

Rafael da Paz Domingos Pinto

Síntese e caracterização de uma vitrocerâmica de basalto

São Paulo
2015

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

Rafael da Paz Domingos Pinto

Síntese e caracterização de uma vitrocerâmica de basalto

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo

São Paulo
2015

Rafael da Paz Domingos Pinto

Síntese e caracterização de uma vitrocerâmica de basalto

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Samuel Márcio
Toffoli

São Paulo
2015

RESUMO

Vitrocerâmicas de basalto foram produzidas em escala laboratorial através da fusão de finos de pedra de basalto proveniente da região de Campinas, SP, a uma temperatura de 1350 °C, resfriamento do material com formação de vidro e cristalização do vidro através de tratamento térmico a uma temperatura de 880 °C por períodos de 30, 60, 120 e 240 minutos. A dureza das amostras assim obtidas foi determinada através de ensaios de microdureza Vickers e a tenacidade à fratura através da técnica de fratura de indentação (fracture toughness – IF) utilizando as indentações geradas pela medida da microdureza Vickers e as trincas formadas nos vértices da indentação. Observou-se um aumento da dureza com o aumento do tempo de tratamento térmico. Os valores de dureza medidos apresentaram concordância com valores obtidos em trabalhos anteriores para o mesmo material. Observou-se, ainda, um aumento da tenacidade à fratura com o aumento do tempo de tratamento térmico, sendo esse aumento expressivo no início da cristalização. A tenacidade à fratura da vitrocerâmica produzida apresentou valores comparáveis àqueles de cerâmicas como alumina e carbetto de silício, e valores aproximadamente 4 vezes maiores que aqueles de vidros sodo-cálcicos.

Palavras-chave: vitrocerâmicas, basalto, propriedades mecânicas

ABSTRACT

Basalt-based glass ceramics were manufactured in a laboratory scale by the melting of fine-grained basalt from the region of Campinas, SP, at a temperature of 1350 °C, cooling of the melt to yield a glass and crystallizing of the glass at a temperature of 880 °C for 30, 60, 120 and 240 minutes. The Vickers microhardness of the samples were measured and the fracture toughness were measured using the indentation fracture (IF) method with the help of the indentations generated with a Vickers microhardness test. The measured hardness was in good agreement with values measured in previous works using the same material. The fracture toughness increased with increasing times of thermal treatment, presenting a remarkable increment in the first 30 minutes of the crystallization. The fracture toughness of the basalt-based glass ceramic manufactured in the present work showed comparable values with those of ceramic materials like alumina and silicon carbide, and values approximately 4 times greater than those of soda-lime glasses.

Keywords: glass ceramics, basalt, mechanical properties

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Diagrama de fases albita-anortita (Ab-An). Estes dois minerais formam uma solução sólida com solubilidade total em todos os intervalos de composições. A mistura dos dois é conhecida como plagioclase, um dos principais minerais presentes em basaltos. 17
- Figura 2.** Classificação de piroxênios de acordo com a quantidade dos minerais wollastonita, enstatita e ferrossilita. 18
- Figura 3.** Classificação de basaltos em função da composição química. 19
- Figura 4.** Ocorrências mundiais de dilúvios basálticos. 20
- Figura 5.** Trapp de basalto do grupo basáltico do rio Columbia, Estados Unidos. .. 21
- Figura 6.** Aplicações do basalto. A) Pavimentação de calçadas (pedras pretas). B) Uso de fibra de basalto para revestimentos. C) Fibra de basalto. 22
- Figura 7.** Esquemas bidimensionais de arranjos microestruturais, mostrando a) uma microestrutura cristalina, com ordenação dos átomos e b) uma microestrutura amorfa, com distribuição aleatória dos átomos. 23
- Figura 8.** Curva TTT (tempo-temperatura-transformação) para um vidro, apresentando a região de temperaturas e tempos para os quais ocorre cristalização do material. 27
- Figura 9.** Taxas de nucleação, $n(T)$, e crescimento, $g(T)$, de fases cristalinas em uma matriz vítrea em função da temperatura. Observa-se que o pico do crescimento ocorre para temperaturas maiores que para o pico da nucleação e que existe uma faixa de temperaturas (entre T_2 e T_3) na qual nucleação e crescimento ocorrem simultaneamente. 28
- Figura 10.** Diferentes tratamentos térmicos para a fabricação de vitrocerâmicas a partir de vidros. a) Utilização de dois patamares de temperatura para nucleação e posterior crescimento dos embriões formados. b) Uso de um único patamar de temperatura no caso de nucleação e crescimento espontâneos. 31

Figura 11. Variação da densidade de vitrocerâmicas de basalto obtidas por Hashizume em função do tempo de tratamento térmico.	35
Figura 12. Resultado da difração de raios X para as amostras produzidas por Hashizume.	36
Figura 13. Variação da densidade de vitrocerâmicas de basalto obtidas por Hashizume e Nishimura em função do tempo de tratamento térmico.	37
Figura 14. Dureza determinada por Nishimura em função do tempo de tratamento térmico.	38
Figura 15. Densidade determinada por González em função do tempo de tratamento térmico.	39
Figura 16. Dureza em função do tempo de tratamento térmico.	40
Figura 17. Abresist®, revestimento resistente a abrasão da firma Kalenborn. Esquerda: revestimento de tubulações. Direita: Estrutura do tubo, com manta de aço externa, massa de preenchimento no meio e revestimento resistente a abrasão na superfície interna.	42
Figura 18. Corpo de prova com uma trinca e os modos de abertura de trinca.	42
Figura 19. Mufla utilizada para a pré-sinterização.	48
Figura 20. Recipiente contendo suspensão de alumina em rotação sobre o moinho de bolas.	48
Figura 21. Suspensão de alumina dentro do molde de gesso.	49
Figura 22. Cadinhos dentro do forno sobre a cama de alumina em pó.	51
Figura 23. Moldes de cobre.	52
Figura 24. Equipamento de corte Struers Secotom-10.	53
Figura 25. Embutidora.	53
Figura 26. Discos para lixamento e polimento.	54

Figura 27. Durômetro.	54
Figura 28. Microscópio ótico.	55
Figura 29. Corpo de prova embutido.	56
Figura 30. Trincas nos contornos da indentação, característica indesejada.	56
Figura 31. Trincas de indentação e grandezas utilizadas.	57
Figura 32. Trincas e vazamento de basalto em cadinho de geometria prismática durante a fusão.	59
Figura 33. Superfície do vidro de basalto formado dentro do cadinho resfriado dentro do forno.	60
Figura 34. Indentação apresentando trincas.	61
Figura 35. Grandezas utilizadas para o cálculo da tenacidade à fratura.	61
Figura 36. Medidas do tamanho da indentação.	62
Figura 37. Medidas dos tamanhos das trincas.	62
Figura 38. Tenacidade à fratura em função do tempo de tratamento térmico.	64
Figura 39. Comparação dos valores de dureza com aqueles de Nishimura.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais minerais utilizados para a descrição de basaltos.	16
Tabela 2. Densidade das amostras de Hashizume em função do tempo de tratamento térmico [5].	35
Tabela 3. Densidade das amostras de Nishimura e Hashizume em função do tempo de tratamento térmico.	37
Tabela 4. Dureza determinada por Nishimura em função do tempo de tratamento térmico.	38
Tabela 5. Densidade determinada por González em função do tempo de tratamento térmico.	39
Tabela 6. Microdureza e comparação com os valores de Nishimura.	40
Tabela 7. Composições químicas dos basaltos empregados em diferentes pesquisas (acima discutidas).	41
Tabela 8. Composição química de vidro de basalto estudado por Deák.	58
Tabela 9. Valores das indentações e tenacidade à fratura calculada.	63
Tabela 10. Valores médios de dureza e tenacidade à fratura.	64
Tabela 11. Comparação da dureza com aquela obtida por Nishimura.	64
Tabela 12. Tenacidade à fratura de produtos comerciais [35].	65

LISTA DE SÍMBOLOS

a – Metade do tamanho de uma indentação Vickers [m]

a_T – Tamanho de trinca [m]

c – Tamanho de trinca gerada pelo teste de dureza Vickers [m]

E – Módulo de elasticidade [Pa]

$g(T)$ – Taxa de crescimento de fases cristalinas em fase vítrea

HV – Dureza Vickers

$I(T)$ – Taxa de nucleação em função da temperatura [$m^{-3} \cdot s^{-1}$]

K_I – Fator de intensidade de tensões [$Pa \cdot m^{0,5}$]

K_{IC} – Tenacidade à fratura [$Pa \cdot m^{0,5}$]

$n(T)$ – Taxa de nucleação de embriões cristalinos em fase vítrea

r – Raio de embrião de fase cristalina [m]

r_c – Raio crítico de embrião de fase cristalina [m]

t – Tempo [s]

T – Temperatura [K]

T_g – Temperatura de transição vítrea [K]

T_G – Temperatura de tratamento térmico para crescimento de fases cristalinas em vitrocerâmicas [K]

T_m – Temperatura de fusão [K]

t_n – Tempo mínimo para formação de fases cristalinas na curva TTT [s]

T_n – Temperatura para tempo mínimo de formação de fases cristalinas na curva TTT [s]

T_N – Temperatura de tratamento térmico para nucleação de fases cristalinas em vitrocerâmicas [K]

T_{NG} - Temperatura de tratamento térmico única para nucleação e crescimento de fases cristalinas em vitrocerâmicas [K]

$u(T)$ – Taxa de cristalização em função da temperatura [$m \cdot s^{-1}$]

V – Volume de material [m^3]

V_c – Volume de fases cristalinas formadas durante cristalização de vidros [m^3]

γ – Energia de superfície da interface entre fase vítrea e fase cristalina [$J \cdot m^{-2}$]

ΔG – Variação de energia livre de Gibbs [J]

ΔG_c – Variação de energia livre de Gibbs por unidade de volume [$J \cdot m^{-3}$]

ΔG_s – Energia livre de Gibbs associada à interface vidro-cristal [J]

ΔG_v – Energia livre de Gibbs associada à transformação de fase vidro-cristal [J]

ν – Coeficiente de Poisson [adimensional]

σ - Tensão de tração [Pa]

ψ – Ângulo do indentador Vickers [graus]

SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
1.1 Objetivo	15
2. Revisão bibliográfica.....	17
2.1 Basalto	17
2.2 Vidros	23
2.3 Propriedades dos vidros.	26
2.3.1 Comportamento mecânico frágil	26
2.3.2 Transmissão de luz.....	26
2.3.3 Aplicações dos vidros.	26
2.4 Cristalização em vidros.....	27
2.4.1 Nucleação e crescimento.....	29
2.5 Vitrocerâmicas.....	30
2.6 Vitrocerâmicas de basalto.....	32
2.7 Tenacidade à fratura em materiais frágeis.....	42
2.7.1 Tenacidade à fratura.....	42
2.7.2 Medida da tenacidade à fratura em materiais frágeis.....	43
3. Materiais e métodos	47
3.1 Confeção de cadinhos de alumina	47
3.1.1 Consumíveis e equipamentos.....	47
3.1.2 Procedimento	48
3.2 Fusão do basalto	50
3.2.1 Consumíveis e equipamentos.....	50
3.2.2 Procedimento	50
3.3 Solidificação do vidro de basalto.....	51
3.3.1 Consumíveis e equipamentos.....	51

3.3.2	Procedimento	52
3.4	Cristalização do vidro de basalto	52
3.4.1	Consumíveis e equipamentos.....	52
3.4.2	Procedimento	52
3.5	Medida da tenacidade à fratura	52
3.5.1	Consumíveis e equipamentos.....	52
3.5.2	Procedimento	55
4.	Resultados e discussão	59
4.1	Fusão do basalto	59
4.2	Tenacidade à fratura.....	60
5.	Conclusão.....	67
6.	Sugestões para trabalhos futuros	68
7.	Referências	69

1. Introdução

Basalto é um material cerâmico com baixo teor de sílica e constituído principalmente de plagioclase, piroxena e olivina, existente em abundância na superfície da crosta terrestre. Apresentando coloração escura, o basalto encontra aplicação em pavimentação de calçadas e na forma de fibras para diferentes usos.

A partir do estado líquido, a solidificação do basalto com uma velocidade de resfriamento suficientemente alta leva à formação de uma microestrutura vítrea. A cristalização controlada deste vidro resulta na formação de uma vitrocerâmica. A síntese de vitrocerâmicas de basalto através deste procedimento é descrita na literatura por diversos autores [1–4], que sintetizam e caracterizam vitrocerâmicas de basalto obtidas a partir de amostras de basalto de diferentes localidades no planeta. As diferenças de composição química destas amostras levam à formação de diferentes fases cristalinas em cada caso. Vitrocerâmicas de basalto encontram aplicação como revestimentos resistentes a abrasão.

No caso específico da pesquisa de vitrocerâmicas de basalto no Brasil, Hashizume [5] produziu um vidro de basalto a partir de matéria prima proveniente da região de Campinas, caracterizando a temperatura máxima de cristalização do vidro e as fases cristalinas formadas durante a cristalização nessa temperatura. Nishimura [6] e González [7] dão continuidade à caracterização das vitrocerâmicas de basalto produzidas com a matéria-prima empregada por Hashizume, determinando a dureza e a resistência a abrasão do material produzido.

1.1 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo a síntese de uma vitrocerâmica de basalto empregando os finos de pedreira provenientes da região de Campinas, SP, e o prosseguimento da caracterização desse material com a medida da tenacidade à

fratura desse através do método de fratura de indentação (indentation fracture - IF) utilizando as trincas formadas em um ensaio de microdureza Vickers.

2. Revisão bibliográfica

2.1 Basalto

Basalto é uma rocha ígnea (formada a partir do resfriamento e solidificação de magma ou lava) afanítica (com cristais minerais tão finos que não podem ser detectados a olho nu) com menos de 20% em volume de quartzo e menos de 10% em volume de feldspatoide, nas quais ao menos 65% em volume do feldspato se encontra na forma de plagioclase [8].

O basalto também pode ser visto como uma rocha constituída principalmente de plagioclase, piroxênio, piroxênio pobre em cálcio e olivina, sendo estes minerais acompanhados de quantidades menores de outros minerais. Este modelo de basalto é um análogo bastante próximo a basaltos naturais [9].

A tabela 1 apresenta os principais minerais individuais utilizados para a descrição de basaltos e suas fórmulas químicas. Os principais minerais presentes em basaltos são combinações destes minerais individuais, alguns deles formando soluções sólidas.

Tabela 1. Principais minerais utilizados para a descrição de basaltos [9].

Nome	Fórmula química	Fórmula em óxidos
Quartzo	SiO_2	SiO_2
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
Anortita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Wollastonita	CaSiO_3	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Enstatita	MgSiO_3	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$
Ferrosilita	FeSiO_3	$\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$
Forsterita	Mg_2SiO_4	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$
Faialita	Fe_2SiO_4	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$
Nefelina	NaAlSiO_4	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

Plagioclase refere-se ao sistema albita-anortita. Estes dois minerais formam um sistema binário com solubilidade total em todo o intervalo de composições, como mostra o diagrama de fases da figura 1.

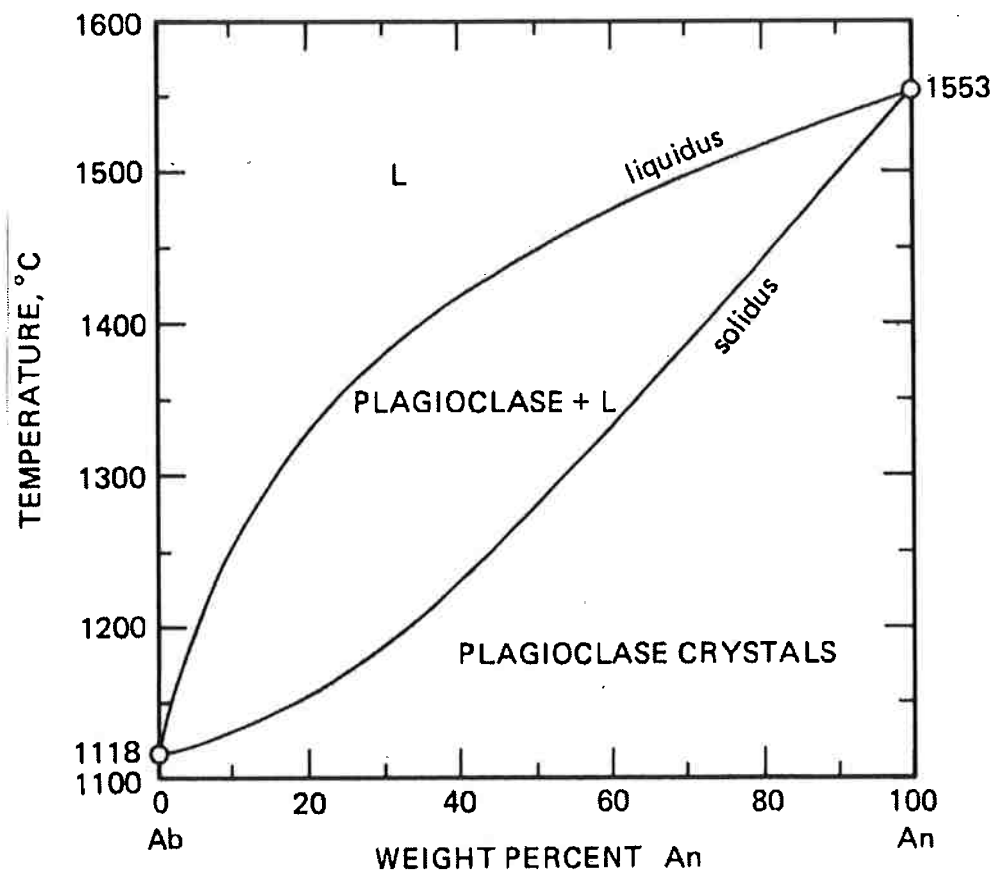


Figura 1. Diagrama de fases albita-anortita (Ab-An). Estes dois minerais formam uma solução sólida com solubilidade total em todos os intervalos de composições. A mistura dos dois é conhecida como plagioclase, um dos principais minerais presentes em basaltos [9].

Piroxênio refere-se a um grupo de minerais com a fórmula $XY(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$, sendo X cálcio, sódio, ferro bivalente e/ou magnésio (em alguns casos mais raros zinco, manganês e lítio) e Y íons de dimensões menores [10]. Os piroxênios podem ser modelados como uma mistura dos minerais wollastonita, enstatita e ferrossilita [9]. A nomenclatura dos piroxênios existentes em diferentes faixas de composição é mostrada na figura 2.

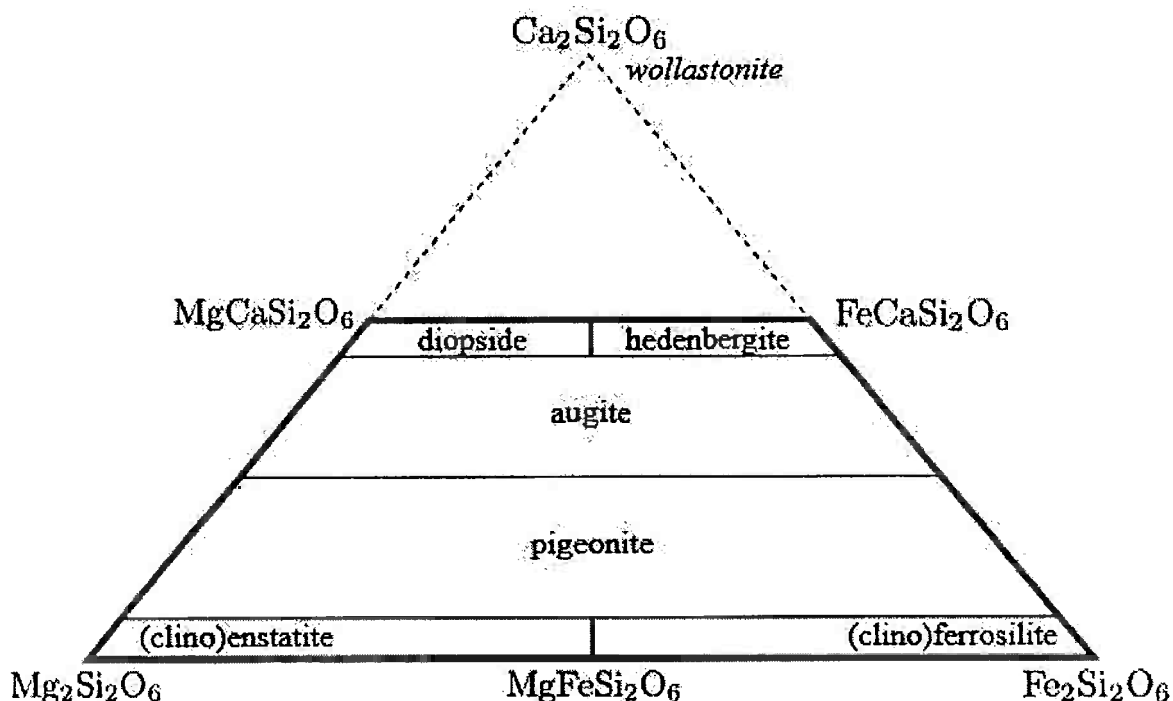


Figura 2. Classificação de piroxênios de acordo com a quantidade dos minerais wollastonita, enstatita e ferrossilita [10].

O piroxênio existente em basaltos é principalmente cálcico (wollastonita) e mais rico em magnésio (enstatita) que em ferro (ferrossilita), fazendo parte da série das augitas e com composição próxima àquela do diópsido. Contudo, também se observa a presença de piroxena pobre em cálcio em basaltos. A presença desta piroxena, em geral hiperstênio (enstatita e ferrossilita), depende da abundância de sílica na rocha em relação a outros componentes [9]. Diferenciam-se, assim, duas espécies de piroxênio em basaltos.

Olivina é uma solução sólida de forsterita e faialita com solubilidade total em todo o intervalo de composições.

A partir do conhecimento dos minerais predominantemente presentes em basaltos e sua dependência com o teor de sílica, é possível classificar estes. Segundo Yoder e Tilley [11], basaltos são classificados segundo seu conteúdo (saturação) em sílica (sendo esta sílica a resultante da análise dos óxidos individuais, desprezando a ligação da sílica a minerais específicos), e as diferentes composições de basaltos são apresentadas em um tetraedro de composições como apresentado na figura 3. Neste tetraedro, que não deve ser confundido com um diagrama de fases, a

composição de um basalto é apresentada como combinação de nefelina, forsterita, diópsido e quartzo. Classificam-se basaltos em:

- Basaltos alcalinos (criticamente subsaturados em sílica): predominância de olivina e nefelina. Região à esquerda do plano crítico de subsaturação de sílica.
- Basaltos olivínicos (transição entre criticamente subsaturado e subsaturado em sílica): predominância de olivina. Região do plano de subsaturação crítica de sílica. Não há quartzo suficiente para a formação de hiperstênio.
- Toleítas olivínicas (subsaturadas em sílica): predominância de hiperstênio e olivina. Região à esquerda do plano de saturação de quartzo.
- Basaltos hiperstênicos (saturados em sílica): predominância de hiperstênio. Região do plano de saturação de sílica. Existe sílica suficiente para a formação de hiperstênio, mas não para a existência de quartzo livre.
- Toleítas (supersaturadas em sílica): predominância de hiperstênio e existência de quartzo livre. Região à direita do plano de saturação de sílica.

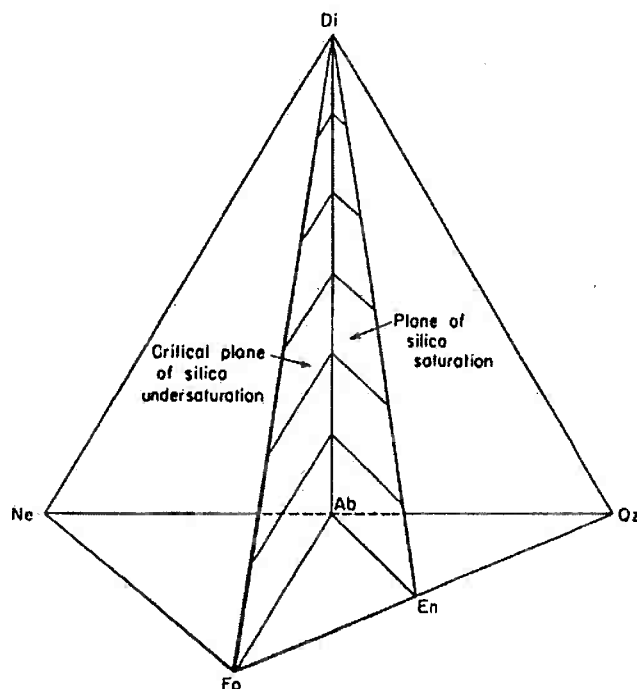


Figura 3. Classificação de basaltos em função da composição química [11].

Apesar da definição destes diferentes tipos de basalto, é comum classificá-los em dois grandes grupos, quais sejam, basaltos alcalinos e basaltos toleíticos. Basaltos

alcalinos mostram comumente uma ausência de piroxênio (o piroxênio existente é geralmente pobre em cálcio, dentro da faixa de composições do hiperstênio) e uma presença de olivina, enquanto basaltos toleíticos apresentam a presença de piroxênio em composições próximas à série das augitas e ao diópsido [9].

Análises químicas, contudo, não determinam o conteúdo de cada mineral, mas o conteúdo de óxidos individuais, dada em porcentagem em peso. A determinação aproximada do conteúdo de cada mineral (a composição normativa do basalto, i.e. a composição de minerais no caso de cristalização completa da rocha em condições ideais) pode ser realizada através de uma norma CIPW (batizada assim em homenagem a seus criadores Cross, Iddings, Pirsson e Washington), discutida por Cross et al [12]. Segundo os autores, a atribuição de diferentes óxidos a diferentes minerais permite uma boa estimativa da composição mineralógica de um basalto. O conhecimento desta composição pode auxiliar a estimativa das temperaturas solidus e liquidus, das fases formadas durante a solidificação e durante a cristalização a partir de um vidro e, eventualmente, de outras propriedades.

Basaltos ocorrem em grande abundância na superfície terrestre. A figura 4 mostra as ocorrências de dilúvios basálticos no planeta.

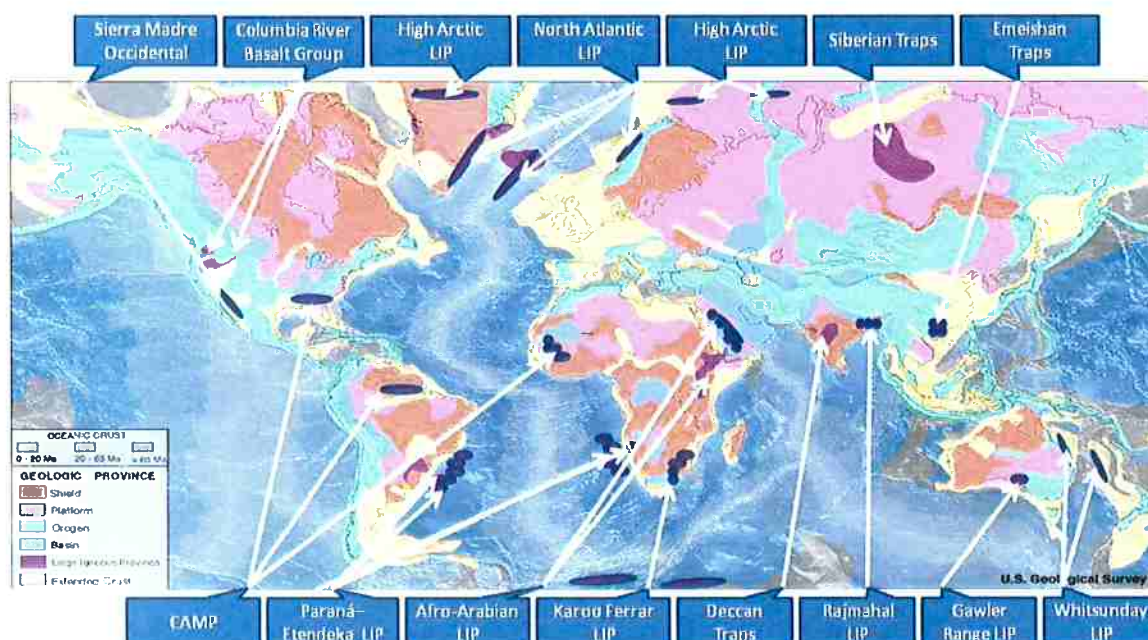


Figura 4. Ocorrências mundiais de dilúvios basálticos [13].

Dilúvios basálticos são formados por erupções sucessivas e dão origem a estruturas chamadas de trapps, com aparência semelhante a uma escadaria, como mostra a figura 5.



Figura 5. Trapp de basalto do grupo basáltico do rio Columbia, Estados Unidos [13].

Basaltos encontram ampla aplicação na pavimentação de calçadas na forma de pequenas pedras. Outra aplicação é na forma de fibras para isolamento térmico. A figura 6 mostra exemplos destas aplicações.



Figura 6. Aplicações do basalto. A) Pavimentação de calçadas (pedras pretas) [14]. B) Uso de fibra de basalto para revestimentos [15]. C) Fibra de basalto [16].

2.2 Vidros

Vidros são materiais que apresentam uma microestrutura amorfa no estado sólido. Isto significa que não existe uma ordem de longo alcance como em metais e outros materiais cristalinos, cuja microestrutura pode ser descrita por uma célula unitária. A figura 7 apresenta, em forma esquemática bidimensional, microestruturas nas formas cristalina e vítrea. Enquanto uma forma possui um padrão de organização dos átomos descrito por uma célula unitária, a outra não possui tal característica.

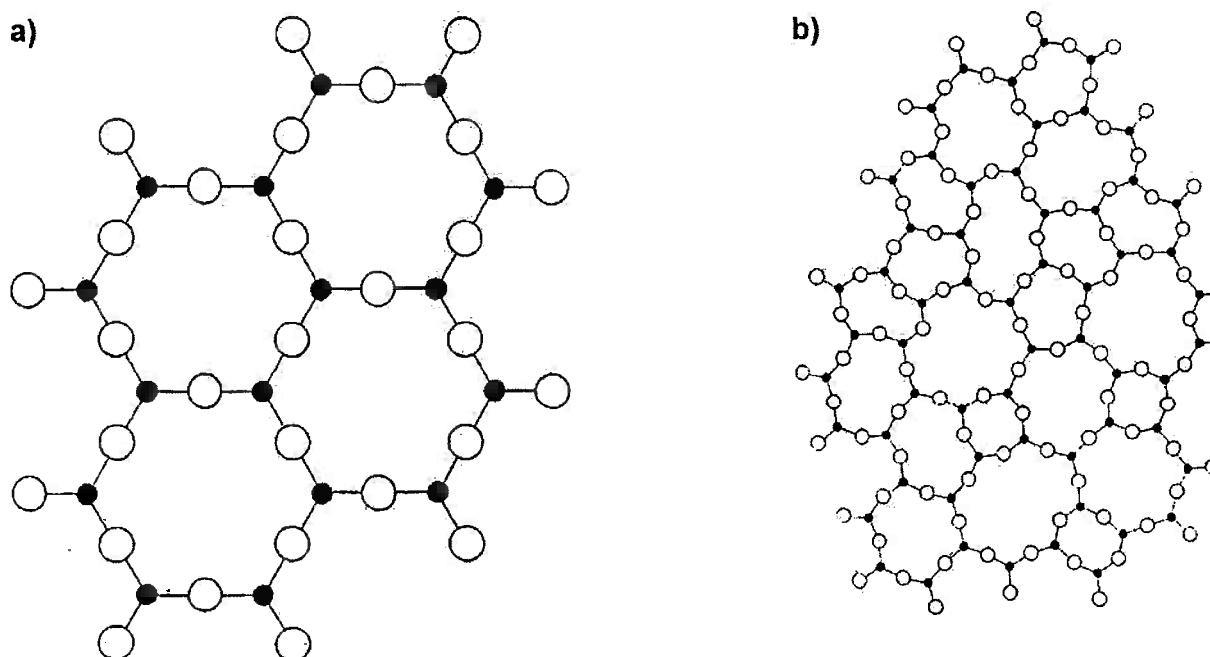


Figura 7. Esquemas bidimensionais de arranjos microestruturais, mostrando a) uma microestrutura cristalina, com ordenação dos átomos e b) uma microestrutura amorfa, com distribuição aleatória dos átomos [17].

Vidros são formados quando um líquido é resfriado a uma velocidade tão alta que a ordenação de seus átomos ou moléculas em uma microestrutura cristalina não é possível. Ao atingir-se temperaturas próximas à temperatura ambiente, a mobilidade dos átomos ou moléculas é tão baixa que a reorganização microestrutural não é mais possível.

Em princípio, qualquer material pode possuir uma microestrutura amorfa, desde que a velocidade de resfriamento a partir do estado líquido seja alta o suficiente para impedir o rearranjo dos átomos ou moléculas em uma microestrutura cristalina. Contudo, apenas alguns materiais (cerâmicas e polímeros) formam microestruturas amorfas em condições típicas de resfriamento.

Turnbull [18] discute se uma microestrutura cristalina representa a forma mais estável de sólidos abaixo da sua temperatura de fusão. Conclui-se que, apesar de uma prova rigorosa desta afirmação não ser possível para qualquer substância, é possível provar que, com exceção do hélio, a forma mais estável de uma substância pura abaixo da sua temperatura de fusão é cristalina.

Contudo, supondo-se que uma microestrutura cristalina é a forma mais estável de uma substância não pura a ser analisada, a formação de um sólido vítreo durante o resfriamento desta substância a partir do seu estado líquido pressupõe uma taxa de

resfriamento alta o suficiente para que o líquido super-resfriado não se cristalice. Deste modo, as taxas de nucleação e crescimento de cristais na fase líquida e a taxa de resfriamento determinam se uma microestrutura vítrea é formada.

Zachariasen [17] discute critérios que determinam se um óxido metálico é um típico formador de vidros, ou seja, se este óxido forma uma microestrutura amorfa facilmente em condições típicas de processamento. O autor aponta que, assim como nos materiais cristalinos, espera-se a presença de uma rede interconectada de átomos em materiais vítreos, sendo a diferenças destes em relação a materiais cristalinos a ausência de periodicidade, ou seja, a diferença entre distâncias interatômicas e ângulos de ligações para diferentes átomos. Um critério fundamental para a formação de um vidro durante o resfriamento é uma pequena diferença de energia potencial entre um arranjo cristalino e um arranjo amorfo dos átomos nesta rede. O autor conclui que esta pequena diferença ocorre apenas em determinados arranjos geométricos dos átomos de oxigênio e dos átomos metálicos, arranjo este determinado pela valência da espécie metálica e pelo número de átomos de oxigênio em volta de um átomo metálico. Em resumo, o autor resume quatro critérios que apontam se um óxido é um formador de vidros:

- Os átomos de oxigênio não estão ligados a mais do que dois átomos metálicos
- O número de coordenação (número de átomos de oxigênio ao redor de um átomo metálico) do átomo metálico é pequeno
- Os poliedros de oxigênio dividem vértices, não arestas ou faces
- Os poliedros estão conectados em uma rede tridimensional

O autor ainda aponta que outras espécies químicas presentes no material podem influenciar a capacidade de formar um vidro, e aponta que, para que a capacidade de formar um vidro não seja prejudicada, a valência destas espécies deve ser baixa e elas devem possuir um raio atômico grande. Exemplos são os átomos de sódio e cálcio encontrados em vidros sodo-cálcicos convencionais.

2.3 Propriedades dos vidros.

2.3.1 Comportamento mecânico frágil

Vidros e cerâmicas apresentam um comportamento mecânico frágil. Isto significa que a fratura de um vidro quando submetido a tensões ocorre dentro do regime elástico de deformação. Isto deve-se à existência de ligações covalentes e iônicas, altamente direcionais e com alta energia de ligação, que se rompem no momento em que uma determinada energia (relacionada à tensão aplicada) é alcançada, e à ausência de mecanismos de deformação plástica, como o movimento de discordâncias em metais, à temperatura ambiente [19].

Em geral, a falha de materiais cerâmicos origina-se em pequenos defeitos existentes no material, em particular poros, trincas e inclusões. Esta falha também pode iniciar-se com a propagação de microtrincas formadas em virtude de tensões residuais durante o resfriamento do material. Observa-se, em materiais cerâmicos, uma variabilidade da resistência mecânica significativamente maior que em outros materiais, como metais, em virtude da sensibilidade das propriedades mecânicas a estes defeitos. Esta variabilidade das propriedades mecânicas é dependente do tamanho dos defeitos existentes. Assim, a distribuição de tamanhos dos defeitos gera uma distribuição da resistência mecânica, descrita pela distribuição de Weibull [20].

2.3.2 Transmissão de luz

Vidros, em geral, são materiais transparentes. Isto se deve ao fato de que microestruturas cristalinas causam um espalhamento da luz incidente sobre a superfície do material. A presença de uma microestrutura amorfa possibilita a transmissão de luz [19].

2.3.3 Aplicações dos vidros.

A principal aplicação de vidros é na forma de vidros planos para as indústrias de construção civil e automobilística. A transparência de vidros e sua resistência química tornam este material adequado para uso em janelas em moradias, escritórios e carros. Nestas aplicações, faz-se também o uso de vidros temperados,

cuja fratura gera fragmentos arredondados, evitando o risco de ferimentos graves. Vidros laminados são aqueles que apresentam uma película de PVB (polivinilbutiral) entre duas chapas de vidro plano, a qual mantém todos os fragmentos formados em uma fratura juntos. Além disso, a adição de certos componentes em ou a deposição destes na superfície de vidros planos é utilizada para a melhoria de propriedades como a reflexão de radiação infravermelha ou a tensão superficial. Outra aplicação típica de vidros é na produção de recipientes para usos industriais, científicos e domésticos em virtude da inércia química destes materiais [19].

2.4 Cristalização em vidros

Microestruturas amorfas no estado sólido são, em geral, metaestáveis ou instáveis em relação a microestruturas cristalinas. Ao aquecer-se um vidro até uma determinada temperatura por períodos suficientes de tempo, ocorre a nucleação e crescimento de fases cristalinas em meio à matriz amorfa, fenômeno conhecido como cristalização ou devitrificação. Tal fenômeno pode ser indesejado em materiais que devem possuir uma estrutura completamente amorfa, por exemplo, em vidros para janelas, pois a existência de cristais perturbará a transmissão de luz, tornando o vidro translúcido. A cristalização também pode gerar fases cristalinas de tamanho grande e com distribuição não uniforme, o que prejudica as propriedades mecânicas. Por outro lado, a cristalização pode ser desejável, quando efetuada de forma controlada, para a fabricação de vitrocerâmicas com propriedades mecânicas superiores.

Uma maneira de descrever a cinética de cristalização em vidros é através da equação de Avrami [21–23], a qual descreve, em princípio, a cinética de cristalização em vidros a partir do estado líquido, quantificando a fração volumétrica de material cristalizado em função do tempo.

$$\frac{V_c}{V} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} \cdot I \cdot u^3 \cdot t^4\right)$$

Onde:

V_c – Volume de fases cristalinas

V – Volume total de material

V_c/V – Fração volumétrica de material cristalizado

I – Taxa de nucleação em função da temperatura, com unidades $\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ (número de núcleos formados por unidade de volume e por unidade de tempo)

u – Taxa de cristalização, com unidades $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

t – Tempo

Conhecendo-se a dependência de $I(T)$ e $u(T)$ com a temperatura é possível calcular a fração volumétrica de material cristalino formado em função do tempo a uma certa temperatura, e assim determinar a curva TTT (tempo-temperatura-transformação) do material, exemplificada pela figura 8. Em geral as funções $I(T)$ e $u(T)$ são desconhecidas, e é necessária a aplicação de modelos teóricos para a estimativa destas funções.

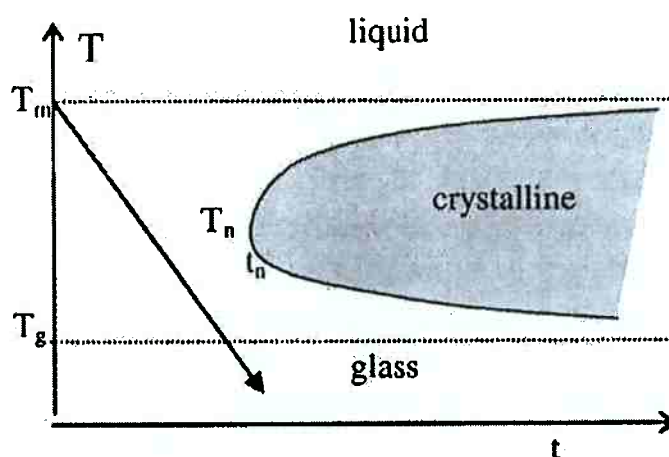


Figura 8. Curva TTT (tempo-temperatura-transformação) para um vidro, apresentando a região de temperaturas e tempos para os quais ocorre cristalização do material [24].

Observa-se na curva TTT uma temperatura (T_n), na qual a formação de cristais ocorre em um tempo mínimo. A tangente da taxa de resfriamento através deste ponto determina a taxa de resfriamento mínima necessária para evitar a formação de cristais em um material, quando uma microestrutura amorfa é desejada.

O mecanismo da cristalização em vidros envolve os fenômenos de nucleação (formação de pequenos embriões cristalinos) e crescimento (aumento do tamanho dos embriões). As taxas de nucleação e crescimento variam com a temperatura, como mostra a figura 9.

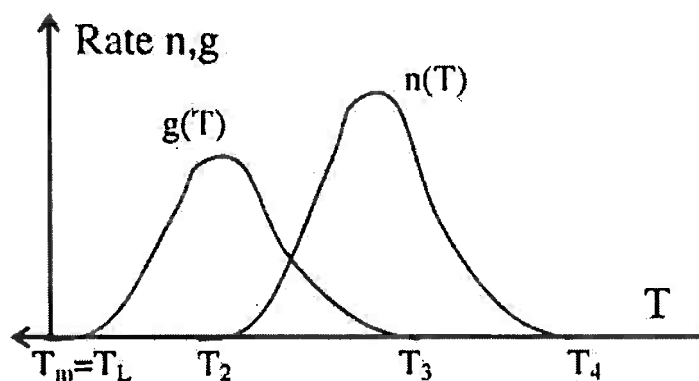


Figura 9. Taxas de nucleação, $n(T)$, e crescimento, $g(T)$, de fases cristalinas em uma matriz vítrea em função da temperatura. Observa-se que o pico do crescimento ocorre para temperaturas maiores que para o pico da nucleação e que existe uma faixa de temperaturas (entre T_2 e T_3) na qual nucleação e crescimento ocorrem simultaneamente [24].

Observa-se que ambos estes fenômenos apresentam um máximo a uma certa temperatura. Isto deve-se ao fato de dois fatores concorrentes nos mecanismos de nucleação e crescimento: força-motriz devido ao superresfriamento e transporte molecular (difusão e viscosidade). Durante o superresfriamento de um líquido, a força-motriz para a nucleação e o crescimento de cristais aumenta com o aumento do superresfriamento. Por outro lado, a difusividade de espécies químicas diminui e a viscosidade aumenta com a diminuição da temperatura, o que contribui para a redução da taxa de cristalização.

2.4.1 Nucleação e crescimento

Durante a nucleação, ocorre a reorganização dos átomos da fase líquida em uma forma organizada dentro de um certo volume, chamado embrião. A variação de energia livre da formação deste embrião é:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s$$

Sendo ΔG_v a variação de energia livre devida à formação da fase cristalina (transformação de fase) e ΔG_s a variação de energia livre devida à criação de uma interface entre o cristal e o líquido. Mais especificamente, supondo-se a formação de um embrião esférico de raio r :

$$\Delta G_v = -\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot |\Delta G_c|$$

$$\Delta G_s = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma$$

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot |\Delta G_c| + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma$$

Onde:

r – Raio do embrião esférico

ΔG_c – Variação de energia livre da transformação de fase vidro-cristal por unidade de volume

γ – Energia da interface vidro-cristal por unidade de área

A derivada da variação de energia livre em relação ao raio do embrião é:

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 4 \cdot \pi \cdot r \cdot (2 \cdot \gamma - |\Delta G_c| \cdot r)$$

Assim, existe um raio crítico r_c :

$$\left. \frac{d(\Delta G)}{dr} \right|_{r=r_c} = 0 \Rightarrow r_c = \frac{2 \cdot \gamma}{|\Delta G_c|}$$

Para o qual o aumento do raio do embrião, ou seja, o seu crescimento, causa uma redução da energia livre e, portanto, é espontâneo, supondo-se a observação deste fenômeno em uma faixa de temperaturas na qual a variação da tensão superficial e da energia livre de solidificação sejam desprezíveis. Embriões com um raio menor que o raio crítico são instáveis e se decompõem, isto é, dissolvem a organização atômica realizada e voltam à fase líquida.

Uma outra barreira para a nucleação é a difusão, em especial quando a composição química da fase sólida é diferente daquela da fase líquida, e a viscosidade, dada a necessidade de movimento dos átomos.

Formado um embrião estável, este crescerá espontaneamente. O crescimento do cristal é controlado por difusão e viscosidade.

2.5 Vitrocerâmicas

Vitrocerâmicas são materiais policristalinos que possuem cristais formados a partir de nucleação e crescimento em uma fase vítrea através do tratamento térmico

controlado dessa, sendo a maioria do volume do material cristalino. Durante a produção de vitrocerâmicas objetiva-se a formação de um grande número de cristais pequenos e uniformemente distribuídos em preferência a um número pequeno de cristais de grande tamanho para a obtenção de propriedades mecânicas superiores [25].

Vitrocerâmicas são produzidas a partir da cristalização controlada em um material vítreo, levando à formação de cristais em meio a uma matriz vítrea, de acordo com os fenômenos descritos na seção anterior. É possível diferenciar dois processos para a fabricação de vitrocerâmicas, como mostra a figura 10. Se não existe uma intersecção entre as temperaturas de nucleação e crescimento, isto é, se as faixas de temperaturas nas quais nucleação e crescimento ocorrem de maneira significativa não coincidem, deve-se tratar o material inicialmente em uma temperatura na qual a nucleação é expressiva para formar embriões. Formados os embriões, a temperatura de tratamento é elevada a uma temperatura na qual a taxa de crescimento é alta, promovendo, assim, o crescimento dos embriões formados na etapa anterior. Caso exista uma intersecção entre as faixas de temperatura para nucleação e crescimento, isto é, caso estes dois fenômenos ocorram simultaneamente em uma faixa de temperatura, pode-se cristalizar o material em uma única temperatura [24].

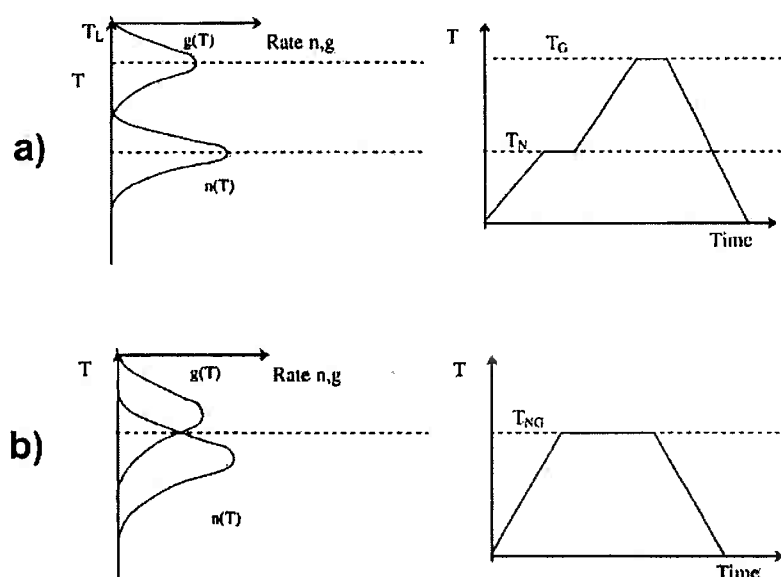


Figura 10. Diferentes tratamentos térmicos para a fabricação de vitrocerâmicas a partir de vidros. a) Utilização de dois patamares de temperatura para nucleação e posterior crescimento dos embriões formados. b) Uso de um único patamar de temperatura no caso de nucleação e crescimento espontâneos [24].

Vitrocerâmicas possuem um tamanho de grão bastante fino, em geral menor que 1 μm . A distribuição de tamanhos de grão é bastante uniforme e a orientação dos grãos é aleatória. Tal característica dos cristais em uma vitrocerâmica é responsável por suas propriedades superiores em relação a outros materiais cerâmicos. Em comparação a esses outros materiais, vitrocerâmicas possuem uma alta resistência química, uma tensão de ruptura 3 a 4 vezes maior que aquela de vidros e uma maior resistência à abrasão. Possíveis motivos para esta melhoria de propriedades são a ausência de poros, a menor quantidade de defeitos superficiais (origens de rupturas) em virtude da maior resistência à abrasão e o desvio de trincas quando da propagação dessa no interior do material na transição entre fase vítrea e fase cristalina [25].

2.6 Vitrocerâmicas de basalto

A síntese de vitrocerâmicas de basalto envolve a formação de um vidro pelo resfriamento de basalto a partir do seu estado líquido com uma taxa de resfriamento alta suficiente para promover a formação de uma fase vítrea, e a posterior cristalização deste vidro.

Abella et al. [1] caracterizou uma vitrocerâmica de basalto produzida a partir de amostras de basalto da Catalônia, Espanha, retiradas de três diferentes localidades e com leves variações de composição química. A matéria-prima foi fundida em cadinhos de alumina em um forno elétrico a 1400 °C, solidificada em moldes de grafite e recozida a uma temperatura de 600 °C por uma hora. Efetuou-se a análise da viscosidade do líquido através do método Herty, a análise da temperatura de cristalização através de análise térmica diferencial, análise das fases cristalinas obtidas através de difração de raios X e a análise da microestrutura através de microscopia eletrônica de varredura. O método Herty mostrou uma viscosidade adequada das amostras para a produção de vitrocerâmicas. A análise térmica diferencial apresentou dois picos exotérmicos correspondentes à cristalização de magnetita e piroxênio. Determinou-se que a temperatura de transição vítrea das amostras está entre 660 e 680 °C.

Yilmaz et al. [2] estudou a cristalização de um vidro de basalto formado a partir da fusão de basalto proveniente da região de Thrace, na Turquia, a uma temperatura de 1450 °C e solidificado em moldes de grafite. O vidro de basalto assim produzido foi tratado a uma temperatura de 600 °C por uma hora para alívio de tensões e é cristalizado a temperaturas entre 800 °C e 1100 °C em períodos de tempo não especificados pelo autor. As amostras foram caracterizadas através de análise térmica diferencial e difração de raios X. A análise térmica diferencial mostrou a presença de um pico endotérmico a 700 °C, correspondente à temperatura de transição vítrea, e dois picos exotérmicos a 788 °C e 845 °C, correspondentes à formação das fases cristalinas diópsido ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$) e augita (CaFeMgSiO_3), respectivamente, determinadas pela difração de raios X. Um estudo da cinética de cristalização mostrou ainda que as fases cristalinas se formaram por nucleação homogênea.

Matovic et al. [3] preparou e caracterizou vitrocerâmicas de basalto sintetizadas a partir de um basalto do monte Kopaonik na localidade de Vrelo, Sérvia. O basalto extraído desta região foi moído até uma granulometria entre 0,1 e 0,4 mm e fundido em um forno a gás em uma faixa de temperaturas entre 1250 e 1300 °C. O vidro assim obtido foi cristalizado em um forno elétrico nas temperaturas de 950, 1000 e 1050 °C em patamares de 3 horas e 8 horas para cada temperatura. Além da observação da evolução microestrutural através de microscopia ótica, a microdureza, a resistência a impacto e a resistência a abrasão foram determinados através de ultrassom. As fases cristalinas presentes foram determinada pelo uso de difração de raios X. Observou-se a formação de diópsido ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$) e hiperstênio ($(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$). Com a redução da temperatura de cristalização, observou-se uma maior taxa de nucleação (a taxa de nucleação não foi medida diretamente, porém observaram-se mais núcleos nas micrografias das amostras cristalizadas a uma temperatura menor). O maior número de núcleos inibiu o crescimento da fase cristalina. Assim, para menores temperaturas de cristalização obteve-se um maior número de cristais com dimensões menores. Observou-se, ainda, que uma maior fração volumétrica de material se cristalizou para temperaturas de cristalização menores. Para uma temperatura constante, o aumento do tempo de cristalização causou uma diminuição do número de cristais e um aumento das dimensões destes. Enquanto uma redução da temperatura e um aumento do tempo de cristalização

favoreceram um aumento da quantidade de dióxido, enquanto um aumento da temperatura e do tempo de tratamento desfavoreceram a formação de hiperstênio em virtude da oxidação de FeO a Fe_2O_3 , o qual não é solúvel na estrutura do hiperstênio. Observou-se, ainda, que as amostras tratadas a $950\text{ }^\circ\text{C}$ mostraram melhores propriedades mecânicas em razão da estrutura mais densa e da redução da fração volumétrica de fase vítrea.

Hashizume [5] estudou um vidro de basalto produzido a partir de finos de pedreira da pedreira Basalto 05 em Campinas, SP, cuja composição química foi determinada de forma semi-quantitativa através de espectrometria de fluorescência de raios X (a composição química é apresentada na tabela 2). A fusão do basalto ocorreu em cadinhos de alumina a uma temperatura de $1350\text{ }^\circ\text{C}$. Três fusões foram realizadas em patamares de 1, 2 e 4 horas. Alcançando-se o tempo estipulado no patamar, o material fundido resfriou dentro do forno por perda natural de calor. Verificou-se, através do corte longitudinal dos cadinhos contendo o vidro de basalto, que a amostra fundida com um patamar de 4 horas possui uma maior homogeneidade (observou-se a precipitação de uma fase de coloração cinza no fundo do cadinho; com um aumento do patamar, uma quantidade maior dessa fase movimentou-se para o fundo do cadinho, gerando um material mais homogêneo no restante da amostra). Efetuaram-se todas as etapas posteriores de tratamento e caracterização com amostras preparadas com um patamar de 4 horas. O vidro obtido foi removido do cadinho de alumina com uma serra diamantada. Efetuou-se uma análise térmica do vidro através de calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria. Esses dois processos foram conduzidos com taxas de aquecimento de 10 e $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e até uma temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, as análises foram conduzidas com ar e, posteriormente, com nitrogênio puro como gás de purga. A termogravimetria identificou uma variação de massa de $0,15\%$ com ambas as taxas de aquecimento, provavelmente oriunda de variações da linha de base do equipamento, e não de reações de oxidação, uma vez que essa variação também foi observada com o ensaio efetuado na presença de nitrogênio. A calorimetria exploratória diferencial identificou um pico exotérmico a uma temperatura de $880\text{ }^\circ\text{C}$, pico esse relacionado à cristalização do vidro. Esse pico exotérmico foi observado com ambas as taxas de aquecimento e ambos os gases, sendo o pico obtido com uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ mais nítido. Essa temperatura foi então selecionada para o tratamento

térmico das amostras. Essas foram cristalizadas em um forno elétrico na temperatura de 880 °C por períodos de 30, 60, 120 e 240 minutos. A caracterização das vitrocerâmicas assim obtidas foi realizada através de análise de densidade pelo método de Arquimedes e difração de raios X. Observou-se um aumento da densidade das amostras, como mostra a tabela 2, indicando a cristalização da fase vítrea, visto que a formação de fases cristalinas e consequente compactação do material causa um aumento da densidade. Com o aumento do tempo de tratamento térmico observou-se um incremento do aumento da densidade. A plotagem dos valores de densidade em função do tempo de tratamento térmico mostrou um formato semelhante àquele que obter-se-ia através do tratamento da cinética de cristalização através da equação de Avrami [21–23], como mostra a figura 11.

Tabela 2. Densidade das amostras de Hashizume em função do tempo de tratamento térmico [5].

t (min)	ρ (g·cm ⁻³)
0	2.832
30	2.906
120	2.942
240	2.951

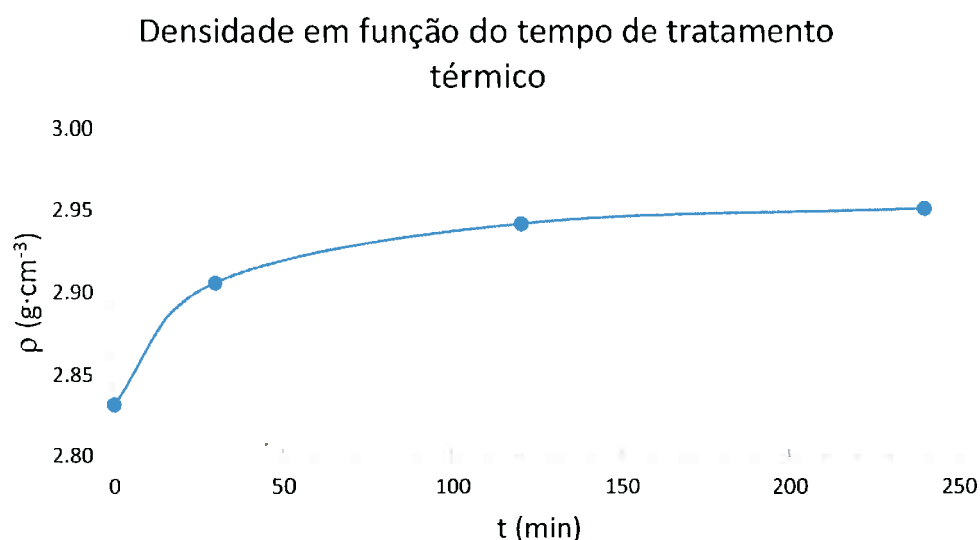


Figura 11. Variação da densidade de vitrocerâmicas de basalto obtidas por Hashizume [5] em função do tempo de tratamento térmico.

A difração de raios X, apresentada na figura 12, mostrou a presença de picos de intensidade que, quando analisados, mostraram que as possíveis fases formadas durante o tratamento térmico são magnésio-ferrita e dióxido. Observa-se, ainda, um aumento dos picos de intensidade com o aumento do tempo de tratamento térmico.

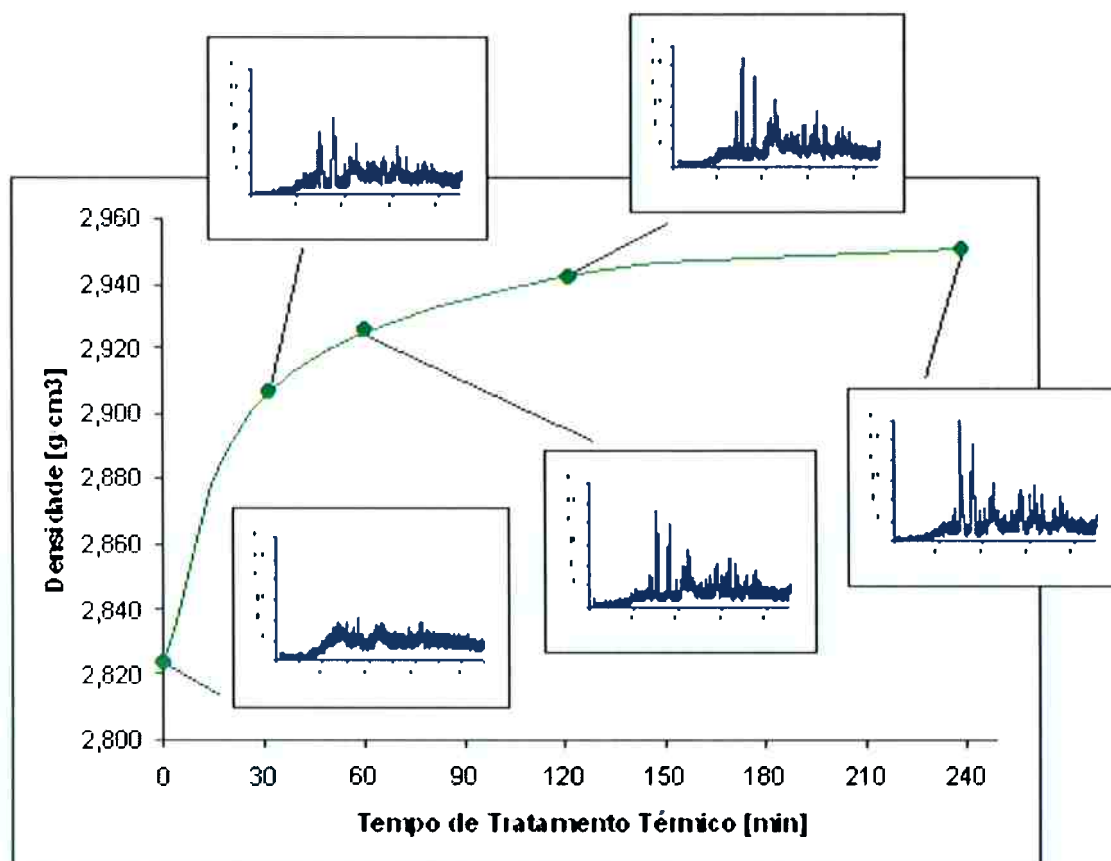


Figura 12. Resultado da difração de raios X para as amostras produzidas por Hashizume [5].

Nishimura [6] sintetizou uma vitrocerâmica a partir do mesmo basalto utilizado por Hashizume [5]. O autor fundiu os finos de pedra em cadinhos de alumina a uma temperatura de 1400 °C com um patamar de 4 horas. Os cadinhos contendo o basalto fundido foram então resfriados dentro do próprio forno por perda natural de calor e amostras do vidro contido dentro do cadinho foram preparadas através do corte desse com uma serra de disco diamantado. As amostras assim obtidas foram submetidas a análise térmica diferencial cobrindo temperaturas até 950 °C a taxas de aquecimento de 10 °C/min e 20 °C/min para a identificação de picos exotérmicos associados à formação de fases cristalinas e a determinação das temperaturas de nucleação e crescimento associadas a estes picos. Além disso, utilizou-se ar

sintético e nitrogênio como gases de purga para a identificação de eventuais mudanças de massa. Identificou-se um pico exotérmico a uma temperatura de 880 °C, confirmando o resultado anteriormente obtido por Hashizume [5], e essa temperatura foi utilizada para a cristalização do vidro. O vidro foi então cristalizado a 860, 880 e 900 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min por períodos de 30, 60, 120 e 240 minutos, com resfriamento das amostras dentro do forno. A vitrocerâmica assim obtida foi caracterizada através de análise hidrostática para determinação da densidade, difração de raios X e medição da microdureza Vickers. Observou-se um aumento da densidade das amostras com o tratamento térmico, indicando a formação de fases cristalinas, como mostram a tabela 3 e a figura 13, comparando os resultados com aqueles obtidos por Hashizume [5].

Tabela 3. Densidade das amostras de Nishimura e Hashizume em função do tempo de tratamento térmico [5,6].

t (min)	ρ (g·cm ⁻³)		Desvio (%)
	Nishimura	Hashizume	
0	2.821	2.832	0.390
30	2.892	2.906	0.484
60	2.933	-	-
120	2.935	2.942	0.239
240	2.917	2.951	1.166

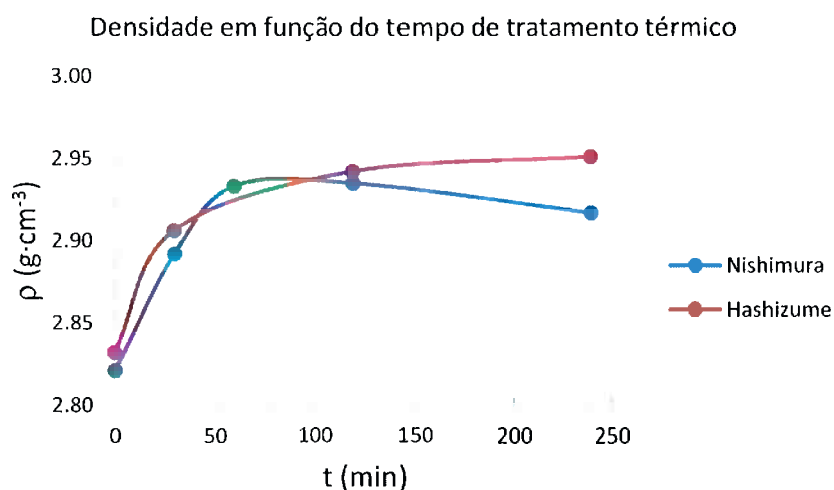


Figura 13. Variação da densidade de vitrocerâmicas de basalto obtidas por Hashizume [5] e Nishimura [6] em função do tempo de tratamento térmico.

Observou-se, ainda, um incremento do aumento de densidade com o aumento do tempo de tratamento térmico, mantida a temperatura constante, indicando que um tempo mais prolongado de tratamento térmico leva a um aumento da fração volumétrica de fases cristalinas. A comparação com os valores de densidade determinados por Hashizume [5] mostra uma boa concordância dos dados. A difração de raios X mostrou picos de intensidade que comprovaram a cristalização. O ensaio de microdureza, cujos valores são apresentados na tabela 4 e na figura 14, mostrou que uma dureza máxima foi atingida já com um tempo de tratamento térmico de 30 minutos.

Tabela 4. Dureza determinada por Nishimura em função do tempo de tratamento térmico [6].

t (min)	HV
0	827.9
30	1002
60	1033.4
120	1019.6
240	1015.4

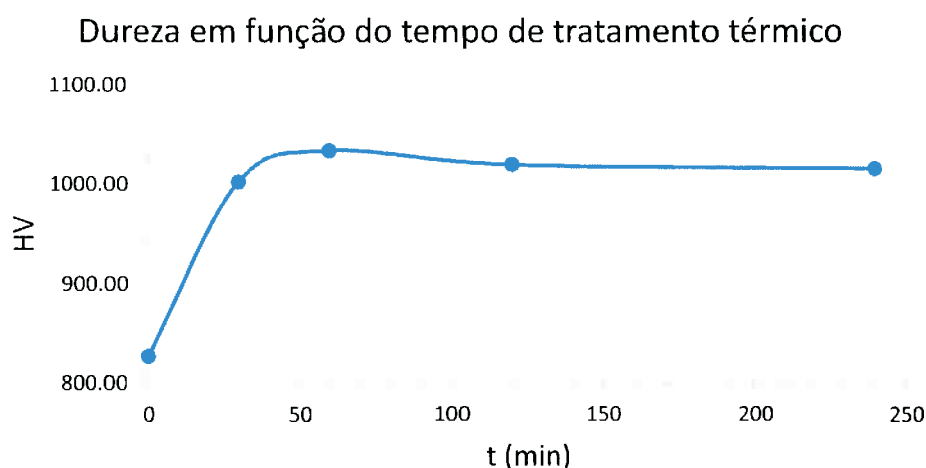


Figura 14. Dureza determinada por Nishimura em função do tempo de tratamento térmico [6].

González [7] preparou vitrocerâmicas de basalto dopadas com óxido de cromo (como agentes nucleantes para a cristalização) utilizando os mesmos finos de pedra empregados por Hashizume [5] e Nishimura [6]. Além de amostras puras, prepararam-se amostras contendo 0,5 % e 1 % de óxido de cromo (discute-se a seguir apenas os resultados obtidos para o basalto puro, sem agente nucleante). Os finos também foram fundidos em cadinhos de alumina a 1400 °C por 4 horas. Porém,

ao invés do resfriamento dentro do forno, a autora optou pela solidificação do material fundido em moldes de cobre. O líquido foi vertido em moldes de cobre pré-aquecidos a 730 °C e recozido nessa temperatura por uma hora. A calorimetria diferencial exploratória encontrou um pico exotérmico a 880 °C referente à cristalização, mesmo valor determinado por Hashizume [5] e Nishimura [6]. Esta temperatura foi então usada para o tratamento térmico do vidro por períodos de 5, 10, 20, 30 e 60 minutos. As vitrocerâmicas assim obtidas foram caracterizadas através de análise hidrostática (determinação de densidade), difração de raios X, microdureza Vickers, microscopia eletrônica de varredura e resistência ao desgaste microabrasivo por esfera rotativa fixa. A análise de densidade indicou um aumento de densidade com o processo de cristalização, indicando a formação de fases cristalinas, como apresentada na tabela 5 e na figura 15.

Tabela 5. Densidade determinada por González em função do tempo de tratamento térmico [7].

t (min)	ρ (g·cm ⁻³)
0	2.851
5	2.954
10	2.966
20	2.973
30	2.953
60	2.961

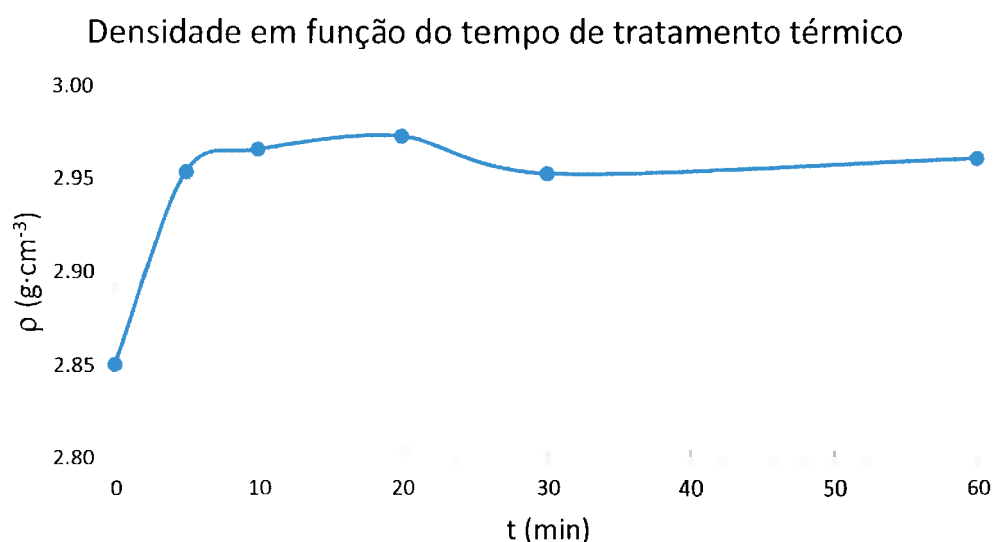


Figura 15. Densidade determinada por González em função do tempo de tratamento térmico [7].

A difração de raios X indicou a formação de dióxido e magnésio-ferrita, MgFe_2O_4 . Uma análise do tamanho dos cristais através da equação de Scherrer mostrou a formação de cristais com tamanhos entre 28 e 112 nm. A microdureza Vickers mostrou um aumento da dureza com o aumento do tempo de cristalização, como mostram a tabela 6 e a figura 16 em comparação com os valores obtidos por Nishimura [6].

Tabela 6. Microdureza e comparação com os valores de Nishimura [6,7].

t (min)	HV	HV (Nishimura)	Desvio (%)
0	894	827.9	7.98
5	1025	-	-
10	1057	-	-
20	1058	-	-
30	1110	1002	10.78
60	1178	1033.4	13.99

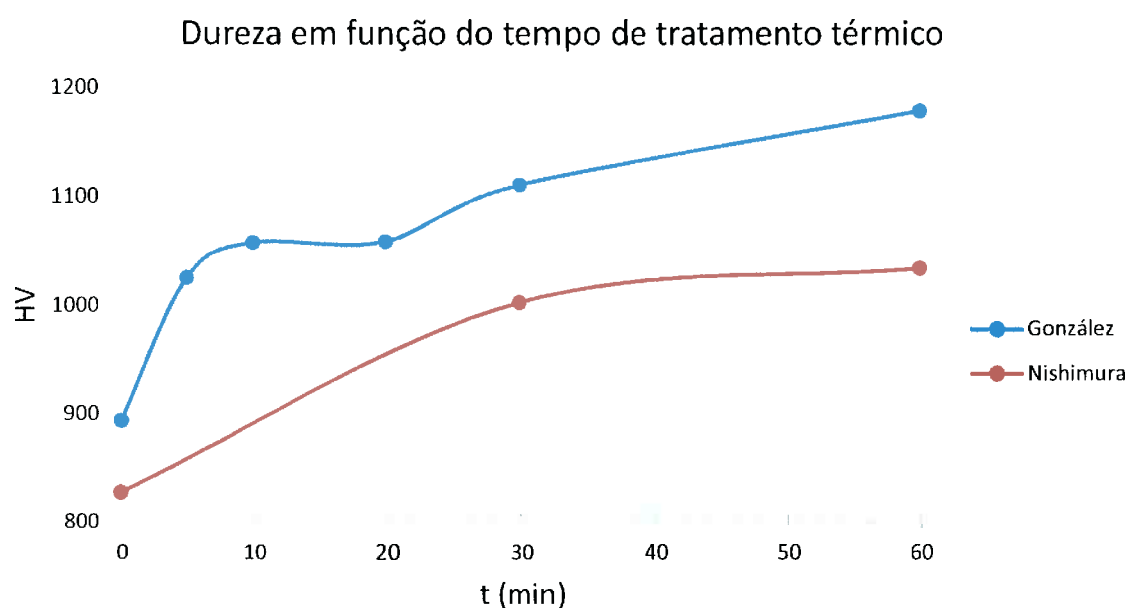


Figura 16. Dureza em função do tempo de tratamento térmico [6,7].

Mostrou-se ainda que ocorreu um aumento da resistência ao desgaste com a cristalização (quanto maior o tempo de cristalização e, conseqüentemente, quanto maior a quantidade de fração cristalina, maior a resistência ao desgaste).

A tabela 7 mostra as composições químicas dos basaltos empregados nas diferentes pesquisas discutidas acima.

Tabela 7. Composições químicas dos basaltos empregados em diferentes pesquisas [1–3,5].

Autor(es)	Composição química em wt. %											
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ FeO	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	SrO	ZrO ₂
Abella	45	12,36	10,04	15	9,16	2,61	3,42	1,53	0,18	0,3	n.d.	n.d.
Yilmaz	45,91	10,74	9,12	12,16	12,16	2,93	2,13	2,13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Matovic	49,33	6,49	8,87	16,13	6,48	1,94	3,3	2,7	0,14	n.d.	n.d.	n.d.
Hashizume	45,8	18,4	11,6	11,4	6,44	2,34	2,5	0,78	0,2	0,47	0,07	0,02

Todos os basaltos apresentam um teor de sílica de aproximadamente 45 %, exceto aquele empregado por Matovic [3], com um teor de sílica um pouco maior. O basalto empregado por Matovic [3] apresenta o menor teor de CaO entre os trabalhos discutidos, o que poderia justificar a formação de hiperstênio, um piroxênio sem cálcio; observa-se a formação de augita, um mineral contendo cálcio, porém menos cálcio que diópsido, mineral observado no trabalho de Hashizume [5], que empregou o basalto com o maior teor de cálcio. O teor de cálcio do basalto empregado por Yilmaz [2] também se encontra abaixo de 10%, o que também poderia ser relacionado com a formação de augita.

Vitrocerâmicas de basalto encontram aplicação como material resistente à abrasão em revestimentos de aparatos apresentando um meio abrasivo. Um exemplo dessa aplicação é o produto Abresist® da empresa Kalenborn, um revestimento para tubulações, silos e outras superfícies, oferecendo proteção contra abrasão. Um exemplo é mostrado na figura 17.

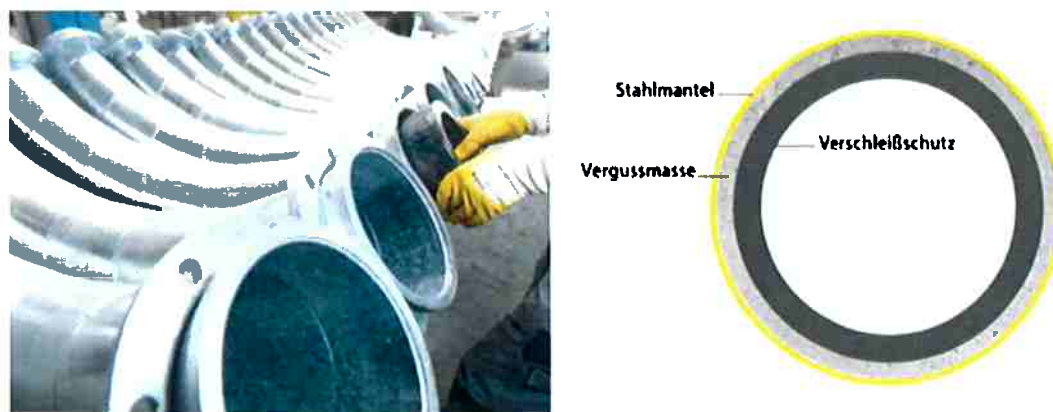


Figura 17. Abresist®, revestimento resistente a abrasão da firma Kalenborn. Esquerda: revestimento de tubulações. Direita: Estrutura do tubo, com manta de aço externa, massa de preenchimento no meio e revestimento resistente a abrasão na superfície interna [26].

2.7 Tenacidade à fratura em materiais frágeis

2.7.1 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura é uma grandeza que quantifica a capacidade de um material contendo uma trinca resistir à fratura por propagação desta. Para a compreensão da definição da tenacidade à fratura considere-se um corpo de prova contendo uma trinca, como esquematizado na figura 18.

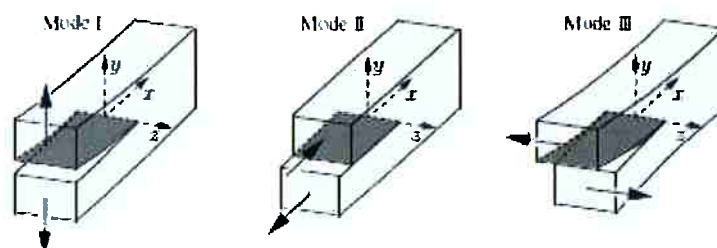


Figura 18. Corpo de prova com uma trinca e os modos de abertura de trinca [27].

Observam-se três modos de solicitação mecânica que podem causar a abertura desta trinca, modos de solicitação mecânica estes chamados de modos de abertura de trinca. No modo I, uma força normal aos planos da trinca provocaria uma abertura direta desta, enquanto nos modos II e III a abertura da trinca ocorreria por cisalhamento. O modo I é o mais importante e aquele considerado na definição da tenacidade à fratura.

A mecânica da fratura elástica linear fornece uma solução analítica para o campo de tensões na região próxima à ponta da trinca. Através desta solução define-se o fator de intensidade de tensões, K_I , diretamente proporcional à tensão aplicada.

$$K_I = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a_T}$$

Onde:

σ – Tensão de tração perpendicular à superfície da trinca

a_T – Tamanho da trinca

Atingida uma tensão crítica, ocorre a propagação instável da trinca, causando a falha catastrófica do material (a propagação espontânea da trinca causará a ruptura do corpo de prova em dois corpos distintos). O valor do fator de intensidade de tensões para esta situação de propagação instável é definido como a tenacidade à fratura de um material.

Observa-se que, quanto maior a resistência de um material à propagação instável da trinca, maior será a tensão necessária para provocar esta propagação, o que elevará o valor de K_{Ic} . Deste modo, a tenacidade à fratura é uma medida da resistência à propagação de trincas em um material, como definido no início desta seção.

2.7.2 Medida da tenacidade à fratura em materiais frágeis

A medida da tenacidade à fratura em materiais frágeis dá-se tradicionalmente por um ensaio de flexão em três ou quatro pontos utilizando um corpo de prova com uma geometria que simula a existência de uma trinca ou defeito no material. Diferentes técnicas de medição utilizam diferentes geometrias de corpo de prova e de defeitos.

Carlton [28] descreve o uso de um laser para confecção de geometrias usadas no ensaio de flexão em três pontos para medida da tenacidade à fratura. Um laser com pulsação da ordem de grandeza de pico-segundos é utilizado para confeccionar a geometria desejada em uma amostra de alta alumina. Observa-se uma qualidade superior do produto final. Além disso, a transferência de calor para as regiões vizinhas ao corte é extremamente baixa, evitando o aquecimento do material e

eventuais mudanças de propriedades, e o tempo de preparação de amostras é reduzido.

Uma outra técnica comumente utilizada para a medida da tenacidade à fratura em materiais cerâmicos envolve a indentação formada pelo ensaio de microdureza Vickers. Esta técnica foi apresentada inicialmente por Evans e Charles [29] em 1976 e ganhou grande popularidade desde então. Um indentador Vickers é utilizado para causar uma indentação na superfície plana e polida de um material cerâmico, como em um ensaio de dureza convencional. Formam-se trincas nas arestas da indentação, e o tamanho destas trincas, em conjunto com a força aplicada, o tamanho da indentação e as características elásticas do material, são utilizadas para calcular a tenacidade à fratura.

Yoshimura et al. [30] compara três técnicas de medida da tenacidade à fratura em porcelanas dentárias com diferentes porcentagens de material cristalino (leucita). Estas técnicas são a medida da tenacidade à fratura através do tamanho das trincas formadas em uma superfície indentada por um corpo de prova piramidal para medida de microdureza Vickers (indentation fracture - IF), a medida da tenacidade à fratura através de ensaio de flexão com um defeito elíptico introduzido na superfície do corpo de prova com um indentador Knoop (surface crack flexure - SCF) e a medida da tenacidade à fratura através do ensaio de flexão em uma amostra com uma cunha simulando a existência de uma trinca (single edge pre-cracked beam - SEPB). Observa-se que os resultados de tenacidade à fratura obtidos por IF e SCF estão próximos. Os resultados obtidos por SEPB são coerentes para cerâmicas predominantemente vítreas, i.e., com baixo teor de leucita, divergindo dos resultados obtidos através das outras duas técnicas com o aumento de leucita e consequentemente da fração cristalina de material. Conclui-se que a técnica SEPB não é adequada para a medida da tenacidade à fratura de porcelanas dentárias, sendo as técnicas SCF e IF mais adequadas. Atribui-se a inadequação da técnica SEPB ao fato de que a fratura de porcelanas dentárias se inicia em defeitos na superfície, fato reproduzido de forma mais real pela técnica SCF.

Quinn e Bradt [31] discutem os problemas teóricos e práticos da medida da tenacidade à fratura de materiais frágeis através das trincas produzidas pela indentação Vickers e como esta técnica não deveria ser aceita como método de medida da tenacidade à fratura. Segundo o autor, o método IF não satisfaz a

definição amplamente aceita de tenacidade à fratura, a qual afirma que a tenacidade à fratura é o valor que o fator de intensidade de tensão K_I (no caso do modo de abertura da trinca I) assume na ocorrência da propagação instável e catastrófica de uma trinca, visto que as trincas formadas na indentação não se propagam de forma instável e catastrófica em comparação com um teste de flexão com uma trinca pré existente, no qual a propagação da trinca divide a amostra em duas partes. Além disto, a deformação causada pela indentação gera um complexo campo de tensões residuais e causa o surgimento de trincas abaixo da superfície de indentação. Deste modo, existe uma interação dos campos de tensões associados a estas trincas subsuperficiais que, junto ao campo de tensões residuais, cria um campo de tensões extremamente complexo que não permite a determinação clara da tensão existente na ponta das trincas formadas nos vértices da indentação, em contraste com outros testes no qual a geometria da trinca e existência de uma trinca única permitem uma determinação precisa da tensão existente na ponta da trinca no momento da ruptura catastrófica. O autor também aponta a existência de dezenas de equações usadas para determinar o valor da tenacidade à fratura a partir do comprimento das trincas de indentação, do tamanho da indentação e da carga aplicada, e a discrepância dos valores obtidos pelo uso destas diferentes equações, mesmo para materiais padrão para calibração como o carbeto de silício de granulometria fina.

Leonardi et al. [32] afirmam que, apesar de problemas apontados por Quinn e Bradt [31] na medida da tenacidade à fratura de materiais frágeis pelo método IF, este método é usado com frequência em virtude da sua facilidade e uma análise cuidadosa, evitando a formação de trincas abaixo da superfície da indentação, permite a estimativa da tenacidade à fratura. O autor apresenta uma solução analítica baseada na mecânica da fratura para o cálculo da tenacidade à fratura a partir de uma indentação Vickers. Esta solução modela a força de abertura das trincas formadas nas diagonais da indentação como, em uma abordagem, uma força pontual no centro da indentação e, em outra abordagem, uma cunha. Leva-se em conta, ainda, a região próxima à indentação plasticamente deformada, e as tensões residuais existentes nestas regiões. Os valores de tenacidade à fratura obtidos através dessas duas abordagens representam um limite inferior e um limite superior para o valor da tenacidade à fratura.

$$K_{IC}^{sup} = \frac{1,21}{6 \cdot \sqrt{\pi} \cdot (1 - 2 \cdot \nu) \cdot (\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \tan \psi)^{2/3}} \cdot (E \cdot HV)^{0,5} \cdot \frac{a^2}{c^{3/2}}$$

$$K_{IC}^{inf} = \frac{1,21}{3 \cdot \pi \cdot (1 - \nu^2) \cdot (\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \tan \psi)^{2/3}} \cdot (E \cdot HV)^{0,5} \cdot \frac{a^2}{c^{3/2}}$$

Onde:

ν – Módulo de Poisson

ψ – Ângulo do indentador = 68°.

E – Módulo de elasticidade

HV – Dureza Vickers

2·a – Tamanho da indentação

c – Tamanho da trinca

Aplicando-se os valores das constantes presentes na equação:

$$K_{IC}^{sup} = \frac{0,0230085}{1 - 2 \cdot \nu} \cdot (E \cdot HV)^{0,5} \cdot \frac{a^2}{c^{3/2}}$$

$$K_{IC}^{inf} = \frac{0,0259624}{1 - \nu^2} \cdot (E \cdot HV)^{0,5} \cdot \frac{a^2}{c^{3/2}}$$

Observa-se que o autor, através de considerações da mecânica da fratura, elimina a carga aplicada da equação, apresentando o tamanho da indentação, o qual está relacionado à carga.

Os resultados assim obtidos estão em acordo com dados experimentais.

3. Materiais e métodos

Listam-se nas seções seguintes os equipamentos e consumíveis utilizados nas diferentes etapas experimentais. Descreve-se, ainda, os procedimentos adotados em cada etapa.

3.1 Confeção de cadinhos de alumina

3.1.1 Consumíveis e equipamentos

- Alumina em pó Almatís A1000 SG
- Água destilada
- Dispersante DARVAN-C (polimetacrilato de amônio)
- Bolas de alumina
- Recipiente plástico
- Moinho de bolas – conjunto de dois cilindros sobre os quais o recipiente plástico é colocado
- Peneira comum para uso doméstico
- Béquér de 2000 ml
- Espátula
- Molde de gesso
- Mufla, apresentada na figura 19
- Lixas
- Forno com eletrodos de carbeto de silício



Figura 19. Mufla utilizada para a pré-sinterização.

3.1.2 Procedimento

Colocaram-se as bolas de alumina, responsáveis pela moagem da alumina em pó, no recipiente plástico, de tal maneira que as bolas preencheram metade do volume do recipiente. Neste recipiente colocaram-se então a alumina, a água destilada e o dispersante na proporção 1 kg de alumina, 1 litro de água destilada e 1,25 g de dispersante. Para evitar o vazamento de material, envolveu-se a rosca do recipiente em fita veda-rosca e a superfície externa do recipiente em fita adesiva para evitar um possível vazamento do conteúdo por abrasão. Posicionou-se então o recipiente fechado sobre os cilindros do moinho de bolas, como mostra a figura 20.



Figura 20. Recipiente contendo suspensão de alumina em rotação sobre o moinho de bolas.

A rotação do recipiente causa um movimento relativo entre as bolas de alumina, e as partículas de alumina em pó em suspensão entre estas bolas são moídas como resultado. O recipiente permaneceu em rotação por um período de 24 horas, ao final do qual uma suspensão de alumina foi obtida. Colocou-se a suspensão de alumina em um béquer, usando-se a peneira para a retenção das esferas. Esta suspensão no béquer, vedado em seu topo com um filme de plástico doméstico, permaneceu em repouso por um período de 30 minutos para retirada de bolhas formadas durante a moagem. Após este período de repouso, a suspensão foi homogeneizada com uma espátula com movimentos lentos para evitar a formação de bolhas. Os moldes de gesso foram levemente umedecidos através do reenchimento com água e imediato esvaziamento. A suspensão de alumina foi então inserida nos moldes, como mostra a figura 21. Com a absorção da água contida na suspensão formou-se uma “casca” de alumina junto às paredes do molde.



Figura 21. Suspensão de alumina dentro do molde de gesso.

Esta “casca” adquiriu a forma do cadinho, sendo assim a peça verde para a sua confecção. Após um período de aproximadamente dois dias (este período varia de acordo com a temperatura e umidade relativa do ar), a absorção e evaporação contínua de água pelo molde de gesso levou ao descolamento da peça verde das

paredes do molde. Deixou-se esta peça verde em repouso ao ar livre por um período de 24 horas e esta foi pré-sinterizada em uma mufla a uma temperatura de 900 °C por um período de 3 horas. A peça pré-sinterizada foi lixada e então sinterizada a uma temperatura de 1350 °C (temperatura disponível para a sinterização, sendo temperaturas maiores, na faixa de 1700 °C, desejáveis para a sinterização).

3.2 Fusão do basalto

3.2.1 Consumíveis e equipamentos

- Cadinhos de alumina, confeccionados conforme procedimento descrito na seção 3.1.
- Basalto proveniente de finos da pedreira Basalto 05 em Campinas, SP, mesmo material utilizado por Hashizume, Nishimura e González [5–7]
- Alumina em pó (especificação não necessária)
- Forno com eletrodos de carbeto de silício

3.2.2 Procedimento

Colocou-se o basalto no cadinho de alumina e levou-se o cadinho ao forno. Para evitar o risco de contaminação do forno pelo vazamento de basalto fundido (e sua penetração no revestimento refratário) resultante de um possível trincamento do cadinho de alumina durante a fusão, preencheu-se a superfície inferior do forno com uma camada espessa de alumina em pó, para que esta impeça a penetração do basalto fundido no refratário em caso de vazamento. O forno foi então aquecido até uma temperatura de 1350 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C / min e um patamar de 4 horas. Essa taxa de aquecimento relativamente baixa foi escolhida para evitar a formação de trincas no cadinho por choque térmico. A figura 22 mostra os cadinhos (um de geometria usual e outro de geometria prismática de base quadrada) dentro do forno.



Figura 22. Cadinhos dentro do forno sobre a cama de alumina em pó.

3.3 Solidificação do vidro de basalto

3.3.1 Consumíveis e equipamentos

- Moldes de cobre: elementos de cobre arranjados nas geometrias desejadas para as peças finais, como mostra a figura 23
- Tenaz para manipulação do cadinho
- EPIs: máscara de segurança, luvas, avental
- Mufla para recozimento



Figura 23. Moldes de cobre.

3.3.2 Procedimento

O basalto fundido foi retirado do forno com a tenaz e vertido nos moldes de cobre pré-aquecidos na mufla a uma temperatura de 600 °C. Após algum tempo de resfriamento, o molde com o basalto foi introduzido na mufla para recozimento por um período de uma hora.

3.4 Cristalização do vidro de basalto

3.4.1 Consumíveis e equipamentos

- Mufla

3.4.2 Procedimento

O vidro de basalto foi tratado termicamente na mufla a uma temperatura de 880 °C por períodos de 30, 60, 120 e 240 minutos.

3.5 Medida da tenacidade à fratura

3.5.1 Consumíveis e equipamentos

- Equipamento de corte Struers Secotom-10, apresentado na figura 24

- Serra diamantada
- Baquelite
- Embutidora, apresentada na figura 25
- Lixas 180, 300, 400 e 600
- Suspensões de diamante de granulometrias 6, 3 e 1 μm
- Discos giratórios, como apresentados na figura 26
- Durômetro, como apresentado na figura 27
- Microscópio ótico Olympus acoplado a computador, como mostra a figura 28



Figura 24. Equipamento de corte Struers Secotom-10.



Figura 25. Embutidora.



Figura 26. Discos para lixamento e polimento.



Figura 27. Durômetro.



Figura 28. Microscópio ótico.

3.5.2 Procedimento

Utilizou-se a serra e o equipamento de corte para a preparação de amostras de vitrocerâmica com tamanho adequado para o embutimento. Selecionou-se para o corte uma velocidade de rotação da serra de 3000 rpm e uma velocidade de avanço de 5 $\mu\text{m/s}$. Com amostras de tamanho adequado, essas foram embutidas utilizando-se o embutidor e a baquelite, obtendo-se corpos de prova como apresentados na figura 29. A superfície da vitrocerâmica foi então lixada com as lixas acima apresentadas, aumentando-se o número da lixa (diminuindo-se a granulometria) progressivamente, e virando-se os corpos de prova em 90 graus entre duas etapas de lixamento, para que a lixa seguinte elimine os riscos da lixa anterior. Completadas as etapas de lixamento, poliu-se as superfícies progressivamente com as suspensões de diamante. Efetuaram-se então as indentações na superfície dos corpos de prova com o equipamento de microdureza, utilizando-se uma carga de 0,2 kg. As indentações foram então analisadas no microscópio ótico, visto que o equipamento de microdureza possui uma visualização de péssima qualidade, que não permite a observação das trincas, das dimensões envolvidas e nem a digitalização das imagens. Com o microscópio ótico, determinaram-se as dimensões

das indentações e das trincas. Tomou-se o cuidado de considerar-se apenas as indentações que não apresentaram trincas tangenciais, como aquela mostrada na figura 30, visto que tal fenômeno adultera os resultados. No total, mediram-se 10 valores de tenacidade à fratura para cada amostra (cada tempo de tratamento térmico).



Figura 29. Corpo de prova embutido.

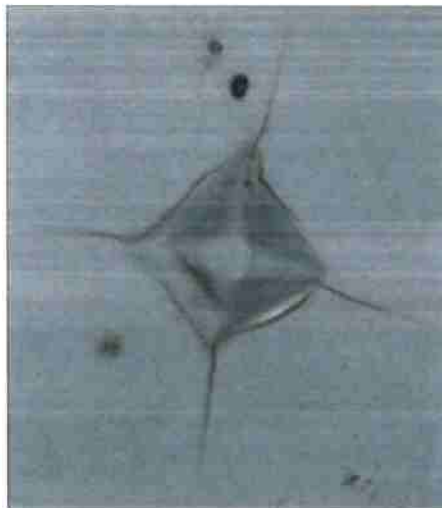


Figura 30. Trincas nos contornos da indentação, característica indesejada.

As grandezas utilizadas para o cálculo da dureza e da tenacidade à fratura são apresentadas na figura 31:

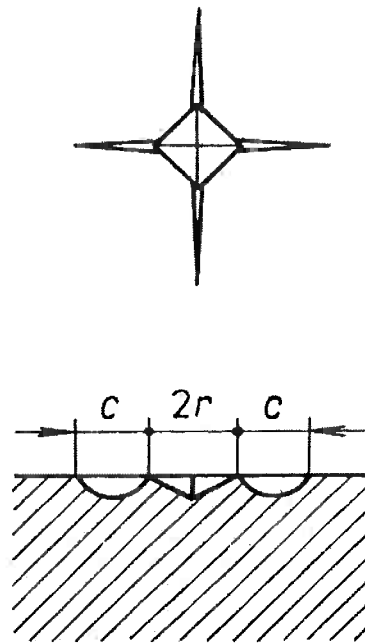


Figura 31. Trincas de indentação e grandezas utilizadas [33].

Com:

F – Força aplicada

2·r – Tamanho da indentação, no contexto da figura x

2·a – Tamanho da indentação, a ser usado no lugar de 2·r, pois o símbolo r é usado como raio de embrião cristalino nesse trabalho

c – Tamanho da trinca de indentação

E – Módulo de elasticidade

k – Constante, k = 3

A dureza da amostra é calculada por [33]:

$$HV = 1,854 \cdot \frac{F}{l^2}$$

A tenacidade à fratura é calculada por [33]:

$$K_{IC} = 0,129 \cdot \left(\frac{c}{r}\right)^{-1,5} \cdot \left(\frac{E \cdot k}{HV}\right)^{0,4} \cdot \frac{HV \cdot r^{0,5}}{k}$$

Para o cálculo da tenacidade à fratura, é necessária a determinação do módulo de elasticidade do material utilizado. Como não se efetuou um teste de flexão ou outro teste capaz de determinar o módulo de elasticidade da vitrocerâmica de basalto

estudada nesse trabalho, foi necessário estimar o módulo de elasticidade de forma indireta. Deák [34] estudou propriedades mecânicas de fibras de vidro de basalto. O autor calculou um módulo de elasticidade de 48,2 GPa para uma fibra de vidro de basalto com composição química dada na tabela 8 em comparação com a composição química do basalto empregado nesse trabalho. O módulo de elasticidade de 48,2 GPa foi empregado para o cálculo da tenacidade à fratura.

Tabela 8. Composição química de vidro de basalto estudado por Deák [34].

Autor(es)	Composição química em wt. %						
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ FeO	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O
Deák	42.43	11.68	8.88	17.35	9.45	2.55	2.33
Hashizume	45.8	18.4	11.6	11.4	6.44	2.34	0.78
Desvio (%)	-7.36	-36.52	-23.45	52.19	46.74	8.97	198.72

4. Resultados e discussão

4.1 Fusão do basalto

O uso de um cadinho de geometria prismática (base quadrada) resultou na formação de trincas grandes e no vazamento da totalidade do basalto fundido, como mostra a figura 32. A observação da formação de trincas em outros cadinhos dessa geometria e em cadinhos de geometrias não usuais mostra que a melhor geometria para cadinhos nesse tipo de experimento é aquela obtida com um copo comum de cozinha utilizado como modelo.



Figura 32. Trincas e vazamento de basalto em cadinho de geometria prismática durante a fusão.

Inicialmente, optou-se pelo resfriamento dos cadinhos com basalto fundido dentro do forno por perda natural de calor. Este procedimento, contudo, demanda o corte do cadinho com serra diamantada, procedimento esse demorado e deletério para o equipamento de corte. Assim, optou-se em etapas posteriores pela solidificação do basalto fundido em moldes de cobre. Apesar dessa mudança de procedimento, o resfriamento do cadinho dentro do forno possibilitou uma primeira observação do vidro de basalto formado, como mostra a figura 33.



Figura 33. Vidro de basalto formado dentro do cadinho resfriado dentro do forno.

A superfície do vidro é brilhante e lisa, e observa-se regiões de coloração marrom, ausentes no interior do material. A presença dessa coloração na superfície pode ser resultado de reações com o ar dentro do forno, mais especificamente reações de oxidação, mas uma análise mais detalhada dessa região seria necessária para a obtenção de conclusões mais definitivas.

4.2 Tenacidade à fratura

A figura 34 apresenta um exemplo de uma indentação utilizada para a medição da tenacidade à fratura. A figura 35 apresenta a definição das grandezas utilizadas na equação da tenacidade à fratura. As figuras 36 e 37 apresenta um exemplo da medição efetuada através de microscopia ótica.

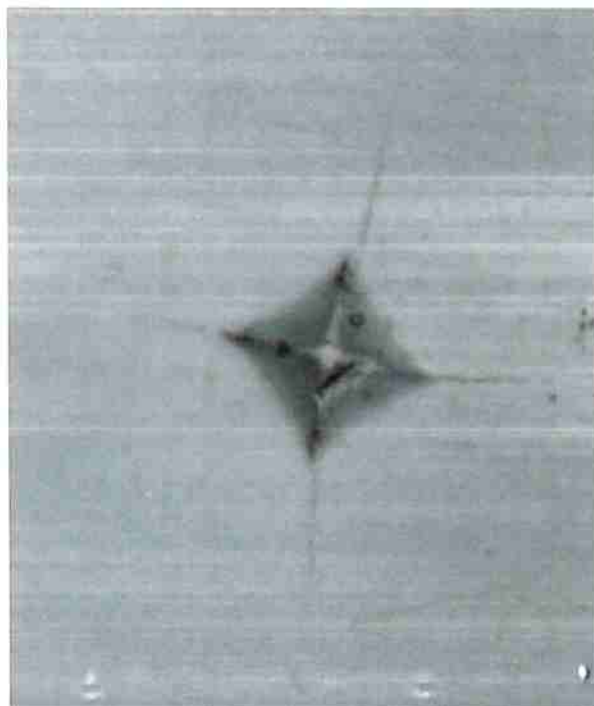


Figura 34. Indentação apresentando trincas.

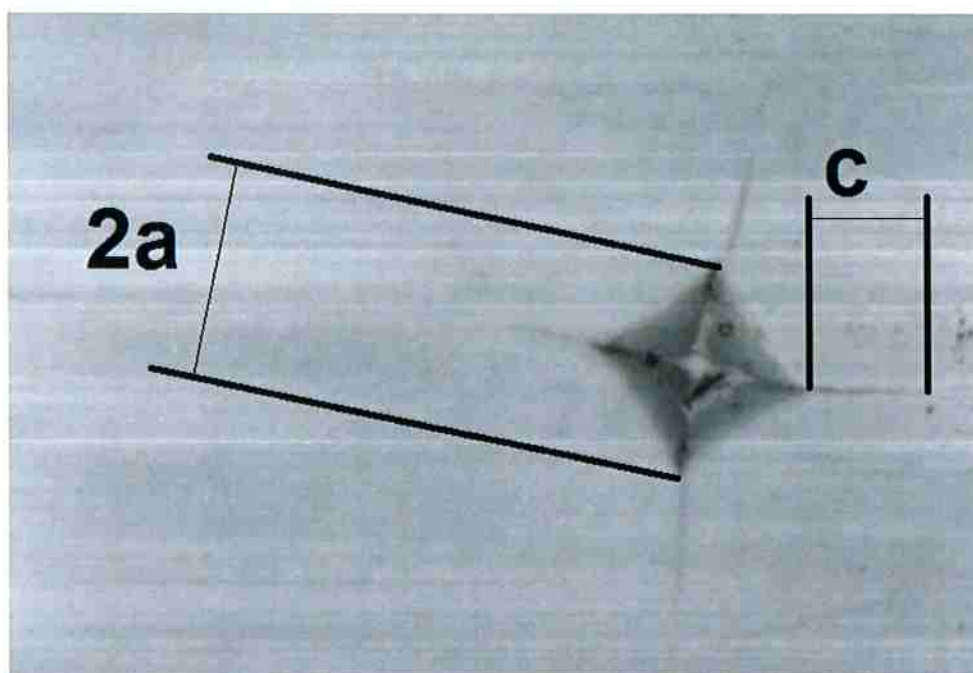


Figura 35. Grandezas utilizadas para o cálculo da tenacidade à fratura.

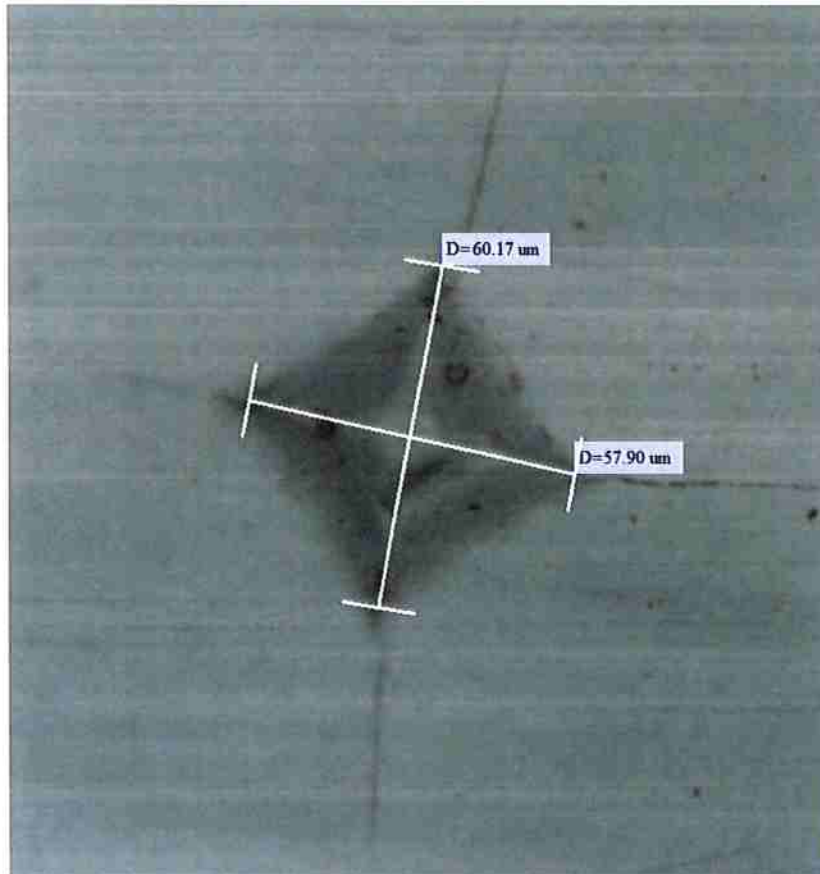


Figura 36. Medidas do tamanho da indentação.

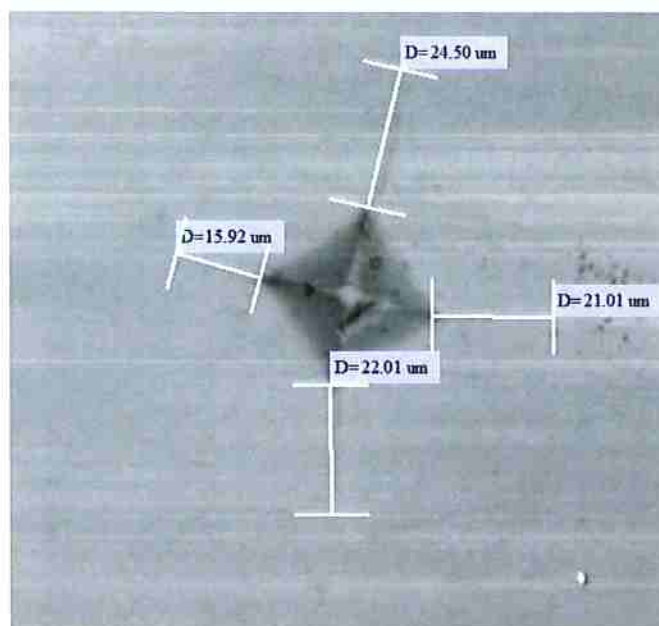


Figura 37. Medidas dos tamanhos das trincas.

Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 9 e 10.

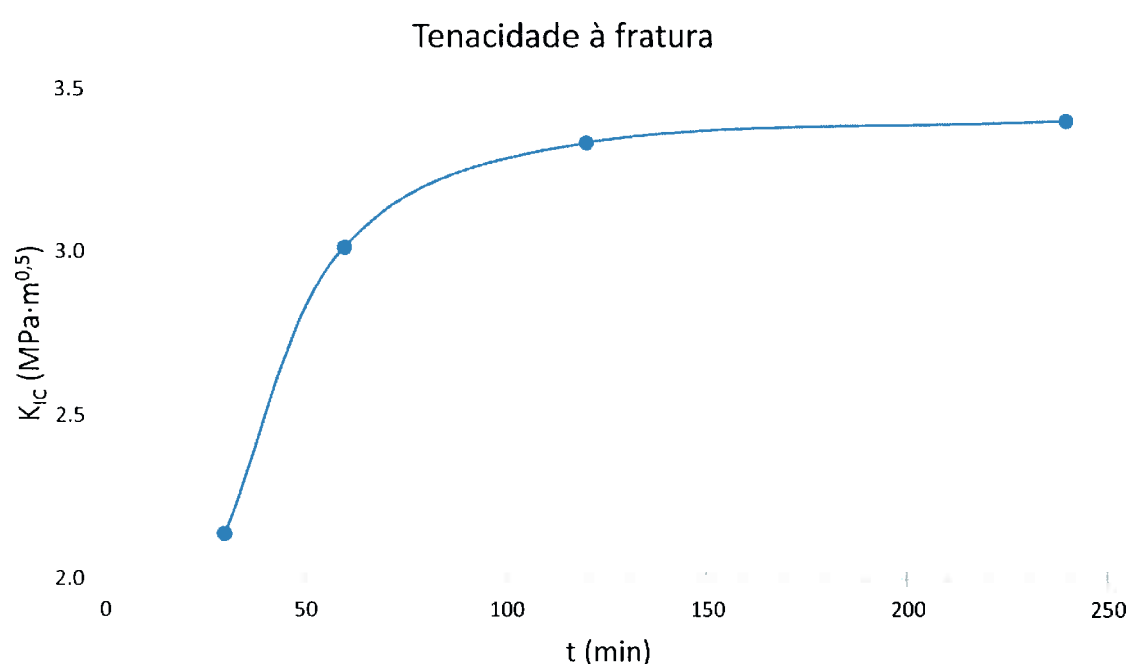
Tabela 9. Valores das indentações e tenacidade à fratura calculada.

Tempo (min)	2a (μm)	c (μm)	HV	K _{IC} (MPa·m ^{0.5})
30	57.26	24.78	1109	2.22
	57.55	24.89	1098	2.22
	57.84	25.00	1087	2.21
	58.23	25.31	1073	2.18
	58.68	25.64	1056	2.15
	58.93	25.77	1047	2.15
	59.17	26.13	1039	2.11
	59.66	26.47	1022	2.08
	59.87	26.74	1015	2.06
	60.03	27.06	1009	2.02
60	56.18	19.32	1153	3.18
	56.43	19.94	1142	3.04
	57.05	20.06	1118	3.04
	57.56	20.14	1098	3.05
	58.01	20.22	1081	3.05
	58.22	20.45	1073	3.01
	58.38	20.63	1067	2.97
	58.64	20.72	1058	2.96
	59.04	20.86	1044	2.95
	59.27	21.13	1035	2.90
120	56.12	17.74	1155	3.61
	56.44	18.09	1142	3.52
	56.63	18.25	1134	3.49
	57.04	18.54	1118	3.43
	57.87	18.89	1086	3.37
	57.99	19.02	1082	3.34
	58.12	19.64	1077	3.19
	58.45	19.80	1065	3.17
	58.65	20.06	1057	3.11
	59.38	20.12	1032	3.13
240	55.94	17.42	1162	3.70
	56.23	17.78	1150	3.61
	56.67	18.21	1133	3.50
	57.11	18.33	1115	3.49
	57.35	18.89	1106	3.35
	57.69	19.02	1093	3.33
	57.94	19.10	1084	3.32
	58.33	19.44	1069	3.25
	58.65	19.48	1057	3.25
	58.85	19.61	1050	3.23

Tabela 10. Valores médios de dureza e tenacidade à fratura.

Tempo (min)	HV , média	K _{IC} , média (MPa·m ^{0.5})
30	1056	2.14
60	1087	3.02
120	1095	3.34
240	1102	3.40

A figura 38 mostra uma representação gráfica da tenacidade à fratura em função do tempo de tratamento térmico.

**Figura 38.** Tenacidade à fratura em função do tempo de tratamento térmico.

A tabela 11 e a figura 39 apresentam uma comparação dos valores de dureza com aqueles obtidos por Nishimura.

Tabela 11. Comparação da dureza com aquela obtida por Nishimura.

Tempo (min)	HV	HV (Nishimura)	Desvio (%)
30	1056	1002	5.39
60	1087	1033	5.19
120	1095	1020	7.40
240	1102	1015	8.53

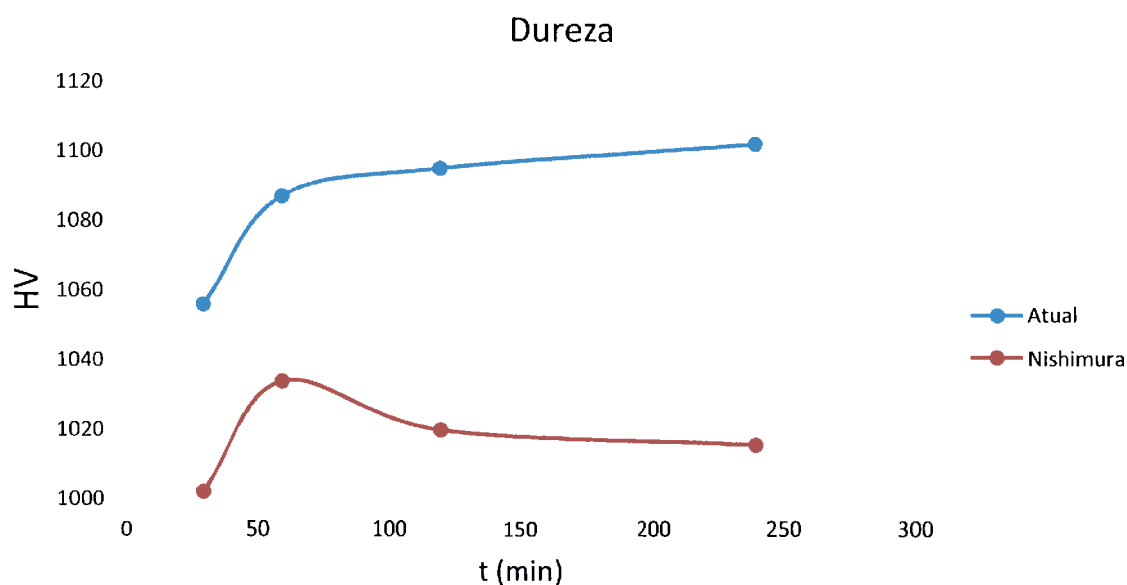


Figura 39. Comparação dos valores de dureza com aqueles de Nishimura [6].

A comparação da dureza com os valores de Nishimura mostra uma boa concordância dos dados, com um desvio máximo de 8,53 %.

Observa-se um aumento expressivo da tenacidade à fratura com a cristalização do vidro de basalto. Alcança-se uma tenacidade à fratura de $3,95 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$. Em comparação com produtos cerâmicos comerciais, esse valor está dentro da faixa de cerâmicas como o carbeto de silício e a alumina, como mostra a tabela 12.

Tabela 12. Tenacidade à fratura de produtos comerciais [35].

Material	$K_{IC} \text{ (MPa}\cdot\text{m}^{0,5})$
Vidro sodo-cálcico	0,7 – 0,8
Al_2O_3	3 – 5
SiC	3 – 5

A tenacidade à fratura da vitrocerâmica de basalto é aproximadamente 4 vezes maior que aquela de um vidro sodo-cálcico. Assim, sendo a matriz da vitrocerâmica predominantemente sílica, infere-se que a presença de fases cristalinas resultantes do tratamento térmico contribui de forma significativa para o aumento da tenacidade à fratura.

Apesar da tenacidade à fratura do vidro sem tratamento térmico não ter sido medida, a extrapolação dos dados obtidos para vitrocerâmicas permite a estimativa da tenacidade à fratura do vidro como aproximadamente $1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$. Esse valor é comparável àquele de vidros sodo-cálcicos.

5. Conclusão

Foi possível preparar amostras de vitrocerâmica de basalto com diferentes tempos de tratamento térmico para a formação de fases cristalinas a partir da fase vítrea. A medida da dureza e da tenacidade à fratura das vitrocerâmicas obtidas apresenta um incremento dos valores de dureza e tenacidade à fratura com o aumento do tempo de tratamento térmico das amostras, apresentando uma evolução semelhante àquela esperada para a cinética de cristalização. O aumento da tenacidade à fratura é expressivo em comparação com a tenacidade à fratura do vidro sem tratamento térmico de cristalização. Os valores de dureza medidos estão em concordância com aqueles medidos em trabalhos anteriores para o mesmo material. Os valores de tenacidade à fratura da vitrocerâmica possuem a mesma ordem de grandeza de produtos cerâmicos comerciais como a alumina e o carbetto de silício e um valor maior que aquele de vidros sodo-cálcicos. Uma extrapolação dos dados para um vidro sem tratamento térmico mostra um valor de tenacidade à fratura da mesma ordem de grandeza daquele encontrado para vidros sodo-cálcicos.

6. Sugestões para trabalhos futuros

Em trabalhos futuros, sugere-se a expansão da caracterização do vidro e da vitrocerâmica de basalto. Mais especificamente, sugere-se:

- A medida da temperatura de transição vítrea e da temperatura de amolecimento do vidro através de ensaio de dilatométrica
- Um ensaio de flexão com corpos de prova devidamente preparados para a medida das propriedades mecânicas do vidro e da vitrocerâmica com diferentes tempos de tratamento térmico, em especial para a determinação precisa do módulo de elasticidade do material
- Ensaio de flexão para a medida da tenacidade à fratura do material, e comparação com os valores obtidos nesse trabalho através da técnica de fratura de indentação
- Estudo da influência de agente nucleante (por exemplo, óxido de cromo) na tenacidade à fratura e outras propriedades mecânicas do material
- Avaliação da possibilidade do uso de vitrocerâmica de basalto como material de blindagem na forma de placas com a finalidade de absorção de energia antes do impacto de um projétil em uma blindagem polimérica (Kevlar)

7. Referências

- [1] ABELLA, P.A.; MANENT, S.M.; et al. Basaltic Raw Materials of Catalonia in the Production of Glass Ceramics. **Ceramics International**, v. 16, p. 143–149, 1990.
- [2] YILMAZ, S.; ÖZKAN, O.T.; et al. Crystallization kinetics of basalt glass. **Ceramics International**, v. 22, n. 95, p. 477–481, 1996.
- [3] MATOVIC, B.; BOSKOVIC, S.; et al. Preparation of basalt-based glass ceramics. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 68, n. 6, p. 505–510, 2003.
- [4] FERREIRA, E.B.; ZANOTTO, E.D. Nano Vitrocerâmica de Escória de Aciaria. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 731–735, 2002.
- [5] HASHIZUME, C.M. [2006]. **Caracterização e cristalização de um vidro de basalto**. 2006. 51 f. Trabalho de formatura (graduação em engenharia de materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- [6] NISHIMURA, F.T. [2009]. **Preparação e caracterização de uma vitrocerâmica de basalto do estado de São Paulo**. 2009. 50 f. Trabalho de formatura (graduação em engenharia de materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [7] GONZÁLEZ, A.M.S. [2013]. **Cristalização de um vidro de basalto**. 2013. 147 f. Dissertação (mestrado em engenharia de materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- [8] BASALT. In: Wikipedia, the free encyclopedia. Disponível em: <en.wikipedia.org/wiki/Basalt>. Acesso em: 3 nov 2015.
- [9] MORSE, S.A. **Basalts and phase diagrams: an introduction to the quantitative use of phase diagrams in igneous petrology**. New York: Springer-Verlag, 1980.
- [10] PYROXENE. In: Wikipedia, the free encyclopedia. Disponível em: <en.wikipedia.org/wiki/Pyroxene>. Acesso em: 3 nov 2015.

- [11] YODER, H.; TILLEY, E. Origin of Basalt Magmas : An Experimental Study of Natural and Synthetic Rock Systems. v. 3, p. 342–532, 1962.
- [12] CROSS, W.; IDDINGS, I.P.; et al. A Quantitative Chemico-Mineralogical Classification and Nomenclature of Igneous Rocks. **The Journal of Geology**, v. 10, n. 6, p. 555–690, 1902.
- [13] FLOOD basalt. In: Wikipedia, the free encyclopedia. Disponível em: <en.wikipedia.org/wiki/Flood_basalt>. Acesso em: 3 nov 2015.
- [14] COPACABANA, Rio de Janeiro. In: Wikipedia, the free encyclopedia. Disponível em: <en.wikipedia.org/wiki/Copacabana,_Rio_de_Janeiro>. Acesso em: 3 nov 2015.
- [15] ADVANCED basalt fiber. In: GBF. Disponível em: <www.basaltfiber-gbf.com>. Acesso em: 3 nov 2015.
- [16] BASALT fiber. In: Basfiber. Disponível em: <<http://www.basfiber.com/5>>. Acesso em: 3 nov 2015.
- [17] ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 1, p. 3841–3851, 1932.
- [18] TURNBULL, D. Under what conditions can a glass be formed? **Contemporary Physics**, v. 10, n. 5, p. 473–488, 1969.
- [19] CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. **Materials science and engineering: an introduction**. 2007.
- [20] MUNZ, D.; FETT, T. **Ceramics - Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1999.
- [21] AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103, 1939.
- [22] AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. **The Journal of Chemical Physics**, v. 8, n. 2, p. 212, 1940.
- [23] AVRAMI, M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 2, p. 177, 1941.

- [24] BOURHIS, E. LE **Glass: Mechanics and Technology**. Wiley, 2008.
- [25] MCMILLAN, P.W. **Glass-Ceramics**. London: Academic Press, 1964.
- [26] ABRESIST. In: Kalenborn Wear Protection Solutions. Disponível em: <<http://www.kalenborn.com/de/schuettgut>>. Acesso em: 10 dez 2015.
- [27] GROSS, D.; SEELIG, T. **Fracture Mechanics**. Berlin: Springer-Verlag, 2011.
- [28] CARLTON, H.D.; ELMER, J.W.; et al. Laser notching ceramics for reliable fracture toughness testing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 1, p. 227–234, 2016.
- [29] EVANS, A.G.; CHARLES, E.A. Fracture Toughness Determinations by Indentation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 59, n. 7-8, p. 371–372, 1976.
- [30] YOSHIMURA, H.N.; CESAR, P.F.; et al. Fracture Toughness of Dental Porcelains Evaluated by IF, SCF, and SEPB Methods. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 88, n. 6, p. 1680–1683, 2005.
- [31] QUINN, G.D.; BRADT, R.C. On the Vickers Indentation Fracture Toughness Test. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 3, p. 673–680, 2007.
- [32] LEONARDI, A.; FURGIUELE, F.; et al. Analytical Approaches to Stress Intensity Factor Evaluation for Indentation Cracks. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 5, p. 1093–1097, 2009.
- [33] MENCİK, J. **Strength and Fracture of Glass and Ceramics**. New York: Elsevier, 1992.
- [34] DEÁK, T.; CZIGÁNY, T. Chemical Composition and Mechanical Properties of Basalt and Glass Fibers : A Comparison. **Textile Research Journal**, v. 79, n. 7, p. 645–651, 2009.
- [35] FRACTURE toughness. In: Wikipedia, the free encyclopedia. Disponível em: <en.wikipedia.org/wiki/Fracture_toughness>. Acesso em: 10 dez 2015.