

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Vitrocerâmicas de interesse aeronáutico a partir da cristalização do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ com adição de ZrO_2 , TiO_2 e Fe_3O_4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$)

Bolsista: Priscilla Oliveira Brosler

Orientador (a): Francisco Cristóvão Lourenço de Melo

Período a que se refere o relatório: Novembro de 2015 a Julho de 2016

Resumo

Vitrocerâmicas associam alto desempenho com facilidade de manufatura, pois podem ser conformadas como se fossem vidros, associada às propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos cristalinos. Neste projeto é utilizado como base o sistema LAS (Lítio-Alumino-Silicato), com nucleação a partir de óxido de zircônio (ZrO_2) e óxido de titânio (TiO_2), e com o emprego de óxido de lítio (Li_2O) para redução da viscosidade e da temperatura de fusão dos vidros bases. Tem-se como objetivo pesquisar e desenvolver vitrocerâmicas de alta resistência mecânica para aplicação em blindagem balística, com valores de microdureza de pelo menos 10 GPa. Durante o projeto, foi realizada a formulação dos vidros, mistura, moagem, fusão e, em seguida, recozimento para alívio de tensões e tratamento térmico para obtenção das vitrocerâmicas. Posteriormente, foi feita a preparação materiográfica das amostras, medidas de microdureza Vickers, microscopia óptica, MEV, difração de raios-X e análise térmica (DSC). Tratamentos térmicos foram definidos a partir das temperaturas de transição vítrea e de cristalização obtidas com precisão por meio de análise térmica. Tratamentos térmicos com longos patamares de nucleação e de cristalização resultaram em vitrocerâmicas com microdureza acima de 10 GPa e fortes candidatas a aplicações balísticas.

1. Introdução

Os materiais vitrocerâmicos têm despertado, nos últimos anos, grande interesse nos meios científico e tecnológico. As aplicações tecnológicas destes materiais, formulados a partir de

matérias-primas puras (ou de síntese) ou de matérias-primas naturais, atingem vários campos: desde medicina, óptica, indústria aeroespacial, eletrônica, uso doméstico, até sua utilização como material de construção, revestimentos e pavimentos em indústrias, como matrizes vitrocerâmicas para isolamento de resíduos radioativos e industriais, devido a sua alta estabilidade química [3].

A importância maior das várias aplicações está na elevada uniformidade da microestrutura das vitrocerâmicas, na ausência de porosidades, nas pequenas mudanças no volume durante a conversão do vidro em vitrocerâmica e do vasto intervalo de propriedades que podem ser obtidas por mudanças em composição e tratamento térmico [3]

A facilidade de manufatura é um fato bastante desejado atualmente. E como o processo de obtenção das vitrocerâmicas começa com um vidro, todas as técnicas já conhecidas de processamento de vidros podem ser utilizadas para a obtenção de componentes com formas complexas. Sendo assim, associando a conformabilidade dos vidros às propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos cristalinos.

Vitrocerâmicas são definidas como sólidos policristalinos que apresentam uma fase vítrea residual sendo preparadas a partir da fusão e resfriamento de um vidro precursor, posteriormente sujeito a uma cristalização controlada, resultando na obtenção de um sólido com propriedades específicas [4]-[9]. O conceito de cristalização controlada do vidro consiste na obtenção de uma fase cristalina a partir de uma fase vítrea na forma de pequenos cristais, onde o número de cristais, a sua velocidade de crescimento e o seu tamanho final são controlados por um tratamento térmico adequado [9].

O sucesso na preparação das vitrocerâmicas depende especialmente em assegurar a formação de um número suficientemente grande de núcleos cristalinos (da ordem de 10^{13} cristais/m³) que são distribuídos uniformemente no volume do vidro, e que esses núcleos continuem a crescer (de 0,1 a 1 mm) até que a fase cristalina ocupe um volume entre 50 e 100% do volume original do vidro [3]-[9]. A presença de fases cristalinas com ligações atômicas muito fortes e módulos elevados favorece o aumento da resistência do vitrocerâmico de modo proporcional à fração do volume de partículas precipitadas [5].

A técnica mais comumente utilizada na preparação de vitrocerâmicas consiste na fusão, conformação, nucleação (induzida por catalisadores ou agentes nucleantes) e crescimento de cristais no volume de peças monolíticas vítreas, Figura 1 [8].



Figura 1 – Processo de obtenção de vitrocerâmico [6].

Para a formulação de vitrocerâmicas, são adicionados os chamados agentes nucleantes, compostos que, quando adicionados à composição do vidro, induzem o processo de cristalização e influenciam as fases que irão se desenvolver. O processo de cristalização deve ser controlado e pode ser realizado de duas formas: através de um tratamento térmico em duas etapas, ou em uma única etapa. O método de tratamento térmico, em uma única etapa, é utilizado quando a nucleação ocorre de forma simultânea com a cristalização, quando já existem alguns núcleos originados durante o processo de resfriamento, ou durante o aquecimento até à temperatura em que é realizada a cristalização [8].

O objetivo deste projeto de pesquisa é estudar e desenvolver vitrocerâmicas do sistema LAS (Lítio-Alumino-Silicato) com elevada resistência mecânica, microdureza de pelo menos 10 GPa, para aplicações em blindagem balística, com adição de óxido de lítio (Li_2O) para redução da viscosidade e da temperatura de fusão dos vidros bases, e com nucleação a partir de óxido de zircônio (ZrO_2) e óxido de titânio (TiO_2). Embora esteja entre os primeiros sistemas vitrocerâmicos desenvolvidos, o sistema LAS (Lítio-Alumino-Silicato) é um dos mais valiosos sistemas [7] e tem sido usada extensivamente em muitos campos de aplicação, devido às características de alta resistência ao calor, baixa expansão térmica, excelentes propriedades mecânicas e destacada resistência à corrosão [8].

2. Material e métodos

Os vidros foram preparados segundo a seguinte composição: 62% SiO₂, 17,5% Al₂O₃, 8% Li₂CO₃, 5,5% MgO, 4,5% ZrSiO₄, 2% TiO₂, 0,5% Fe₃O₄. Foi feita a mistura e moagem em moinho planetário. Posteriormente, fundiram-se os vidros em forno da Nabertherm. O vazamento foi feito em lingoteira de grafite. Em seguida, realizaram-se recozimento e tratamento térmico (nucleação e cristalização) em forno tipo mufla da EDG.

As amostras foram cortadas em cortadeira metalográfica diamantada Buehler, modelo Isomet 1000 Precision Saw. Embutidas em baquelite, em embutidora metalográfica Teclado, modelo EM30D. Posteriormente lixadas, usando lixadeira metalográfica Struers modelo Knuth Rotor, com lixas na grana 120, 220, 400 e 600, sob lâmina d'água. Em seguida, polimento com politriz mecânica Polypan, modelo Pantech, em pasta de diamante de 3 µm e em seguida de 1 µm. O ataque químico nas amostras foi realizado com ácido fluorídrico (HF), na proporção 1:1, por 10 segundos.

Para a caracterização das amostras, foram feitas determinações de microdureza Vickers, microscopia óptica, MEV, difratometria de raios-X (DRX) e análise térmica (DSC). As medidas de microdureza Vickers foram efetuadas em um microdurômetro da Future-Tech, utilizando cargas de 300 gf, durante 12 segundos. Para a microscopia óptica, foi utilizado um microscópio óptico Zeiss, modelo Ax10 Imager A2m. O equipamento de MEV utilizado foi um LEO modelo 435 Vpi com EDS Oxford modelo 7059. Para a difratometria de raios-X, foi utilizado equipamento da marca PANalytical, modelo X'PertPRO. E o software para indexação dos picos usados foi o Highscore Plus, com base de dados Pdf-2 Release 2013 do The International Centre for Diffraction (ICDD). O ensaio do DSC foi realizado no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) da UFSCar.

3. Resultados

Na Tabela 1 a seguir, são apresentados os valores médios de microdureza Vickers das amostras, assim como as fases identificadas por meio de DRX.

Tabela 1 – Microdureza das vitrocerâmicas e fases encontradas no DRX.

Amostra	Fusão	Recozimento	Nucleação	Cristalização	Microdureza (GPa)		Fases encontradas DRX
					Valor	Desvio Padrão	
Vidro Base CDP1	1620°C 10°C/min	600°C 4h	-	-	6,37	0,12	-
CDP2	1620°C 10°C/min	600°C 4h	750°C 4h 5°C/min	850°C 4h 2°C/min	6,49	0,56	Silicato de Alumínio e Lítio (LiAl(Si ₂ O ₆)) Óxido de Zircônio (ZrO ₂) Silicato de Alumínio e Magnésio (Mg _{0,956} Al _{0,44})(Al _{0,44} Si _{0,956} O ₃)
CDP3	1620°C 10°C/min	600°C 4h	750°C 4h 5°C/min	1100°C 4h 2°C/min	6,65	0,97	Silicato de Alumínio e Lítio (LiAl(Si ₂ O ₆)) Óxido de Zircônio (ZrO ₂) Silicato de Alumínio e Magnésio (Mg _{0,956} Al _{0,44})(Al _{0,44} Si _{0,956} O ₃)
CDP4	1620°C 10°C/min	600°C 4h	600°C 4h 5°C/min	1000°C 4h 2°C/min	6,69	0,63	Silicato de Alumínio e Lítio (LiAl(Si ₂ O ₆)) Óxido de Zircônio (ZrO ₂) Silicato de Alumínio e Magnésio (Mg _{0,956} Al _{0,44})(Al _{0,44} Si _{0,956} O ₃)
Vidro Base CDP5	1650°C 10°C/min	600°C 4h	-	-	6,46	0,15	-
CDP6	1650°C 10°C/min	600°C 4h	770°C 1h 5°C/min	1100°C 10h 2°C/min	7,89	0,35	Silicato de Alumínio e Lítio (Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .7.5SiO ₂) Óxido de Alumínio e Zircônio (Al _{0,08} Zr _{0,92} O _{1,96}) Silicato de Alumínio e Lítio (LiAlSi ₂ O ₆)
CDP7	1650°C 10°C/min	600°C 4h	780°C 10h 5°C/min	1100°C 1h 2°C/min	7,55	0,25	Silicato de Alumínio e Lítio (Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .7.5SiO ₂) Óxido de Alumínio e Zircônio (Al _{0,08} Zr _{0,92} O _{1,96}) Silicato de Alumínio e Lítio (LiAlSi ₂ O ₆)
CDP8	1650°C 10°C/min	600°C 4h	800°C 10h 5°C/min	950°C 10h 2°C/min	8,26	0,37	Virgilita (Li _x Al _x Si _{3-x} O ₆) Óxido de Alumínio e Zircônio (Al _{0,08} Zr _{0,92} O _{1,96}) Silicato de Alumínio e Lítio (LiAlSi ₂ O ₆)
CDP9	1650°C 10°C/min	600°C 4h	600°C 10h 5°C/min	950°C 2680min 2°C/min	11,64	0,69	Virgilita (Li _x Al _x Si _{3-x} O ₆) Silicato de Alumínio e Lítio (Li ₂ O.Al ₂ O ₃ .7.5SiO ₂) Dióxido de silício (SiO ₂)
CDP10	1650°C 10°C/min	600°C 4h	600°C 2680min 5°C/min	950°C 10h 2°C/min	12,02	0,62	Virgilita (Li _x Al _x Si _{3-x} O ₆) Silicato de Alumínio e Lítio (LiAlSiO ₄)
CDP11	1650°C 10°C/min	600°C 4h	600°C 2680min 5°C/min	950°C 2680min 2°C/min	12,26	0,41	Virgilita (Li _x Al _x Si _{3-x} O ₆) Silicato de Alumínio e Magnésio (MgAl ₂ Si ₃ O ₁₀) _{0,6} Dióxido de silício (SiO ₂)
CDP12	1650°C 10°C/min	600°C 4h	600°C 10h 5°C/min	950°C 10h 2°C/min	11,89	0,28	Virgilita (Li _x Al _x Si _{3-x} O ₆) Dióxido de silício (SiO ₂)

Comparando os valores de microdureza das vitrocerâmicas fundidas à 1620°C (CDP2, CDP3 e CDP4) com o vidro base (CDP1), observa-se que houve um pequeno ganho nesta propriedade mecânica após tratamento térmico, porém este não foi muito significativo. Para entender melhor os processos de cristalização e diminuir a fase vítrea remanescente, foi realizado um estudo por Análise Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), em que foram identificadas a temperatura de transição vítrea e a temperatura de cristalização, sendo respectivamente 612°C e 851°C, conforme Figura 2.

Como as primeiras amostras não atingiram o valor objetivado de microdureza – pelo menos 10 GPa – novos tratamentos térmicos foram definidos com base nas temperaturas de transição vítrea e de cristalização, alterando-se as temperaturas de nucleação e cristalização, assim como os patamares em cada temperatura. A partir destes dados, as amostras CDP6 a CDP12 foram preparadas. Observaram-se valores de microdureza muito maiores comparados aos do vidro base (CDP5).

Notou-se que maiores tempos de nucleação e cristalização, geraram vitrocerâmicas de elevada microdureza, ideais para aplicação em proteção balística. Além disso, o patamar de nucleação deve apresentar temperatura um pouco abaixo da temperatura de transição vítrea e o patamar de cristalização deve apresentar temperatura um pouco acima da temperatura de cristalização do material, como nas amostras CDP9, CDP10, CDP11 e CDP12.

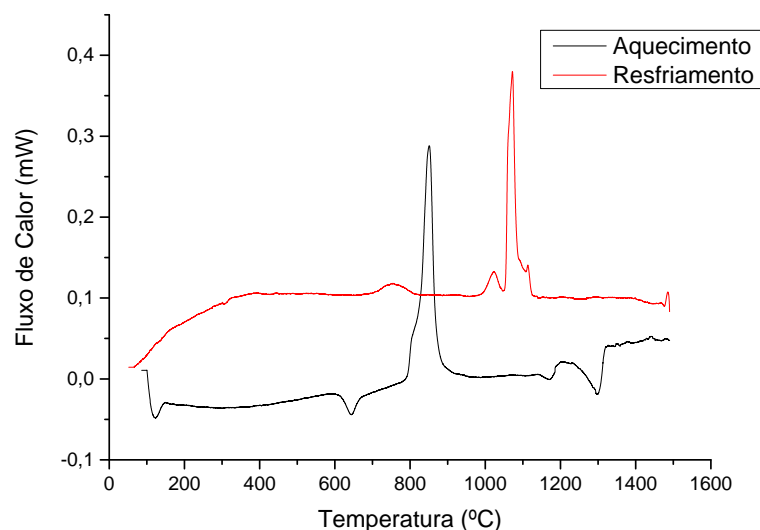


Figura 2 – DSC: Curvas de aquecimento e resfriamento

Os difratogramas das amostras são apresentados na Figura 3. Nas amostras CPD2, CDP3, CDP4, CDP6 e CDP7 a fase principal encontrada foi silicato de alumínio e lítio ($\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$). Também foram encontradas fases de óxido de zircônio (ZrO_2) e silicato de alumínio e magnésio ($\text{Mg}_{0.956}\text{Al}_{0.44}(\text{Al}_{0.44}\text{Si}_{0.956}\text{O}_3)$) nas amostras CPD2, CDP3, CDP4. E nas amostras CDP6 e CDP7 foram encontrados silicato de alumínio e lítio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{SiO}_2$) e óxido de alumínio e zircônio ($\text{Al}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{1.96}$). Para as amostras de CDP8 a CDP12 a fase principal encontrada foi Virgilita ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$). Também foram encontradas as fases: silicato de alumínio e lítio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) e óxido de alumínio e zircônio ($\text{Al}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{1.96}$) na amostra CDP8; silicato de alumínio e lítio ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{SiO}_2$) na amostra CDP9; silicato de alumínio e lítio (LiAlSiO_4) na amostra CDP10; dióxido de silício (SiO_2) nas amostras CDP9, CDP11 e CDP12; e silicato de alumínio e magnésio ($\text{MgAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$)_{0.6} na amostra CDP11. As vitrocerâmicas que resultaram em maiores valores de microdureza, apresentaram como fases principais virgilita ($\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{3-x}\text{O}_6$) e dióxido de silício (SiO_2).

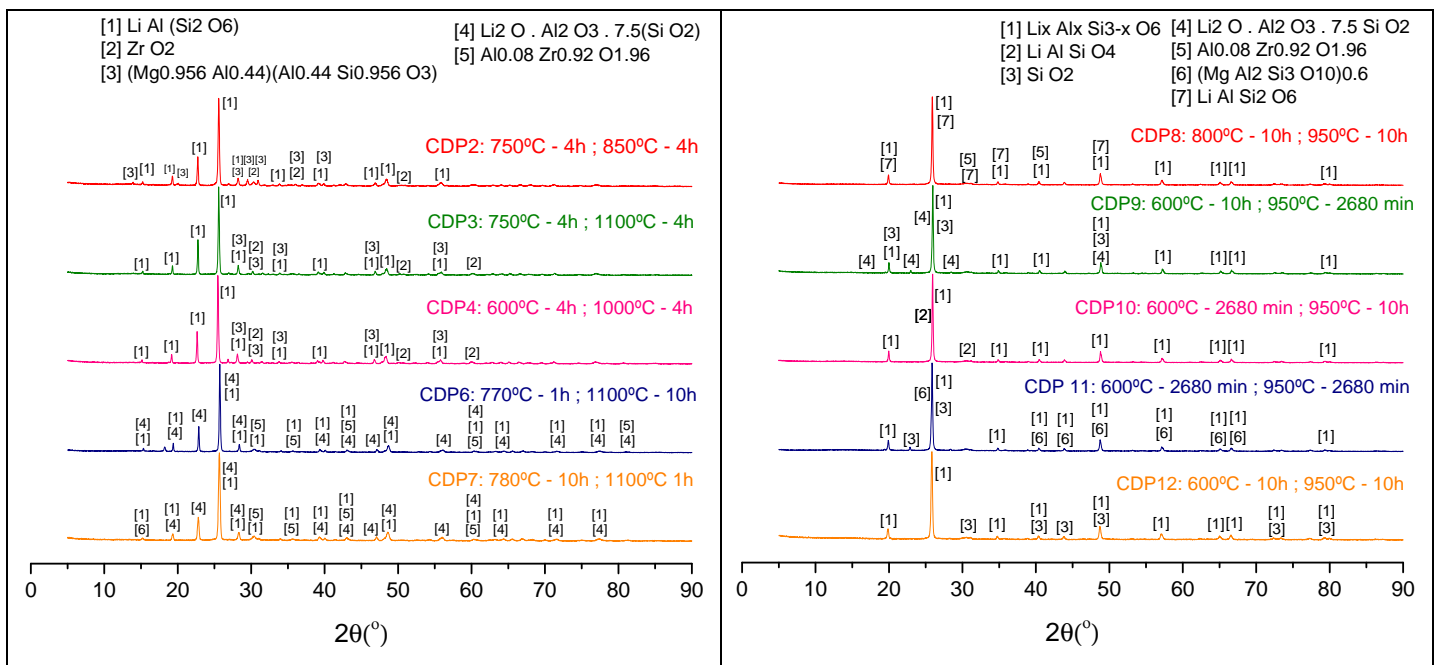


Figura 3 – DRX das amostras.

Foram obtidas por MO e MEV micrografias com ataque químico das amostras CDP2, CDP3 e CDP4. Com base nas micrografias (Figura-4), observou-se a presença de uma quantidade de fase vítrea acima do esperado, bem distribuída por todas as amostras. O ataque químico foi muito forte e impossibilitou a visualização dos contornos de grão por MEV, porém evidenciou a grande quantidade de fase vítrea remanescente após os processos de nucleação e cristalização, o que explica o pouco aumento dos valores de microdureza dessas amostras em

relação ao vidro base. Esta grande quantidade de fase vítrea pode ser observada para o CDP-2 na Figura 4-c.



Figura 4 – Microscopia óptica (a) sem ataque, (b) com ataque e (c) MEV da amostra CP2.

Por meio da análise por MEV das amostras CDP6 a CDP12, foi observado que todas as amostras apresentaram as mesmas características, eram livres de poros e densas, como pode ser observado na Figura 5-a. Na Figura 5-b é possível observar uma fratura que sofreu desvios durante a propagação da trinca, provavelmente devido à presença de zircônia, o que será estudado com maiores detalhes na continuação do projeto.

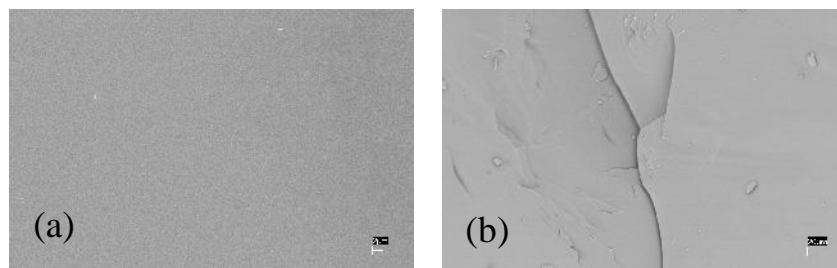


Figura 5– MEV da amostra CDP11: (a) Superfície da amostra 10000x; (b) Fratura 500x.

As próximas etapas do projeto serão: medidas de densidade; tenacidade à fratura; definição de um ataque químico adequado para microscopia óptica e MEV; preparação de placas para ensaio balístico; ensaio balístico.

4. Conclusão

Para as amostras fundidas a 1620°C (CPD2, CDP3 e CDP4), as quais foram feitos tratamentos térmicos sem conhecimento das temperaturas precisas de transição vítrea e cristalização, determinadas a partir de análise térmica por DSC, observou-se que as amostras apresentaram uma quantidade de fase vítrea acima do desejado, distribuída homogênea nas amostras, indicando homogeneidade no processamento. A elevada quantidade de fase vítrea pode explicar o pouco ganho de dureza após tratamento térmico.

Para as amostras fundidas a 1650°C (CDP6 a CDP12), quando já se havia conhecimento das temperaturas de transição vítrea e de cristalização, foram observados aumentos significativos nos valores de microdureza, superando os resultados objetivados. Sendo assim, conclui-se que para compreensão dos processos de nucleação e cristalização, assim como para a definição dos parâmetros dos tratamentos térmicos (como temperatura, tempo e taxa de aquecimento), é de extrema importância à realização de análise térmica do material para conhecimento das temperaturas de cristalização e transição vítrea com precisão.

A partir dos resultados, conclui-se que o tratamento térmico ideal para se obter vitrocerâmicas com microdureza de pelo menos 10 GPa, necessita de um longo patamar de nucleação, assim como um longo patamar de cristalização. Além da temperatura definida para nucleação ser um pouco abaixo da temperatura de transição vítrea e a temperatura definida para cristalização ser um pouco acima da temperatura de cristalização do material, como foi feito nas amostras CDP11 e CDP12.

Em relação às micrografias, é necessário polir e refazer o ataque químico das amostras com uma concentração menor de ácido fluorídrico ou com menor tempo de ataque, pois o ataque foi muito forte, o que impossibilitou a identificação dos contornos de grão. A partir das análises por MEV das amostras CDP6 a CDP12, foi observado que as amostras eram livres de poros e densas.

5. Divulgação dos Resultados

Trabalho apresentado no 1º Workshop de Engenharia de Materiais FEG-UNESP (Figura 6).



Figura 6 – Pôster apresentado no 1º Workshop de Engenharia de Materiais FEG-UNESP.

Referências

- [1] FREDERICCI, C. Vitro-Cerâmicas a partir de escória de alto-forno. 1997. 231f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.
- [2] LUCENA, E. F. Estudo de algoritmos para reconstrução de relevos de superfícies irregulares: aplicações na fractografia quantitativa e caracterização de materiais. 2004. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica).– Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.
- [3] MOREIRA, J. P. Vitro-Cerâmicas Utilizadas em Blindagem Balística. 2004. 80f. Tese de mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2004.
- [4] OLIVEIRA, A. P. N. et al. Physical properties of quenched glass in Li₂O-ZrO₂-SiO₂ system. Journal of the American Ceramic Society, USA, v. 79, n. 4, p. 1092-1094, 1996.
- [5] REZVANI, M. The effect of complex nucleating agent on the physical and chemical properties of Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramic. Iranian Journal of Materials Science & Engineering, v. 7, p. 8-15, nov. 2010.
- [6] SCHAFFER, J. P. The science and design of engineering materials. 2. ed. WCB/Mc Grow-Hill, 1999.p. 826.
- [7] SERBENA, F. C. et al. Internal residual stresses in sintered and commercial low expansion Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics. The American Ceramic Society. 2011. p. 1206-1214.
- [8] SOUZA FILHO, M. P. Vitrocerâmicas de alta resistência mecânica obtidas a partir da cristalização do sistema SiO₂-Al₂O₃-MgO-Li₂O com adição ZrO₂ e B₂O₃. 2013. 117f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2013.
- [9] STRAND, Z. Glass-ceramic materials, In: Glass Science and Technology, New York, Elsevier, v. 8, p. 268, 1986.