-----------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|
| Antes TT | Após TT | Variação (%) | Antes TT | Após TT | Variação (%) | Antes TT | Após TT | Variação (%) |
| 88 | 85 | - 3,96 | 620 ± 8 | 713 ± 13 | 15,06 | 2,46 ± 0,01 | 2,45 ± 0,01 | - 0,39 |
| 91 | 86 | - 5,59 | | 671 ± 11 | 8,32 | 2,47 ± 0,01 | 2,46 ± 0,01 | - 0,26 |
| 90 | 86 | - 4,84 | | 707 ± 12 | 14,14 | 2,46 ± 0,01 | 2,46 ± 0,01 | - 0,13 |
| 90 | 90 | 0,60 | | 678 ± 17 | 9,50 | 2,46 ± 0,01 | 2,46 ± 0,01 | - 0,21 |
| 90 | 86 | - 4,66 | | 679 ± 13 | 9,68 | 2,48 ± 0,01 | 2,47 ± 0,01 | - 0,31 |
| 89 | 90 | 1,72 | | 670 ± 12 | 8,22 | 2,46 ± 0,01 | 2,46 ± 0,01 | - 0,10 |
| 88 | 86 | - 2,33 | | 673 ± 18 | 8,69 | 2,46 ± 0,01 | 2,46 ± 0,01 | - 0,35 |
| 86 | 86 | 0,01 | | 675 ± 13 | 9,00 | 2,47 ± 0,01 | 2,47 ± 0,01 | - 0,10 |
| 87 | 84 | -3,14 | | 675 ± 16 | 8,93 | 2,47 ± 0,01 | 2,46 ± 0,01 | - 0,18 |
| 89 | 86 | -3,19 | | 670 ± 9 | 8,09 | 2,48 ± 0,01 | 2,47 ± 0,01 | - 0,29 |
| 91 | 85 | -7,19 | | 670 ± 22 | 8,14 | 2,46 ± 0,01 | 2,45 ± 0,01 | - 0,20 |
| 90 | 87 | -3,52 | | 673 ± 12 | 8,66 | 2,50 ± 0,01 | 2,49 ± 0,01 | - 0,25 |
| 89 | 86 | -3,01 | | 620 ± 8 | 679 ± 14 | 9,70 | 2,47 ± 0,01 | 2,46 ± 0,01 |

Tabela 4.2: Resultados da caracterização de vidro AAS cerâmico

O vidro cerâmico AAS foi caracterizado segundo todos os métodos descritos no capítulo 3.5, sendo que a apresentação exhaustiva destes resultados se encontra no anexo B e o resumo desses resultados se encontra na Tabela 4.3. Estes vidros foram catalogados como AAS_cer_número do provete.

Tabela 4.3: Resultados da caracterização dos vidros AAS cerâmicos

| | | | | | | | |
|-----------------------|---------------------------|----------------------|------------------|-------------------|------------|----------|--|
| Vidro AAS cerâmico | P [g/cm ³] | T [%] (700-750nm) | HV ₀₂ | E [GPa] | G [GPa] | ν | K _{IC} [MPa.m ^{1/2}] |
| | 2,46±0,01 | ≈ 86 | 679 ± 14 | 85 ± 1 | 34 ± 1 | 0,24 ± 1 | 1,6 ± 0,1 |
| | $\sigma_{ruptura}$ [MPa] | | | Módulo de Weibull | | | c [μm] |
| | 201 ± 92 | | | 2,89 | | | 25,06 |

4.3 Vidro AAS cerâmico permutado

Após o TT as amostras foram sujeitas a permuta iônica em KNO₃ (nitrato de potássio). De modo a otimizar os parâmetros de permuta iônica (tempo e temperatura de permuta iônica) para obter a melhor conjugação entre propriedades mecânicas e propriedades óticas foram utilizados os melhores resultados obtidos em permuta iônica em vidro AAS: 9h, 12h e 30h a 420°C e 450°C^[6].

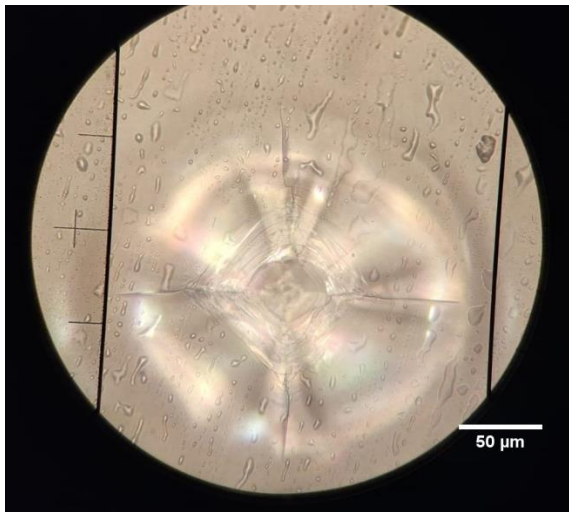
Na Tabela 4.4 encontram-se os resultados da caracterização das amostras de vidro cerâmico AAS sujeitas a permuta iônica que são fundamentais para a determinação das melhores condições para a otimização: dureza e transmissão. A densidade e a massa também foram monitorizadas, porém a sua variação é residual conforme demonstrado na Tabela 4.2 pelos valores de variação da densidade. Para cada par tempo-temperatura foram testados no mínimo 2 amostras sendo que os resultados apresentados são a média da caracterização dessas amostras.

Tabela 4.4: Resultados da caracterização de vidro cerâmico AAS permutado a diferentes tempos e temperaturas

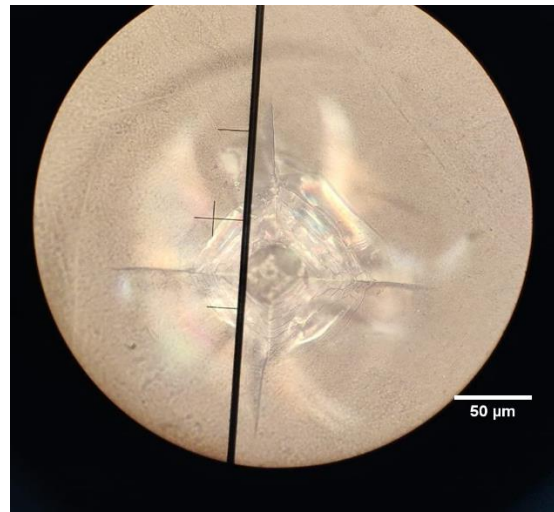
| Condições de Permuta | | Transmissão [%] (entre 700nm e 750nm) | | | Dureza [HV] | | |
|----------------------|--------------|--|-----------------|----------------|-------------|-----------------|------------------|
| Temperatura (°C) | Tempo (h) | Após TT | Após permuta | Varição (%) | Após TT | Após permuta | Varição o (%) |
| 420°C | 9 | 86 | 87 | 1,04 | 675 ± 16 | 720 ± 14 | 6,69 |
| | 12 | 85 | 87 | 1,49 | 672 ± 13 | 763 ± 21 | 13,57 |
| | 30 | 90 | 90 | - 0,47 | 674 ± 14 | 745 ± 20 | 10,53 |
| 450°C | 9 | 86 | 85 | - 0,05 | 692 ± 12 | 755 ± 20 | 9,13 |
| | 12 | 86 | 86 | 0,30 | 693 ± 13 | 773 ± 23 | 11,59 |
| | 30 | 86 | 84 | - 2,18 | 672 ± 17 | 763 ± 23 | 13,61 |

De modo a estimar algumas propriedades mecânicas como a resistência à fratura e a propagação das fendas, foram feitos vários testes de tenacidade à fratura (K_{IC}) variando a carga e o tempo da sua aplicação uma vez que com a carga aplicada para a medição da tenacidade em vidros cerâmicos não era possível medir as fendas geradas dadas as suas reduzidas dimensões, o que permite concluir que os vidros cerâmicos AAS permutados deverão apresentar melhores propriedades mecânicas que o vidro AAS, cerâmico AAS e o AAS permutado. Na Figura 4.4 encontram-se imagens das indentações produzidas de modo a elucidar a impossibilidade das medições nalguns casos como na figura c) e d). Nas figuras e) e f) trata-se da mesma indentação mas devido às suas dimensões têm que ser tiradas

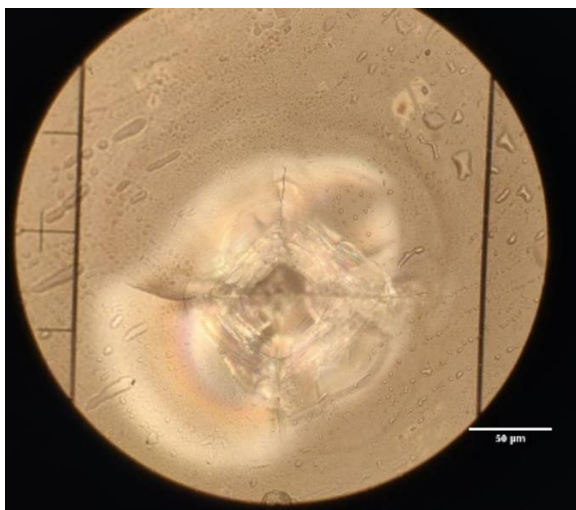
duas fotografias de modo a efetuar as medições das 4 fendas. Da Tabela 4.5 até à Tabela 4.7 encontram-se os resultados das indentações feitas com diferentes cargas e tempos para as diferentes condições de permuta.



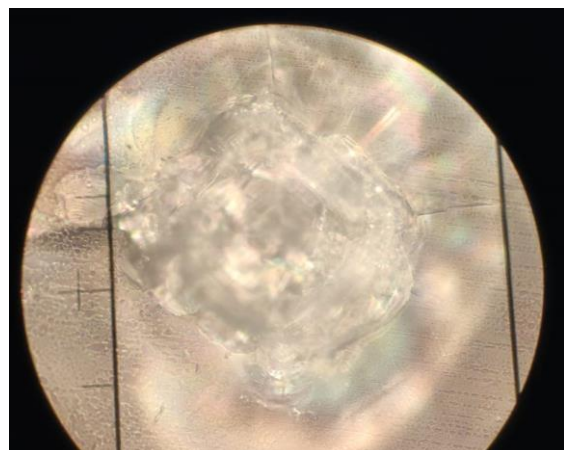
a) Vidro AAS ensaiado com 5kg 15seg



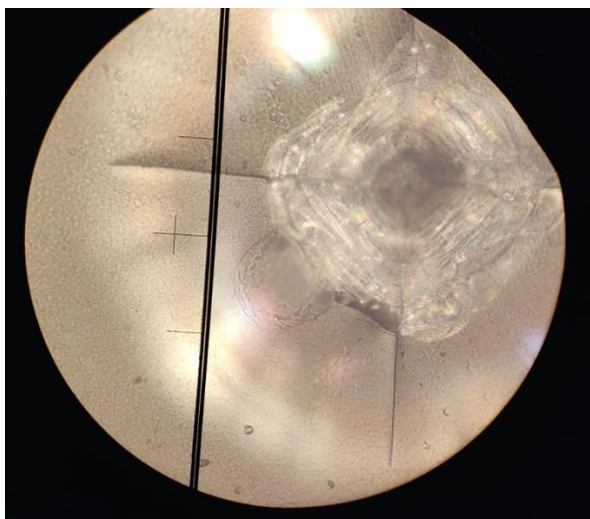
b) Vidro cerâmico AAS ensaiado com 5kg 15seg



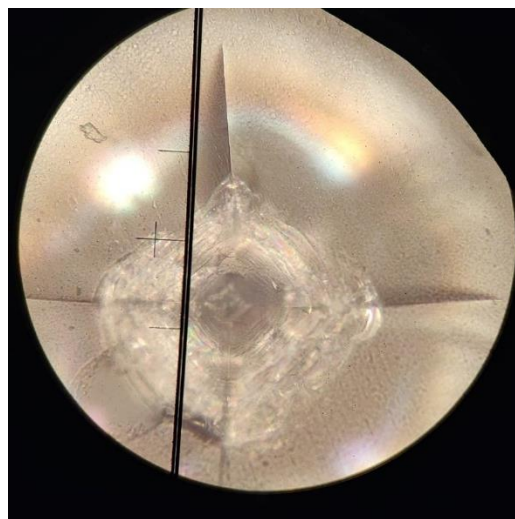
c) Vidro cerâmico AAS permutado a 420°C 9h, ensaiado com 5kg 20seg



d) Vidro cerâmico AAS permutado a 420°C, ensaiado 12h com 10kg 15seg



e) Vidro cerâmico AAS permutado a 450°C 12h, ensaiado com 10kg 15seg (metade da indentação)



f) Vidro cerâmico AAS permutado a 450°C 12h, ensaiado com 10kg 15seg (restante metade da indentação)

Figura 4.4: Exemplos de indentações produzidas durante a medição do K_{IC}

Tabela 4.5: Resultados de K_{IC} (carga de 5kg) para diferentes condições de permuta e diferentes tempos de carga

| | | Condições de permuta (temperatura, tempo) | | | | | | | |
|------------|---|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----|-------------|
| | | 420°C 9h | 420°C 12h | 420°C 30h | 450°C 9h | 450°C 12h | 450°C 30h | | |
| Carga (kg) | 5 | Indentação desformatada | Indentação desformatada | Indentação desformatada | Indentação desformatada | $K_{IC} = 4,27$ $c/a = 1,49$ | $K_{IC} = 2,63$ $c/a = 1,99$ | 15 | Tempo (seg) |
| | | $K_{IC} = 3,18$ $c/a = 1,86$ | $K_{IC} = 3,08$ $c/a = 1,80$ | $K_{IC} = 2,60$ $c/a = 2,12$ | $K_{IC} = 3,40$ $c/a = 1,64$ | Indentação desformatada | Indentação desformatada | 20 | |
| | | Indentação desformatada | Indentação desformatada | Indentação desformatada | $K_{IC} = 3,19$ $c/a = 1,70$ | Indentação desformatada | Indentação desformatada | 25 | |

Tabela 4.6: Resultados de K_{IC} (carga de 10kg) para diferentes condições de permuta e diferentes tempos de carga

| | | Condições de permuta (temperatura, tempo) | | | | | | | |
|------------|----|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|----|-------------|
| | | 420°C 9h | 420°C 12h | 420°C 30h | 450°C 9h | 450°C 12h | 450°C 30h | | |
| Carga (kg) | 10 | Sem fendas | Indentação desformatada | Indentação desformatada | Indentação desformatada | $K_{IC} = 1,86$ $c/a = 3,08$ | Indentação desformatada | 15 | Tempo (seg) |
| | | Indentação desformatada | Indentação desformatada | Indentação desformatada | Sem fendas | Indentação desformatada | Indentação desformatada | 20 | |
| | | Indentação desformatada | Indentação desformatada | Indentação desformatada | Indentação desformatada | $K_{IC} = 3,65$ $c/a = 1,6$ | Indentação desformatada | 25 | |

Tabela 4.7: Resultados de K_{IC} (carga de 20kg) para diferentes condições de permuta e diferentes tempos de carga

| | | Condições de permuta (temperatura, tempo) | | | | | | | |
|------------|----|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|----|-------------|
| | | 420°C 9h | 420°C 12h | 420°C 30h | 450°C 9h | 450°C 12h | 450°C 30h | | |
| Carga (kg) | 20 | Indentação desformatada | Indentação desformatada | Indentação desformatada | Indentação desformatada | $K_{IC} = 5,11$ $c/a = 1,73$ | Indentação desformatada | 15 | Tempo (seg) |
| | | Indentação desformatada | Indentação desformatada | Indentação desformatada | Indentação desformatada | Indentação desformatada | Indentação desformatada | 20 | |
| | | Indentação desformatada | Indentação desformatada | Indentação desformatada | Indentação desformatada | Indentação desformatada | Indentação desformatada | 25 | |

Foi feita uma análise de DRX (Figura 4.5) à amostra que sofreu um maior tempo de permuta (30h) à temperatura mais elevada (450°C) de modo a perceber o efeito deste tratamento na cristalinidade da amostra.

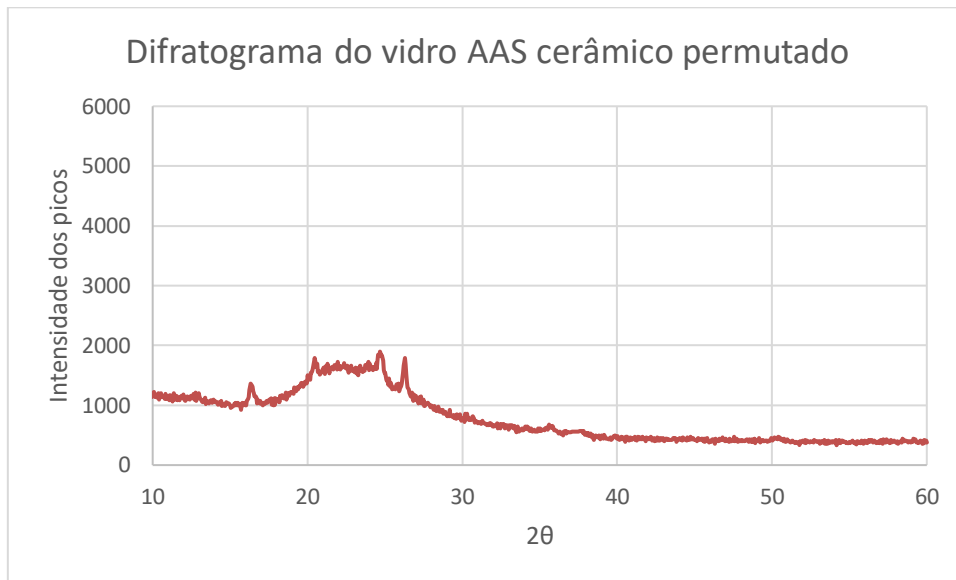


Figura 4.5: Difratograma do vidro AAS cerâmico permutado durante 30h a 450°C

O vidro AAS cerâmico permutado a 450°C 12h foi caracterizado segundo todos os métodos descritos no capítulo 3.5, sendo que a explanação exaustiva destes resultados se encontra no anexo C e o resumo desses resultados se encontra na Tabela 4.8. Estes vidros foram catalogados como AAS_cer_perm_número do provete.

Tabela 4.8: Resultados da caracterização dos vidros AAS cerâmicos permutados a 450°C 12h

| Vidro AAS cer. permutado | P [g/cm ³] | T [%] (700-750nm) | HV ₀₂ | E [GPa] | G [GPa] | ν | K_{IC} [MPa.m ^{1/2}] |
|-----------------------------|---------------------------|----------------------|------------------|-------------------|------------|--------|-------------------------------------|
| | | 2,46±0,01 | ≈ 86 | 773 ± 23 | 86 ± 1 | 35 ± 1 | 0,23 ± 1 |
| | $\sigma_{ruptura}$ [MPa] | | | Módulo de Weibull | | | c [μm] |
| | 362 ± 84 | | | 4,94 | | | 10,90 |

4.4 Vidro Gorilla Glass 5®

Para aferir o potencial de interesse destas composições e destes tratamentos térmico-químicos é importante comparar os resultados obtidos pelo vidro AAS, quer *as cast* quer após os tratamentos realizados, com resultados obtidos nas mesmas condições, com o que a indústria de telemóveis utiliza, nomeadamente os vidros Gorilla Glass 5® que são dos tipos de vidro mais comercializados para ecrã de smartphone.

Estes vidros foram sujeitos aos mesmos métodos de caracterização de modo a poder ser feita uma comparação direta de resultados. Os resultados dessa caracterização estão demonstrados exhaustivamente no anexo D e o resumo desses resultados encontra-se na Tabela 4.9. Estes vidros foram catalogados como Gor_número do provete. De notar que como estes vidros foram produzidos industrialmente existiram alguns ensaios que foram feitos por amostragem.

Tabela 4.9: Resultados da caracterização dos vidros Gorilla Glass 5®

| Vidro Gorilla Glass 5® | P [g/cm ³] | T [%] (700-750nm) | HV ₀₂ | E [GPa] | G [GPa] | ν | K _{IC} [MPa.m ^{1/2}] |
|---------------------------|---------------------------|----------------------|------------------|-------------------|------------|-----------|--|
| | 2,42±0,01 | 96 | 579 ± 11 | 72 ± 1 | 30 ± 1 | 0,22±0,00 | 1,2 ± 0,1 |
| | $\sigma_{ruptura}$ [MPa] | | | Módulo de Weibull | | | c [μm] |
| | 271 ± 97 | | | 3,11 | | | 7,75 |

Capítulo 5

Discussão de resultados

5.1 Definição do tratamento térmico

Foram realizados vários testes preliminares e verificou-se que o tratamento térmico que produzia um bom compromisso de otimização entre os resultados de dureza (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**) e de transmissão (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**) seria o par 575°C-1h. Apesar do TT a 580°C durante 1h produzir melhores resultados de dureza, a sua transmissão é claramente comprometida, o que invalida esta escolha para o TT. Os resultados de transmissão do TT a 570°C durante 1h não são mostrados pois são bastante semelhantes com os resultados de 575°C, porém, dada a sua menor dureza a escolha também não recaiu nestas condições. A espessura das amostras é de 1,2mm.

Tabela 5.1: Evolução da dureza com diferentes condições de TT

| Condições para TT | Dureza (HV) |
|-------------------|--------------|
| As cast | 620 ± 8 |
| 570°C 1h | 668 ± 12 |
| 575°C 1h | 679 ± 14 |
| 580°C 1h | 719 ± 13 |

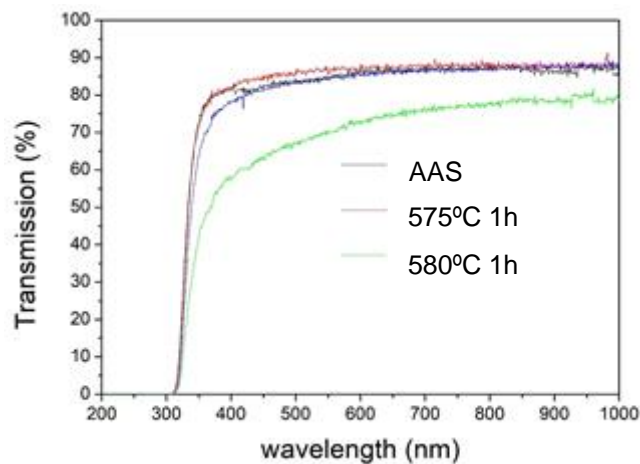


Figura 5.1: Evolução da transmissão com diferentes condições de TT

5.2 Transmissão

Dada a potencial aplicação dos vidros testados (écrans de telemóvel), a transmissão das amostras é uma das propriedades que necessita de maior controlo ao longo dos tratamentos efetuados.

Através da Tabela 5.2 é possível verificar que os tratamentos realizados não impactam significativamente nos resultados da transmissão. O processo de tratamento térmico poderia diminuir a transmissão das amostras na medida em que a cristalização das amostras faz com que estas se tornem opacas, porém como tal não ocorreu significa que não ocorreu crescimento de cristais, mas apenas nucleação, tal como pretendido. Relativamente ao processo de permuta iónica já tinha sido concluído no trabalho anterior^[6] que este tratamento químico não afeta a transmissão das amostras.

Tabela 5.2: Evolução da transmissão ao longo dos tratamentos efetuados no vidro AAS

| Temperatura permuta (°C) | Tempo permuta (h) | Antes TT (%) | Após TT (%) | Após permuta (%) | Varição total (%) |
|--------------------------|-------------------|--------------|-------------|------------------|-------------------|
| 420 | 9 | 86 | 86 | 87 | 1,05 |
| | 12 | 88 | 85 | 87 | - 2,75 |
| | 30 | 90 | 90 | 90 | 0,69 |
| 450 | 9 | 90 | 86 | 85 | - 4,82 |
| | 12 | 90 | 86 | 86 | - 4,47 |
| | 30 | 91 | 86 | 84 | - 8,33 |

A variação indicada na Tabela 5.2 retrata a diferença entre o resultado após a permuta (vidro cerâmico AAS permutado) e o resultado antes do tratamento térmico (vidro AAS) e apesar de ser bastante residual pode ser explicada pelo manuseamento das amostras que introduz riscos e com isso ocorre a diminuição da transmissão, não podendo ser diretamente imputada aos tratamentos efetuados.

Deve ainda ser feita uma comparação entre as transmissões obtidas pelos vidros Gorilla Glass 5[®] (produzidos industrialmente e aplicados comercialmente em telemóveis de gama média/ alta) e as obtidas pelos vidros AAS, AAS cerâmico e AAS cerâmico permutado. Esta comparação encontra-se na Figura 5.2 e permite concluir que a transmissão atingida pelos vidros comerciais é mais elevada porém os outros vidros conseguem cumprir o objetivo da aplicação pretendida com a transmissão obtida. Na mesma figura estão ainda representados os resultados de transmissão do vidro AAS apenas permutado a 450°C 12h e é possível concluir que não houve alterações substanciais relativamente à transmissão do vidro AAS cerâmico permutado nas mesmas condições. A espessura das amostras dos vidros Gorilla Glass 5[®] é de 0,8mm e das restantes amostras é de 1,2mm.

Comparação entre vários vidros relativamente à transmissão

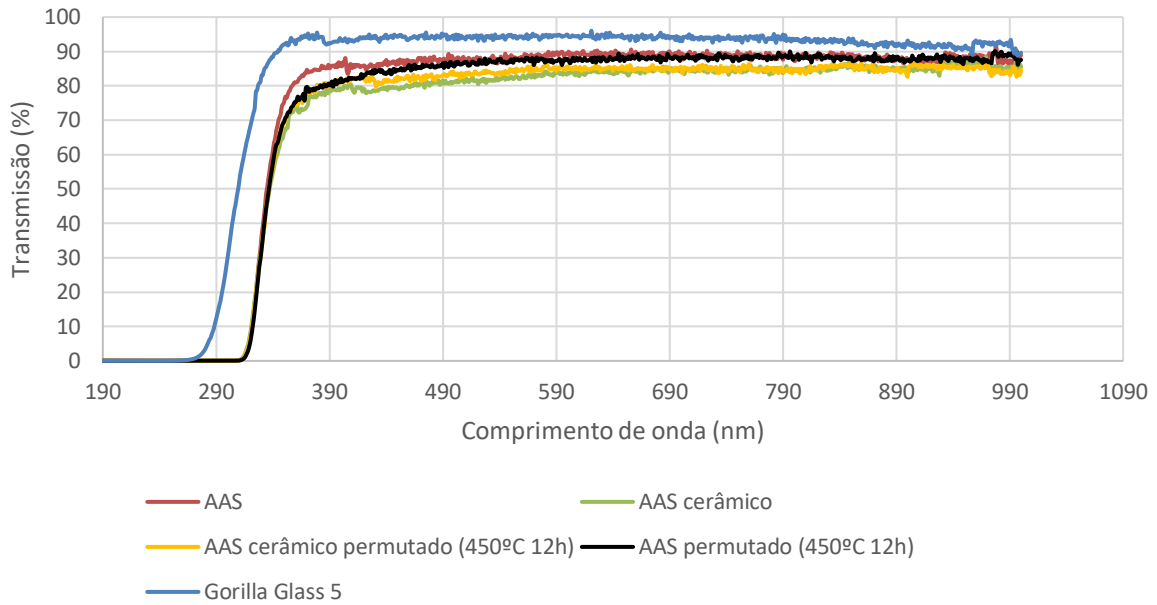


Figura 5.2: Comparação entre transmissão de vários vidros

5.3 Dureza

Neste estudo a maior atenção recai sobre a dureza uma vez que esta, em conjugação com a tenacidade à fratura (K_{IC}), permitem obter conclusões relacionadas com o efeito dos tratamentos induzidos no vidro e assim decidir qual o par tempo-temperatura que potenciam as suas propriedades mecânicas.

Na Tabela 5.3 encontra-se a evolução da dureza ao longo dos vários tratamentos imputados no vidro e é possível concluir que ocorreu um aumento substantivo da dureza do vidro AAS cerâmico permutado comparativamente ao vidro AAS (antes TT).

Tabela 5.3: Evolução da dureza ao longo dos tratamentos efetuados no vidro AAS

| Temperatura permuta (°C) | Tempo permuta (h) | Antes TT (HV) | Após TT (HV) | Após permuta (HV) | Varição total (%) |
|--------------------------|-------------------|---------------|--------------|-------------------|-------------------|
| 420 | 9 | 620 ± 8 | 675 ± 16 | 720 ± 14 | 16,29 |
| | 12 | 620 ± 8 | 673 ± 13 | 763 ± 21 | 23,26 |
| | 30 | 620 ± 8 | 674 ± 15 | 745 ± 20 | 20,33 |
| 450 | 9 | 620 ± 8 | 692 ± 12 | 755 ± 20 | 21,78 |
| | 12 | 620 ± 8 | 693 ± 13 | 773 ± 23 | 24,84 |
| | 30 | 620 ± 8 | 672 ± 17 | 763 ± 23 | 23,06 |

Na Figura 5.3 é possível comparar a dureza nas várias fases do processo: AAS, AAS permutado a 420°C e 450°C, AAS cerâmico, AAS cerâmico permutado a 420°C e 450°C e ainda o vidro Gorilla Glass 5[®]. Após a análise do gráfico conclui-se que a dureza para os vidros AAS cerâmicos permutados

atingiu um pico às 12h em ambas as temperaturas sendo que depois ocorre uma diminuição, mais acentuada para a temperatura superior. Já a dureza dos vidros AAS permutados atinge um máximo a 450°C no mesmo tempo de permuta mas para permuta a 420°C o pico é atingido às 30h. As durezas mais elevadas são atingidas para vidros AAS cerâmicos permutados sendo que o pico de dureza é atingido para a permuta de 12h. Assim pode concluir-se que os tratamentos térmico e químico apresentam resultados cumulativos relativamente à dureza. De referir ainda que o vidro Gorilla Glass 5[®], de acordo com uma patente publicada pela sua produtora (Corning Glass)[70], é um aluminossilicato sujeito a permuta iónica mas a sua dureza é inferior à do vidro AAS, vidro *as cast*.

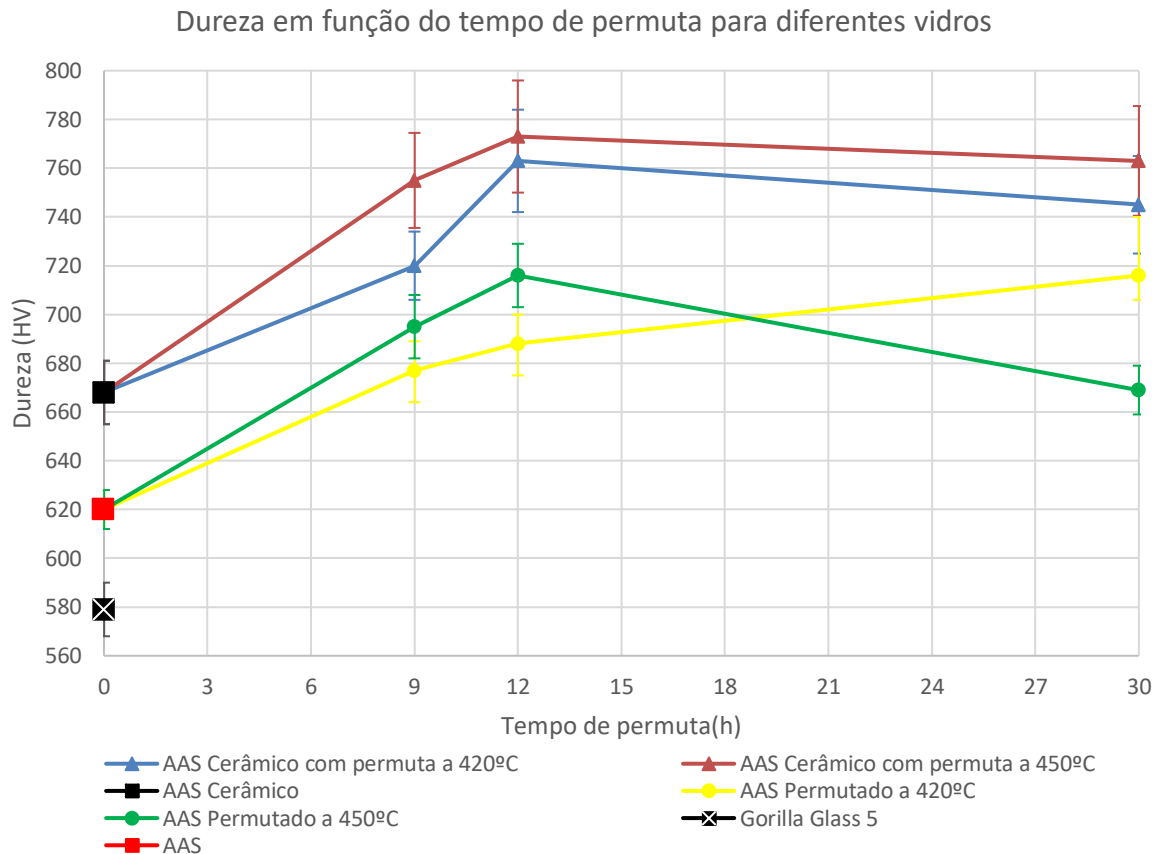


Figura 5.3: Dureza em função do tempo de permuta para diferentes vidros

A diminuição de dureza, mais acentuada a temperaturas superiores e/ou tempos maiores de permuta iónica, já foi estudada por Erdem *et al.*[71] e deve-se a um fenómeno de relaxação viscoelástico aliado com um fenómeno de relaxação estrutural superficial. O fenómeno de relaxação viscoelástico pode ser explicado pela Eq. 5.1 onde ψ representa o ângulo de dilatação da estrutura (que tende para zero com o aumento da temperatura) e $\sigma_{núcleo}(t)$ representa a tensão do núcleo que aumenta com o fator $t^{1/2}$ e faz com que a compressão superficial diminua[72].

$$\sigma(0, t) = \sigma_{núcleo}(t) - \frac{kE}{1 - \nu} \psi(t) \quad \text{Eq. 5.1}$$

Através da análise do gráfico é possível concluir que o par tempo/ temperatura que permite maior aumento de dureza é 12h a 450°C, porém para tomar uma decisão esta análise deve ser complementada

com análise dos resultados da tenacidade à fratura (K_{IC}).

5.4 Tenacidade à fratura

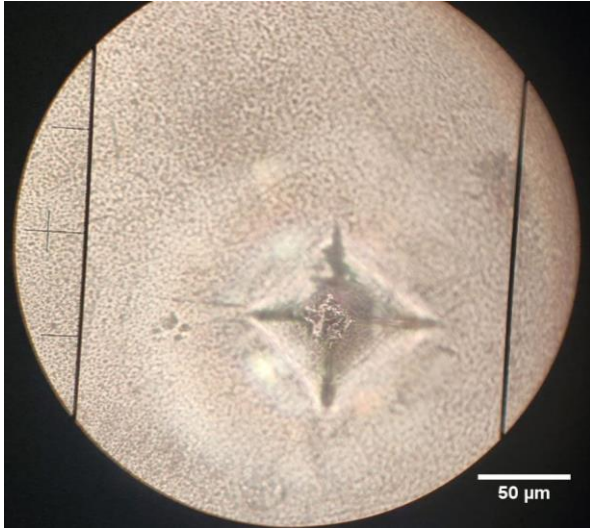
Ao contrário do que aconteceu com as medições da tenacidade à fratura dos vidros AAS permutados^[6], em que as medições efetuadas com 5kg durante 15 segundos conseguiram produzir indentações cuja relação c/a cumpria o requisito exigido pela norma JIS R 1607[56], no caso dos vidros AAS cerâmicos permutados isso não aconteceu por isso não foi possível fazer uma análise quantitativa mas apenas uma análise qualitativa das indentações obtidas, sendo que quanto mais deformada e quanto maiores forem as fendas piores serão os valores de tenacidade à fratura. De acordo com a norma JIR R 1607[56] a relação entre as fendas e as diagonais das indentações deverá ser superior a 2,5. Para a realização desta análise foi necessário variar as cargas e os seus tempos de aplicação entre 10kg, 20kg e 30kg e 15seg, 20seg e 25seg, conforme demonstrado na Tabela 4.5 até à Tabela 4.7.

Na Tabela 5.4 estão compilados os “melhores” ensaios de cada condição de permuta. Ao realizar esta análise é possível concluir que as amostras cerâmicas permutadas a 450°C apresentarão melhores resultados de K_{IC} . De entre as amostras tratadas a 450°C deve ser excluída a permuta a 30h já que produz uma indentação mais distorcida comparativamente com as permutas a 9h e 12h à mesma temperatura.

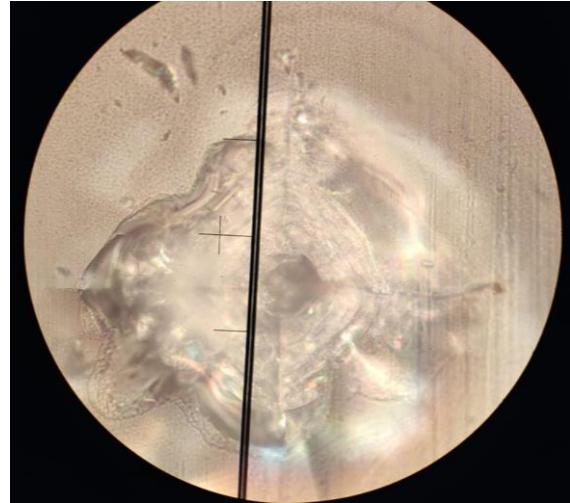
Tabela 5.4: "Melhores" ensaios de K_{IC} para cada condição de permuta

| Condição permuta | Carga e tempo | K_{IC} | c/a |
|------------------|--|----------|------|
| 420°C 9h | 5kg 20seg | 3,18 | 1,86 |
| 420°C 12h | 5kg 20seg | 3,08 | 1,80 |
| 420°C 30h | 5kg 20seg | 2,60 | 2,12 |
| 450°C 9h | 5kg 20seg | 3,40 | 1,64 |
| 450°C 12h | 10kg 15seg | 1,86 | 3,08 |
| 450°C 30h | Indentações deformadas em qualquer carga e tempo | | |

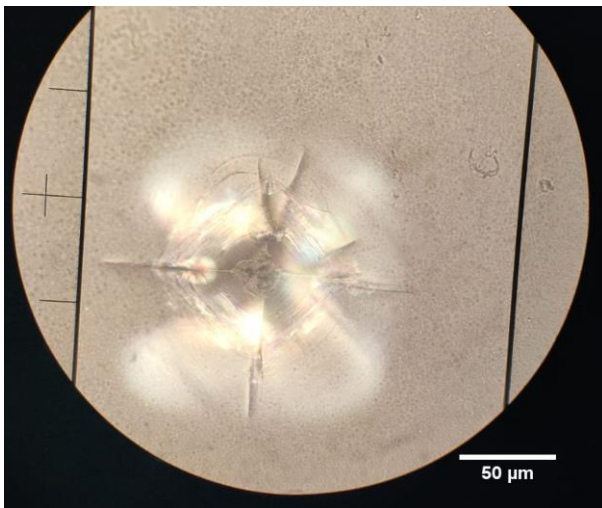
Através da Figura 5.4 é possível prever que as amostras permutadas durante 9h (figuras a) e b)) teriam maior valor de tenacidade, porém observando as figuras c) e d) é concluído exatamente o oposto, o que significa que os valores de tenacidade à fratura para estes dois tempos de permuta a 450°C não devem ser muito diferentes.



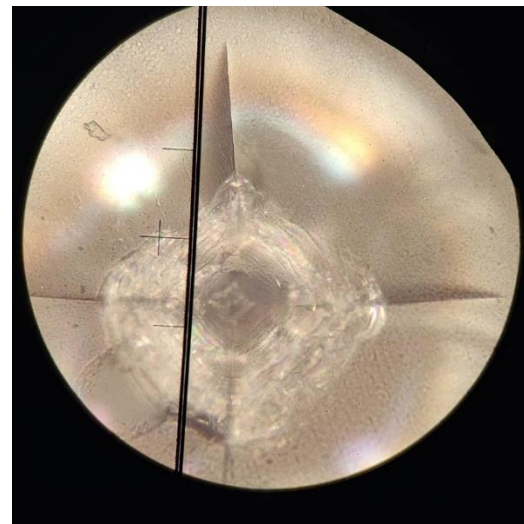
a) Vidro AAS cerâmico permutado a 450°C 9h, ensaiado com 5kg 15seg



b) Vidro AAS cerâmico permutado a 450°C 9h, ensaiado com 10kg 15seg



c) Vidro AAS cerâmico permutado a 450°C 12h, ensaiado com 5kg 15seg



d) Vidro AAS cerâmico permutado a 450°C, ensaiado 12h com 10kg 15seg

Figura 5.4: Fotografias de indentações produzidas para permutas a 450°C 9h e 12h

Na Tabela 5.5 encontra-se uma comparação entre os K_{IC} medidos para os vários tipos de vidro estudados. É possível concluir que o vidro AAS permutado apresenta maior valor de tenacidade já que o tratamento térmico no vidro faz aumentar as tensões superficiais diminuindo assim o K_{IC} , uma vez que a presença de cristais não é suficiente para impedir a propagação de fendas. É ainda importante referir que todos os vidros AAS quer sejam *as cast*, permutados ou cerâmicos apresentam melhores valores de tenacidade à fratura do que os vidros comerciais Gorilla Glass 5[®], o que significa que esta composição representa por si só uma otimização das propriedades mecânicas, conforme também verificado na dureza.

Tabela 5.5: Comparação entre os K_{IC} de diferentes tipos de vidro estudados

| Vidro AAS | Vidro AAS permutado (450°C 12h) | Vidro cerâmico AAS | Vidro cerâmico AAS permutado (450°C 12h) | Vidro Gorilla Glass 5 [®] |
|-----------|---------------------------------|--------------------|--|------------------------------------|
| 1,7 ± 0,1 | 2,2 ± 0,1 | 1,6 ± 0,1 | 1,9 ± 0,1 | 1,2 ± 0,1 |

Numa investigação de Quinn *et al.*[73] foram realizadas medições da tenacidade de fratura de várias amostras, nomeadamente de vidros cerâmicos aluminossilicatos de lítio, cujos resultados foram de 0,925 para vidro do tipo SCHOTT Zerodur® e de 0,867 para vidro SCHOTT Robax®, o que permite concluir que os resultados alcançados para todos os tipos de AAS são melhorados, relativamente a estes.

5.5 Difração de Raio-X

A principal função do tratamento térmico imposto aos vidros é a produção de um vidro cerâmico. De modo a avaliar a cristalinidade induzida no vidro e ainda identificar as fases presentes deve ser utilizada a difração de raio-X (DRX).

Na Figura 5.5 encontra-se a compilação da Figura 4.2, Figura 4.3 e Figura 4.5 que permite comparar os difratogramas nos três estágios do processo: AAS (*as cast*), AAS cerâmico (após ter sido sujeito ao tratamento térmico) e ainda AAS cerâmico permutado (após ter sido sujeito a permuta iónica), respetivamente. Tal como seria de esperar o vidro AAS é totalmente amorfo, o vidro AAS cerâmico apresenta uma fração cristalina e o vidro AAS cerâmico permutado, ainda que tenha menos fração cristalina (picos menos evidentes), ainda pode ser considerado cerâmico.

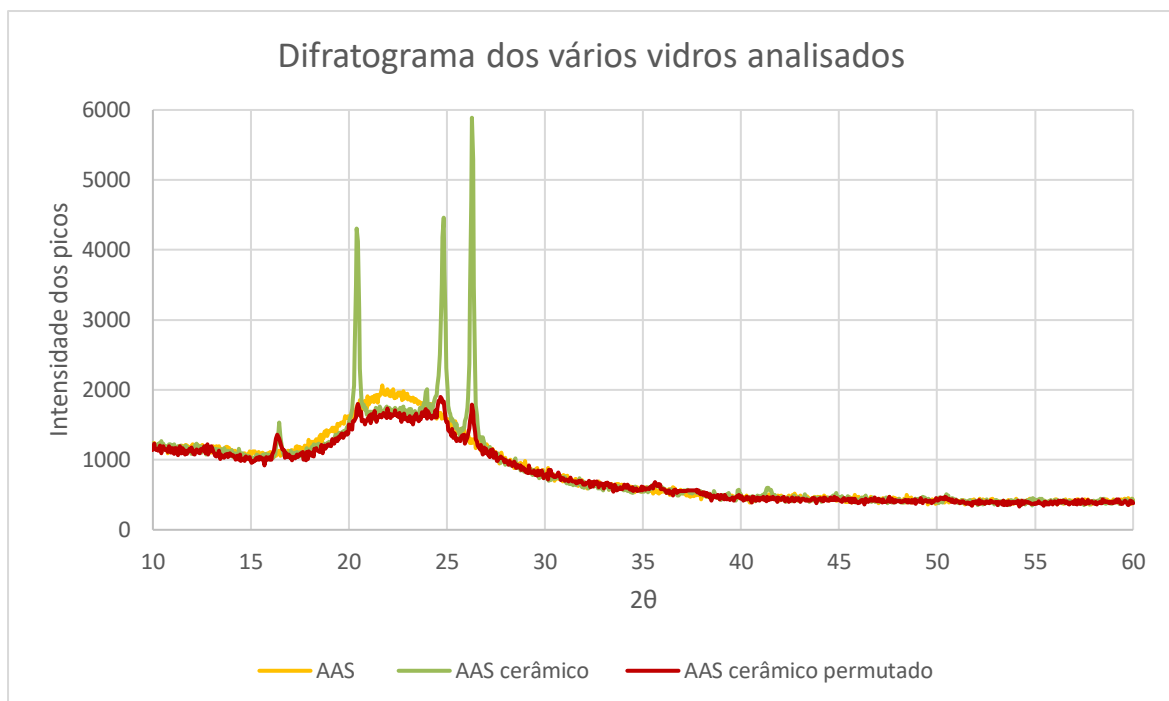


Figura 5.5: Compilação dos difratogramas dos vários vidros analisados

Analisando a base de dados e a literatura disponíveis para a composição utilizada é possível encontrar duas cartas que podem corresponder às fases presentes no difratograma obtido. Na Figura 5.6 encontram-se as cartas 89-8940, que corresponde a uma fase beta-quartzo e 35-794 uma fase beta-spodumene que são as cartas que melhor retratam os resultados obtidos.

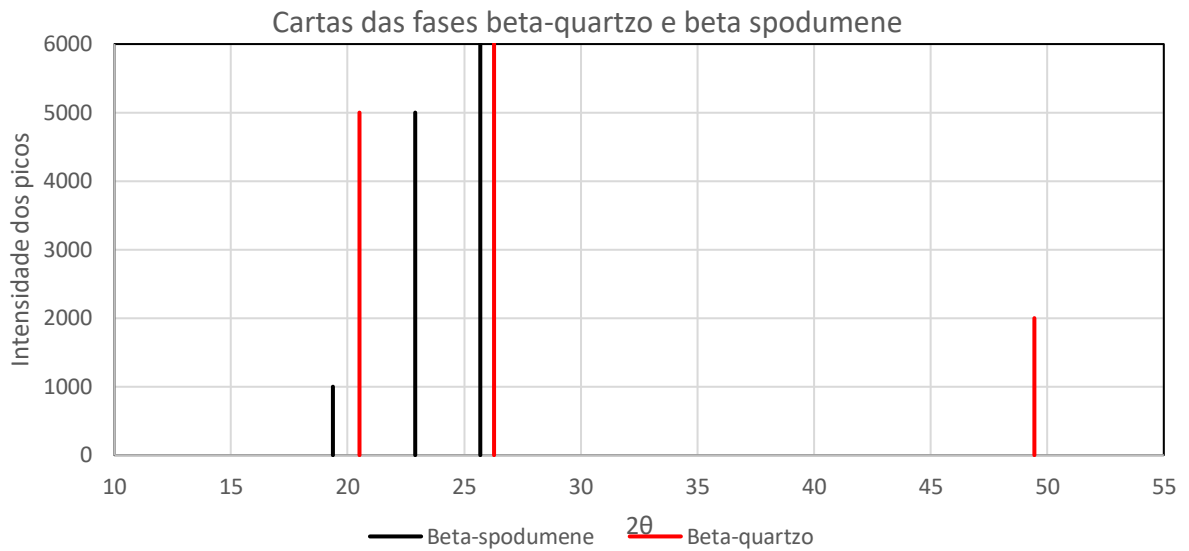


Figura 5.6: Cartas das fases beta-quartzo e beta spodumene

Na Figura 5.7 encontram-se as cartas juntamente com os difratogramas obtidos para os diferentes tipos de vidro: AAS, AAS cerâmico e AAS cerâmico permutado a 450°C 30h. Tal como previsto na literatura, as fases beta-quartzo e beta-spodumene encontram-se presentes nestes vidros sendo que ainda é possível existirem outras fases com menor expressão já que a presença de agentes nucleantes introduz fases ligeiramente diferentes das existentes nas cartas da literatura.

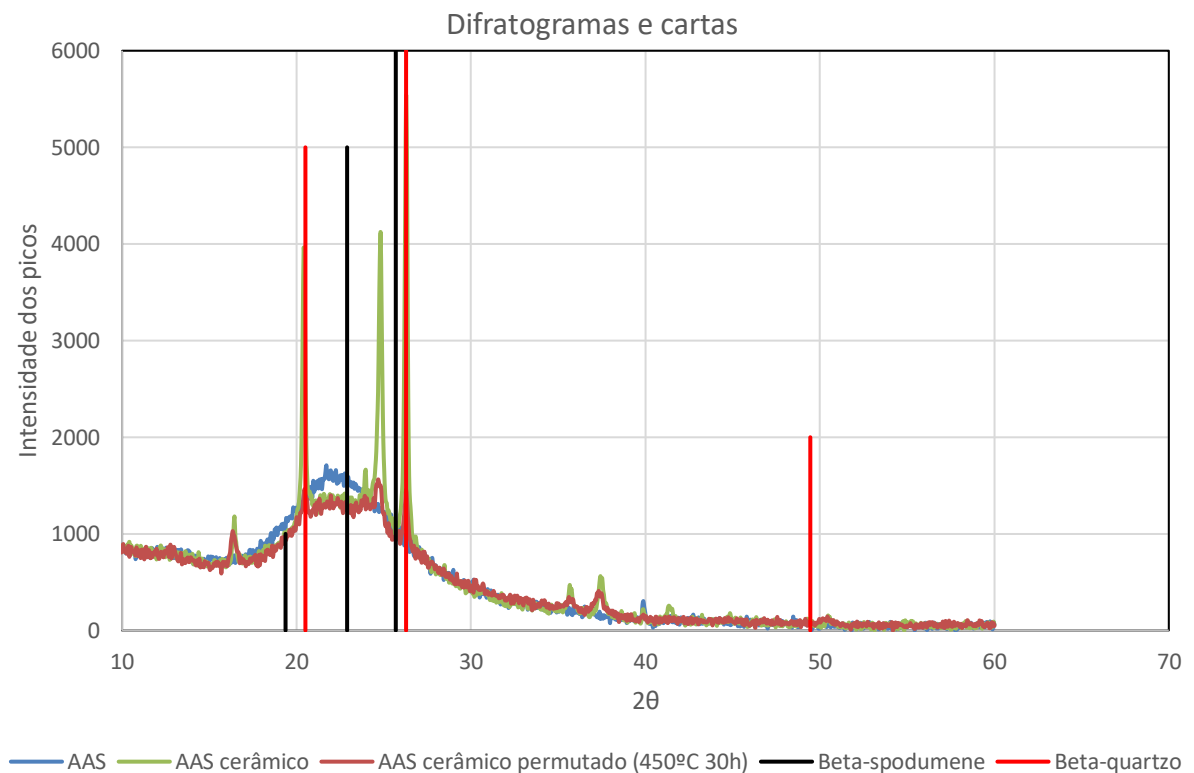


Figura 5.7: Difratogramas e cartas

Os resultados desta análise foram certamente afetados por alguns erros experimentais^[41] normais neste tipo de ensaio. Através dos difratogramas é também possível obter a percentagem cristalina presente no vidro cerâmico e no vidro cerâmico permutado, através de um cálculo empírico e que resulta em valores indicativos e não absolutos. O raciocínio utilizado para este cálculo foi o cálculo da área da bossa amorfa no vidro totalmente amorfo (AAS), que representa os 100% amorfo e consequentemente 0% cristalino, e depois fazer o cálculo da área para a mesma bossa no difratograma do vidro AAS cerâmico e do AAS cerâmico permutado e através de uma interpolação destas áreas é obtida a percentagem amorfa e consequentemente a cristalina. Na Tabela 5.6 encontram-se os valores obtidos para as frações cristalina e amorfa dos vidros referidos sendo que é de notar que a fração cristalina diminuiu após a permuta iónica a elevada temperatura (450°C) e elevado tempo de duração (30h) conforme a literatura tinha descrito, no fenómeno de amorfização.

Tabela 5.6: Determinação das frações cristalina e opaca de vários vidros

| | Fração cristalina | Fração amorfa |
|--|-------------------|---------------|
| Vidro AAS | 0 % | 100 % |
| Vidro AAS cerâmico | 8% | 92% |
| Vidro AAS cerâmico permutado a 450°C 30h | 3% | 97% |

5.6 Constantes elásticas

As constantes elásticas foram medidas no vidro AAS (*as cast*), no vidro AAS cerâmico e no vidro AAS permutado a 450°C 12h, sendo que conforme está na Tabela 5.7 as constantes elásticas não sofrem alterações significativas em nenhum dos estágios do processo.

Tabela 5.7: Comparação entre as constantes elásticas dos vários tipos de vidro

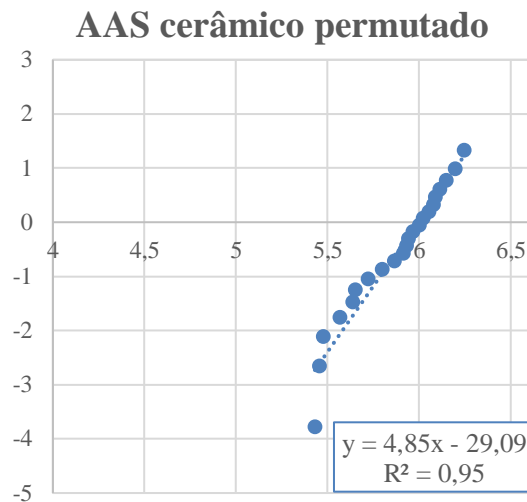
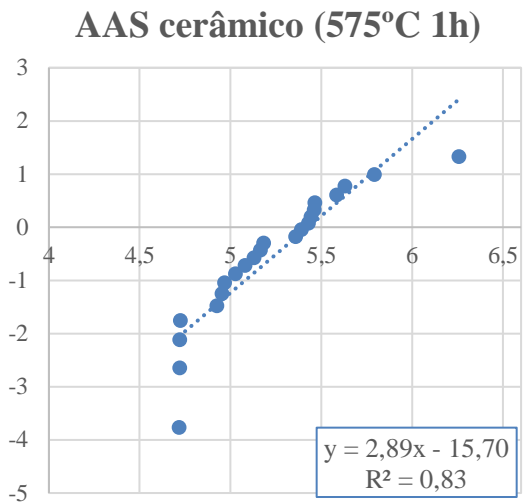
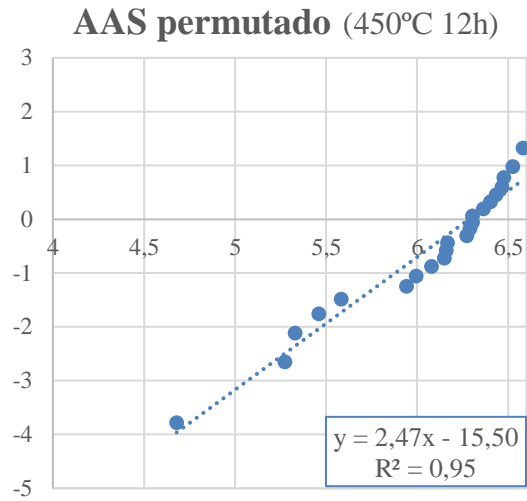
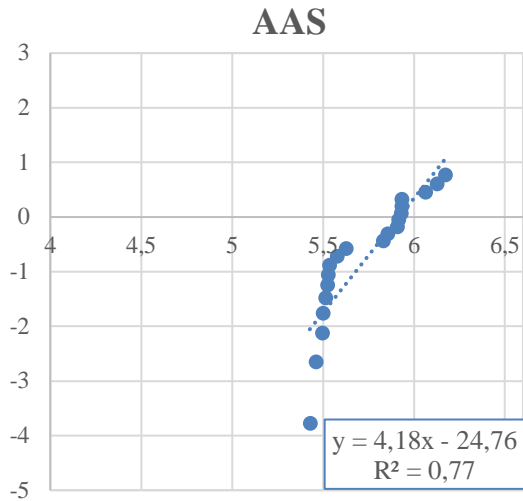
| | E [GPa] | G [GPa] | ν |
|--|------------|------------|--------------|
| Vidro AAS | 87 ± 1 | 35 ± 1 | $0,23 \pm 1$ |
| Vidro AAS permutado a 450°C 12h | 87 ± 1 | 35 ± 1 | $0,23 \pm 1$ |
| Vidro AAS cerâmico | 85 ± 1 | 34 ± 1 | $0,24 \pm 1$ |
| Vidro AAS cerâmico permutado a 450°C 12h | 86 ± 1 | 35 ± 1 | $0,23 \pm 1$ |

5.7 Resistência à fratura

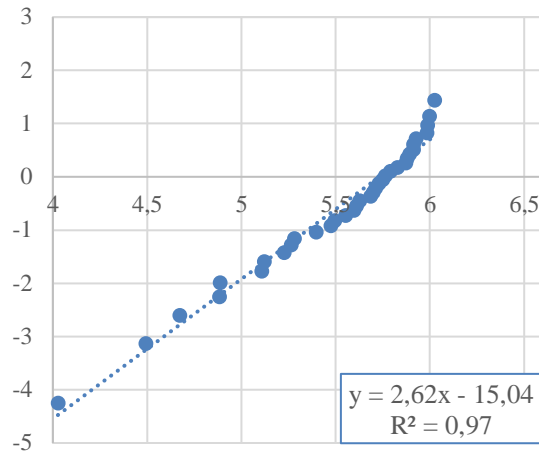
Na Figura 5.8 encontram-se os gráficos obtidos nos ensaios *ring-on-ring* que permitem aferir a resistência à fratura das amostras. A análise destes dados deve ser feita com recurso à estatística de Weibull, permitindo assim uma primeira análise que deve ser comparativa entre as amostras ensaiadas.

A primeira análise que pode ser feita é relativa à dispersão dos resultados, fator evidenciado pelo valor de R^2 (coeficiente de determinação). O coeficiente de determinação pode ser entendido como uma medida de ajuste da regressão linear aos dados e varia entre 0 (regressão linear nada ajustada aos dados) e 1 (regressão linear perfeitamente ajustada aos dados). Assim, com os dados da figura é possível concluir que existiu maior dispersão no caso dos vidros AAS (*as cast*) e menor dispersão nos vidros Gorilla Glass 5[®].

O módulo de Weibull pode ser entendido como o declive da reta da regressão linear, assim tem-se que é maior nos vidros AAS cerâmicos permutados e menor nos vidros AAS permutados. O módulo de Weibull não é uma propriedade mecânica, estando relacionado com a distribuição de defeitos na amostra. É importante referir que todas as amostras, exceto as amostras Gorilla Glass 5[®] que já foram adquiridas polidas, foram sujeitas ao mesmo tipo de polimento com CNC, podendo assim ser comparadas.



Gorilla Glass 5



e)

Figura 5.8: Gráficos obtidos no ensaio de resistência à fratura de todos os vidros estudados

Na Tabela 5.8 encontra-se uma compilação dos resultados da tensão de rutura, módulo de weibull e tamanho de defeito crítico. O valor de c é calculado a partir da transformação da Eq. 2.28, assumindo que Y tem o mesmo valor para todos os casos, 1,59 pois é assumido que as fendas têm a mesma geometria já que foram sujeitos ao mesmo tratamento de polimento, que resulta na Eq. 5.2.

$$K_{IC} = Y\sigma_f\sqrt{c^*} \Leftrightarrow c^* = \left(\frac{K_{IC}}{Y\sigma_f}\right)^2 \quad \text{Eq. 5.2}$$

Tabela 5.8: Resultados de tensão de rutura e módulo de Weibull para todos os vidros ensaiados

| | σ_{rutura} [MPa] | Módulo de Weibull | c [μm] |
|--------------|-------------------------|-------------------|-----------------------|
| AAS | 308 ± 85 | 4,28 | 12,05 |
| AAS perm. | 465 ± 172 | 2,47 | 8,85 |
| AAS C. | 201 ± 92 | 2,89 | 25,06 |
| AAS C. Perm. | 362 ± 84 | 4,94 | 10,90 |
| GG5 | 271 ± 97 | 3,11 | 7,75 |

Dado que não ocorre uma variação substantiva nos valores de tenacidade à fratura entre os vidros analisados e dado que foram sujeitos ao mesmo tipo de polimento (obtendo-se, previsivelmente, o mesmo tipo de defeito e a mesma ordem de grandeza do seu tamanho), a variação de tensões de rutura entre os vidros só pode ser justificada pela existência de tensões internas induzidas pelos tratamentos dos vidros.

As tensões internas nos vidros cerâmicos variam consoante a percentagem de cristalinidade induzida pelo tratamento térmico e são do tipo triaxiais. Durante a realização do ensaio *ring-on-ring*, as tensões triaxiais já existentes nos vidros irão somar-se com as tensões equibiaxiais induzidas no ensaio, o que irá provocar uma rutura “prematura” dos vidros cerâmicos, justificando assim os resultados obtidos pelos vidros cerâmicos neste ensaio.

Com a permuta iônica é possível melhorar as propriedades mecânicas, quer seja com este tratamento unicamente ou em conjugação com o tratamento térmico.

Na Tabela 5.9 é possível comparar os resultados dos ensaios de resistência à fratura obtidos neste

trabalho com os obtidos em amostras que não foram sujeitas ao polimento por CNC^[6] para as amostras AAS. É possível concluir que o “mau” polimento estava a mascarar os resultados mecânicos da composição AAS uma vez o polimento por CNC fez com que fossem eliminados os defeitos maiores que se encontravam na superfície das amostras e com isso fazer aumentar os valores de tensão de rutura, uma vez que o defeito crítico tem dimensões muito inferiores.

Tabela 5.9: Comparação de resultados mecânicos entre AAS polido e não polido por CNC

| | σ_{rutura} [MPa] | Módulo de Weibull | c [μm] |
|------------------------|-------------------------|-------------------|---------------------|
| AAS polido por CNC | 308 ± 85 | 4,28 | 12,05 |
| AAS não polido por CNC | 120 ± 26 | 5,50 | 107,62 |

Na Tabela 5.10 é possível comparar os resultados da rugosidade medida em vidros polidos manualmente e polidos por CNC e é possível concluir o esperado: com o polimento CNC diminuiu os buracos e as descontinuidades na superfície dos vidros.

Tabela 5.10: Comparação entre rugosidades dos vidros polidos por CNC e polidos manualmente

| | R_a [nm] | R_z [nm] |
|------------------------|-----------------|------------------|
| AAS polido por CNC | $0,59 \pm 0,21$ | $12,25 \pm 9,57$ |
| AAS não polido por CNC | $3,05 \pm 0,65$ | $85,53 \pm 8,61$ |

5.8 Seleção das condições de permuta iónica

As variáveis importantes de analisar são a transmissão, que não deve alterar significativamente, a dureza e a tenacidade à fratura.

Conforme foi possível analisar ao longo dos resultados apresentados este tratamento químico não apresenta qualquer efeito na transmissão das permutas, que sofre uma diminuição, mas que não deve ser imputada a este tratamento, mas sim ao manuseamento das amostras. Relativamente à dureza é possível observar na Figura 5.3 que o máximo é atingido com o vidro AAS cerâmico permutado a 450°C 12h, com uma variação de cerca de 150HV (25%) em relação ao vidro AAS *as cast*. Quanto à tenacidade à fratura, esta é inferior ao vidro AAS permutado, porém o vidro AAS cerâmico permutado a 450°C 12h apresenta o único valor de tenacidade à fratura “válido”.

É possível então concluir que a permuta iónica a 450°C 12h é uma escolha segura para o par tempo/temperatura que permite uma melhor otimização das propriedades mecânicas.

5.9 Comparação entre vidros estudados

Na Tabela 5.11 encontra-se uma compilação de todos os resultados apresentados anteriormente para os vidros estudados: AAS, AAS permutado a 450°C 12h (AAS perm.), AAS cerâmico (AAS c.), AAS cerâmico permutado a 450°C 12h (AAS c. perm.) e Gorilla Glass 5[®] (GG5).

Olhando através dos diferentes ensaios realizados é possível concluir que a densidade, a transmissão e as constantes elásticas (E ; G ; ν) são constantes independentemente do tratamento utilizado, sendo estes valores utilizados como controlo para cada vidro utilizado, pois o facto de serem feitos individualmente podem trazer algumas imperfeições.

Através da restante caracterização é possível observar a evolução dos vidros ao longo dos tratamentos:

- A dureza é a propriedade que sofre uma evolução mais evidente já que existe um efeito cumulativo de aumento de dureza a cada tratamento utilizado, obtendo-se um aumento de cerca de 25%. Isto pode justificar-se pois cada tratamento realizado induz uma compressão superior à estrutura e, com isso, um aumento de dureza.
- A permuta iónica melhora a tenacidade à fratura, no entanto esta propriedade não é afetada grandemente exceto no caso dos vidros cerâmicos, já que o tratamento térmico introduz tensões triaxiais nos vidros, o que faz com que a tenacidade à fratura diminua.
- A tensão de rutura é superior nos vidros AAS permutados e a tensão de rutura mais baixa é registada pelos vidros cerâmicos, existindo uma diferença de 264 MPa entre os valores médios da tensão de rutura registados. O tratamento térmico de ceramização introduz tensões triaxiais que, juntamente com as tensões equibiaxiais induzidas no ensaio *ring-on-ring*, faz com que a tensão de rutura diminua.

É possível ordenar os vidros estudados de modo a fazer a análise individual de cada indicador:

- Dureza:
 $\text{AAS cerâmico permutado} > \text{AAS permutado} > \text{AAS cerâmico} > \text{AAS} > \text{Gorilla Glass 5}^{\text{®}}$
- Tenacidade à fratura (K_{IC}):
 $\text{AAS permutado} > \text{AAS cerâmico permutado} > \text{AAS} > \text{AAS cerâmico} > \text{Gorilla Glass 5}^{\text{®}}$
- Tensão de rutura:
 $\text{AAS permutado} > \text{AAS cerâmico permutado} > \text{AAS} > \text{Gorilla Glass 5}^{\text{®}} > \text{AAS cerâmico}$
- Módulo de Weibull:
 $\text{AAS cerâmico permutado} > \text{AAS} > \text{Gorilla Glass 5}^{\text{®}} > \text{AAS permutado} > \text{AAS cerâmico}$
- Tamanho de defeito crítico:
 $\text{AAS cerâmico} > \text{AAS} > \text{AAS cerâmico permutado} > \text{AAS permutado} > \text{Gorilla Glass 5}^{\text{®}}$

Tabela 5.11: Quadro de resultados dos vidros estudados

| | P [g/cm ³] | T [%] (700-750nm) | HV ₀₂ | E [GPa] | G [GPa] | v | K _{IC} [MPa.m ^{1/2}] |
|--------------|---------------------------|----------------------|-------------------|------------|------------|--------------|--|
| AAS | 2,49±0,01 | 92 | 620 ± 8 | 87 ± 1 | 35 ± 1 | 0,23 ± 1 | 1,7 ± 0,1 |
| AAS perm. | 2,49±0,01 | 81 | 716 ± 13 | 87 ± 1 | 35 ± 1 | 0,23 ± 1 | 2,2 ± 0,1 |
| AAS c. | 2,46±0,01 | 86 | 679 ± 14 | 85 ± 1 | 34 ± 1 | 0,24 ± 1 | 1,6 ± 0,1 |
| AAS c. Perm. | 2,46±0,01 | 86 | 773 ± 23 | 86 ± 1 | 35 ± 1 | 0,23 ± 1 | 1,9 ± 0,1 |
| GG5 | 2,42±0,01 | 96 | 579 ± 11 | 72 ± 1 | 30 ± 1 | 0,22±0,00 | 1,2 ± 0,1 |
| | σ_{rutura} [MPa] | | Módulo de Weibull | | | c [μ m] | |
| AAS | 308 ± 85 | | 4,28 | | | 12,05 | |
| AAS perm. | 465 ± 172 | | 2,47 | | | 8,85 | |
| AAS C. | 201 ± 92 | | 2,89 | | | 25,06 | |
| AAS C. Perm. | 362 ± 84 | | 4,94 | | | 10,90 | |
| GG5 | 271 ± 97 | | 3,11 | | | 7,75 | |

É possível fazer o percurso que cada tipo de vidro faz:

- Vidro AAS: tem dureza superior ao vidro Gorilla Glass 5[®] mas, relativamente aos vidros com tratamentos, tem dureza inferior. Relativamente à tenacidade à fratura, apresenta um resultado superior ao vidro AAS cerâmico e ao vidro comercial, porém é inferior aos vidros com permuta iónica e cerâmico com permuta iónica. A tensão de rutura dos vidros AAS é superior ao vidro comercial e ao vidro cerâmico mas é inferior ao vidro permutado e cerâmico permutado. No módulo de Weibull e no tamanho de defeito crítico é o segundo maior, estando atrás do AAS cerâmico permutado e do AAS cerâmico, respetivamente. Esta comparação permite concluir que a composição AAS, mesmo que sem qualquer tratamento térmico e/ou químico aplicado, representa uma melhoria relativamente aos vidros comerciais Gorilla Glass 5[®] analisados.
- Vidro AAS cerâmico: tem dureza superior ao vidro AAS e ao vidro comercial, porém apresenta um resultado de tenacidade à fratura pior que o vidro AAS. Este tipo de vidro apresenta os piores resultados de tensão de rutura e do módulo de Weibull, o que se traduz no maior valor de tamanho de defeito crítico. Este tratamento deve ser melhor estudado uma vez que estes resultados de propriedades mecânicas são fortemente influenciadas pela percentagem de cristalinidade induzida, o que significa que é necessário estudar se uma percentagem de cristalinidade inferior se traduz em melhores resultados mecânicos.
- Vidro AAS permutado: apresenta o segundo melhor resultado no que respeita à dureza e o melhor resultado de tenacidade à fratura bem como de tensão de rutura. No módulo de Weibull e no tamanho de defeito crítico este tipo de vidro apresenta o segundo pior resultado. Estes resultados significam que este tratamento químico induzido é o que tem melhores propriedades mecânicas.
- Vidro AAS cerâmico permutado: apresenta o melhor valor de dureza, traduzindo-se num aumento substantivo relativamente ao vidro AAS e ao vidro comercial estudado. Na tenacidade à fratura e na tensão de rutura apresentam o segundo melhor resultado de entre os vidros estudados, porém com uma diferença substantiva para o vidro AAS permutado. No caso do módulo de Weibull apresenta o maior resultado, sendo que o resultado do tamanho

de defeito crítico é o terceiro na escala. Estes resultados significam que o tratamento de ceramização faz um efeito cumulativo com a permuta iônica no resultado da dureza, porém nos resultados da tensão de ruptura o mesmo não acontece.

- Vidro Gorilla Glass 5[®]: comparando todos os tipos de vidro AAS com os vidros Gorilla Glass 5[®] é possível concluir que os primeiros obtiveram resultados superiores em todos os métodos de caracterização, o que pode indicar que esta composição aliada a estes tratamentos térmico e químico podem significar uma otimização das propriedades e uma melhoria na performance deste tipo de vidros.

Capítulo 6

Conclusão

Através da compilação dos resultados de caracterização dos vidros estudados neste trabalho (Tabela 5.11) é possível concluir que os vidros da composição AAS apresentam melhores resultados do que o vidro comercial estudado (Gorilla Glass 5[®]).

Pelo ensaio de DRX foi confirmada a existência de fases cristalinas nos vidros tratados termicamente, sendo as principais fases encontradas a fase β -quartzo e β -spodumene, como previsto na literatura. Foi ainda concluído que a percentagem de cristalinidade nestes vidros após o tratamento térmico de 575°C-1h atinge os 8%, diminuindo para 3% após a permuta iónica o que indicia que os vidros sofreram amorfização, um fenómeno também previsto na literatura para este tipo de vidros.

Relativamente à dureza, tanto o tratamento térmico como a permuta iónica (450°C-12h), isoladamente, significam um aumento de dureza na ordem dos 7% e 13%, respetivamente. Porém, quando os dois tratamentos são combinados surge um aumento cumulativo que representa um aumento de dureza na ordem dos 25%, atingindo um máximo de 773HV.

A tenacidade à fratura (K_{IC}) não foi avaliada quantitativamente nos vidros AAS cerâmicos permutados já que, mesmo após um aumento de carga aplicada e/ ou tempo de carregamento, não foram geradas fendas suficientes para realizar a medição dentro da norma e na maioria dos casos as indentações saíram desformatadas, o que impede a correta leitura dos valores. Apenas um dos pares temperatura-tempo permitiu a correta medição das fendas (dentro do parametrizado na norma), a permuta iónica a 450°C-12h, porém o seu valor de tenacidade à fratura é inferior ao obtido para o vidro AAS permutado nas mesmas condições. Deve ainda ser referido que esta propriedade sofreu uma diminuição após o tratamento térmico.

Quanto às propriedades mecânicas, estas não são propriamente otimizadas com a conjugação de tratamentos térmico e químico uma vez que os melhores resultados mecânicos, nomeadamente na tensão de rutura, são obtidos pelos vidros sujeitos “apenas” a permuta iónica a 450°C durante 12h (tensão média de 465MPa). Uma justificação para os piores resultados vidros AAS cerâmicos permutados (tensão média de 365MPa) é a introdução de tensões triaxiais durante o tratamento térmico que irão fazer com que estes vidros fracturem em tensões inferiores, sendo por isso que o vidro AAS cerâmico é o vidro que obtém piores resultados de entre todos os estudados (tensão média de 201 MPa).

É possível concluir que a composição AAS permite uma otimização das propriedades mecânicas pois obtém melhores resultados que os vidros comerciais analisados. A permuta iónica é o tratamento que permite uma maior otimização nas propriedades mecânicas. O tratamento térmico de ceramização pode permitir uma otimização das propriedades mecânicas, mas deve ser mais estudado de forma mais aprofundada.

Capítulo 7

Trabalho futuro

Uma conclusão retirada deste trabalho é que o trabalho futuro deverá passar por um estudo mais aprofundado do tratamento térmico nomeadamente o efeito da percentagem de cristalinidade nas propriedades mecânicas de modo a aferir se este tratamento pode otimizar as propriedades do vidro.

Este estudo pode ser produzido a partir da mesma composição com várias outras técnicas de modo a concluir se estas produzem ou não otimização das propriedades mecânicas. Pode ainda ser equacionada uma combinação entre tratamentos, tal como relatado neste trabalho.

De entre outras técnicas, as seguintes encontram-se retratadas na literatura com resultados promissores:

- Tratamento térmico de recozimento nas propriedades mecânicas dos vidros cerâmicos
- Implantação iónica em vidros
- Dupla permuta iónica com combinação de KNO_3 e NaNO_3 em proporção
- Permuta iónica assistida por campo eléctrico

Anexo A – Caracterização do vidro AAS

| Referência | Do [mm] | $\pm\delta$ Do [mm] | to [mm] | $\pm\delta$ to [mm] | m [g] | $\pm\delta$ m [g] | E [GPa] | $\pm\delta$ E [GPa] | G [GPa] | $\pm\delta$ G [GPa] | ν | $\pm\delta \nu$ | σ_f [MPa] |
|------------|---------|---------------------|---------|---------------------|-------|-------------------|---------|---------------------|---------|---------------------|-------|-----------------|------------------|
| AAS_1 | 23,49 | 0,000 | 1,66 | 0,000 | 1,75 | 0,000 | 86 | 1 | 35 | 1 | 0,23 | 1 | 253,21 |
| AAS_2 | 23,50 | 0,000 | 1,65 | 0,005 | 1,74 | 0,000 | 88 | 1 | 35 | 1 | 0,23 | 1 | 248,21 |
| AAS_3 | 23,50 | 0,005 | 1,65 | 0,000 | 1,74 | 0,000 | 87 | 1 | 35 | 1 | 0,23 | 1 | 376,48 |
| AAS_4 | 23,52 | 0,000 | 1,66 | 0,005 | 1,75 | 0,000 | 86 | 1 | 35 | 1 | 0,22 | 1 | 243,57 |
| AAS_5 | 23,49 | 0,005 | 1,67 | 0,005 | 1,77 | 0,000 | 88 | 1 | 36 | 1 | 0,23 | 1 | 341,17 |
| AAS_6 | 23,49 | 0,005 | 1,67 | 0,000 | 1,77 | 0,000 | 88 | 1 | 36 | 1 | 0,23 | 1 | 278,12 |
| AAS_7 | 23,49 | 0,005 | 1,67 | 0,000 | 1,76 | 0,000 | 87 | 1 | 35 | 1 | 0,23 | 1 | 235,60 |
| AAS_8 | 23,49 | 0,005 | 1,66 | 0,009 | 1,77 | 0,000 | 87 | 1 | 36 | 1 | 0,22 | 1 | 376,56 |
| AAS_9 | 23,50 | 0,005 | 1,67 | 0,000 | 1,76 | 0,000 | 87 | 1 | 35 | 1 | 0,23 | 1 | 251,30 |
| AAS_10 | 23,49 | 0,005 | 1,67 | 0,000 | 1,77 | 0,000 | 88 | 1 | 36 | 1 | 0,23 | 1 | 263,84 |
| AAS_11 | 23,49 | 0,005 | 1,66 | 0,005 | 1,75 | 0,000 | 86 | 1 | 35 | 1 | 0,23 | 1 | 370,50 |
| AAS_12 | 23,49 | 0,005 | 1,66 | 0,000 | 1,75 | 0,000 | 86 | 1 | 35 | 1 | 0,23 | 1 | 458,55 |
| AAS_13 | 23,49 | 0,005 | 1,66 | 0,000 | 1,75 | 0,000 | 86 | 1 | 35 | 1 | 0,23 | 1 | 173,64 |
| AAS_14 | 23,49 | 0,000 | 1,66 | 0,000 | 1,76 | 0,000 | 87 | 1 | 35 | 1 | 0,24 | 1 | 250,33 |
| AAS_15 | 23,49 | 0,000 | 1,66 | 0,005 | 1,73 | 0,000 | 85 | 1 | 35 | 1 | 0,23 | 1 | 349,32 |
| AAS_16 | 23,49 | 0,005 | 1,65 | 0,005 | 1,74 | 0,000 | 88 | 1 | 36 | 1 | 0,23 | 1 | 429,32 |
| AAS_17 | 23,49 | 0,000 | 1,66 | 0,005 | 1,77 | 0,000 | 88 | 1 | 36 | 1 | 0,23 | 1 | 227,58 |
| AAS_18 | 23,49 | 0,000 | 1,66 | 0,005 | 1,77 | 0,000 | 89 | 1 | 36 | 1 | 0,23 | 1 | 215,13 |
| AAS_19 | 23,48 | 0,005 | 1,66 | 0,000 | 1,76 | 0,000 | 88 | 1 | 36 | 1 | 0,23 | 1 | 376,58 |
| AAS_20 | 23,48 | 0,000 | 1,66 | 0,000 | 1,76 | 0,000 | 87 | 1 | 35 | 1 | 0,22 | 1 | 244,83 |
| AAS_21 | 23,48 | 0,005 | 1,65 | 0,000 | 1,74 | 0,000 | 87 | 1 | 35 | 1 | 0,23 | 1 | 478,84 |
| AAS_22 | 23,49 | 0,000 | 1,65 | 0,000 | 1,74 | 0,000 | 87 | 1 | 35 | 1 | 0,23 | 1 | 367,45 |
| AAS_23 | 23,49 | 0,005 | 1,65 | 0,000 | 1,74 | 0,000 | 86 | 1 | 35 | 1 | 0,23 | 1 | ----- |
| AAS_24 | 23,49 | 0,000 | 1,64 | 0,000 | 1,74 | 0,000 | 88 | 1 | 36 | 1 | 0,23 | 1 | ----- |
| AAS_25 | 23,50 | 0,005 | 1,66 | 0,000 | 1,75 | 0,000 | 86 | 1 | 35 | 1 | 0,23 | 1 | ----- |
| AAS_26 | 23,50 | 0,005 | 1,65 | 0,000 | 1,76 | 0,000 | 87 | 1 | 35 | 1 | 0,24 | 1 | ----- |

Anexo B – Caracterização do vidro AAS cerâmico

| Referência | Do [mm] | $\pm\delta$ Do [mm] | to [mm] | $\pm\delta$ to [mm] | m [g] | $\pm\delta$ m [g] | E [GPa] | $\pm\delta$ E [GPa] | G [GPa] | $\pm\delta$ G [GPa] | ν | $\pm\delta$ ν | σ_f [MPa] |
|------------|---------|---------------------|---------|---------------------|-------|-------------------|---------|---------------------|---------|---------------------|-------|-------------------|------------------|
| AAS_cer_27 | 23,49 | 0,005 | 1,67 | 0,000 | 1,77 | 0,000 | 84 | 1 | 34 | 1 | 0,24 | 1 | 111,55 |
| AAS_cer_28 | 23,48 | 0,000 | 1,67 | 0,000 | 1,77 | 0,000 | 83 | 1 | 34 | 1 | 0,24 | 1 | 112,20 |
| AAS_cer_29 | 23,48 | 0,008 | 1,67 | 0,000 | 1,77 | 0,000 | 84 | 1 | 34 | 1 | 0,23 | 1 | 177,97 |
| AAS_cer_30 | 23,48 | 0,005 | 1,66 | 0,000 | 1,77 | 0,000 | 85 | 1 | 35 | 1 | 0,23 | 1 | 143,45 |
| AAS_cer_31 | 23,49 | 0,000 | 1,66 | 0,000 | 1,77 | 0,000 | 84 | 1 | 34 | 1 | 0,23 | 1 | 112,33 |
| AAS_cer_32 | 23,49 | 0,000 | 1,66 | 0,000 | 1,76 | 0,000 | 83 | 1 | 34 | 1 | 0,23 | 1 | 160,31 |
| AAS_cer_33 | 23,49 | 0,005 | 1,67 | 0,000 | 1,77 | 0,000 | 83 | 1 | 34 | 1 | 0,23 | 1 | 265,62 |
| AAS_cer_34 | 23,48 | 0,005 | 1,67 | 0,000 | 1,76 | 0,000 | 83 | 1 | 34 | 1 | 0,24 | 1 | 277,80 |
| AAS_cer_35 | 23,49 | 0,000 | 1,66 | 0,000 | 1,76 | 0,000 | 83 | 1 | 34 | 1 | 0,23 | 1 | 235,45 |
| AAS_cer_36 | 23,50 | 0,000 | 1,66 | 0,000 | 1,76 | 0,000 | 84 | 1 | 34 | 1 | 0,23 | 1 | 168,86 |
| AAS_cer_37 | 23,50 | 0,000 | 1,67 | 0,000 | 1,76 | 0,000 | 85 | 1 | 34 | 1 | 0,24 | 1 | 234,89 |
| AAS_cer_38 | 23,48 | 0,005 | 1,66 | 0,000 | 1,76 | 0,000 | 86 | 1 | 35 | 1 | 0,24 | 1 | 137,39 |
| AAS_cer_39 | 23,48 | 0,000 | 1,67 | 0,000 | 1,75 | 0,000 | 87 | 1 | 35 | 1 | 0,24 | 1 | 327,01 |
| AAS_cer_40 | 23,48 | 0,005 | 1,67 | 0,000 | 1,75 | 0,000 | 83 | 1 | 34 | 1 | 0,23 | 1 | 520,96 |
| AAS_cer_41 | 23,50 | 0,005 | 1,67 | 0,000 | 1,76 | 0,000 | 86 | 1 | 35 | 1 | 0,23 | 1 | 227,81 |
| AAS_cer_42 | 23,49 | 0,008 | 1,67 | 0,005 | 1,77 | 0,000 | 86 | 1 | 35 | 1 | 0,24 | 1 | 218,95 |
| AAS_cer_43 | 23,48 | 0,009 | 1,67 | 0,000 | 1,76 | 0,000 | 84 | 1 | 34 | 1 | 0,24 | 1 | 152,31 |
| AAS_cer_44 | 23,48 | 0,008 | 1,67 | 0,000 | 1,77 | 0,000 | 86 | 1 | 35 | 1 | 0,24 | 1 | 112,22 |
| AAS_cer_45 | 23,47 | 0,000 | 1,67 | 0,000 | 1,77 | 0,000 | 84 | 1 | 34 | 1 | 0,23 | 1 | 212,33 |
| AAS_cer_46 | 23,49 | 0,000 | 1,67 | 0,000 | 1,76 | 0,000 | 84 | 1 | 34 | 1 | 0,23 | 1 | 141,31 |
| AAS_cer_47 | 23,49 | 0,005 | 1,67 | 0,005 | 1,77 | 0,000 | 86 | 1 | 35 | 1 | 0,24 | 1 | 231,12 |
| AAS_cer_48 | 23,49 | 0,005 | 1,66 | 0,000 | 1,77 | 0,000 | 87 | 1 | 35 | 1 | 0,24 | 1 | 174,81 |
| AAS_cer_49 | 23,49 | 0,000 | 1,66 | 0,000 | 1,77 | 0,000 | 85 | 1 | 34 | 1 | 0,23 | 1 | ----- |
| AAS_cer_50 | 23,49 | 0,000 | 1,67 | 0,000 | 1,75 | 0,000 | 85 | 1 | 34 | 1 | 0,24 | 1 | ----- |
| AAS_cer_51 | 23,49 | 0,000 | 1,67 | 0,000 | 1,76 | 0,000 | 83 | 1 | 34 | 1 | 0,23 | 1 | ----- |
| AAS_cer_52 | 23,48 | 0,000 | 1,71 | 0,000 | 1,80 | 0,000 | 85 | 1 | 34 | 1 | 0,23 | 1 | ----- |
| AAS_cer_53 | 23,47 | 0,000 | 1,71 | 0,000 | 1,80 | 0,000 | 85 | 1 | 34 | 1 | 0,24 | 1 | ----- |
| AAS_cer_54 | 23,49 | 0,000 | 1,71 | 0,000 | 1,79 | 0,000 | 85 | 1 | 35 | 1 | 0,24 | 1 | ----- |
| AAS_cer_55 | 23,49 | 0,000 | 1,71 | 0,000 | 1,82 | 0,000 | 84 | 1 | 34 | 1 | 0,24 | 1 | ----- |
| AAS_cer_56 | 23,50 | 0,005 | 1,71 | 0,000 | 1,81 | 0,000 | 86 | 1 | 35 | 1 | 0,24 | 1 | ----- |
| AAS_cer_57 | 23,50 | 0,000 | 1,72 | 0,000 | 1,80 | 0,000 | 85 | 1 | 34 | 1 | 0,24 | 1 | ----- |
| AAS_cer_58 | 23,50 | 0,005 | 1,72 | 0,000 | 1,79 | 0,000 | 85 | 1 | 34 | 1 | 0,23 | 1 | ----- |
| AAS_cer_59 | 23,50 | 0,000 | 1,72 | 0,005 | 1,80 | 0,000 | 85 | 1 | 34 | 1 | 0,24 | 1 | ----- |

Anexo C – Caracterização do vidro AAS cerâmico permutado a 450°C 12h

| Referência | Do [mm] | $\pm\delta$ Do [mm] | to [mm] | $\pm\delta$ to [mm] | m [g] | $\pm\delta$ m [g] | E [GPa] | $\pm\delta$ E [GPa] | G [GPa] | $\pm\delta$ G [GPa] | ν | $\pm\delta$ ν | σ_r [MPa] |
|-----------------|---------|---------------------|---------|---------------------|-------|-------------------|-----------|---------------------|---------|---------------------|-------|-------------------|------------------|
| AAS_cer_perm_60 | 23,48 | 0,008 | 1,67 | 0,000 | 1,76 | 0,000 | 85,87 | 1 | 35,00 | 1 | 0,23 | 1 | 514,62 |
| AAS_cer_perm_61 | 23,49 | 0,005 | 1,66 | 0,000 | 1,74 | 0,000 | 83,68 | 1 | 33,98 | 1 | 0,23 | 1 | 329,49 |
| AAS_cer_perm_62 | 23,49 | 0,009 | 1,68 | 0,000 | 1,75 | 0,000 | 85,12 | 1 | 34,42 | 1 | 0,24 | 1 | 228,29 |
| AAS_cer_perm_63 | 23,49 | 0,005 | 1,68 | 0,000 | 1,77 | 0,000 | 84,03 | 1 | 34,04 | 1 | 0,23 | 1 | 233,89 |
| AAS_cer_perm_64 | 23,48 | 0,005 | 1,68 | 0,005 | 1,76 | 0,000 | 84,74 | 1 | 34,32 | 1 | 0,24 | 1 | 305,20 |
| AAS_cer_perm_65 | 23,49 | 0,005 | 1,68 | 0,005 | 1,77 | 0,000 | 84,84 | 1 | 34,27 | 1 | 0,24 | 1 | 389,62 |
| AAS_cer_perm_66 | 23,49 | 0,005 | 1,68 | 0,000 | 1,76 | 0,000 | 86,98 | 1 | 35,21 | 1 | 0,24 | 1 | 435,85 |
| AAS_cer_perm_67 | 23,50 | 0,000 | 1,71 | 0,000 | 1,82 | 0,000 | 84,83 | 1 | 34,54 | 1 | 0,23 | 1 | 369,66 |
| AAS_cer_perm_68 | 23,49 | 0,000 | 1,71 | 0,000 | 1,80 | 0,000 | 84,61 | 1 | 34,58 | 1 | 0,22 | 1 | 468,10 |
| AAS_cer_perm_69 | 23,50 | 0,005 | 1,71 | 0,000 | 1,79 | 0,000 | 85,96 | 1 | 34,80 | 1 | 0,24 | 1 | 238,78 |
| AAS_cer_perm_70 | 23,50 | 0,000 | 1,71 | 0,000 | 1,81 | 0,000 | 86,44 | 1 | 34,83 | 1 | 0,24 | 1 | 284,34 |
| AAS_cer_perm_71 | 23,49 | 0,000 | 1,71 | 0,000 | 1,81 | 0,000 | 86,13 | 1 | 34,89 | 1 | 0,23 | 1 | 403,59 |
| AAS_cer_perm_72 | 23,48 | 0,000 | 1,72 | 0,000 | 1,81 | 0,000 | 85,41 | 1 | 34,80 | 1 | 0,23 | 1 | 376,48 |
| AAS_cer_perm_73 | 23,50 | 0,000 | 1,71 | 0,000 | 1,81 | 0,000 | 85,38 | 1 | 34,68 | 1 | 0,23 | 1 | 280,38 |
| AAS_cer_perm_74 | 23,50 | 0,005 | 1,71 | 0,000 | 1,81 | 0,000 | 86,23 | 1 | 34,78 | 1 | 0,24 | 1 | 352,39 |
| AAS_cer_perm_75 | 23,50 | 0,000 | 1,71 | 0,000 | 1,82 | 0,000 | 83,96 | 1 | 34,18 | 1 | 0,23 | 1 | 380,75 |
| AAS_cer_perm_76 | 23,50 | 0,005 | 1,71 | 0,000 | 1,81 | 0,000 | 85,78 | 1 | 34,57 | 1 | 0,24 | 1 | 261,38 |
| AAS_cer_perm_77 | 23,50 | 0,005 | 1,71 | 0,000 | 1,81 | 0,000 | PARTIU-SE | | | | | | |
| AAS_cer_perm_78 | 23,49 | 0,000 | 1,71 | 0,000 | 1,80 | 0,000 | 87,34 | 1 | 35,21 | 1 | 0,24 | 1 | 412,10 |
| AAS_cer_perm_79 | 23,49 | 0,005 | 1,71 | 0,000 | 1,80 | 0,000 | 86,98 | 1 | 35,21 | 1 | 0,24 | 1 | 491,61 |
| AAS_cer_perm_80 | 23,51 | 0,005 | 1,71 | 0,005 | 1,82 | 0,000 | 85,62 | 1 | 34,85 | 1 | 0,23 | 1 | 425,25 |
| AAS_cer_perm_81 | 23,50 | 0,005 | 1,72 | 0,000 | 1,82 | 0,000 | 86,94 | 1 | 35,24 | 1 | 0,23 | 1 | 440,30 |
| AAS_cer_perm_82 | 23,50 | 0,000 | 1,71 | 0,005 | 1,82 | 0,000 | 86,86 | 1 | 35,18 | 1 | 0,23 | 1 | 450,97 |

Anexo D – Caracterização do vidro Gorilla Glass 5®

| Referência | Do [mm] | ±δ Do [mm] | to [mm] | ±δ to [mm] | m [g] | ±δ m [g] | E [GPa] | ±δ E [GPa] | G [GPa] | ±δ G [GPa] | ν | ±δ ν | σ _f [MPa] |
|------------|---------|------------|---------|------------|-------|----------|---------|------------|---------|------------|-------|-------|----------------------|
| Gor_1 | 24,84 | 0,040 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | 71,58 | 0,009 | 29,25 | 0,005 | 0,22 | 0,000 | 132,25 |
| Gor_2 | 24,86 | 0,017 | 0,80 | 0,000 | 0,92 | 0,000 | 71,14 | 0,024 | 29,08 | 0,012 | 0,22 | 0,000 | 298,14 |
| Gor_3 | 24,87 | 0,006 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | 71,81 | 0,009 | 29,33 | 0,005 | 0,22 | 0,000 | 165,08 |
| Gor_4 | 24,87 | 0,006 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | 71,83 | 0,005 | 29,36 | 0,005 | 0,22 | 0,000 | 89,36 |
| Gor_5 | 24,87 | 0,006 | 0,80 | 0,000 | 0,92 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 313,68 |
| Gor_6 | 24,88 | 0,006 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 220,51 |
| Gor_7 | 24,87 | 0,006 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | 72,64 | 0,005 | 29,68 | 0,000 | 0,22 | 0,000 | 167,63 |
| Gor_8 | 24,87 | 0,006 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 186,26 |
| Gor_9 | 24,88 | 0,010 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | 71,47 | 0,009 | 29,21 | 0,000 | 0,22 | 0,000 | 354,94 |
| Gor_10 | 24,88 | 0,055 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 132,56 |
| Gor_11 | 24,86 | 0,010 | 0,80 | 0,006 | 0,93 | 0,000 | 72,64 | 0,005 | 29,68 | 0,000 | 0,22 | 0,000 | 326,73 |
| Gor_12 | 24,88 | 0,006 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 238,43 |
| Gor_13 | 24,87 | 0,026 | 0,80 | 0,006 | 0,93 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 106,98 |
| Gor_14 | 24,88 | 0,006 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 339,14 |
| Gor_15 | 24,88 | 0,010 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 258,22 |
| Gor_16 | 24,88 | 0,006 | 0,80 | 0,000 | 0,92 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 196,28 |
| Gor_17 | 24,86 | 0,006 | 0,80 | 0,006 | 0,93 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 402,47 |
| Gor_18 | 24,88 | 0,012 | 0,80 | 0,006 | 0,93 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 269,67 |
| Gor_19 | 24,88 | 0,010 | 0,80 | 0,006 | 0,92 | 0,000 | 71,18 | 0,014 | 29,09 | 0,000 | 0,22 | 0,000 | 243,38 |
| Gor_20 | 24,87 | 0,012 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 397,03 |
| Gor_21 | 24,87 | 0,023 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | 72,82 | 0,029 | 29,75 | 0,005 | 0,22 | 0,000 | 272,93 |
| Gor_22 | 24,87 | 0,012 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 368,94 |
| Gor_23 | 24,88 | 0,017 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 318,13 |
| Gor_24 | 24,86 | 0,010 | 0,80 | 0,006 | 0,93 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 193,42 |
| Gor_25 | 24,87 | 0,012 | 0,80 | 0,000 | 0,92 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 361,63 |
| Gor_26 | 24,87 | 0,006 | 0,80 | 0,006 | 0,92 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 397,59 |
| Gor_27 | 24,86 | 0,012 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 307,29 |
| Gor_28 | 24,88 | 0,015 | 0,80 | 0,006 | 0,92 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 412,63 |
| Gor_29 | 24,88 | 0,006 | 0,81 | 0,000 | 0,94 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 357,63 |
| Gor_30 | 24,88 | 0,006 | 0,79 | 0,006 | 0,92 | 0,000 | 73,23 | 0,009 | 29,94 | 0,005 | 0,22 | 0,000 | 56,07 |
| Gor_31 | 24,82 | 0,042 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 302,02 |
| Gor_32 | 24,88 | 0,010 | 0,80 | 0,006 | 0,93 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 374,82 |
| Gor_33 | 24,88 | 0,006 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 369,08 |
| Gor_34 | 24,88 | 0,006 | 0,80 | 0,000 | 0,92 | 0,000 | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | ----- | 277,38 |
| Gor_35 | 24,87 | 0,010 | 0,80 | 0,000 | 0,93 | 0,000 | 72,55 | 0,008 | 29,65 | 0,005 | 0,22 | 0,000 | 293,99 |

Referências bibliográficas

- [1] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2^a ed. 2005. Royal Society of Chemistry.
- [2] M. Hasanuzzaman, A. Rafferty, M. Sajjia, and A.-G. Olabi, “Properties of Glass Materials,” in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering.*, 2016, pp. 1–12.
- [3] R. H. Brill, “A note on the scientist’s definition of glass,” *J. Glass Stud.*, vol. 4, pp. 127–138, 1962.
- [4] A. I. Popov, “What is glass?,” *J. Non-Crystalline Solids.*, 2018.
- [5] M. Allix *et al.*, “Updated definition of glass-ceramics,” *J. Non. Cryst. Solids*, 2018.
- [6] I. Pinho, “Otimização das propriedades mecânicas de vidros aluminosilicatos alcalinos através de tratamentos químicos,” Tese de Mestrado, IST/UL, 2021.
- [7] E. Bulletin, “A bright future for glass-ceramics,” *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 89, pp. 19–27, 2010.
- [8] A. Hu, M. Li, and D. Mao, “Controlled crystallization of glass–ceramics with two nucleating agents,” *Mater. Charact.*, vol. 60(12), pp. 1529–1533, 2009.
- [9] W. Holand and G. H. Beall, *Glass-Ceramic Technology*. Wiley publications, 2012.
- [10] K. C. Nnakwo, F. E. Amadi, and C. N. Mbah, “Influence of heat treatment regimes on crystalline phase formation and physical properties of Li₂O–SiO₂–Al₂O₃ glass system,” *Mater. Res. Express*, vol. 6(9), p. 095202, 2019.
- [11] L. Arnault, M. Gerland, and A. Rivière, “Microstructural study of two LAS-type glass-ceramics and their parent glass,” *J. Mater. Sci.*, vol. 35(9), pp. 2331–2345, 2000.
- [12] L. R. Pinckney and G. H. Beall, “Microstructural Evolution in Some Silicate Glass–Ceramics: A Review,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91(3), pp. 773–779, 2008.
- [13] W. Holand, V. Rheinberger, and M. Schweiger, “Control of nucleation in glass ceramics,” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 361(1804), pp. 575–589, 2003.
- [14] A. Sakamoto and S. Yamamoto, “Glass-Ceramics: Engineering Principles and Applications,” *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 1(3), pp. 237–247, 2010.
- [15] R. D. Rawlings, J. P. Wu, and A. R. Boccaccini, “Glass-ceramics: Their production from wastes—A Review,” *J. Mater. Sci.*, vol. 41(3), pp. 733–761, 2006.
- [16] N. Karpukhina, R. G. Hill, and R. V. Law, “Crystallisation in oxide glasses – a tutorial review,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43(7), pp. 2174–2186, 2014.
- [17] V. O. Soares and A. M. Rodrigues, “Improvements on sintering and thermal expansion of lithium aluminum silicate glass-ceramics,” *Ceram. Int.*, 2020.
- [18] G. H. Beall, M. Comte, M. J. Dejneka, P. Marques, P. Pradeau, and C. Smith, “Ion-Exchange in Glass-

- Ceramics,” *Front. Mater.*, vol. 3, 2016.
- [19] G. Xingzhong, Z. Lingjie, and Y. Hui, “Effects of Li replacement on the nucleation, crystallization and microstructure of Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354(34), no. 4031–4036, 2008.
- [20] L. Liliensten, Q. Fu, B. R. Wheaton, A. J. Credle, R. L. Stewart, and J. T. Kohli, “Kinetic study on lithium-aluminosilicate (LAS) glass-ceramics containing MgO and ZnO,” *Ceram. Int.*, vol. 40(8), pp. 11657–11661, 2014.
- [21] K. A. Saghir, “Transparent ceramics by full crystallization from glass: application to strontium aluminosilicates,” 2014.
- [22] R. R. Silveira, “(Ultra) Thin Glass: Development of low mass curved adaptive panels/structures,” TU Delft: Faculty of Architecture and the Built Environment, 2016.
- [23] M. E. Nordberg, E. L. Mochel, H. M. Garfinkel, and J. S. Olcott, “Strengthening by Ion Exchange,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 47(5), pp. 215–219, 1964.
- [24] C. Yatongchai, “Strengthening of Li₂O-SiO₂ transparent glass-ceramics by ion exchange,” Suranaree University of Technology, 2005.
- [25] X. C. Li, M. Meng, D. Li, R. Wei, L. He, and S. F. Zhang, “Strengthening and toughening of a multi-component lithium disilicate glass-ceramic by ion-exchange,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40(13), pp. 4635–4646, 2020.
- [26] S. Karlsson, L. Wondraczek, S. Ali, and B. Jonson, “Trends in Effective Diffusion Coefficients for Ion-Exchange Strengthening of Soda-Lime-Silicate Glasses,” *Front. Mater.*, vol. 4, 2017.
- [27] G.-I. Shim, H.-W. Eom, and S. Choi, “Strengthening of borosilicate glass by ion exchange for lightweight transparent bulletproof windows materials,” *J. Korea Inst. Mil. Sci. Technol.*, vol. 16, pp. 507–513, 2013.
- [28] Y. Guo *et al.*, “Effect of ZrO₂ crystallization on ion exchange properties in aluminosilicate glass,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020.
- [29] D. Tagantsev, “Decrystallization of glass-ceramics under ion exchange diffusion,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19 (6–7), pp. 1555–1558, 1999.
- [30] D. K. Tagantsev and G. O. Karapetyan, “Decrystallization of crystallized glasses by ion exchange,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 255(2–3), pp. 185–192, 1999.
- [31] G. W. Morey, *The properties of glass*. 1954.
- [32] A. K. Varshneya and J. C. Mauro, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, 3^a. 2019.
- [33] M. Picollo, M. Aceto, and T. Vitorino, “UV-Vis spectroscopy,” *Phys. Sci. Rev.*, vol. 20180008, 2018.
- [34] W. Meulebroeck *et al.*, “The potential of UV-VIS-NIR absorption spectroscopy in glass studies,” *Integr. Approaches to Study Hist. Glas.*, 2012.
- [35] M. A. Liauw, L. C. Baylor, and P. E. O’Rourke, “UV-Visible Spectroscopy for On-Line Analysis,” in *Process Analytical Technology*, 2010, pp. 81–106.

- [36] Z. Chen *et al.*, “UV-Vis Spectroscopy,” in *Photoelectrochemical Water Splitting*, 2013, pp. 49–62.
- [37] J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, and L. K. Frevel, “Chemical Analysis by X-Ray Diffraction,” *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, vol. 10(9), pp. 457–512, 1938.
- [38] A. L. Ryland, “X-ray diffraction,” *J. Chem. Educ.*, vol. 35(2), p. 80, 1958.
- [39] H. Stanjek and W. Häusler, “Basics of X-ray Diffraction,” *Hyperfine Interact.*, vol. 154(1–4), pp. 107–119, 2004.
- [40] A. Klute, L. D. Whittig, and W. R. Allardice, “X-Ray Diffraction Techniques,” in *Methods of Soil Analysis: Part 1—Physical and Mineralogical Methods*, 1986, pp. 331–362.
- [41] S. A. Speakman, “Basics of X-Ray Powder Diffraction,” *Train. to Become an Indep. User X-Ray SEF Cent. Mater. Sci. Eng. MIT*.
- [42] H. Khan, A. S. Yerramilli, A. D’Oliveira, T. L. Alford, D. C. Boffito, and G. S. Patience, “Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 98, pp. 1255–1266, 2020.
- [43] B. E. Warren, “X-Ray Diffraction Methods,” *J. Appl. Phys.*, vol. 12(5), pp. 375–384, 1941.
- [44] D. Roylance, *Mechanical properties of materials*. 2008.
- [45] V. P. Astakhov, “Mechanical Properties of Engineering Materials: Relevance in Design and Manufacturing,” in *Introduction to Mechanical Engineering*, 2018, pp. 3–41.
- [46] D. Fovargue, “Multiscale computational model of fracture in a kidney stone simulant subjected to lithotripter shock waves,” University of North Carolina (Department of Mathematics), 2012.
- [47] N. Soga, “Elastic moduli and fracture toughness of glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 73(1–3), pp. 305–313, 1985.
- [48] G. Macrelli, “Chemical strengthening of glass by ion-exchange.”
- [49] ASTM, *E 1876-01: Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio by Impulse Excitation of Vibration*. 2001.
- [50] J. B. Wachtman, W. R. Cannon, and M. J. Matthewson, *Mechanical Properties of Ceramics*. 2009.
- [51] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*. 2007.
- [52] M. I. Petrescu, “Nanohardness and microhardness: some specific mechanical effects,” *U.P.B. Sci. Bull., Ser. B*, vol. 65 (3), 2003.
- [53] ASTM, *ASTM C1322 - 05b: Standard Practice for Fractography and Characterization of Fracture Origins in Advanced Ceramics*. 2005.
- [54] Z. Ding, S. Zhou, and Y. Zhao, “Hardness and fracture toughness of brittle materials: A density functional theory study,” *Phys. Rev. B*, vol. 70(18), 2004.
- [55] T. Rouxel and S. Yoshida, “The fracture toughness of inorganic glasses,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100(10), pp. 4374–4396, 2017.

- [56] J. S. Association, *JIS R 1607: Testing methods for fracture toughness of fine ceramics at room temperature*. 2019.
- [57] S. M. Wiederhorn and L. H. Bolz, “Stress Corrosion and Static Fatigue of Glass,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 53(10), pp. 543–548, 1970.
- [58] G. D. Quinn and R. Morrell, “Design Data for Engineering Ceramics: A Review of the Flexure Test,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 9, pp. 2037–2066, 1991.
- [59] E. Simiu *et al.*, *Ring-on-ring tests and load capacity of cladding glass*. National Bureau of Standards, 1984.
- [60] ASTM, *ASTM C1499-05, Standard Test Method for Monotonic Equibiaxial Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature*. 2005.
- [61] A. S. Jayatilaka, “Statistical approaches to brittle fracture,” in *Fracture of engineering brittle materials*, 1979, pp. 116–131.
- [62] R. C. Bradt, “The Fractography and Crack Patterns of Broken Glass,” *J. Fail. Anal. Prev.*, vol. 11(2), pp. 79–96, 2011.
- [63] J. J. Petrovic, “Weibull Statistical Fracture Theory for the Fracture of Ceramics,” *Metall. Trans. A*, vol. 18A, pp. 1829–1834, 1987.
- [64] B. Standards, *BS EN 843-5: Advanced technical ceramics — Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature — Part 5: Statistical analysis*. 2006.
- [65] ASTM, *ASTM C1239-06A: Standard practice for reporting uniaxial strength data and estimating Weibull distribution parameters for advanced ceramics*. 2006.
- [66] J. Fernandes, C. P. Silva, and L. Rosa, “Estatística de weibull aplicada a resistência mecânica de materiais ceramicos,” in *”MATERIAIS 89”, IV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Materiais At: Coimbra (Portugal)*, 1989, pp. 55–66.
- [67] J. A. Salem and L. P. Powers, “Guidelines for the testing of plates,” in *27th Annual Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites, volume 24 of Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2003, pp. 357–364.
- [68] G. D. Quinn, “Weibull strength scaling for standardized rectangular flexure specimens,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86(3), pp. 508–510, 2003.
- [69] G. D. Quinn, “Weibull effective volumes and surfaces for cylindrical rods loaded in flexure,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86(3), pp. 475–479, 2003.
- [70] C. Incorporated, “Patent US 9,387,651 B2: Methods for producing ion exchanged glass and resulting apparatus,” 2016.
- [71] I. Erdem, D. Guldiren, and S. Aydin, “Chemical tempering of soda lime silicate glasses by ion exchange process for the improvement of surface and bulk mechanical strength,” *J. NonCrystalline Solids*, vol. 491, pp. 79–88, 2018.

- [72] R. Gy, "Ion exchange for glass strengthening," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 149(2), pp. 159–165, 2008.
- [73] G. D. Quinn, J. J. Swab, and P. Patel, "Fracture Toughness of Modern and Ancient Glasses and Glass Ceramics as Measured by the SEP Method," 2018.