



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

LUYZA BORTOLOTTO TEIXEIRA

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE TROCA IÔNICA NO
COMPORTAMENTO MECÂNICO DE VITROCERÂMICAS
SINTERIZADAS DOS SISTEMAS LZS E LZSA**

Florianópolis
2021

Luyza Bortolotto Teixeira

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE TROCA IÔNICA NO COMPORTAMENTO
MECÂNICO DE VITROCERÂMICAS SINTERIZADAS DOS SISTEMAS LZS E
LZSA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade
Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau
de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de
Oliveira.

Florianópolis
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Teixeira, Luyza Bortolotto
Influência dos parâmetros de troca iônica no
comportamento mecânico de vitrocerâmicas sinterizadas dos
sistemas LZS e LZSA / Luyza Bortolotto Teixeira ;
orientador, Antonio Pedro Novaes de Oliveira, 2021.
165 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Ciência e
Engenharia de Materiais. 3. Materiais vitrocerâmicos. 4.
Sistemas vitrocerâmicos à base de lítio. 5. Propriedades
mecânicas. I. Novaes de Oliveira, Antonio Pedro . II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Luyza Bortolotto Teixeira

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE TROCA IÔNICA NO COMPORTAMENTO
MECÂNICO DE VITROCERÂMICAS SINTERIZADAS DOS SISTEMAS LZS E
LZSA**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora
composta pelos seguintes membros:

Prof. Adriano Michael Bernardin, Dr.
Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Profª. Naiane Paiva Stochero, Dra.
Centro Universitário Leonardo da Vinci - UNIASSELVI

Profª. Sabrina Arcaro, Dra.
Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado
adequado para obtenção do título de doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.
Coordenador do Programa

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr. Ing.
Orientador

Florianópolis, 19 de novembro de 2021.

Dedicado a todas as mulheres da minha família, que nunca deixaram que as dificuldades cotidianas e o preconceito limitassem suas escolhas de vida.

AGRADECIMENTO

Antes de tudo, agradeço a Deus pela força, fé, coragem, perseverança e paciência diária.

Ao professor Antonio Pedro Novaes de Oliveira pelo incentivo e orientação deste trabalho. A todos os professores e profissionais do PGMAT - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, e a todos os colaboradores da UFSC, pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho e pelo auxílio prestado no decorrer destes anos de vida acadêmica.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelos recursos financeiros disponibilizados para a realização deste trabalho (CT Mineral, Processo 407032/2013-4). A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida

A todos os meus colegas e amigos do VITROCER (Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos) que me acompanharam nestes anos de doutorado, em especial: Ms. Alexandre H.B. Teixeira, Dra. Francielly R. Cesconeto, Igor M. Ferreira, Ms. Kamila A. de Oliveira, Keila Andrioni, Ms. Lara B. Rebouças, Luiz Henrique Cartapati, Dr. Marcelo T. Souza, Mileny Masieiro, Ms. Morgana M. Machado e Dra. Naiane Stochero pela colaboração nos experimentos laboratoriais e discussões frequentes a respeito dos resultados. Agradeço especialmente a aluna de graduação e iniciação científica Giovanna P. Schinhe que me auxiliou no tema que inicialmente iria ser o tema da pesquisa de doutorado e a aluna de intercâmbio da UNIMOE/Itália Erica Vivi que me auxiliou na pesquisa do tema apresentado. Faço também um agradecimento muito especial à Dra. Elisângela G. de Moraes por toda a ajuda e pela coorientação não oficial da pesquisa.

Aos colegas dos laboratórios da UFSC: LabConf (Laboratório de Conformação Mecânica), LabMAT (Laboratório de Materiais), LCME (Laboratório Central de Microscopia Eletrônica), CERMAT (Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos) e LINDEM (Laboratório Interdisciplinar) para o Desenvolvimento de Nanoestruturas que possibilitaram a realização de algumas análises. E a todos aqueles que de alguma maneira contribuíram neste trabalho. Agradeço também aos pesquisadores que integram o grupo da Profa. Cristina Siligardi na UNIMORE (Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia) onde foram realizados alguns processos de troca iônica.

E por último, mas não menos importante, meus agradecimentos às pessoas mais importantes de minha vida. A todos os meus queridos familiares pelo amor em todos os momentos, em especial a minha mãe Rita, minha vó Leondina e a *nonna* (em memória), que são as mulheres-exemplo em minha vida. Ao meu irmão Alexandre pelo companheirismo e paciência diário. Às minhas *sisters* Amanda de Souza, Crístieli Nieiro, Diandra M.B. Satiro, Jéssica Pian, Kettulin Z. Rezin e Patricia de Oliveira Piccolo pela amizade eterna.

Para tudo há um tempo, para cada coisa há um momento debaixo dos céus: tempo para nascer, e tempo para morrer; tempo para plantar, e tempo para arrancar o que foi plantado; tempo para matar, e tempo para sarar; tempo para demolir, e tempo para construir; tempo para chorar, e tempo para rir; tempo para gemer, e tempo para dançar; tempo para atirar pedras, e tempo para ajuntá-las; tempo para dar abraços, e tempo para apartar-se. Tempo para procurar, e tempo para perder; tempo para guardar, e tempo para jogar fora; tempo para rasgar, e tempo para costurar; tempo para calar, e tempo para falar; tempo para amar, e tempo para odiar; tempo para a guerra, e tempo para a paz. (Eclo 3, 1-8)

RESUMO

Durante o processamento e utilização de produtos de vidro e vitrocerâmica, são gerados defeitos que costumam comprometer a resistência mecânica dos mesmos. Um dos métodos utilizados para promover o aumento na resistência mecânica de materiais de vidro e vitrocerâmicos é a troca iônica, na qual um íon (geralmente um alcalino com raio iônico maior) originado de uma fonte externa (usualmente um sal) troca de posição com outro íon alcalino (com raio iônico menor) presente nos materiais. Nesse caso, a troca iônica produz tensões compressivas residuais na superfície dos materiais vítreos ou vitrocerâmicos termoquimicamente tratados, o que pode promover aumento da resistência mecânica. Neste contexto, para este trabalho de pesquisa, composições de vitrocerâmicas sinterizadas dos sistemas LZS ($9,56\text{Li}_2\text{O}-22,36\text{ZrO}_2-68,08\text{SiO}_2$) e LZSA ($11,00\text{Li}_2\text{O}-12,60\text{ZrO}_2-7,10\text{Al}_2\text{O}_3-68,60\text{SiO}_2$) foram processadas e caracterizadas. Subsequentemente, as vitrocerâmicas foram submetidas à troca iônica pelo método do banho de sal e método da pasta de sal, utilizando os nitratos de sódio e potássio (NaNO_3 e KNO_3). Para o método da pasta de sal, as temperaturas aplicadas foram de $100\text{ }^\circ\text{C}$ abaixo das temperaturas de transição vítrea dos precursores vitrocerâmicos LZS e LZSA, no intervalo de tempo de patamar entre 60 e 600 min. No método do banho de sal, as temperaturas foram inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$ abaixo das temperaturas de transição vítrea, devido às limitações dos fornos, e os tempos de patamares foram de 15 min a 3 h. O primeiro processo de troca iônica foi o método do banho de sal com nitrato de sódio, resultando em 0,2% (em massa) a 3,1% (em massa) do teor médio de sódio, profundidade de camadas de troca iônica entre 1800 e 2500 μm e coeficientes de difusão na ordem de $10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$. O segundo processo aplicado foi o método do banho de sal com nitrato de potássio, e as caracterizações indicaram teores de potássio entre 0,2% (em massa) e 1,5% (em massa), camadas de troca iônica com espessuras (profundidades) entre 1100 e 2500 μm e coeficientes de difusão também na ordem de $10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$, mas menores do que os verificados com nitrato de sódio (1 a $75 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$ para a troca com o sódio e entre $0,1$ e $11 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$ com a troca com o potássio). O terceiro e último processo de troca iônica foi o método da pasta de sal com nitrato de sódio, que resultou em teores de sódio entre 0,3% (em massa) e 2,0% (em massa), camadas de troca iônica com espessuras entre 600 e 2000 μm e coeficientes de difusão na ordem de $10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$. Apesar da pequena quantidade de sódio ou potássio obtida após diferentes processos termoquímicos, a camada de troca iônica verificada nas vitrocerâmicas sinterizadas LZS (para os três métodos estudados) resultou em tensões superficiais adequadas com aumentos de resistência mecânica à flexão de 8% a 20%. Por outro lado, o teor de sódio ou potássio apresentado nas vitrocerâmicas sinterizadas LZSA após as trocas iônicas com diferentes métodos foi distribuído em camadas de troca iônica com profundidades excessivas, o que resultou em diminuição de 26% a 40% da resistência mecânica. Para ambos sistemas vitrocerâmicos estudados, foi verificado aumento no valor do módulo de Weibull em todas as condições de troca iônica estudadas. As vitrocerâmicas LZS e LZSA obtidas após os diversos processos termoquímicos estudados apresentam potencial para aplicações que demandam esforços mecânicos e térmicos, como por exemplo, ferramentas de corte, materiais biológicos e utensílios de laboratório.

Palavras-chave: Vitrocerâmicas sinterizadas. Sistemas vitrocerâmicos à base de lítio. Resistência mecânica à flexão Troca iônica. Métodos do banho de sal e pasta de sal. Nitrato de sódio e potássio.

ABSTRACT

During processing and use of finished glass and glass-ceramic products, defects are generated and they usually compromise their mechanical strength. One of the used methods to promote an increase in mechanical strength of glass and glass-ceramics materials is the ion exchange, in which an ion (usually an alkaline with a larger ionic ratio) from an external source (usually a salt) replaces position with another alkaline ion (with a smaller ionic ratio) contained in the materials. In this case, the ion substitution produce residual compressive stress on the surface of the chemically heat-treated glass-ceramic materials, which can promotes an increasing in mechanical strength. In this context, for this work, LZS ($9.56\text{Li}_2\text{O}\cdot 22.36\text{ZrO}_2\cdot 68.08\text{SiO}_2$) and LZSA ($11.00\text{Li}_2\text{O}\cdot 12.60\text{ZrO}_2\cdot 7.10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 68.60\text{SiO}_2$) sintered glass-ceramic compositions were processed and subjected to ion exchange by salt bath method and salt paste method using sodium and potassium nitrates (NaNO_3 and KNO_3). For salt paste method, the temperatures applied were 100°C below to the glass transition temperatures of the LZS and LZSA parent glasses, in the 60– 600 min holding time range. In the salt bath method, temperatures were less than 100°C below to the glass transition temperatures, due to the furnace limitations, and the holding times were from 15 min to 3 h. The first ion exchange process was the salt bath method with sodium nitrate, resulting in 0.2% (in mass) to 3.1% (in mass) sodium contents, exchange layers between 1800 and 2500 μm and diffusion coefficients in order of 10^{-5} cm^2/s . The second process applied was the salt bath method with potassium nitrate, and the characterizations indicated potassium contents between 0.2 % (in mass) and 1.5% (in mass), exchange layers from 1100 to 2500 μm and diffusion coefficients also in order of 10^{-5} cm^2/s , but smaller than those verified with sodium nitrate (1 to 75×10^{-5} cm^2/s for ion exchange with sodium nitrate and between 0.1 and 11×10^{-5} cm^2/s for ion exchange with potassium nitrate). The third and last ion exchange process was the salt paste method using sodium nitrate, which resulted in sodium contents between 0.3% (in mass) and 2.0% (in mass), exchange layers from 600 to 2000 μm and diffusion coefficients in order of 10^{-8} cm^2/s . Despite the small amount of sodium or potassium obtained after different thermal-chemical processes, the exchange layer verified in the sintered LZS glass-ceramics (for three studied methods) resulted in adequate superficial stresses with mechanical strength increase from 8% to 20%. On the other hand, the sodium or potassium content presented in LZSA sintered glass-ceramics after ion exchange with different methods was distributed in an excessive exchange layer, which resulted in decrease from 26% to 40% on mechanical strength. For both glass-ceramics systems studied, an increase of Weibull's modulus was verified in all ion exchanges studied conditions. LZS and LZSA glass-ceramics obtained after the different thermochemical studied processes presented characteristics to applications that demands mechanical and thermal efforts, like cutting tools, biological materials and laboratory utilities.

Keywords: Sintered glass-ceramics. Lithium-based glass-ceramics systems. Mechanical strength. Ion exchange. Salt bath and salt paste method. Sodium and potassium nitrate.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Variação do volume específico em função da temperatura em materiais vítreos. | 26 |
| Figura 2 – Raios iônicos dos cátions mais utilizados em troca iônica. | 44 |
| Figura 3 – Perfil de tensões residuais após a troca iônica em vidros. | 46 |
| Figura 4 – Fluxograma geral representativo dos procedimentos experimentais aplicados neste trabalho. | 60 |
| Figura 5 – Fotografias mostrando o conjunto construído e utilizado para troca iônica em banho de sal de NaNO_3 | 63 |
| Figura 6 – Fotografia mostrando o aspecto geral da superfície de uma amostra de LZSA queimada a $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min, submetida ao banho de sal de NaNO_3 a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h. | 63 |
| Figura 7 – Fotografia do forno e porta-amostra utilizados na troca iônica em banho de sal de KNO_3 | 64 |
| Figura 8 – Fotografia mostrando o aspecto geral de uma amostra de LZSA (queimada a $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min) a ser submetida à troca iônica pelo método da pasta de sal de NaNO_3 | 65 |
| Figura 9 – Exemplo da leitura de EDS na vitrocerâmica LZSA submetida à troca iônica pelo método da pasta de sal de NaNO_3 com a proporção 1:1 na temperatura de $430\text{ }^\circ\text{C}$ e 300 min de ciclo. | 67 |
| Figura 10 – Curvas de distribuição de tamanho de partículas dos pós dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA: a) perfil de frequência e b) perfil cumulativo. | 73 |
| Figura 11 – Curvas de caracterização térmica dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA: a) calorimetria exploratória diferencial e b) retração térmica linear (densificação). | 73 |
| Tabela 6 – Composição química teórica e analisada dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA. | 75 |
| Figura 12 – Difratogramas de raios X dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA. | 76 |
| Figura 13 – Gráficos de barra mostrando a evolução da porosidade e da resistência mecânica à flexão das vitrocerâmicas do sistema LZS queimadas em diferentes temperaturas por 30 min: a) porosidade e b) resistência mecânica. | 77 |
| Figura 14 – Gráfico de barras mostrando a evolução da porosidade e da resistência mecânica das vitrocerâmicas do sistema LZSA queimadas em diferentes temperaturas por 30 min: a) porosidade e b) resistência mecânica. | 78 |

| | |
|--|-----|
| Figura 15 – Micrografias ópticas das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA queimadas em diferentes temperaturas por 30 min de patamar..... | 79 |
| Figura 16 – Difratoogramas de raios X das vitrocerâmicas estudadas: a) vitrocerâmicas do sistema LZS queimadas a 900 °C por 30 min e b) vitrocerâmicas do sistema LZSA queimadas a 850 °C por 30 min..... | 80 |
| Figura 17 – Fotografia mostrando o aspecto geral das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO ₃ em diferentes condições..... | 82 |
| Figura 18 – Perfil de concentração de sódio das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO ₃ em diferentes condições. | 83 |
| Figura 19 – Resistência mecânica à flexão (rótulo preto), módulo de Weibull (rótulo azul) e porosidade (rótulo vermelho) das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS e b) LZSA, antes e após troca iônica em banho de sal de NaNO ₃ em diferentes condições..... | 87 |
| Figura 20 – Gráficos de probabilidade Weibull das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS sem aplicação de troca iônica, b) LZS após troca iônica a 470 °C por 3 h, c) LZS após troca iônica a 500 °C por 3 h, d) LZSA sem aplicação de troca iônica, e) LZSA após troca iônica a 430 °C por 15 min e f) LZSA após troca iônica a 450 °C por 15 min, utilizando o método de troca iônica em banho de sal de NaNO ₃ | 88 |
| Figura 21 – Tensão de estufamento iônico das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS e b) LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO ₃ em diferentes condições. | 89 |
| Figura 22 – Microscopias eletrônicas de varredura das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA antes e após troca iônica em banho de sal de NaNO ₃ em diferentes condições (aumento de 40x). | 90 |
| Figura 23 – Difratoogramas de raios X das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS e b) LZSA, após troca iônica em banho de sal de NaNO ₃ em diferentes condições. | 91 |
| Figura 24 – Fotografia mostrando o aspecto geral das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de KNO ₃ em diferentes condições..... | 98 |
| Figura 25 – Perfil de concentração de potássio das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de KNO ₃ em diferentes condições..... | 99 |
| Figura 26 – Resistência mecânica à flexão (rótulo preto), módulo de Weibull (rótulo azul) e porosidade (rótulo vermelho) das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS e b) LZSA, antes e após de troca iônica em banho de sal de KNO ₃ em diferentes condições..... | 102 |

| | |
|---|-----|
| Figura 27 – Gráficos de probabilidade Weibull das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS sem aplicação de troca iônica, b) LZS após troca iônica a 470 °C por 1 h, c) LZS após troca iônica a 500 °C por 1 h, d) LZSA sem aplicação de troca iônica, e) LZSA após troca iônica a 430 °C por 15 min e f) LZSA após troca iônica a 450 °C por 15 min, utilizando o método de troca iônica em banho de sal de KNO ₃ | 104 |
| Figura 28 – Tensão de estufamento iônico das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS e b) LZSA após troca iônica em banho de sal de KNO ₃ em diferentes condições. | 105 |
| Figura 29 – Microscopia eletrônica de varredura das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA antes e após troca iônica em banho de sal de KNO ₃ em diferentes condições (aumento de 40x)..... | 106 |
| Figura 30 – Difrátogramas de raios X das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS e b) LZSA, após troca iônica com banho de sal de KNO ₃ em diferentes condições. | 107 |
| Figura 31 – Fotografia mostrando o aspecto geral das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica com pasta de sal de NaNO ₃ em diferentes condições..... | 114 |
| Figura 32 – Perfil de concentração de sódio das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica com pasta de sal de NaNO ₃ em diferentes condições..... | 115 |
| Figura 33 – Resistência mecânica à flexão (rótulo preto), módulo de Weibull (rótulo azul) e porosidade (rótulo vermelho) das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS e b) LZSA, antes e após troca iônica com pasta de sal de NaNO ₃ em diferentes condições. | 119 |
| Figura 34 – Gráficos de probabilidade Weibull das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS sem aplicação de troca iônica, b) LZS após troca iônica a 530 °C e 600 min na proporção Na:Li 1:1, c) LZS após troca iônica a 530 °C e 60 min na proporção Na:Li 2:1, d) LZSA sem aplicação de troca iônica, e) LZSA após troca iônica a 450 °C e 600 min na proporção Na:Li 1:1 e f) LZSA após troca iônica a 450 °C e 300 min na proporção Na:Li 2:1..... | 121 |
| Figura 35 – Tensão de estufamento iônico das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS e b) LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO ₃ em diferentes condições. | 122 |
| Figura 36 – Microscopias eletrônicas de varredura das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA antes a após troca iônica com pasta de sal de NaNO ₃ em diferentes condições (aumento de 40x)..... | 123 |
| Figura 37 – Difrátogramas de raios X das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS e b) LZSA, após troca iônica com pasta de sal de NaNO ₃ em diferentes condições..... | 124 |
| Figura A1 – Fotografia mostrando corpos de prova dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO ₃ em diferentes condições. | 154 |

| | |
|---|-----|
| Figura A2 – Perfil de concentração de sódio dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições. | 155 |
| Figura A3 – Fotografia mostrando corpos de prova das vitrocerâmicas monolíticas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições. | 158 |
| Figura A4 – Perfil de concentração de sódio das vitrocerâmicas monolíticas do sistema LZSA após troca iônica com banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições. | 159 |
| Figura A5 – Fotografia mostrando corpos de prova dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de KNO_3 em diferentes condições. | 162 |
| Figura A6 – Fotografia mostrando corpos de prova das vitrocerâmicas monolíticas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de KNO_3 em diferentes condições. | 162 |
| Figura B1 – Número de citações correspondentes aos artigos publicados durante o período de doutorado. | 165 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 – Classificação dos materiais vítreos, principais propriedades e aplicações..... | 28 |
| Tabela 2 – Classificação dos materiais vitrocerâmicos, principais propriedades e aplicações..... | 31 |
| Tabela 3 – Exemplos de trabalhos de pesquisa utilizando os métodos tradicionais de conformação e o sistema vitrocerâmico LZSA. | 35 |
| Tabela 4 – Tipos de sais e seus pontos de fusão..... | 43 |
| Tabela 5 – Exemplos de trabalhos de pesquisas que aplicaram a troca iônica em materiais vitrocerâmicos. | 55 |
| Tabela 6 – Composição química teórica e analisada dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA. | 75 |
| Tabela 7 – Características das fases cristalinas identificadas nas vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA estudadas..... | 81 |
| Tabela 8 – Teor médio de sódio e valores do coeficiente de difusão obtidos por meio das equações de Boltzmann-Matano e segunda lei de Fick para as vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições. | 85 |
| Tabela 9 – Características das fases cristalinas identificadas nas vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições. | 93 |
| Tabela 10 – Composição química das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA antes após troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições. | 94 |
| Tabela 11 – Comparativos dos resultados obtidos com as caracterizações de vidros e vitrocerâmicas submetidos ao processo de troca iônica por banho de sal de NaNO_3 | 96 |
| Tabela 12 – Teor médio de potássio e valores do coeficiente de difusão obtidos por meio das equações de Boltzmann-Matano e segunda lei de Fick para as vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de KNO_3 em diferentes condições..... | 100 |
| Tabela 13 – Características das fases cristalinas identificadas nas vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de KNO_3 em diferentes condições..... | 109 |
| Tabela 14 – Composição química das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA antes e após troca iônica em banho de sal de KNO_3 em diferentes condições..... | 111 |
| Tabela 15 – Comparativos dos resultados obtidos com as caracterizações de vidros e vitrocerâmicas submetidos ao processo de troca iônica por banho de sal de KNO_3 | 112 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 16 – Teor médio de sódio e valores do coeficiente de difusão obtidos por meio das equações de Green e segunda lei de Fick para as vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica com pasta de sal de NaNO_3 em diferentes condições. | 117 |
| Tabela 17 – Características das fases cristalinas identificadas nas vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica com pasta de sal de NaNO_3 em diferentes condições. | 127 |
| Tabela 18 – Composição química das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA antes e após troca iônica com pasta de sal de NaNO_3 em diferentes condições. | 128 |
| Tabela 19 – Comparativos dos resultados obtidos com as caracterizações de vidros e vitrocerâmicas submetidos ao processo de troca iônica pelo método da pasta de sal. | 130 |
| Tabela 20 – Comparativos dos resultados obtidos com as caracterizações das vitrocerâmicas LZS e LZSA obtidas após os diferentes processos de troca iônica estudados. | 132 |
| Tabela A1 – Composição química qualitativa do precursor vitrocerâmico do sistema LZS. | 151 |
| Tabela A2 – Composição química qualitativa do precursor vitrocerâmico do sistema LZSA. | 151 |
| Tabela A3 – Composição química qualitativa da vitrocerâmica LZS. | 152 |
| Tabela A4 – Composição química qualitativa da vitrocerâmica LZSA. | 152 |
| Tabela A5 – Teor de sódio e valores do coeficiente de difusão obtidos pela equação de Boltzmann-Matano e pela segunda lei de Fick para os precursores vitrocerâmicos LZS e LZSA após troca iônica com banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições. | 157 |
| Tabela A6 – Teor de sódio e valores do coeficiente de difusão obtidos pela equação de Boltzmann-Matano e pela segunda lei de Fick para as vitrocerâmicas monolíticas LZSA após troca iônica com banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições. | 160 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

LZS = $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$

LZSA = $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

T_g = temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)

P_f = ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)

P_a = ponto de amolecimento ($^{\circ}\text{C}$)

T_c = temperatura de cristalização ($^{\circ}\text{C}$)

K_{IC} = tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)

Y = parâmetro ou função adimensional que depende da geometria da trinca

σ = tensão aplicada (MPa)

a = comprimento de uma trinca de superfície ou metade do comprimento de uma trinca interna (m)

θ = conjunto $\{\alpha, \beta, \tau\}$

α = parâmetro de escala ($\alpha > 0$)

β = parâmetro de forma ($\beta > 0$)

τ = parâmetro de localização ($\tau \geq 0$)

J = fluxo (átomos/ $\text{cm}^2\cdot\text{s}$)

D = coeficiente de difusão (cm^2/s)

$\frac{\Delta c}{\Delta x}$ = gradiente de concentração (átomos/ $\text{cm}^3\cdot\text{cm}^2$)

D_0 = constante de difusão (cm^2/s)

E_a = energia de ativação (J/mol)

R = constante dos gases ideais (8,31 J/mol.K)

T = temperatura absoluta (K)

C_s = concentração constante dos átomos de difusão na superfície do material

C_0 = concentração uniforme inicial dos átomos de difusão no material

C_x = concentração do átomo de difusão na localização x abaixo da superfície após o tempo t

E : módulo de elasticidade (GPa)

ν : coeficiente de Poisson (adimensional)

$\frac{\Delta V}{V}$: expansão volumétrica (adimensional)

T_{tc} : tensão de tração central (MPa)

T_{cs} : tensão de compressão superficial (MPa)

h : espessura da amostra (mm)

e : espessura da camada de troca (mm)

\bar{D} = coeficiente de interdifusão

N_i = fração molar do íon i (1 é o íon do vidro e 2 é o do sal)

D_i = coeficiente de autodifusão do íon i entre os álcalis da troca

C_1 e C_2 = concentrações dos álcalis 1 e 2

x = profundidade da camada de troca (cm)

c = concentração do componente (%) no tempo t

A = constante arbitrária

t = tempo (s)

ρ_r = densidade real ou verdadeira (g/cm^3)

ρ_a = densidade aparente (g/cm^3)

m_s = massa da amostra seca (g)

m_i = massa da amostra imersa em água (g)

ε = porosidade (%)

σ_f = tensão de resistência à flexão (MPa)

F = força aplicada (N)

l = distância entre os apoios (mm)

b = largura da amostra (mm)

i = valor de resistência mecânica

N = número de amostras

σ_o = resistência mecânica característica (MPa)

TEI: tensão de estufamento iônico (MPa)

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 20 |
| 1.1 OBJETIVOS..... | 23 |
| 1.1.1 Objetivo Geral..... | 23 |
| 1.1.2 Objetivos Específicos..... | 23 |
| 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E ESTADO DA ARTE..... | 25 |
| 2.1 VIDROS E VITROCERÂMICAS..... | 25 |
| 2.1.1 Os sistemas vitrocerâmicos $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (LZS) e $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA)..... | 32 |
| 2.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS..... | 36 |
| 2.2.1 Módulo de Weibull..... | 38 |
| 2.3 MECANISMOS DE AUMENTO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA..... | 40 |
| 2.3.1 Mecanismo de troca iônica..... | 41 |
| 2.3.2 Troca iônica em materiais vitrocerâmicos..... | 52 |
| 2.4 MÉTODOS DE VERIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA TROCA IÔNICA..... | 57 |
| 2.4.1 Método óptico..... | 58 |
| 2.4.2 Métodos com medição mecânica..... | 58 |
| 2.4.3 Método do perfil de concentração..... | 59 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 60 |
| 3.1 PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DOS PRECURSORES VITROCERÂMICOS..... | 61 |
| 3.2 PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DOS MATERIAIS VITROCERÂMICOS..... | 62 |
| 3.3 PROCESSOS DE TROCA IÔNICA..... | 62 |
| 3.3.1 Troca iônica em banho de sal de NaNO_3 | 62 |
| 3.3.2 Troca iônica em banho de sal de KNO_3 | 64 |
| 3.3.3 Troca iônica em pasta de sal de NaNO_3 | 65 |
| 3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PROCESSADOS..... | 65 |
| 3.4.1 Caracterização térmica..... | 66 |
| 3.4.2 Caracterização química..... | 66 |
| 3.4.3 Caracterizações estruturais e microestruturais..... | 68 |
| 3.4.4 Caracterização física..... | 69 |
| 3.4.5 Caracterização mecânica..... | 70 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 72 |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DOS PRECURSORES VITROCERÂMICOS..... | 72 |

| | |
|--|-----|
| 4.2 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA DAS VITROCERÂMICAS..... | 76 |
| 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS VITROCERÂMICAS DOS SISTEMAS LZS E LZSA APÓS TROCA IÔNICA PELO MÉTODO DO BANHO DE SAL DE NaNO_3 | 82 |
| 4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS VITROCERÂMICAS DOS SISTEMAS LZS E LZSA APÓS TROCA IÔNICA PELO MÉTODO DO BANHO DE SAL DE KNO_3 | 97 |
| 4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS VITROCERÂMICAS DOS SISTEMAS LZS E LZSA APÓS TROCA IÔNICA PELO MÉTODO DA PASTA DE SAL DE NaNO_3 | 113 |
| 4.6 COMPARATIVOS DOS RESULTADOS DAS CARATERIZAÇÕES | 131 |
| 5 CONCLUSÃO..... | 135 |
| 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 136 |
| 6 REFERÊNCIAS | 137 |
| APÊNDICE A – OUTROS RESULTADOS | 150 |
| A1 – TROCA IÔNICA NOS PÓS DOS PRECURSORES VITROCERÂMICOS E DAS VITROCERÂMICAS..... | 150 |
| A2 – AMOSTRAS MONOLÍTICAS DOS PRECURSORES E VITROCERÂMICAS SUBMETIDAS AO PROCESSO DE TROCA IÔNICA EM BANHO DE SAL DE NaNO_3 | 153 |
| A3 – AMOSTRAS MONOLÍTICAS DOS PRECURSORES E VITROCERÂMICAS SUBMETIDAS AO PROCESSO DE TROCA IÔNICA EM BANHO DE SAL DE KNO_3 | 161 |
| APÊNDICE B – ATIVIDADES REFERENTES AO DESEMPENHO ACADÊMICO..... | 162 |
| B.1 – ARTIGOS PUBLICADOS REFERENTES À DISSERTAÇÃO DE MESTRADO | 162 |
| B.2 – ARTIGOS REFERENTES A OUTRAS PESQUISAS | 163 |
| B.3 – ARTIGOS PUBLICADOS E RELATÓRIOS REFERENTES AO TEMA DE TESE INICIALMENTE PROPOSTO | 163 |
| B.4 – ARTIGOS PROPOSTOS E RELATÓRIOS REFERENTES AO TEMA DE TESE APRESENTADO | 164 |
| B.5 – CITAÇÕES..... | 165 |

1 INTRODUÇÃO

O vidro é um dos materiais mais versáteis utilizados pelo ser humano, pois, além de aplicações simples como embalagens de alimentos e janelas que nos protegem das condições climáticas do exterior, também pode ser utilizado em aplicações eletrônicas, ópticas, telecomunicações, biológicas, entre outras com caráter mais tecnológico. Muitas destas aplicações devem-se à sua transparência e resistência química, e novas aplicações podem ser obtidas adaptando-se a composição química do material e seu processo produtivo, de modo a atender aos requisitos técnicos solicitados (MAURO, 2018). Durante a evolução do conhecimento humano, o vidro exerceu duas funções fundamentais, permitindo muitas inovações: aumentar o alcance da visão, tanto em telescópios quanto em microscópios, e também permitir a experimentação química, por meio das vidrarias utilizadas (BOLT, 2017).

Os materiais vítreos são definidos como sólidos não cristalinos que apresentam temperatura de transição vítrea (T_g), a qual representa (no ciclo de resfriamento) a passagem do estado viscoelástico para o estado sólido (sólido rígido) (VARSHNEYA, 1993; NAVARRO, 1991).

Apesar das vantagens mencionadas anteriormente, o vidro é um material frágil e com resistência mecânica relativamente baixa. Para minimizar este problema da resistência mecânica, é possível, com a cristalização controlada destes materiais, obter-se cristais pequenos (inferiores a 50 nm), mantendo a transparência. Após este processo, o material passa a ser denominado vitrocerâmico (ŁĄCZKA *et al.*, 2015). Quando o material vitrocerâmico é obtido a partir da cristalização de um componente de vidro (precursor vitrocerâmico), por meio da tecnologia do vidro, diz-se que ele é monolítico. No entanto, as vitrocerâmicas obtidas a partir de vidro (pós do precursor vitrocerâmico), por meio da tecnologia cerâmica (tecnologia do pó), são denominadas vitrocerâmicas sinterizadas. Como as propriedades destes materiais podem variar dentro de intervalos muito amplos de valores, os componentes vitrocerâmicos produzidos encontram aplicação nos mais diversos setores da sociedade e da indústria incluindo, principalmente, os setores de eletrodomésticos, de auto peças e de telefonia, na odontologia e na medicina (próteses dentárias e da coluna vertebral), na área militar (cabeças de mísseis invisíveis ao radar) e aeroespacial (janelas de aeronaves e espelhos de telescópio na Terra e no espaço) (OLIVEIRA, 2002).

Existem diversos sistemas vitrocerâmicos que, dependendo de sua composição química, resultam em uma diversidade de propriedades. A partir do sistema com óxido de lítio e sílica, Oliveira (1997) estudou a adição do óxido de zircônio, em teores de até 13%, o que resultou na obtenção do sistema LZS. Pesquisando a substituição parcial da zircônia por alumina, Montedo (2005) obteve como resultado o sistema LZSA que apresenta menores valores de coeficiente de expansão térmica e de temperatura de transição vítrea quando comparado ao sistema LZS.

Os materiais vítreos e vitrocerâmicos fazem parte do grupo dos materiais cerâmicos que tem como principal característica mecânica a fratura frágil, ou seja, este rompe sem apresentar deformação prévia (CALLISTER, 2012). A ruptura mecânica dos materiais ocorre devido à propagação das trincas presentes no mesmo, originada em decorrência de seus processos produtivos (VARSHNEYA, 2010). Os cristais presentes nos materiais vitrocerâmicos atuam como uma barreira à esta propagação de trincas e, por este motivo, apresentam maiores valores de resistência mecânica do que seus precursores (vidros) correspondentes (KARSTETTER; VOSS, 1967).

Como consequência da distribuição de tamanho, forma e orientação das trincas presentes nos materiais cerâmicos, ocorre uma dispersão significativa nos valores de resistência mecânica. Esta dispersão pode ser caracterizada pelo módulo de Weibull, sendo que quanto maior este valor, menor é a variabilidade dos resultados obtidos (BASU *et al.*, 2009).

Os valores de resistência mecânica dos materiais vítreos são, em média, de aproximadamente 100 MPa, podendo ser aumentados por meio de mecanismos que promovem a remoção ou diminuição dos defeitos superficiais, em profundidades geralmente superiores a 50 μm . Um destes mecanismos é a troca iônica ou têmpera química, também conhecido como fortalecimento químico (DONALD, 1989).

No processo de troca iônica, um íon A presente no material é substituído por um íon B vindo de uma fonte externa, de mesma carga mas com maior raio iônico, sendo este processo de difusão atômica termicamente ativado. Com isto, ocorre a formação de tensões compressivas na superfície do material, resultando no aumento do valor da resistência mecânica (SHELBY, 2005; DONALD, 1989). Para materiais vítreos, a temperatura mais adequada para realização da troca iônica é de aproximadamente 100 °C abaixo do valor da temperatura de transição vítrea, pois, acima desta, ocorre a relaxação das tensões geradas com a troca iônica devido ao fluxo viscoso do material (DONALD, 1989; VARSHNEYA, 2010).

O principal processo utilizado para promover a troca iônica é o banho de sal fundido, onde o material a ser reforçado quimicamente é imerso neste banho, utilizando-se um ciclo específico. A temperatura de fusão do sal a ser usado deve ser inferior à temperatura em que será realizado o ciclo, sendo que os nitratos apresentam os menores pontos de fusão dentre os tipos de sais geralmente aplicados neste processo (DONALD, 1989; JANZ, 1967). Outro método utilizado para promover a troca iônica é o método da pasta de sal (sal e água), tendo como principal vantagem a utilização de menor quantidade de sal, mas a principal desvantagem é a necessidade de maiores tempos de trocas do que os utilizados nos processos de banho de sal em decorrência da menor difusão atômica (KARLSSON; JONSON; 2010a).

Composições que contêm alumina ou zircônia, em geral, apresentam maiores taxas de difusão o que resulta em maior aumento de resistência mecânica após a troca iônica (DONALD, 1989). Composições contendo lítio apresentam maiores aumentos de resistência mecânica após a troca com nitrato de sódio, do que vidros soda-cal após a troca com nitrato de potássio (GY, 2008; KARLSSON; JONSON, 2010b; DAY, 1976). Isto ocorre porque a relação de aumento dos raios iônicos Li/Na é maior do que a de Na/K, o que resulta em maiores tensões na superfície do material e, conseqüentemente, maior aumento da resistência mecânica (KISTLER, 1962).

Diante do exposto anteriormente, esta tese de doutorado tem como objetivo estudar e realizar a troca iônica em vitrocerâmicas sinterizadas dos sistemas LZS e LZSA utilizando-se os métodos de banho de sal e da pasta de sal. A avaliação da eficiência dos diferentes parâmetros de processo aplicados foi feita, principalmente, por meio de análises das camadas de troca iônica obtidas e do comportamento mecânico apresentado pelos conjuntos de amostras. Além do caráter inovador da pesquisa referente aos sistemas vitrocerâmicos utilizados, outro ponto está relacionado ao fato de ser muito mais comum a aplicação da troca iônica em vitrocerâmicas monolíticas e não em vitrocerâmicas sinterizadas, como é o caso desta tese.

Esta pesquisa de doutorado está estruturada em sete capítulos, sendo o primeiro referente à uma breve introdução da pesquisa, justificando a escolha do tema e indicando os objetivos propostos. No segundo capítulo, apresenta-se a fundamentação teórica referente aos conceitos básicos para melhor entendimento do trabalho, o que inclui os materiais vítreos e vitrocerâmicos, as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos, bem como os mecanismos utilizados para promover o aumento desta, enfatizando os métodos e cálculos aplicados nos processos de troca iônica. No terceiro capítulo apresenta-se a metodologia empregada para a produção e caracterização dos vitrocerâmicos sinterizados dos sistemas LZS e LZSA, bem como os processos de troca iônica utilizados.

No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos com relação aos precursores vitrocerâmicos e as vitrocerâmicas resultantes após os diferentes processos de têmpera química, bem como as discussões relativas. O quinto capítulo reporta as conclusões verificadas com os principais resultados obtidos, propondo-se algumas sugestões para outros trabalhos de pesquisas, seguido da apresentação da bibliografia utilizada ao longo da pesquisa no capítulo seis. Para finalizar, em um capítulo à parte, são apresentados e discutidos alguns resultados obtidos com alguns experimentos adicionais que não apresentavam uma relação direta com os objetivos apresentados, bem como a divulgação das atividades referentes ao desempenho acadêmico.

1.1 OBJETIVOS

As seções a seguir reportam os objetivos geral e específicos para esta tese de doutorado.

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência dos parâmetros de troca iônica no comportamento mecânico das vitrocerâmicas sinterizadas dos sistemas LZS (9,56Li₂O.22,36ZrO₂.68,08SiO₂, em massa) e LZSA (11,70Li₂O.12,60ZrO₂.68,60SiO₂.7,10Al₂O₃, em massa).

1.1.2 Objetivos Específicos

Com o intuito de avaliar a viabilidade e eficiência de cada etapa de processamento, bem como as vantagens e desvantagens, alguns objetivos específicos foram definidos:

- Produzir e caracterizar as composições dos precursores vitrocerâmicos (vidros) dos sistemas LZS e LZSA a partir das matérias-primas selecionadas, de modo a determinar uma faixa de processamento onde poderão ser obtidos os materiais vitrocerâmicos com as propriedades físicas, químicas, estruturais e microestruturais desejadas;
- Compactar os pós dos precursores vitrocerâmicos LZS e LZSA e realizar diferentes ciclos de queima, visando definir as condições de processamento que resultem em materiais vitrocerâmicos sinterizados com as melhores características do ponto de vista microestrutural e de comportamento mecânico;

- Realizar a troca iônica nos materiais vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA obtidos por diferentes métodos (método do banho de sal com os nitratos de sódio e de potássio e método da pasta de sal com o nitrato de sódio), utilizando diferentes parâmetros de processamento de maneira a serem obtidas diferentes camadas de trocas;
- Caracterizar as camadas de trocas obtidas (perfis de concentração, profundidade/alcance do sódio ou potássio na camada) com os diferentes processos de troca iônica visando determinar as condições experimentais que potencialmente promovem os maiores aumentos de resistência mecânica;
- Verificar o comportamento mecânico dos conjuntos de amostras submetidos à troca iônica nas condições selecionadas, por meio de análises experimentais e cálculos, objetivando comparar os resultados obtidos antes e após as trocas iônicas (têmperas químicas).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E ESTADO DA ARTE

Nas próximas seções serão reportados os conceitos básicos e as definições sobre os vidros e as vitrocerâmicas (seção 2.1), enfatizando os sistemas LZS e LZSA (seção 2.1.1), que foram aqueles utilizados nesta pesquisa. Uma breve revisão das propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos (grande grupo de materiais aos quais os vidros e vitrocerâmicos pertencem) será apresentada na seção 2.2, incluindo os detalhes relativos à determinação e à análise do módulo de Weibull (seção 2.2.1) de tais materiais.

Em uma etapa posterior, serão descritos brevemente os mecanismos utilizados para aumento da resistência mecânica, com ênfase no processo de troca iônica (seção 2.3), com os métodos do banho de sal (seção 2.3.1) e da pasta de sal (seção 2.3.2), bem como as particularidades da troca iônica em materiais vitrocerâmicos (seção 2.3.3).

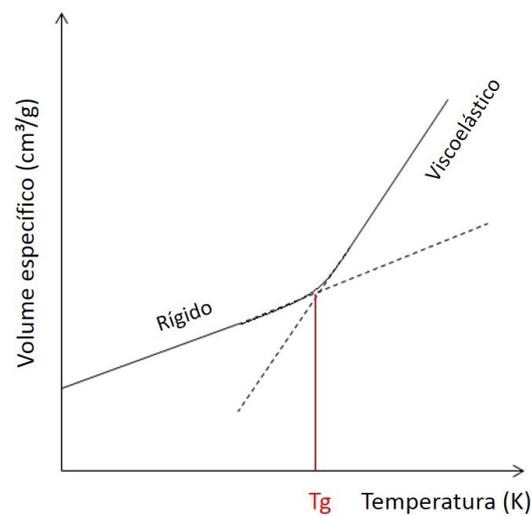
Para finalizar, serão indicados (no item 2.4) os procedimentos experimentais geralmente utilizados para verificar se o processo de troca iônica foi efetivo, podendo ser métodos ópticos (item 2.4.1), métodos com medição mecânica (item 2.4.2) ou método do perfil de concentração (item 2.4.3).

2.1 VIDROS E VITROCERÂMICAS

Os vidros ou materiais vítreos são uma classe de materiais com características bastante peculiares e sua definição é amplamente discutida entre os pesquisadores da área. A definição mais aceita indica que o vidro é um material não cristalino, ou seja, não possui ordenação atômica de longo alcance, e sua principal característica é a presença de uma temperatura de transição vítrea (T_g) (VARSHNEYA, 1993). Uma definição mais atual indica também que o vidro é um estado da matéria metaestável, que relaxa espontaneamente em direção ao estado de seu líquido super-resfriado (entre a temperatura de fusão e a T_g), tendo como destino final a cristalização (ZANOTTO; MAURO, 2017).

A T_g corresponde à mudança (no resfriamento) entre os comportamentos plástico-viscoso e rígido do material vítreo. Acima da T_g , diz-se que o material se encontra no estado viscoso e, abaixo dela, no estado rígido (sólidos com viscosidade muito superior a 10^{14} Pa.s). Na prática, esta transformação ocorre em um intervalo de temperatura que depende da velocidade de resfriamento do sistema. Para determinar esta temperatura, comumente é realizado o prolongamento das duas partes do gráfico “Volume específico versus Temperatura”, conforme exemplificado na Figura 1 (NAVARRO, 1991).

Figura 1 – Variação do volume específico em função da temperatura em materiais vítreos.



Fonte: Adaptado de Navarro (1991), p. 50.

Existem diversas teorias utilizadas para explicar o fenômeno de obtenção de materiais vítreos e estas podem ser classificadas em modelos estrutural, termodinâmico ou cinético. Contudo, a distinção dos grupos destas teorias é confusa, uma vez que um modelo utiliza conceitos e faz considerações dos outros tipos de modelos (UHLMANN, 1977).

Dentre as teorias estruturais, a Teoria de Zachariasen-Warren é a mais clássica e difundida, principalmente pelo fato de que a maioria das propriedades pode ser explicada com base nela. Esta teoria indica que os vidros são constituídos por redes tridimensionais que apresentam certo grau de ordenação em um curto alcance. Para permitir este certo grau de ordenamento, algumas regras devem ser verificadas, como o fato de que as unidades poliédricas formadas devem apresentar menos de 6 vértices e poliedros adjacentes partilham apenas um vértice (NAVARRO, 1991).

Além disto, Zachariasen classificou os principais cátions introduzidos pelas matérias-primas utilizadas na obtenção de vidros em três grupos, de acordo com o número de coordenação, ou seja, do número de ânions vizinhos em relação ao cátion. O primeiro grupo corresponde aos formadores de rede, como Si e B, que apresentam número de coordenação igual a 3 ou 4. O segundo grupo é composto pelos modificadores de rede, como os alcalinos e alcalinos terrosos, que apresentam número de coordenação maior ou igual a 6. Já o terceiro grupo é formado pelos intermediários, que tanto podem reforçar a rede (número de coordenação igual a 4) quanto enfraquece-la (número de coordenação entre 6 e 8) (NAVARRO, 1991; CALLISTER, 2012).

O método usualmente utilizado para a obtenção dos materiais vítreos é a fusão das matérias-primas em alta temperatura, seguida por uma etapa de resfriamento rápido em ar ou água (NAVARRO, 1991). Processos alternativos como o sol-gel vem sendo aplicados pois possibilitam a obtenção de vidros em temperaturas menores do que as utilizadas no processo de fusão. Além disto, é possível a obtenção de vidros de origem orgânica e metálica, sendo que usualmente os vidros apresentam origem inorgânica (SHELBY, 2005). Independente da composição química do material, a velocidade de resfriamento é um dos fatores mais determinantes na formação de um vidro, sendo que um mesmo material pode cristalizar completamente ou apresentar-se totalmente vítreo se a taxa de resfriamento for baixa ou alta, respectivamente. A sílica, por exemplo, possui tendência à formação de vidro e apresenta velocidade crítica de resfriamento de $9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C/s}$, já os metais apresentam valores da ordem de $9 \times 10^8 \text{ }^\circ\text{C/s}$ (UHLMANN, 1977; ONORATO; UHLMANN, 1976).

As principais características observadas nos vidros são a transparência, isotropia, baixas condutividades térmica e elétrica e elevada estabilidade química. Algumas das diversas aplicações dos vidros incluem embalagens de alimentos, vidros de janela, vidraria de laboratório e louças domésticas. As aplicações de engenharia estão principalmente nas áreas eletrônicas (sensores ópticos, *displays* de dispositivos eletrônicos e telas *touchscreen* de celulares, computadores e *smart TVs*), telecomunicações (fibra óptica), medicina (dispositivos de entrega de fármacos, vidros biocompatíveis e sensores de endoscopia), energética (painéis solares) e óptica (lentes para microscópios e telescópios) (NAVARRO, 1991; MORSE; EVENSON, 2016).

No estado viscoso, o vidro apresenta alguns pontos característicos de viscosidade que independem da sua composição química. Os principais são o ponto de fusão (P_f) = 10 Pa.s, onde considera-se que o material é um líquido e o ponto de amolecimento (P_a) = 4×10^6 Pa.s, que corresponde à temperatura acima da qual o vidro começa a perder forma. A transição vítrea (T_g) também é um ponto característico importante (temperatura acima da qual tensões residuais são aliviadas), com viscosidade de 10^{12} Pa.s (NAVARRO, 1991).

Os materiais vítreos podem ser classificados de acordo com sua composição química e a Tabela 1 apresenta esta classificação, bem como as principais propriedades e aplicações típicas de acordo com a classificação.

Tabela 1 – Classificação dos materiais vítreos, principais propriedades e aplicações.

| Propriedade | Vidro de sílica | Vidro soda-cal | Vidro borossilicato | Vidro de chumbo (24%) |
|--|---|---|-------------------------|-----------------------------------|
| Densidade (g/cm ³) | 2,2 | 2,5 | 2,3 | 2,9 |
| Módulo de Elasticidade longitudinal (GPa) | 70 – 74 | 69 – 73 | 64 – 70 | 65 – 68 |
| Coefficiente de Poisson | 0,22 | 0,23 | 0,20 | 0,23 |
| Resistência mecânica à flexão (MPa) | 67 – 80 | 30 – 69 | 69 – 150 | 320 |
| Coefficiente de expansão térmica linear (10 ⁻⁶ °C ⁻¹) | 0,5 | 9,0 | 3,0 – 7,0 | 10,2 |
| Condutividade térmica (W/m*K) | 1,6 | 1,7 | 1,4 | 2,5 |
| Temperatura de fusão (°C) | 2000 | 1400 – 1500 | 1550 – 1600 | < 1100 |
| Aplicações | Lentes de microscópio e componentes eletrônicos | Janelas de residências, embalagem de alimentos e lâmpadas | Vidraria de laboratório | Lentes e taças de vinho/espumante |

Fonte: CALLISTER, 2012; NAVARRO, 1991; HARPER, 2001.

Os materiais vitrocerâmicos são sólidos policristalinos obtidos a partir da cristalização controlada dos materiais vítreos e, por este motivo, apresentam uma fase vítrea residual e uma fração cristalizada, com volume superior a 1 ppm (STRNAD, 1986; PARTRIDGE; PHILLIPS, 1991; DEUBENER *et al.*, 2018). O processamento usualmente utilizado se dá por meio da tecnologia do vidro e a vitrocerâmica é o resultado da cristalização do vidro obtido por fusão, sendo esta denominada de vitrocerâmica monolítica. É comum a aplicação de duas temperaturas no ciclo térmico (uma para nucleação e outra para cristalização) em virtude da elevada viscosidade apresentada pelo vidro a ser cristalizado, resultando em baixos valores para as taxas correspondentes (OLIVEIRA; ALARCON, 1998).

O processo de nucleação ocorre a partir da formação de núcleos cristalinos como resultado da diminuição da energia livre do sistema. A nucleação pode ocorrer de maneira homogênea (quando o núcleo cristalino formado possui a mesma composição química do precursor vitrocerâmico) ou heterogênea (quando a composição química do núcleo cristalino formado é diferente daquela do vidro de origem) (NAVARRO, 1991).

O processo de crescimento dos núcleos cristalinos é chamado de cristalização e, na análise térmica diferencial, esta faixa de temperatura é caracterizada por um pico exotérmico agudo, sem perda de massa associada. A cristalização pode ocorrer de duas maneiras: a primeira e mais comum delas, é a cristalização de superfície, onde os cristais crescem a partir desta em direção ao interior do material, sendo necessária menor energia de ativação. O outro tipo de cristalização é a volumétrica que ocorre quando os cristais estão presentes em todo o volume do material, promovendo aumento da viscosidade do fundido, o que pode resultar em defeitos de processamento (STOOKEY, 1958). Conforme Martendal e Oliveira (2017), as viscosidades características nas temperaturas de cristalização superficial e volumétrica são $10^{4,28\pm 041}$ Pa.s e $10^{6,37\pm 0,51}$ Pa.s, respectivamente.

A introdução de agentes que favorecem a nucleação, também chamados de agentes nucleantes, é utilizada para favorecer a cristalização de sistemas que apresentam baixa taxa de cristalização. Em geral, este tipo de nucleação é caracterizado como heterogêneo e pode resultar em cristalização volumétrica (OLIVEIRA, 2002).

Uma rota de processamento alternativa para a obtenção de materiais vitrocerâmicos é a utilização da tecnologia do pó, em que a vitrocerâmica obtida é chamada de sinterizada. Usualmente o processo inicia com a moagem do pó do precursor vitrocerâmico (obtido geralmente a partir de fritas), de maneira a resultar em tamanhos médios de partículas entre 5 e 20 μm . Este intervalo é adequado pois as partículas abaixo de 5 μm resultam em uma cinética de sinterização fica muito elevada, promovendo a formação de defeitos no material vitrocerâmicos. Com partículas acima de 20 μm , a densidade a verde do material fica muito elevada, dificultando sua diminuição durante o ciclo térmico. Em seguida, uma etapa de conformação, como a prensagem por exemplo, é realizada. Ao final, o material conformado é submetido a um ciclo de queima onde ocorrem as etapas de sinterização e cristalização (com certa sobreposição entre elas). Neste ciclo, é comum a utilização de apenas uma temperatura no processo térmico, uma vez que as partículas com este tamanho médio apresentam elevada reatividade. A principal desvantagem desta rota de processamento, contudo, é a presença de uma porosidade residual, que pode ser prejudicial para determinadas aplicações (STOOKEY, 1958; STRNAD, 1996; OLIVEIRA, 2002).

A densificação das vitrocerâmicas sinterizadas ocorre por fluxo viscoso, sendo que, usualmente, a sinterização ocorre de forma concorrente com a cristalização (do tipo superficial para a maioria dos sistemas vitrocerâmicos). Da interação entre estes dois processos diversas microestruturas, porosidades e frações cristalizadas são obtidas (PRADO; ZANOTTO, 2002). Os defeitos superficiais atuam como agentes de nucleação nas vitrocerâmicas obtidas pela tecnologia do pó e, com isso, não há a necessidade de adição de aditivos para auxiliar na cristalização. Contudo, quando a cristalização ocorre antes da sinterização ocorre também a formação de porosidade (SERBENA *et al.*, 2011).

Em geral, o ciclo de sinterização dos materiais vitrocerâmicos é determinado a partir de sua caracterização térmica, em que o intervalo entre as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de cristalização (T_c) corresponde à variação de viscosidade adequada para os processos de nucleação e cristalização. Por este motivo, este intervalo é usualmente utilizado no planejamento do ciclo térmico (temperatura e tempo) a ser aplicado (MONTEDO *et al.*, 2011).

Independentemente do tipo de vitrocerâmica a ser obtida, monolítica ou sinterizada, o processo de fabricação de tais materiais pode, portanto, ser resumido em três etapas: obtenção do vidro precursor vitrocerâmico, conformação e ceramização do material, onde ocorrem processos de nucleação e cristalização (DEUBENER *et al.*, 2018).

As propriedades dos materiais vitrocerâmicos dependem principalmente de três fatores: propriedades da fase vítrea residual, propriedades da(s) fase(s) cristalina(s) formada(s) (como morfologia, tamanho, quantidade e distribuição dos cristais), além da porosidade residual (OLIVEIRA *et al.*, 1998; MARGHUSSIAN; MESGAR, 2000; YU; LIANG; GU, 2003). Usualmente as propriedades verificadas nos materiais vitrocerâmicos são: baixos coeficientes de expansão térmica, com valores até mesmo negativos, excelentes propriedades químicas, mecânicas e elétricas. As principais aplicações destes materiais são em utensílios de cozinha, componentes de telescópios, componentes balísticos e eletrônicos (OLIVEIRA, 2002).

Os materiais vitrocerâmicos podem ser classificados de acordo com sua composição química e a Tabela 2 apresenta esta classificação, bem como as principais propriedades de cada sistema vitrocerâmico e exemplos de aplicações conforme classificação.

Tabela 2 – Classificação dos materiais vitrocerâmicos, principais propriedades e aplicações.

| Tipo de vitrocerâmica | Propriedades típicas | Aplicações | Exemplo de materiais comerciais |
|--|--|---|--|
| Silicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$) | <ul style="list-style-type: none"> • Pode ser nucleado fotossensivelmente com nanopartículas de ouro ou prata, • Pode ser nucleado por separação de fase no material vítreo; • Módulo de ruptura entre 300 e 400 MPa; • Elevada expansão térmica (aproximadamente $10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) | <ul style="list-style-type: none"> • Dispositivos para deposição de fluidos; • Componentes eletrônicos; • Cabeçote de gravação; • Cabeçote de impressora jato de tinta; • Microlentes; • Próteses dentárias | <ul style="list-style-type: none"> • Fotoform/ Fotoceram; • SMILE; IPS Empress 2 (Ivoclar) |
| Aluminossilicatos de lítio ($\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) | Baseado em quartzo- β | | |
| | <ul style="list-style-type: none"> • Composição de $(\text{Li}_2\text{R})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$, com n entre 2 e 10 e R sendo um cátion divalente, como Mg ou Zn; • Usualmente utiliza-se o ZrTiO_4 como agente nucleante; • Apresenta perda de forma acima de $900 \text{ }^\circ\text{C}$; • Coloração que tende ao marrom; • Expansão térmica próxima a zero ou mesmo negativa; • Elevada durabilidade química | <ul style="list-style-type: none"> • Utensílios de cozinha transparentes; • Materiais ópticos; • Painéis de espelho telescópio; • Fogões elétricos; • Porta corta-fogo | <ul style="list-style-type: none"> • Corning Visions; • Schott Zerodur; • Shott Ceram; • Nippon Electric • Narumi |
| | Baseado em espodumênio- β | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • Composição de $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$, com n entre 4 e 10; • Usualmente utiliza-se o TiO_2 como agente nucleante; • Cristaliza em temperaturas entre $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1200 \text{ }^\circ\text{C}$; • Coloração branca; • Baixo coeficiente de expansão térmica (aproximadamente $1,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$); • Elevada durabilidade química; • Módulo de Young entre 80 e 120 GPa | <ul style="list-style-type: none"> • Utensílios de cozinha; • Tampa de fogões de cozinha; • Revestimento de paredes; • Tampos de bancadas de laboratório | <ul style="list-style-type: none"> • Corning Ware; • Neoceram; • Cercor | |
| Magnésio-aluminossilicatos ($\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) | <ul style="list-style-type: none"> • Usualmente utiliza-se o TiO_2 como agente nucleante; • Excelentes propriedades dielétricas e invisível a radares; • Boa estabilidade térmica e resistência ao choque térmico moderado; • Expansão térmica moderada ($45 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) | <ul style="list-style-type: none"> • Utensílios de cozinha; • Radome | <ul style="list-style-type: none"> • Corning 9606 |

Continuação da Tabela 2:

| Tipo de vitrocerâmica | Propriedades típicas | Aplicações | Exemplo de materiais comerciais |
|---|---|--|---|
| Silicato de cálcio (CaO – SiO ₂) | <ul style="list-style-type: none"> • Obtido com escória de aciaria; • Nucleados com Zn, Mn e Fe presente na escória; <ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo de produção; • Elevada dureza; • Boa durabilidade química; • Módulo de Young entre 65 e 90 GPa; • Módulo de ruptura ente 65 e 200 MPa; <ul style="list-style-type: none"> • Expansão térmica entre 7,0 e 9,0 *10⁻⁶ °C⁻¹ | <ul style="list-style-type: none"> • Revestimentos de paredes internas e externas | <ul style="list-style-type: none"> • Corning Macor; • Corning Dicor; • Slagsital |
| Sódio aluminossilicatos (Na ₂ O – Al ₂ O ₃ – SiO ₂) | <ul style="list-style-type: none"> • Elevada expansão térmica (aproximadamente 9,5 *10⁻⁶ °C⁻¹); • Baseado na nefelina (NaAlSiO₄) | <ul style="list-style-type: none"> • Baixelas institucionais | <ul style="list-style-type: none"> • Pyroceram; • Centura |

Fonte: HARPER, 2001.

Alguns outros exemplos de aplicações, de acordo com o tipo de cristalização da vitrocerâmica monolítica, são: cristalização volumétrica – materiais resistentes ao calor e fibra óptica (sistema Li₂O – Al₂O₃ – SiO₂), substrato de disco rígido (sistema Li₂O – SiO₂) e materiais dentários (sistema K₂O – Al₂O₃ – SiO₂); cristalização de superfície – aplicação em materiais de construção civil (sistema CaO – SiO₂), materiais bioativos (sistema MgO – CaO – SiO₂ – P₂O₅ – F) e substrato para materiais dielétricos (sistema MgO – CaO – SiO₂) (SAKAMOTO; YAMAMOTO, 2010).

2.1.1 Os sistemas vitrocerâmicos Li₂O-ZrO₂-SiO₂ (LZS) e Li₂O-ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ (LZSA)

O sistema vitrocerâmico LZS foi primeiramente estudado por Oliveira (1997), onde os teores de ZrO₂ foram variados entre 0 e 13,04% molar para vidros com relações molares SiO₂/Li₂O entre 70/30 e 78/22. Foi verificado que teores molares acima de 13% de ZrO₂ promoveram a formação de silicato de zircônio cristalino no precursor vitrocerâmico, o que indicou o limite máximo de solubilidade de tal óxido. Outra observação desta pesquisa foi o fato de que o aumento da relação SiO₂/Li₂O apresenta como consequência o aumento da viscosidade do sistema o que, por sua vez, induz a cristalização de silicatos de lítio e zircônio na temperatura de 900 °C (para composição com 11% em mol de ZrO₂). Os valores de T_g obtidos variaram entre 460 e 565 °C, com tendência de aumento desta temperatura com o incremento do teor de zircônio adicionado.

Oliveira *et al.* (2000) estudaram o comportamento de cristalização de um vidro com composição molar $22,6\text{Li}_2\text{O}.11,4\text{ZrO}_2.66,0\text{SiO}_2$ e verificaram que tal composição apresenta T_g de $600\text{ }^\circ\text{C}$. Além disto, há um pico de cristalização em aproximadamente $860\text{ }^\circ\text{C}$, que corresponde ao silicato de zircônio e dissilicato de lítio, fases cristalinas responsáveis pelas boas propriedades de tal sistema vitrocerâmico. Estas propriedades são as elevadas dureza, resistência ao desgaste por abrasão e a ataques químicos, proporcionando aplicações em superfícies sujeitas a intenso desgaste por abrasão, como em revestimentos cerâmicos.

Quando queimadas entre 800 e $900\text{ }^\circ\text{C}$, com patamares entre 35 e 60 min, as vitrocerâmicas LZS apresentam coeficientes de dilatação entre 9 e $11 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, além de coloração branca (MONTEDO *et al.*, 2008).

Percebendo o potencial das propriedades mecânicas do sistema vitrocerâmico LZS, Teixeira *et al.* (2012) estudaram o comportamento de sinterização de vitrocerâmicas deste sistema ($9,56\text{Li}_2\text{O}.22,36\text{ZrO}_2.68,08\text{SiO}_2$, em massa), conformadas por prensagem uniaxial (100 MPa) e queimadas entre 800 e $950\text{ }^\circ\text{C}$ com tempos entre 15 e 120 min (taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Os pontos característicos obtidos com as análises térmicas foram $T_g = 640\text{ }^\circ\text{C}$, $T_c = 920\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_f = 990\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que as principais fases cristalinas formadas foram o silicato de zircônio (ZrSiO_4) e dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Com relação à microdureza, os valores obtidos com os diferentes ciclos de queima variaram entre 5 e 8 GPa . Em pesquisa complementar a esta, onde foram utilizados os mesmos parâmetros de preparação das amostras, Teixeira *et al.* (2014) obtiveram valores de módulos de elasticidade que variaram entre 90 e 120 GPa e K_{IC} na faixa entre $2,5$ e $3,75\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, com porosidades residuais entre 1 e 16% .

O sistema vitrocerâmico LZSA foi estudado primeiramente por Montedo (2005) que verificou que, ao adicionar Al_2O_3 ao sistema LZS, diminuindo proporcionalmente os teores de ZrO_2 , ocorre a formação da fase espodumênio- β ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$) e metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) ao invés de dissilicato de lítio. As principais consequências da formação destas novas fases cristalinas são a diminuição do coeficiente de expansão linear para valores entre 4 e $7,5 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e seu menor valor de T_g , quando comparado como o LZS. As principais propriedades apresentadas pelas vitrocerâmicas do sistema LZSA são elevadas dureza superficial, durabilidade química e resistência ao choque térmico, além de boas resistências à abrasão e mecânica. A faixa de temperatura mais adequada para promover a sinterização/cristalização do sistema fica entre 600 e $700\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que a temperatura usualmente utilizada é inferior a $950\text{ }^\circ\text{C}$.

Em estudo realizado por Montedo *et al.* (2008), foram queimadas vitrocerâmicas LZSA entre 550 e 900 °C, com patamares entre 60 e 100 min. Foram obtidos valores de T_g entre 504 e 558 °C, com tendência de diminuição deste valor com o aumento do teor de alumina utilizada, obtendo-se valores de coeficiente de expansão linear entre $4,60$ e $7,68 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

A cinética de sinterização de uma vitrocerâmica LZSA foi estudada por Montedo *et al.* (2011) a partir da preparação de uma frita precursora vitrocerâmica ($18,8\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,8,3\text{ZrO}_2 \cdot 64,2\text{SiO}_2 \cdot 8,7\text{Al}_2\text{O}_3$), moagem e prensagem (40 MPa) da mesma. As temperaturas de queima utilizadas variaram entre 680 e 1020 °C, com patamares entre 60 e 180 min. O valor de T_g verificado foi de 580 °C e $T_c = 790$ °C, o que indica um intervalo de sinterização de aproximadamente 200 °C. As fases cristalinas formadas foram o espodumênio- β , silicato de zircônio (maior teor), além de baixo teor de óxido de zircônio, com porosidades residuais abaixo de 5%.

Teixeira *et al.* (2019) estudaram a cinética de cristalização e comportamento mecânico de vitrocerâmicas monolíticas LZS e LZSA com as composições molares de $19,6\text{Li}_2\text{O} \cdot 11,0\text{ZrO}_2 \cdot 69,4\text{SiO}_2$ e $20,0\text{Li}_2\text{O} \cdot 6,7\text{ZrO}_2 \cdot 68,9\text{SiO}_2 \cdot 4,4\text{Al}_2\text{O}_3$. Para o sistema LZS, a temperatura de cristalização foi de 775 °C, com patamares entre 540 e 780 min, sendo obtida uma taxa de crescimento das camadas cristalinas de $0,54 \mu\text{m}/\text{min}$, proporcionando camadas entre 70,8 e 200 μm e resistências mecânicas à flexão entre 72 e 119 MPa. Para o sistema LZSA a temperatura de cristalização foi de 700 °C com patamares entre 480 e 720 min, obtendo-se uma taxa de crescimento de camadas de $0,08 \mu\text{m}/\text{min}$, camadas entre 33,8 e 52,9 μm e resistências mecânicas à flexão entre 59 e 134 MPa.

Outros parâmetros avaliados neste estudo foram as tensões residuais resultantes das diferenças de coeficiente de dilatação térmica entre a fase vítrea residual e as fases cristalinas formadas. Foram obtidos valores médios de -550 MPa para as vitrocerâmicas LZS e -1100 MPa para as vitrocerâmicas LZSA, sendo que o sinal negativo indica que as tensões geradas são compressivas, gerando aumento da resistência mecânica (TEIXEIRA *et al.*, 2019).

Para as vitrocerâmicas monolíticas dos sistemas LZS e LZSA, a cristalização ocorre sem a adição de agentes nucleantes, além de ambas serem do tipo superficial (OLIVEIRA *et al.*, 2000; MONTEDO *et al.*, 2008).

Diversos trabalhos de pesquisa a respeito do sistema vitrocerâmico LZSA envolvendo as técnicas convencionais de conformação foram realizados e a Tabela 3 resume algumas destas. A conformação dos pós ocorreu após períodos de moagem entre 3 e 312 h, que resultaram em partículas com diâmetros médios entre 2 e 8 μm . Em algumas pesquisas foram utilizadas também a bentonita como ligante inorgânico, sendo destacadas com um asterisco.

Tabela 3 – Exemplos de trabalhos de pesquisa utilizando os métodos tradicionais de conformação e o sistema vitrocerâmico LZSA.

| Referência | Método de conformação | Eliminação de componentes orgânicos | Ciclo térmico | Densidade (g/cm^3) | Coefficiente de expansão térmica linear ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) | Resistência mecânica à flexão (MPa) |
|--|--------------------------|--|---|--------------------------------------|---|-------------------------------------|
| Reitz <i>et al.</i> (2006) | Roll pressing | - | 850 – 1030 $^\circ\text{C}$, 10 min, 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ | - | 3,9 – 4,1 | 65 – 110 |
| Bertan <i>et al.</i> (2009) | Extrusão * | - | 725 – 1300 $^\circ\text{C}$, 10 min, 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ | 2,67 | 3,9 | 60 – 180 |
| Giassi <i>et al.</i> (2005a) Giassi <i>et al.</i> (2005b) | Moldagem por injeção | 420 $^\circ\text{C}$, 30 min, 0,5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ | 650 – 850 $^\circ\text{C}$, 15 – 120 min, 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ | - | 5,6 – 10,2 | 100 – 197 |
| Gomes <i>et al.</i> (2008) Gomes <i>et al.</i> (2009) | Tape casting e Laminação | 525 $^\circ\text{C}$ | 700 – 850 $^\circ\text{C}$, 30 – 60 min | 2,58 | - | 90 – 107 |
| Souza <i>et al.</i> (2005) Rambo <i>et al.</i> (2006) | Réplica * | 400 – 450 $^\circ\text{C}$, 1 min, 1 $^\circ\text{C}/\text{min}$ | 700 – 900 $^\circ\text{C}$, 10 min, 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ | 2,63 | - | 0,1 – 10 |
| Souza <i>et al.</i> (2009) Pozzobom <i>et al.</i> (2014) | Gelcasting | 450 – 500 $^\circ\text{C}$, 60 min, 1 $^\circ\text{C}/\text{min}$ | 750 – 950 $^\circ\text{C}$, 30 min, 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ | 0,4 – 0,6 | - | 0,7 – 04 |

Apesar das interessantes propriedades físicas, mecânicas e químicas do sistema vitrocerâmico LZS, os valores de coeficiente de expansão térmica linear apresentados por este constituem uma limitação para muitas aplicações. Para atenuar esta situação, Arcaro *et al.* (2016) estudaram a influência da adição de nanopartículas de alumina (até 5% em volume) em uma matriz vitrocerâmica do sistema LZS. Foi verificado que, devido à afinidade da alumina em relação ao silicato de lítio, ocorre a formação da fase cristalina espodumênio- β , que possui baixo coeficiente de expansão térmica ($0,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) diminuindo os valores de $9,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (sem adição de alumina) para $4,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (com adição de 5% de alumina), o que possibilita novas aplicações para o material vitrocerâmico (ARCARO *et al.*; 2016).

Diversas pesquisas com a temática de adição de alumina ao sistema LZS foram realizadas utilizando-se, também, rotas de processamento não convencionais, como o *fast firing* (ARCARO *et al.*, 2017a), processamento coloidal com sinterizações convencional e rápida (ARCARO *et al.*; 2017b), tecnologia LTCC (*low temperature co-fired ceramics*) e *tape casting* (ARCARO *et al.*, 2019), e reações no estado sólido (MONTEDO; RAUPP-PEREIRA; OLIVEIRA, 2018), permitindo aplicações diferenciadas como as eletrônicas, por exemplo.

As vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA também já foram testadas com relação ao seu comportamento biológico para aplicações dentárias. Os compactos dos pós foram obtidos a partir da hidratação com 5% de água e pressão de compactação de 50 MPa. As temperaturas de queima utilizadas foram de 900 °C para o sistema vitrocerâmico LZS e 850 °C para o sistema vitrocerâmico LZSA, com patamares de 120 min em ambas condições. As principais caracterizações físicas indicaram porosidades aproximadas de 10% para os dois sistemas vitrocerâmicos, com módulos de Young aproximados de 100 GPa para o sistema vitrocerâmico LZS e 80 GPa para o sistema vitrocerâmico LZSA. Os testes *in vitro* indicaram que ocorreu a osseointegração, principalmente com o sistema vitrocerâmico LZS, o que representa a biocompatibilidade dos sistemas vitrocerâmicos (SOUZA *et al.*; 2018).

2.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os materiais cerâmicos, nos quais os vidros e as vitrocerâmicas estão incluídas, têm como principal propriedade mecânica a fratura frágil, isto é, a fratura catastrófica do material de maneira abrupta, com pouca ou nenhuma absorção de energia (CALLISTER, 2012). Esta característica é uma das limitações para aplicação dos materiais cerâmicos que, apesar disto, apresentam valores de dureza superiores aos materiais metálicos (BASU *et al.*, 2009). Os materiais falham mecanicamente devido à propagação de trincas através dos grãos e ao longo de planos cristalográficos específicos (clivagem), trincas estas que foram obtidas durante o processamento ou utilização do material. Tais falhas superficiais contêm apenas alguns micrometros e são conhecidas como “Falhas de Griffith” (VARSHNEYA, 2010; QUINN; MORRELL, 1991; HOSFORD, 2010; CALLISTER, 2012). A variabilidade dos resultados de resistência mecânica verificada nos materiais cerâmicos deve-se à variação na distribuição de tamanho, forma e orientação das falhas de Griffith em relação ao eixo de aplicação das forças (BASU *et al.*, 2009).

A propagação da trinca ocorre sob a ação da tensão K_I presente na ponta da trinca, até aproximar-se de um valor crítico conhecido como K_{IC} , em que a fratura do material é iminente (VARSHNEYA, 2010). Este parâmetro K_{IC} é conhecido como tenacidade à fratura e pode ser estimado matematicamente utilizando a Equação 1 (CALLISTER, 2012):

$$K_{IC} = Y * \sigma * \sqrt{\pi * a} \quad (01)$$

Em que:

K_{IC} = tenacidade à fratura (MPa*m^{1/2})

Y = parâmetro ou função adimensional que depende da geometria da trinca

σ = tensão aplicada (MPa)

a = comprimento de uma trinca de superfície ou metade do comprimento de uma trinca interna (m)

De maneira geral, os materiais cerâmicos apresentam valores de resistência mecânica à compressão cerca de 10 vezes maiores do que para resistência mecânica à tração, falhando em deformações inferiores a 0,1% na maioria dos casos. Isto ocorre devido ao fato de que a tensão compressiva não amplifica as tensões resultantes dos defeitos já existentes (CALLISTER, 2012). Os pequenos cristais presentes nos materiais vitrocerâmicos atuam como uma barreira à propagação das trincas presentes na superfície. Por este motivo, as vitrocerâmicas apresentam um comportamento mecânico melhor do que seus vidros precursores vitrocerâmicos (KARSTETTER; VOSS, 1967).

O comportamento mecânico dos materiais cerâmicos é usualmente verificado a partir do ensaio de resistência mecânica à flexão, com três pontos (dois pontos de apoio na parte inferior da amostra e um ponto de aplicação da carga na parte superior da amostra) ou quatro pontos (dois pontos de apoio na parte inferior da amostra e dois pontos de aplicação da carga na parte superior da amostra). Quando utilizado o método de três pontos, a parte superior da amostra está submetida a um estado de compressão enquanto a parte inferior da amostra é colocada sob um estado de tração (CALLISTER, 2012). A execução deste ensaio é normatizada e a equação utilizada para determinar o valor de resistência mecânica será apresentada na seção 3.4 – Técnicas de caracterização, no subitem 3.4.1 – Caracterizações físicas. A principal diferença entre os métodos de resistência à flexão a três ou a quatro pontos está relacionada à distribuição de tensões no corpo de prova durante o teste mecânico. No método a três pontos, a tensão máxima ocorre exatamente abaixo da travessa superior de aplicação de força. Já no método a quatro pontos, ocorre o espalhamento da tensão máxima entre as duas travessas superiores de aplicação de força (CHITCHUMNONG; BROOKS; STAFFORD, 1989).

No gráfico “Tensão x Deformação” para materiais cerâmicos, obtém-se uma relação linear entre os dois parâmetros e, assim como no caso dos metais, o coeficiente angular desta reta corresponde ao módulo de elasticidade do material (E , com unidade em GPa). Valores de E usualmente encontrados para os materiais cerâmicos estão entre 70 e 500 GPa (CALLISTER, 2012; ZANOTTO; MIGLIORE JR, 1991). Em geral os valores de E verificados com os testes de flexão a três ou quatro pontos, para um mesmo material, não apresentam diferenças significativas. Contudo, os valores de força verificados no método de três pontos são, geralmente, superiores (CHITCHUMNONG; BROOKS; STAFFORD, 1989).

2.2.1 Módulo de Weibull

Os comportamentos apresentados pelos materiais podem ser descritos matematicamente de duas maneiras. A primeira é a modelagem baseada em teoria, a partir de conceitos previamente estabelecidos e estudados por pesquisadores. A segunda é a modelagem empírica, obtida a partir dos dados experimentais verificados quando não há entendimento suficiente da teoria. Tais modelagens também são conhecidas como modelo da caixa branca ou de caixa preta, respectivamente. Os dados modelados empiricamente podem apresentar variação significativa, requerendo modelos probabilísticos ou estocásticos para melhor ajuste. Existem diversos modelos desenvolvidos e estudados para esta finalidade e uma dessas classes são os modelos de Weibull (MURTHY; XIE; JIANG, 2004).

A metodologia utilizada no modelamento empírico consiste em cinco etapas, iniciando com a obtenção dos dados, que, tanto em escala laboratorial quanto industrial, deve seguir um procedimento metódico para que haja a confiabilidade dos dados. Após a análise estatística inicial dos dados coletados, verifica-se se há variabilidade para melhor seleção do modelo. Quando esta variabilidade for baixa, podem-se modelar os dados a partir do valor médio; contudo, quando esta variação for alta, deve-se selecionar um modelo que corresponda a esta dispersão (MURTHY; XIE; JIANG, 2004).

A partir dos modelos já relatados na bibliografia e com conhecimento prévio do comportamento dos dados, seleciona-se um dos modelos para estimar os parâmetros que irão caracterizar o comportamento do conjunto de dados, podendo ser feita de maneira gráfica ou analítica. Ao final verifica-se se o modelo selecionado realmente apresenta o melhor ajuste do conjunto de dados, pois, muitas vezes, mais de um modelo é adequado, sendo realizados testes de qualidade do ajuste, como o qui-quadrado, por exemplo (MURTHY; XIE; JIANG, 2004).

O modelo Weibull de três parâmetros está apresentado na Equação 2, com $t \geq \tau$ (MURTHY; XIE; JIANG, 2004).

$$F(t; \theta) = 1 - e^{\left[-\left(\frac{t-\tau}{\alpha}\right)^\beta\right]} \quad (02)$$

Em que:

$\theta =$ conjunto $\{\alpha, \beta, \tau\}$

$\alpha =$ parâmetro de escala ($\alpha > 0$)

$\beta =$ parâmetro de forma ($\beta > 0$)

$\tau =$ parâmetro de localização ($\tau \geq 0$)

O parâmetro de escala α corresponde ao intervalo de tempo entre o primeiro instante de uso do material/funcionamento do processo em que ocorrem 63,2% das falhas. O valor do parâmetro de forma β indica a forma da curva e a característica das falhas apresentadas pelo produto/processo analisado, em que $\beta < 1$ indica que as falhas apresentadas são precoces (acontecem em tempos curtos), $\beta = 1$ indica que as falhas são aleatórias e $\beta > 1$ é obtido quando o tempo para a apresentação das falhas do produto/processo é elevado (ocorrem falhas por desgaste). Já o parâmetro de localização τ também é conhecido como vida mínima ou confiabilidade intrínseca, pois corresponde ao intervalo de tempo em que não ocorre nenhuma falha no material/processo analisado (MURTHY; XIE; JIANG, 2004).

Um caso especial da distribuição Weibull ocorre quando $\tau = 0$, sendo a equação reduzida a dois parâmetros, apresentada na Equação 3, com $t \geq 0$. Esta é a forma mais utilizada do modelo Weibull, sendo também chamada de forma padrão (MURTHY; XIE; JIANG, 2004).

$$F(t; \theta) = 1 - e^{\left[-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta\right]} \quad (03)$$

A resistência mecânica de materiais frágeis, por exemplo, pode ser analisada utilizando os modelos de Weibull, considerando a teoria do elo mais fraco, ou seja, a falha mecânica de um componente é determinada pelo elemento que apresenta o menor valor de resistência mecânica. Em muitas referências bibliográficas, o parâmetro β é conhecido pela sigla m e também é chamado de módulo de Weibull (YUSUF *et al.*, 2014).

Para aplicar o modelo Weibull nos materiais cerâmicos, é necessário considerar que este é homogêneo, com defeitos aleatoriamente distribuídos no volume da amostra e estes não variam com o tempo, sendo que apenas um mecanismo de falha está atuando (QUINN; MORRELL, 1991). Baixos valores de m indicam uma distribuição de falhas com comportamento não uniforme, sendo que, um valor elevado de m indica que o comportamento apresentado é bastante homogêneo. Os valores típicos de m apresentados pelos materiais cerâmicos ficam entre 3 e 15 (ZANOTTO; MIGLIORE JR, 1991; HOSFORD, 2010).

O número de dados que compõe o conjunto tem grande influência na qualidade dos resultados obtidos, uma vez que, quanto maior o número de dados, maior é a representatividade do mesmo. Um conjunto de dados pequenos é composto por menos de 20 unidades, um conjunto médio possui entre 20 e 50 dados e, acima de 50 o conjunto é considerado grande (MURTHY; XIE; JIANG, 2004).

2.3 MECANISMOS DE AUMENTO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA

Considerando-se apenas as forças de ligações químicas dos vidros, os valores teóricos de resistência mecânica que podem ser obtidos são da ordem de 7000 MPa. Contudo, os valores usualmente verificados não são superiores a 100 MPa e isto ocorre devido aos defeitos superficiais provocados durante a produção destes materiais ou mesmo durante sua utilização. Estes defeitos fazem com que a tensão aplicada sobre o material não seja distribuída de maneira uniforme, diminuindo de maneira significativa o valor da resistência mecânica verificado na prática (DONALD, 1989; HOSFORD, 2010).

Os métodos utilizados para promover o aumento das propriedades mecânicas em vidros podem ser classificados em duas categorias. Na primeira categoria encontram-se os métodos de superfície, que promovem a formação de uma camada superficial compressiva e/ou diminuição dos defeitos superficiais. A camada compressiva gerada deve ser maior do que a das falhas superficiais presentes, ou seja, deve apresentar profundidade mínima de 50 μm para promover o aumento da resistência mecânica. Estes métodos podem resultar em efeito permanente, como a têmpera térmica, têmpera química, cristalização superficial e esmaltação, ou promover um efeito transitório como o ataque químico da superfície, polimento a quente e aplicação de revestimento de proteção, como película polimérica (DONALD, 1989).

No segundo grupo de métodos estão aqueles que atuam de maneira volumétrica no material, promovendo tanto o aumento da resistência mecânica quanto da tenacidade à fratura. Os exemplos desta categoria são os métodos de cristalização de volume, utilização de uma partícula/fibra de reforço ou estruturas laminadas (DONALD, 1989).

Devido à variedade de métodos existentes e das particularidades de cada um, será detalhado apenas o método da têmpera química ou troca iônica, que foi o método utilizado nesta pesquisa. Quando se comparam as propriedades mecânicas do material antes e após o processo de troca iônica, verifica-se que ocorre significativo aumento no valor da resistência mecânica e pouca modificação nas medidas de tenacidade e dureza. Por este motivo, o mecanismo de aumento de resistência mecânica por troca iônica também é conhecido como fortalecimento químico (*chemical strengthening*) e não endurecimento químico (*chemical hardening*) (VARSHNEYA, 2010).

2.3.1 Mecanismo de troca iônica

Quando os átomos possuem energia de ligação que permita que os mesmos mudem de posição, é possível verificar a ocorrência da difusão, sendo esta movimentação feita de maneira intersticial (substitucional) ou por meio das vacâncias do material. A diferença de concentração de elementos entre uma região e outra, que é a força motriz da difusão, resulta em uma mobilidade atômica que pode ser descrita pela primeira lei de Fick (Equação 4). A difusão promove a diminuição de diferenças de concentração, resultando em um material com uma composição química mais homogênea. O valor de D é negativo pois a direção da difusão é da concentração mais alta para a mais baixa, ou seja, a direção é contra o gradiente de concentração do elemento de troca analisado (CALLISTER, 2012; ASKELAND, 1998).

$$J = -D * \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (04)$$

Em que:

J = fluxo (átomos/cm².s)

D = coeficiente de difusão (cm²/s)

$\frac{\Delta c}{\Delta x}$ = gradiente de concentração (átomos/cm³.cm²)

Para que ocorra esta movimentação, é necessário que uma fonte externa de energia, usualmente de origem térmica, forneça ao sistema uma quantidade maior do que a chamada energia de ativação, que é aquela necessária para promover o início da difusão. Em geral, materiais com a estrutura cristalina compacta ou com elevada força de ligação entre átomos/moléculas/partículas (como os materiais cerâmicos que são formados pelas ligações covalentes e/ou iônicas) necessitam de elevados valores de energia de ativação. Como a movimentação dos átomos/moléculas/partículas resulta da energia térmica inserida no sistema, pode-se dizer que a difusão é um processo termicamente ativado, sendo que o coeficiente de difusão e a temperatura estão relacionados por meio da equação de Arrhenius (Equação 5). Em temperaturas abaixo de 0,4 vezes a temperatura de fusão do material, a difusão é muito lenta, não resultando em efeito significativo. Além disto, o valor do coeficiente de difusão também é dependente da concentração do soluto (CALLISTER, 2012; ASKELAND, 1998).

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (05)$$

Em que:

D_0 = constante de difusão (cm^2/s)

E_a = energia de ativação (J/mol)

R = constante dos gases ideais ($8,31 \text{ J/mol.K}$)

T = temperatura absoluta (K)

O perfil de composição do material pode ser descrito pela segunda lei de Fick (Equação 6). Esta equação permite calcular a concentração do átomo que está difundindo perto da superfície do material, considerando que o coeficiente de difusão permaneça constante ao longo do tempo e da distância (ASKELAND, 1998).

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \quad (06)$$

Em que:

C_s = concentração constante dos átomos de difusão na superfície do material

C_0 = concentração uniforme inicial dos átomos de difusão no material

C_x = concentração do átomo de difusão na localização x abaixo da superfície após o tempo t

A troca iônica nos materiais vítreos é o resultado da substituição de um íon A presente no vidro por um íon B presente em uma fonte externa e, em geral, ambos os íons possuem mesma carga. Esta fonte, na maioria das vezes, é um banho de sal fundido que contém íons alcalinos com maior raio iônico do que o íon a ser trocado. Para que esta troca ocorra, a energia de ativação deve ser superada pelos parâmetros do processo termoquímico utilizado (SHELBY, 2005; DONALD, 1989). O teor mínimo do íon de troca que promove a difusão durante o processo termoquímico é de 4% (em massa) (NORDBERG *et al.*; 1964).

Para promover a troca iônica são utilizados sais à base dos átomos desejados para troca. Por exemplo, se o vidro possui sódio e deseja-se fazer a troca com o potássio, podem ser utilizados os sais nitrato de potássio, cloreto de potássio ou sulfato de potássio, ou mesmo uma mistura entre eles. A escolha do sal a ser utilizado é feita com base em parâmetros como a temperatura ideal para o processamento de tal composição, bem como o custo e disponibilidade para a compra do mesmo (DONALD, 1989). A Tabela 4 apresenta alguns tipos de sais utilizados na troca iônica e seus pontos de fusão.

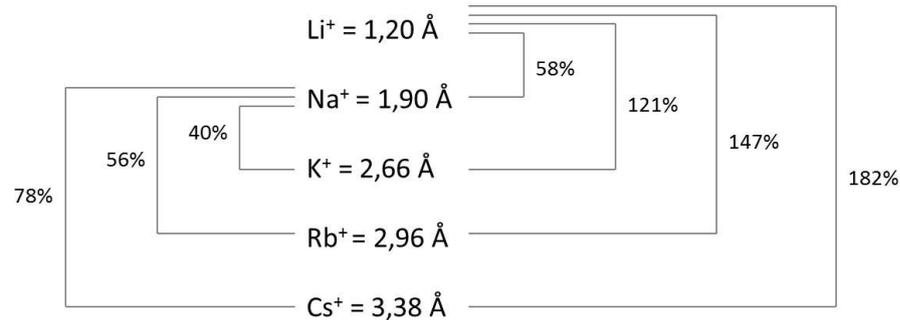
Tabela 4 – Tipos de sais e seus pontos de fusão.

| Tipo de sal | Íon de troca | Ponto de fusão (°C) |
|--------------------|---------------------|----------------------------|
| Nitrato | Na | 306,5 |
| | K | 334 |
| | Rb | 310 |
| | Cs | 414 |
| Cloreto | Na | 802 |
| | K | 770 |
| | Rb | 724 |
| | Cs | 646 |
| Sulfato | Na | 884 |
| | K | 1069 |
| | Rb | 1050 |
| | Cs | 1010 |

Fonte: Adaptado de Janz (1967).

A Figura 2 apresenta os raios iônicos dos cátions alcalinos mais utilizados nos processos de troca iônica, bem como o percentual dos aumentos das trocas. Por exemplo, o átomo de Na possui um raio iônico 58% maior do que o Li e esta diferença entre o Na e K é de 40%.

Figura 2 – Raios iônicos dos cátions mais utilizados em troca iônica.



Fonte: Adaptado de Kistler (1962).

As composições químicas dos vidros apresentam elevada influência no processo de difusão verificado durante a troca iônica. Composições com baixo ou nenhum teor alcalino, como o borossilicato ou alumino-borossilicato, não apresentam difusão significativa durante o processo termoquímico (GY, 2008; KARLSSON; JONSON, 2010b). Já a presença de aluminossilicatos ou teores de zircônia favorecem a difusividade dos íons, pois os álcalis ligam-se com a alumina diminuindo o número de oxigênios não-ponte na rede, o que resulta em maior coeficiente de difusão (DONALD, 1989; GY, 2008). Contudo, foi verificado que a proporção $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ não promove a troca devido à ausência de oxigênios não-ponte na estrutura do vidro (SHEU; GREEN, 2007).

Os parâmetros de processo utilizados durante a troca iônica também influenciam no coeficiente de difusão. Em geral, quanto maior a temperatura utilizada menor é o tempo necessário para desenvolver uma camada que promova aumento significativo na resistência mecânica. A concentração também apresenta influência, sendo que o coeficiente de difusão é dependente do componente que apresenta menor mobilidade (íon com maior raio ou menor quantidade) (DONALD, 1989; VARSHNEYA, 2010).

Quando comparada com a têmpera térmica, a têmpera química apresenta custo de processamento muito mais elevado e após a quebra do vidro não há formação de fragmentos tão pequenos e arredondados como nos vidros termicamente temperados (exceto quando a espessura é da ordem de alguns micrometros). Outra desvantagem está relacionada ao fato de que geralmente o vidro submetido à troca iônica não resiste mecanicamente em aplicações com temperaturas próximas ou superiores àquelas utilizadas no tratamento químico, exceto para períodos de tempo significativamente menores do que os utilizados no processamento (BEALL *et al.*, 2016; VARSHNEYA, 2010; KARLSSON; JONSON, 2010b).

2.3.1.1 Método do banho de sal em materiais vítreos

Quando a energia de ativação para promover a troca iônica é superada, os íons A migram para a superfície e, posteriormente, para fora do vidro enquanto os íons B da fonte externa migram para o interior do vidro. Além disto, como os íons B apresentam maior massa, após a troca iônica é geralmente verificado um aumento da massa da amostra. O primeiro registro de troca iônica por banho de sal bem sucedida em vidros ocorreu em 1962 onde Kistler utilizou vidros de sílica soda-cal e sal de nitrato de potássio (SHELBY, 2005; DONALD, 1989).

A introdução de um íon de maior raio na estrutura do vidro promove um efeito chamado de “estufamento iônico”, que pode ser estimado pela Equação 7 (GY, 2008).

$$TEI = \left(\frac{1}{3}\right) * \left(\frac{\Delta V}{V}\right) * \left(\frac{E}{1-\nu}\right) \quad (07)$$

Em que:

TEI: Tensão de estufamento iônico (MPa)

E: módulo de elasticidade (GPa)

ν : coeficiente de Poisson (adimensional)

$\frac{\Delta V}{V}$: expansão volumétrica (adimensional)

Contudo, este estufamento é restrito ao interior do vidro e, como consequência, tensões de compressão na superfície do vidro são geradas, com uma tensão de tração no interior atuando como uma tensão de equilíbrio. Estas tensões ao qual o material fica submetido estão relacionadas entre si por meio da Equação 8 e este perfil de tensões, mostrado na Figura 3, resulta em aumento da resistência mecânica do vidro (DONALD, 1989; GY, 2008; VARSHNEYA, 2010; SHAN *et al.*, 2018).

$$Ttc = \frac{Tcs * e}{h - 2 * e} \quad (08)$$

Em que:

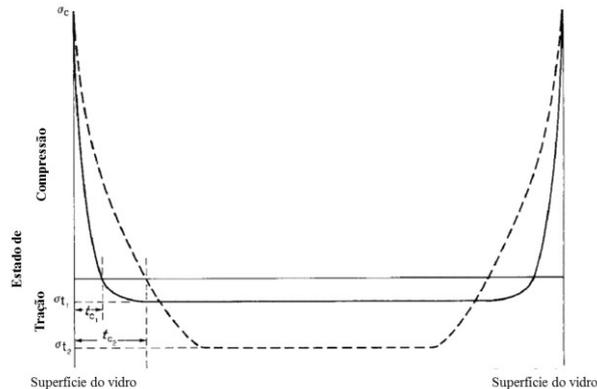
Ttc: Tensão de tração central (MPa)

Tcs: Tensão de compressão superficial (MPa)

h: espessura da amostra (mm)

e: espessura da camada de troca (mm)

Figura 3 – Perfil de tensões residuais após a troca iônica em vidros.



Linha pontilhada: Têmpera térmica
 Linha cheia: Têmpera química

Adaptado de: Donald (1989), p. 4182.

Avaliando as diferenças entre os raios iônicos dos íons envolvidos na troca apresentada na Figura 2, bem como as tensões geradas por esta (Figura 3), podem ser estimados os aumentos nos valores da resistência mecânica. Na troca Na-Li podem ser obtidas tensões compressivas máximas de aproximadamente 600 MPa, enquanto na troca Cs-Li este valor pode ser superior a 4000 MPa. Na prática, contudo, os valores verificados são menores em virtude, principalmente, do relaxamento de tensões que ocorre nos tratamentos térmicos. Com isto, geralmente são verificados aumentos de resistência mecânica da ordem de 3 a 4 vezes o valor original. Outros valores teóricos que podem ser obtidos com as trocas K-Li e Rb-Li são 2000 MPa e 2200 MPa, respectivamente (KARLSSON; JONSON; 2010b).

A produção do perfil de tensões pode estabilizar ou interromper o crescimento das trincas, podendo até ser projetada quando a distribuição de falhas presentes no material, bem como sua tenacidade à fratura, é conhecida. Este perfil de tensão residual deve possuir um mínimo superior à 50 μm de profundidade, de modo a promover incremento real no valor da resistência mecânica. Além disto, este perfil deve ser suficientemente alto de modo que promova o crescimento estável das falhas na superfície (DONALD, 1989; SGLAVO; PREZZI; ALESSANDRINI, 2004).

O aquecimento de sais ou misturas de sais em temperaturas superiores a 400 – 500 °C geralmente resulta em degradação dos mesmos em decorrência da decomposição de gases como o NO_x. Sabe-se que uma mistura 60% NaNO₃ + 40% KNO₃ (em massa) não sofre degradação significativa até a temperatura de 565 °C. A temperatura máxima de uso depende das impurezas presentes no sal ou mistura de sais, bem como das taxas de aquecimento/resfriamento utilizadas no processo de troca iônica. Esta temperatura, chamada de limite de estabilidade, é definida como a temperatura que promoveu uma perda mássica de 3%. Ao aumentar-se a taxa de aquecimento utilizada no ciclo de troca iônica aumenta-se também a temperatura limite de estabilidade, sendo obtidos valores de 612,8 °C e 663,5 °C para NaNO₃ e KNO₃, respectivamente, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min (GIMENEZ; FERERES, 2015).

Quando o banho é usado continuamente sem substituição do sal utilizado, este se torna saturado do íon presente no vidro e a taxa de troca iônica diminui, resultando em menor incremento da resistência mecânica (GY, 2008). Este comportamento foi estudado por Hassani e Sglavo (2019) que fizeram a troca iônica em vidros sílica-soda-cal com banho de KNO₃, com adições sistemáticas de NaNO₃ como contaminante. Foi verificado que o perfil de tensões obtido após a troca iônica sofreu alterações para teores acima de 0,5% em massa de Na no sal fundido, com diminuição do coeficiente de difusão e da camada de troca iônica obtida.

A presença de impurezas de cálcio no sal fundido também apresenta influência sobre a troca iônica. Foi verificado que teores de apenas algumas dezenas de ppm foram suficientes para limitar o processo de troca iônica tanto em vidros sílica-soda-cal como em borossilicato, quando submetidos à troca com nitrato de potássio. Isto pode estar relacionado à troca preferencial Na-Ca em vez de Na-K, como consequência das diferenças entre os raios iônicos. A contaminação com cálcio pode acontecer em decorrência das etapas de lavagem presentes nos processos de troca iônica ou mesmo como uma poeira do ambiente (TALIMIAN; SGLAVO, 2017; SGLAVO; TALIMIAN; OCSKO, 2017).

Para os materiais vítreos, a temperatura utilizada no processo está limitada ao valor da T_g, pois acima desta, as tensões geradas pela troca iônica podem ser dissipadas devido ao fluxo viscoso (DONALD, 1989). Além disto, os produtos gerados com a decomposição do sal em temperaturas elevadas podem promover a corrosão do material tratado quimicamente, o que é um fator altamente prejudicial às propriedades mecânicas (SHAN *et al.*, 2018).

Em geral, a temperatura ideal para a realização de troca iônica nos vidros é de 100 °C abaixo da T_g e, observando-se esta limitação, o tempo necessário para o máximo ganho de resistência mecânica diminui com o aumento da temperatura. Estes tempos dependem muito da composição química do vidro, da temperatura utilizada e da camada de troca iônica desejada variando de minutos a dias (DONALD, 1989; VARSHNEYA, 2010; KARLSSON; JONSON, 2010b). Acima da T_g ocorre a implantação do íon e não a troca iônica, sendo que este processo não resulta da quebra das ligações Si – O e, por este motivo, não geram tensões compressivas na superfície do material (NAVARRO, 1991).

O processo de interdifusão atômica entre dois espécimes pode ser descrito pela equação de Nerst-Planck que, desprezando os efeitos termodinâmicos, assume a forma das Equações 9 e 10 (VARSHNEYA, 2010; DAY, 1976). No início da troca, $N_2 = 0$ no interior do vidro, ou seja, $\bar{D} = D_2$ o que indica que o processo é controlado pela mobilidade do segundo íon (de maior raio iônico e menor mobilidade) (DAY, 1976).

$$\bar{D} = \frac{D_1 * D_2}{D_1 * N_1 + D_2 * N_2} \quad (09)$$

$$N_1 = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \quad (10)$$

Em que:

\bar{D} = coeficiente de interdifusão

N_i = fração molar do íon i (1 é o íon do vidro e 2 é o do sal)

D_i = coeficiente de autodifusão do íon i entre os álcalis da troca

C_1 e C_2 = concentrações dos álcalis 1 e 2

A utilização do KNO_3 no banho de sal é mais comum em composições de vidro que contêm sódio e o $NaNO_3$ é mais usado naquelas composições que apresentam teores de lítio (VARSHNEYA, 1993). Em geral, composições contendo lítio apresentam maior aumento de resistência mecânica após a troca iônica com $NaNO_3$ do que os vidros sódicos após a troca com KNO_3 . Isto ocorre porque o coeficiente de interdifusão Li-Na é maior do que Na-K, o que resulta em uma camada de troca iônica significativa com a utilização de menor tempo e temperatura de processamento (GY, 2008; KARLSSON; JONSON, 2010b; DAY, 1976).

O coeficiente de difusão obtido com a troca iônica utilizando o processo de banho de sal com trocas nas três dimensões dos materiais, pode ser verificado pela abordagem de Boltzmann-Matano, conforme Equação 11 (CRANK, 1975; KARLSSON; JONSON, 2010a).

$$D(c) = \frac{-1}{2t} * \frac{dx}{dc} \int_0^c xdc \quad (11)$$

Em que:

D = coeficiente de difusão (cm²/s)

t = tempo (s)

x = profundidade da camada de troca (cm)

c = concentração do componente (%) no tempo t

Para esta análise, assume-se que o coeficiente de difusão é dependente da concentração dos íons envolvidos e independente do tempo utilizado. Após a obtenção do perfil de concentração, faz-se a função polinomial que corresponde aos valores obtidos, utilizando sua integração na Equação 11 (KARLSSON; JONSON; 2010a).

A troca iônica por banho de sal apresenta vantagens como a possibilidade de realização em qualquer geometria (inclusive geometrias complexas), em amostras de espessura inferiores a 2 mm e em vidros com coeficiente de expansão térmica muito baixo ou até mesmo negativo. Além disto, podem-se obter aumentos de resistência mecânica maiores do que com a têmpera térmica e as propriedades ópticas originais geralmente são mantidas (DONALD, 1989; VARSHNEYA, 2010; BEALL *et al.*, 2016).

Contudo, o processo também apresenta desvantagens como algumas limitações com relação à composição química do material a ser reforçado quimicamente, o comportamento explosivo do sal fundido na presença de água líquida, a obtenção de vapores corrosivos durante o aquecimento do sal e a geração de efluentes líquidos que demandam cuidados especiais para descarte/armazenamento resultante da lavagem dos materiais após a troca iônica (VARSHNEYA, 2010; SGLAVO; PREZZI; ALESSANDRINI, 2004).

Em geral, as profundidades das camadas obtidas com a troca iônica por banho de sal são da ordem de 25 a 50 μm , verificando-se aumento da densidade do material, quando comparado com aquele sem troca iônica (KARLSSON; JONSON, 2010b). Com isto, as aplicações mais usuais para os vidros quimicamente temperados são em janelas de avião e de trens, espelhos de telescópios, equipamentos eletrônicos e dispositivos biomédicos para entrega de fármacos, cerâmica balística e janelas resistentes a desastres naturais (GY, 2008; VARSHNEYA, 2010). São observadas também aplicações nas áreas naval, militar, de transportes, eletrônica, doméstica e ópticas (KARLSSON; JONSON, 2010b).

Outro processo bastante utilizado é a dupla troca iônica pelo método do banho de sal, onde, na primeira troca ocorre a substituição do íon A presente no vidro por um íon B (de maior raio iônico), vindo de uma fonte externa e, na segunda troca, ocorre novamente a implantação do íon A. A segunda troca tem por finalidade diminuir o teor do íon B na superfície da amostra de modo a ajustar o perfil de tensões residuais. Em alguns casos, ocorre a diminuição no valor da resistência mecânica verificada após a segunda troca, mas, em geral, resulta na diminuição da dispersão dos resultados obtidos (SGLAVO; GREEN, 2001).

2.3.1.2 Método da pasta de sal

Uma alternativa à utilização do processo de troca iônica pelo banho de sal é a aplicação do método da pasta de sal (mistura de sal e água para melhor aplicação na amostra). Neste método, a troca iônica ocorre no estado sólido e podem ser obtidas tensões residuais com intensidade semelhante às obtidas pelo método do banho de sal, mas com menor camada de troca (tipicamente da ordem de 15 μm de espessura), bem como comportamento semelhante do perfil de tensões. Em geral, a pasta de sal é aplicada em apenas uma das faces do material. A principal desvantagem está relacionada às inúmeras etapas do processo para fazer a deposição e, posteriormente, remoção da camada de sal, além da menor taxa de difusão apresentada no estado sólido do que no líquido. A principal vantagem é o consumo de menores quantidade do sal para promover a troca iônica. Outro fator a ser observado é o fato de que o sal selecionado para promover a troca deve ser facilmente solúvel em água, a fim de facilitar a limpeza dos componentes após os processos termoquímicos (KARLSSON; JONSON; 2010b).

Karlsson e Jonson (2010a) utilizaram esta técnica em vidros sílica-soda-cal obtidos pelo método *float*. Uma pasta de sais com K foi utilizada (em proporções 2:1 e 1:2 dos sais de KNO_3 e KCl), com aplicação apenas no lado que, durante a obtenção do vidro ficou exposta ao ar e não ao estanho, pois foi verificado que o estanho dificulta a difusão dos íons alcalinos durante o processo de troca iônica. As temperaturas utilizadas para promover a troca foram entre 460 e 520 °C, com patamar de 10 h, obtendo-se camadas de troca em média de 30 μm de espessura.

Este método da troca iônica com pastas salinas também é utilizado para promover a mudança na coloração dos vidros. Em estudo com vidro plano obtidos via *float*, pesquisadores realizaram a troca iônica com sais (cloretos) à base de Ag, Cu, Rb e Cs, bem como misturas entre eles, em temperaturas entre 460 e 540 °C e patamares de 10 h. Foi verificado que, após a troca com AgCl , a coloração apresentada foi amarela no lado que continha estanho e âmbar no outro lado. Com relação às camadas, foram obtidos valores entre 90 e 150 μm para as trocas com Ag, 35 μm para as trocas com Cu, 10 μm para as trocas com Rb e 7 μm para as trocas com Cs (KARLSSON; JONSON; WONDRACKZEK, 2012).

Para este método de troca iônica que utiliza apenas uma das faces do material, o coeficiente de difusão do processo químico é determinado utilizando a função de Green, apresentada na Equação 12 (CRANK, 1975; KARLSSON; JONSON, 2010a):

$$c = \frac{A}{\sqrt{t}} * e^{\frac{-x^2}{4*D*t}} \quad (12)$$

Em que:

c = concentração do componente (%) no tempo t

A = constante arbitrária

t = tempo (s)

x = profundidade da camada de troca (cm)

D = coeficiente de difusão (cm^2/s)

Nesta abordagem, considera-se que o coeficiente de difusão é independente da concentração dos íons envolvidos na troca e do tempo utilizado no processo. Ao traçar um gráfico de $\ln(c)$ versus x^2 , obtém-se uma reta onde a inclinação corresponde a $(-4Dt)^{-1}$. Este método também é conhecido como método de corte, pois faz a análise de seções “cortadas” da amostra e apresenta baixa margem de erro de análise para materiais com coeficiente de difusão entre 10^{-12} e 10^{-5} cm^2/s (KARLSSON; JONSON, 2010a; FRIAUF, 1962).

A técnica de coloração dos vidros com a troca iônica utilizando o método da pasta de sal foi também aplicada na pesquisa de Karlsson *et al.* (2013a). Um vidro *float* de sílica-soda-cal foi submetido à troca em temperaturas entre 480 e 520 °C com tempos entre 5 e 25 h. Nesta pesquisa, a troca foi realizada no lado do vidro que continha estanho, obtendo-se profundidades de troca de até 50 μm , com tendência de aumento com o incremento da temperatura e de tempos de até 20 h. Com relação à coloração, a saturação máxima foi obtida em 500 °C / 20 h e 520 °C / 10 h.

Vitrocerâmicas dentárias do sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ foram submetidas à dupla troca iônica com uma pasta salina, após a conformação das amostras por prensagem a quente (1075 °C) seguida de recozimento (525 °C) e vitrificação (870 °C). A primeira troca iônica foi feita com KNO_3 a 450 °C por 11 h e a segunda com uma mistura, isto é, $30\text{NaNO}_3/70\text{KNO}_3$ a 400 °C por 30 min. Os valores de resistência mecânica obtidos variaram de 117 MPa antes da troca iônica para 213 MPa e 195 MPa após a primeira e segunda troca iônica, respectivamente. Apesar do valor de resistência mecânica ter diminuído sensivelmente após a segunda troca iônica, o valor do módulo de Weibull aumentou, o que indica que a dispersão entre os valores obtidos diminuiu e, conseqüentemente, a confiabilidade das características mecânicas destas vitrocerâmicas aumentou (FISCHER *et al.*, 2005).

2.3.2 Troca iônica em materiais vitrocerâmicos

A difusão em materiais cristalinos ocorre devido à existência, mesmo que temporária, de defeitos na estrutura, como as vacâncias (FRIAUF, 1962). O mecanismo utilizado para descrever a troca iônica em materiais vitrocerâmicos, devido à sua natureza polifásica, é mais complexo do que para os materiais vítreos. Geralmente, a troca ocorre em apenas uma das fases, seja na fase cristalina ou na fase amorfa residual, resultando em modificações microestruturais, com quatro mecanismos de troca (BEALL *et al.*, 2016):

1 – Troca iônica na fase vítrea residual: Este mecanismo ocorre da mesma maneira do que nos materiais vítreos, tendo como principal diferença a menor intensidade das forças compressivas obtidas em virtude do menor teor de fase vítrea nos materiais vitrocerâmicos. É possível verificar aumentos nos valores da carga de ruptura de 500 N para mais de 2000 N após a troca iônica e também mudanças nas propriedades ópticas do material como aparecimento de opacidade e coloração. Um exemplo de aplicação deste mecanismo de troca iônica em materiais vitrocerâmicos é a obtenção de dispositivos eletrônicos, que são transparentes para micro-ondas e radiação de radiofrequência e também opacos o suficiente para esconder o interior do dispositivo (BEALL *et al.*, 2016).

2 – Troca iônica na fase cristalina: A maior característica deste mecanismo de troca iônica em materiais vitrocerâmicos é o deslocamento nos picos apresentados pelos difratogramas de raios X antes e após o processo termoquímico. Este deslocamento corresponde a substituição dos átomos nos cristais, o que resulta em aumento de volume destes com a formação de tensões superficiais e consequente aumento da resistência mecânica. Para exemplificar este mecanismo, podem-se citar dois exemplos. O primeiro corresponde a uma vitrocerâmica com uma solução sólida de quartzo- β rica em Mg sendo que a troca foi feita em banho de uma mistura de sais $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ em temperaturas entre 710 e 800 °C por 4 a 6 h. Foram obtidas camadas de troca entre 40 e 200 μm de espessura (perfil de concentração) e os valores de carga de ruptura variaram entre 800 e 1500 N antes da troca iônica para 3000 a 5000 N após o processo termoquímico. O segundo exemplo corresponde a vitrocerâmica de espodumênio- β (sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), nucleada com TiO_2 , submetida à troca iônica com NaNO_3 em 400 °C por tempos de patamar entre 2 a 4 h. Após a troca iônica, foram verificadas, nos corpos de prova utilizados, camadas de aproximadamente 100 μm de espessura e as cargas de ruptura após a troca iônica apresentaram valores entre 600 e 1100 N (BEALL *et al.*, 2016).

3 – Amorfização superficial: Este mecanismo também é verificado pela modificação dos difratogramas das vitrocerâmicas submetidas ao processo de troca iônica. Após o processo termoquímico, as fases cristalinas presentes são as mesmas, contudo é observado aumento no teor da fase amorfa e diminuição do tamanho dos cristais. Como, em geral, o vidro é menos denso que os cristais, este mecanismo promove aumento de volume, resultando na formação de tensões superficiais compressivas. Contudo, este mecanismo também promove modificação no valor do coeficiente de expansão térmica. Quando o valor deste coeficiente aumenta, ocorre o alívio das tensões superficiais obtidas durante a troca iônica, não contribuindo de maneira significativa, para o aumento da resistência mecânica. Ao contrário, a diminuição do valor do coeficiente de expansão térmica não promove o relaxamento das tensões residuais geradas e, conseqüentemente, ocorre aumento na resistência mecânica (BEALL *et al.*, 2016).

Um exemplo deste mecanismo ocorre em uma vitrocerâmica com solução sólida de quartzo- β rica em lítio. Após a aplicação de um banho de sal com uma mistura de KCl e K_2SO_4 a 700 – 725 °C por tempos de residência no banho entre 4 e 6 h, foram obtidas camadas de troca entre 20 e 60 μm de espessura. Com relação à resistência mecânica, foi verificado aumento da carga de ruptura de 800 N (antes da troca) para 2000 a 4000 N (após a troca). A vitrocerâmica permaneceu transparente, sendo adequada para a construção de espelhos telescópios e utensílios de cozinha (BEALL *et al.*, 2016).

4 – Mudança de fase: Como o próprio nome do mecanismo sugere, após o processo de troca iônica é verificada uma mudança da principal(is) fase(s) cristalina(s) que compõe(m) o material vitrocerâmico. Um exemplo de vitrocerâmica que apresenta este mecanismo é a do sistema SiO_2 – Al_2O_3 – K_2O – Na_2O , com a adição de TiO_2 como agente nucleante. Após imersão das amostras em banho de sal com KNO_3 (450 °C/2 – 48 h) ou $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{KCl}$ (700 °C/0,5 – 16 h), verificaram-se camadas de troca de aproximadamente 100 μm de espessura, sendo a maior quantidade do íon de troca verificada até 10 μm . Por meio de difratometria de raios X verificou-se uma mudança na fase principal, isto é, de nefelina [$\text{Na}_{7,11}(\text{Al}_{7,2}\text{Si}_{8,8}\text{O}_{32})$] para kalsita (KAlSiO_4). Desta mudança, tem-se um aumento de 200 – 400 N para 4000 – 7000 N no valor da carga de ruptura após a troca iônica (BEALL *et al.*, 2016).

Outro exemplo deste mecanismo foi observado por Tagantsev *et al.* (2001), onde uma vitrocerâmica contendo, majoritariamente, sílica, óxido de nióbio e de lítio foi submetida à troca iônica com NaNO_3 em temperaturas entre 620 e 650 °C por tempos de 2 a 16 h. A fase cristalina principal mudou de niobato de lítio – LiNbO_3 (antes da troca) para niobato de sódio – NaNbO_3 (após a troca).

A Tabela 5 mostra alguns exemplos de trabalhos de pesquisa envolvendo a troca iônica em materiais vitrocerâmicos. Foram encontradas grandes diversidades de sistemas vitrocerâmicos, além dos tipos de sais utilizados e parâmetros de processos sendo que, na maioria dos casos, ocorre um aumento significativo da resistência mecânica e/ou aumento do módulo de Weibull, indicando diminuição da variabilidade dos resultados experimentais obtidos.

Tabela 5 – Exemplos de trabalhos de pesquisas que aplicaram a troca iônica em materiais vitrocerâmicos.

| Referência | Descrição |
|------------------------------------|---|
| Duke, Macdowel e Karstetten (1967) | Material: vitrocerâmicas monolíticas (sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) fundidas a 1600 °C e conformadas com 5 mm de diâmetro e 127 mm de comprimento, cristalizadas entre 830 e 1120 °C com patamares de 1 a 4 h, utilizando a titânia como agente nucleante. |
| | Troca iônica: banhos de misturas de sais (KNO_3 , KCl , K_2SO_4), temperaturas entre 590 e 730 °C e tempos de imersão de 8 a 98 h. |
| | Resistência mecânica: de 50 MPa (antes das trocas) para cerca de 1200 MPa (após as trocas). |
| | Observações: troca quase total do Na pelo K. |
| Karstetter e Voss (1967) | Material: vitrocerâmicas monolíticas LAS (sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$). |
| | Troca iônica: banhos de misturas de sais (NaNO_3 , Na_2SO_4 , KNO_3 , KCl e K_2SO_4). Para os sais com sódio: temperaturas entre 450 e 594 °C e tempos de imersão entre 10 min e 101 h. Para os sais com potássio: temperaturas entre 550 e 763 °C com tempos de imersão de 4 a 48 h. |
| | Resistência mecânica: 50 MPa (antes da troca iônica) para cerca de 760 MPa (após a troca iônica com sais de sódio) e 570 MPa (após a troca iônica com sais de potássio). |
| Beall, Karstetter e Rittler (1967) | Material: vitrocerâmica monolítica (sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZnO}$) com adição de titânia ou zircônia como agente nucleante (fusão dos precursores a 1650 °C e conformadas com 6,35 mm de diâmetro e 101,6 mm de comprimento; cristalização em temperaturas entre 780 e 1140 °C por tempos patamar entre 15 min e 6 h). |
| | Troca iônica: banho de uma mistura de sais ($\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ e $\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$) com temperaturas de 780 a 850 °C e tempos de imersão de 4 a 8h. |
| | Resistência mecânica: de 50 MPa (antes da troca iônica) para cerca de 1100 MPa (após a troca iônica). |
| | Observação: verificada mudança nas fases cristalinas presentes por meio de soluções sólidas. |

Continuação da Tabela 5:

| Referência | Descrição |
|--|---|
| Fischer <i>et al.</i> (2007) | Material: vitrocerâmicas dentárias (monolíticas) de dissilicato de lítio (1,5 x 3,0 x 30,0 mm). |
| | Troca iônica: banhos de uma mistura de sais (KNO ₃ , LiNO ₃ e NaNO ₃) com temperaturas entre 350 e 400 °C e tempos de imersão de 1 a 11h. |
| | Resistência mecânica: 245 MPa (antes da troca iônica) para cerca de 313MPa (após a troca iônica). |
| | Observação: o valor do módulo de Weibull aumentou de 5,3 para 13,5 com a troca utilizando KNO ₃ + 30 LiNO ₃ /70 KNO ₃ . |
| Sheu e Green (2007) | Material: vitrocerâmica sinterizada (sistema SiO ₂ – Al ₂ O ₃ – K ₂ O – Na ₂ O), obtidas por compactação uniaxial (28x 84 mm, a 17 MPa) e queimadas em temperaturas entre 750 e 900 °C. |
| | Troca iônica: primeira troca iônica realizada com KNO ₃ entre 350 e 450 °C por 30 min e a segunda troca iônica realizada com uma mistura de NaNO ₃ /KNO ₃ , na proporção de 2:1, entre 350 e 450 °C também com tempo de imersão de 30 min. |
| | Resistência mecânica: 50 a 95 MPa (antes da troca iônica) para 80 a 190 MPa (após a primeira troca iônica) e 98 a 160 MPa (após a segunda troca iônica). |
| | Observação: o valor do módulo de Weibull aumentou para valores de 5 a 8 após a segunda troca iônica. |
| Montedo, Ronsani e Oliveira (2012) | Material: pó do precursor vitrocerâmico (sistema Li ₂ O – ZrO ₂ – SiO ₂ – Al ₂ O ₃). |
| | Troca iônica: mistura de sais de 70%NaNO ₃ + 30% Na ₂ SO ₄ (proporção de 1:3 entre o pó de vidro e a mistura de sais), temperaturas entre 450 e 600 °C por tempos de ciclo entre 2 e 10 h. |
| | Observações: mudança nos teores de Na ₂ O e Li ₂ O eram 1 e 18%, respectivamente, foram para valores entre 12 a 14,5% de Na ₂ O e 6 a 9% de Li ₂ O. Foi verificada diminuição da fase cristalina majoritária (espodumênio-β ou aluminossilicato de lítio) e aumento da quantidade de fase vítrea residual. |
| Ponsot <i>et al.</i> (2014) | Material: vitrocerâmica sinterizada (prensagem a 40 MPa com dimensões de 50 x 35 x 4 mm e sinterização/cristalização a 980 °C por 30 min de patamar). |
| | Troca iônica: banhos com KNO ₃ (primeira troca, por tempos de imersão entre 2 e 8 h) e Na ₂ SO ₄ (segunda troca, com tempo de imersão de 4 h), ambas a 590 °C. |
| | Resistência mecânica: 73 a 102 MPa (antes da troca iônica) para 56 a 140 MPa (após primeira troca iônica) e 99 MPa (após segunda troca iônica). |

Continuação da Tabela 5:

| Referência | Descrição |
|--------------------------------|--|
| Łączka <i>et al.</i> (2015) | Material: vitrocerâmico monolítico LAS (sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), com fusão do precursor vitrocerâmico a 1460 °C e cristalização em temperaturas entre 530 e 870 °C durante 30 a 600 min. |
| | Troca iônica: banho de sal (KNO_3) em temperaturas entre 400 e 420 °C e tempos de imersão entre 9 e 16 h. |
| | Resistência mecânica: 300 a 400 MPa (antes da troca iônica) para 580 a 840 MPa (após a troca iônica). |
| | Observação: diminuição nas quantidades das fases cristalinas (dissilicato e aluminossilicatos de lítio) presentes. |
| Shan <i>et al.</i> (2018) | Material: vitrocerâmicas monolíticas de dissilicato de lítio do sistema LS (sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$), com fusão do precursor vitrocerâmico em 1600 °C por 1 h e cristalizações em 530, 700 e 850 °C por 1h. |
| | Troca iônica: banhos de sais de RbNO_3 e CsNO_3 em temperatura de 470 °C por tempos de imersão entre 2 e 6 h. |
| | Resistência mecânica: 170 MPa (antes da troca iônica e 493 MPa (após troca iônica com RbNO_3) e 385 MPa (após troca iônica com CsNO_3). |
| | Observação: as camadas de troca verificadas foram de 4,3 μm de profundidade após troca iônica com RbNO_3 e 0,45 μm de espessura com o CsNO_3 . |

2.4 MÉTODOS DE VERIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA TROCA IÔNICA

Existem alguns métodos para avaliar se os parâmetros utilizados no processo de troca iônica terão resultados significativos no que diz respeito ao comportamento mecânico, por exemplo. Para medir o perfil de tensões, que deve apresentar comportamento semelhante ao apresentado na Figura 3 podem ser usados métodos não destrutivos, como o óptico que tem seu procedimento normatizado, ou métodos destrutivos com medição mecânica (SGLAVO; BONAFINI; PREZZI, 2005). Outra maneira de avaliar o comportamento do material após o processo químico está relacionada ao perfil de concentração, que deve apresentar profundidade de troca superior a 50 μm , conforme discutido anteriormente no item 2.3 (KARLSSON; JONSON; WONDRAKZEK, 2012; DONALD, 1989).

2.4.1 Método óptico

Neste método, um feixe de luz polarizada é aplicado de maneira paralela ou perpendicular à amostra e, a partir do espalhamento do feixe, as diferenças de tensões são calculadas. Este método é normatizado de acordo com a ASTM C1279 – 13 (2019) e sua aplicação é limitada aos materiais transparentes, como os vidros, por exemplo. Sua principal vantagem é a determinação do perfil de tensão de uma maneira não-destrutiva (SGLAVO; BONAFINI; PREZZI, 2005; ASTM, 2019).

Outra desvantagem da aplicação deste método diz respeito ao fato de que o tratamento de troca iônica pode resultar em distorções ópticas proveniente de mudanças no índice de refração do material. Por este motivo, a medição é realizada em uma área central da amostra, onde os gradientes de tensão são pequenos, bem como os efeitos da troca iônica nas propriedades ópticas. Devido a estas limitações, a norma ASTM C1279 – 13 indica que o método não é apropriado para vidros quimicamente temperados. Este método também pode ser aplicado com a utilização de sucessivas lixiviações, com HF ou H₂SO₄, por exemplo, para diminuição da espessura da amostra, além da utilização de luz dispersa sobre a amostra (BRADSHAW, 1979; ASTM, 2019).

2.4.2 Métodos com medição mecânica

Uma técnica alternativa para verificação do perfil de tensão de materiais após o processo de troca iônica baseia-se na mecânica da fratura. São produzidas e medidas identações com um identador Vickers (para microdureza) no material com sucessivas lixiviações químicas de modo a diminuir a espessura do material, verificando-se o comportamento da tensão em cada etapa. Após as medições e desenvolvimento matemático da técnica, um gráfico “Profundidade vs Tensão” pode ser obtido, sendo que este modelo considera que a tensão atuante na indentação é constante. As vantagens desta técnica são a sua facilidade, rapidez e baixo custo; contudo sua principal dificuldade é a suposição sobre a forma da trinca, resultando em uma modelagem matemática não adequada. Além disto, para materiais transparentes como os vidros, a observação com microscópio eletrônico das trincas obtidas é facilitada com a utilização de HF, por exemplo (MASCHIO; SGLAVO; SORARÚ, 1989; SGLAVO; GREEN, 1996). Os aspectos matemáticos utilizados nesta técnica não estão no escopo desta tese e podem ser encontrados nos trabalhos de pesquisa de Sglavo, Prezzi e Alessandrini (2004).

Utilizando esta técnica, Maschio, Sglavo e Sorarú (1989) obtiveram o perfil de tensões de vidros sódico-cálcicos após trocas iônicas em banho de sal utilizando o nitrato de potássio, temperatura de 440 °C, tempos de imersão entre 7 e 93 h e uma solução de HF para promover a diminuição da espessura do material. Comparativamente, foram feitos os perfis de tensão utilizando o método da birrefringência e os resultados apresentaram-se bastante aproximados.

Outra técnica que utiliza a medição de uma propriedade mecânica com lixiviações sucessivas consiste em conectar um medidor de tensão (profilômetro) em uma das faces da amostra durante o ensaio mecânico. Após sucessivas lixiviações, onde ocorre a diminuição da espessura do material, e sucessivas verificações mecânicas, obtém-se o gráfico de perfil de tensão do material. Quando comparados os resultados obtidos por esta caracterização com os obtidos pelo método da birrefringência (método óptico), verificou-se elevada similaridade entre os resultados, principalmente nas camadas mais superficiais. As principais vantagens da aplicação desta técnica são a possibilidade de utilização em diferentes geometrias (como barras, discos e chapas), com a possibilidade de testar tanto materiais cristalinos quanto amorfos, bem como opacos e transparentes (SGLAVO; BONAFINI; PREZZI, 2005).

2.4.3 Método do perfil de concentração

Um método alternativo para verificação da eficiência da troca iônica consiste em analisar uma seção da amostra por microscopia eletrônica de varredura (MEV), fazendo a verificação da composição química de maneira qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Tal método é bastante simples e não exige o processo de lixiviação contínua da amostra, uma vez que, ao analisar a seção transversal da amostra, já é verificada a concentração do íon de troca com a variação da profundidade da amostra. Contudo, tal método não permite a avaliação do perfil de tensões residuais após o processo de troca iônica, necessitando de análises mecânicas mais específicas para tal caracterização (TERVONEN; WEST; HONKANEN, 2011).

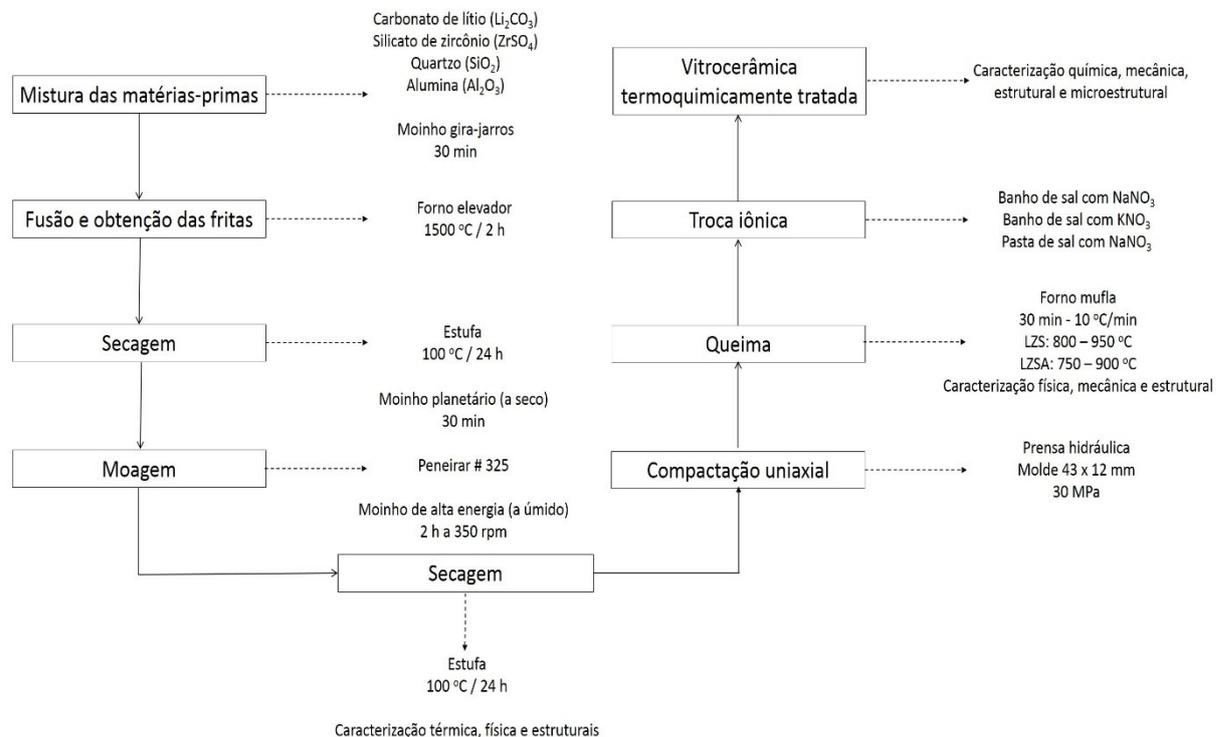
Após sucessivas análises de EDS, é possível a obtenção do perfil de concentração, em função da Profundidade (μm), distância da superfície livre em direção ao interior da amostra analisada. Este gráfico (perfil de concentração) foi utilizado nos trabalhos de pesquisa de Sglavo *et al.* (2014) que fizeram a troca iônica em vidros sílica-soda-cal com banho de sal de KNO_3 . No trabalho de pesquisa de Karlsson, Jonson e Wondraczek (2012), foi feita a troca iônica utilizando o método da pasta de sal em vidros sílica-soda-cal e este método de verificação da eficiência da troca iônica também foi utilizado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo descrevem-se os procedimentos experimentais utilizados para a preparação e obtenção dos precursores vitrocerâmicos (seção 3.1) bem como dos materiais vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA (seção 3.2). Subsequentemente, são apresentados os procedimentos relacionados aos diferentes processos de troca iônica (seção 3.3), isto é, o método do banho de sal de nitrato de sódio (seção 3.3.1) e de potássio (seção 3.3.2) e o método da pasta de sal de nitrato de sódio (seção 3.3.3). Para finalizar, são detalhadas as técnicas de caracterização utilizadas (seção 3.4) para determinar as propriedades tanto os precursores quanto os materiais vitrocerâmicos produzidos.

A Figura 4 mostra o fluxograma referente ao procedimento experimental adotado neste trabalho, seguido de descrição detalhada das etapas envolvidas.

Figura 4 – Fluxograma geral representativo dos procedimentos experimentais aplicados neste trabalho.



3.1 PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DOS PRECURSORES VITROCERÂMICOS

O procedimento experimental iniciou com a seleção e preparação das matérias-primas para obtenção das fritas dos precursores vitrocerâmicos. As matérias-primas quartzo (SiO_2 , Colorminas), silicato de zircônio (ZrSiO_4 , Colorminas), carbonato de lítio (Li_2CO_3 , Sigma-Aldrich) e alumina (Al_2O_3 , Colorminas) foram pesadas nas devidas proporções de acordo com as composições vitrocerâmicas definidas previamente, isto é, $9,56\text{Li}_2\text{O}\cdot 22,36\text{ZrO}_2\cdot 68,08\text{SiO}_2$ (LZS, % em massa) e $11,70\text{Li}_2\text{O}\cdot 12,60\text{ZrO}_2\cdot 7,10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 68,60\text{SiO}_2$ (LZSA, % em massa).

As matérias-primas fornecidas com granulometrias iniciais próximas a $100\ \mu\text{m}$ foram misturadas a seco por 30 min em moinho horizontal de jarros de 1000 mL (Servitech CT-248/B, Brasil), a 250 rpm. Foi considerada uma utilização de 60% do volume do moinho e que entre as bolas há ainda 60% de volume disponível, o que corresponde a 300 g da mistura de matérias-primas (em pó) e 1296 g de bolas de alta alumina. Posteriormente, a mistura de pós foi colocada em cadinho de platina (100 mL) e fundida em forno elevador (JUNG LF0917, Brasil) a $1550\ ^\circ\text{C}$ por 120 min. A mistura fundida foi então vertida em água para a obtenção das fritas dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA e estas foram secas em estufa (SP labor, SP-100/A, Brasil) a $110 \pm 10\ ^\circ\text{C}$ por 24 h.

Subsequentemente, as fritas dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA obtidas foram moídas a seco por 30 min em moinho de bolas, tipo planetário, a 150 rpm, com volume de 300 mL (Servitech CT-242, Brasil), considerando uma ocupação de 60% do volume do moinho e que entre as bolas há ainda 60% de volume disponível. Isto corresponde a 388,8 g de bolas e a quantidade de fritas variou entre 151 a 214 g. Em seguida foi feito o peneiramento em malha equivalente a $45\ \mu\text{m}$, em que os pós passantes foram novamente moídos por 2 h a 350 rpm, a úmido (60% de sólido, em massa) em moinho de alta energia (Retsch PM100, Alemanha), considerando a mesma utilização de bolas citadas anteriormente, o que corresponde a 132 g de pó, 88 g de água, 50 bolas de 10 mm e 25 bolas de 20 mm (a quantidade de bolas utilizada foi indicação do fabricante do moinho). Este procedimento de moagem foi realizado com base em testes preliminares que indicaram que seriam obtidos tamanhos médios de partículas de $5\ \mu\text{m}$ com distribuições de tamanho de partículas monomodais e estreitas.

A suspensão resultante foi, então, seca em estufa (SP labor, SP-100/A, Brasil) a $110 \pm 10\ ^\circ\text{C}$ por 24 h, sendo que os pós obtidos após a secagem foram desagregados em moinho de bolas, tipo planetário, (Servitech CT-242, Brasil) por 1 min, a 150 rpm.

3.2 PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DOS MATERIAIS VITROCERÂMICOS

Antes do processo de compactação, os pós dos precursores vitrocerâmicos foram hidratados com 5% (em massa) com água. Após um período de 24 h para homogeneização da umidade, os corpos de prova com 44 mm de comprimento, 13 mm de largura e 6 mm de espessura foram obtidos por meio de compactação uniaxial (30 MPa, conforme estudos preliminares) em matriz de aço e prensa hidráulica (Bovenau P10 ST, Brasil).

Em uma etapa subsequente, os corpos de prova foram secos a 110 ± 10 °C em estufa (SP labor, SP-100/A, Brasil) por 4 h (até eliminação da umidade adicionada), e, então, queimados em forno mufla laboratorial (JUNG 0213, Brasil) com temperatura entre 800 e 950 °C para o sistema LZS e entre 750 e 900 °C para o sistema LZSA, conforme verificado nas análises térmicas dos pós dos respectivos precursores vitrocerâmicos, em que os resultados serão apresentados e discutidos na seção 4.1 – Caracterização dos pós dos precursores vitrocerâmicos. Em todos os ciclos, foram utilizados patamares de 30 min e taxa de aquecimento de 5 °C/min para minimizar desvios de planaridade.

As vitrocerâmicas obtidas apresentavam dimensões médias, após as queimas, de 34 mm de comprimento, 10 mm de largura e 5 mm de espessura. Assim, as amostras obtidas foram caracterizadas do ponto de vista de sua resistência mecânica e porosidade, de modo que uma temperatura de queima para cada sistema vitrocerâmico foi selecionada.

3.3 PROCESSOS DE TROCA IÔNICA

Para este trabalho de pesquisa foram utilizados dois métodos de troca iônica e dois tipos de sais de nitratos, isto é, troca iônica por banho de sal de nitrato de sódio e de potássio e o método da pasta de sal utilizando o nitrato de sódio. As particularidades de cada método de troca iônica estão descritas nas seções a seguir.

3.3.1 Troca iônica em banho de sal de NaNO_3

O primeiro processo de troca iônica aplicado foi o banho de sal de Nitrato de Sódio (NaNO_3 , Sigma-Aldrich, pureza superior a 99,9%). Este processo foi realizado com a utilização de um conjunto (recipiente e grelha) em aço inoxidável austenítico (AISI/ABNT 304), mostrado na Figura 5, o qual foi inserido no interior de uma panela de aço inox, com o banho do sal.

Figura 5 – Fotografias mostrando o conjunto construído e utilizado para troca iônica em banho de sal de NaNO_3 .



As temperaturas dos banhos utilizadas foram inferiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$ abaixo dos respectivos valores de T_g , sendo, também, inferiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$, pois testes preliminares indicaram que em temperaturas superiores a esta ocorre a quebra do material obtido, conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Fotografia mostrando o aspecto geral da superfície de uma amostra de LZSA queimada a $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min, submetida ao banho de sal de NaNO_3 a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h.



A partir destas considerações, as temperaturas selecionadas para o aquecimento dos banhos de sal foram de 430 e $450\text{ }^\circ\text{C}$ para as vitrocerâmicas do sistema LZSA e de 470 e $500\text{ }^\circ\text{C}$ para as vitrocerâmicas do sistema LZS, sendo utilizado um forno mufla laboratorial (JUNG, modelo 7030, Brasil). Para todos os processos, as amostras permaneceram imersas nos banhos de sal por tempos entre 15 min e 3 h, utilizando uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Para minimizar os efeitos do choque térmico, as amostras foram depositadas no interior do forno ao início do processo de aquecimento e, após a imersão do banho de sal, também permaneceram no interior do equipamento para um resfriamento lento.

Previamente à etapa de troca iônica, as amostras foram lixadas em todas as faces (grana 80) e, posteriormente aos ciclos termoquímicos, lavados em água quente (90 °C) para retirada do sal remanescente.

3.3.2 Troca iônica em banho de sal de KNO_3

Devido às limitações para adquirir o sal de nitrato de potássio, as amostras submetidas à troca iônica, neste caso, foram enviadas a um laboratório parceiro na *Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia* – UNIMORE, *Dipartimento di Ingegneria Enzo Ferrari*, Itália, sob a supervisão da professora Dra. Cristina Siligardi. O forno utilizado (Lema TC20A, Itália), conforme mostrado na Figura 7, possui um sistema de movimentação automática das peças para o interior do banho de sal fundido.

Figura 7 – Fotografia do forno e porta-amostra utilizados na troca iônica em banho de sal de KNO_3 .



Foi utilizado o sal de Nitrato de Potássio (KNO_3 , Riva CT com pureza superior a 99%) e os banhos de sal, neste caso, foram aquecidos a 430 e 450 °C para as vitrocerâmicas do sistema LZSA e a 470 e 500 °C para as vitrocerâmicas do sistema LZS, em que as temperaturas foram selecionadas em função da limitação da temperatura de operação do forno (máximo de 500 °C) e da caracterização térmica dos precursores vitrocerâmicos. Os tempos de imersão no banho de sal variaram entre 15 min e 3 h. As amostras foram submetidas ao aquecimento e resfriamento no interior da câmara do forno de modo a minimizar os efeitos do choque térmico.

Previamente à etapa de troca iônica, as amostras foram lixadas (grana 80) em todas as faces e, posteriormente aos ciclos termoquímicos, lavadas com água quente (90 °C) para retirada do sal remanescente.

3.3.3 Troca iônica em pasta de sal de NaNO_3

As trocas iônicas utilizando pasta de sal consistiram em depositar uma quantidade de sal NaNO_3 (80% em massa) e água (20% em massa) de modo a obter proporções de 1:1 e 2:1 de $\text{Na}_2\text{O}:\text{Li}_2\text{O}$ (em massa), sendo o sódio proveniente do sal e o lítio das composições vitrocerâmicas. A troca iônica utilizando este método foi realizada em apenas uma das faces das amostras, a qual foi previamente lixada (grana 80), conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Fotografia mostrando o aspecto geral de uma amostra de LZSA (queimada a 850 °C por 30 min) a ser submetida à troca iônica pelo método da pasta de sal de NaNO_3 .



As trocas iônicas foram realizadas em forno mufla laboratorial (JUNG, modelo 0213, Brasil), colocando as amostras com a pasta de sal no interior de cadinhos de alumina. As temperaturas utilizadas foram de exatamente 100 °C abaixo do valor da T_g , ou seja, 450 °C para a vitrocerâmica do sistema LZSA e 520 °C para a vitrocerâmica do sistema LZS, com tempos de permanência na temperatura máxima entre 60 e 600 min. Após os processos de troca iônica, as vitrocerâmicas foram lavadas com água quente (90 °C) para remoção de eventuais resíduos de sal.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PROCESSADOS

Nesta seção descrevem-se as técnicas utilizadas para a caracterização dos precursores vitrocerâmicos e das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA obtidas, antes e após a aplicação de diferentes métodos de troca iônica.

3.4.1 Caracterização térmica

O comportamento térmico dos pós dos precursores vitrocerâmicos foi estudado por meio de análises exploratórias diferenciais, DSC (SDTQ-600 TA Instruments, EUA), com 10 mg de amostra, ar sintético (80% de N₂ e 20% de O₂) e cadinhos de platina, no intervalo entre a temperatura ambiente e 1000 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

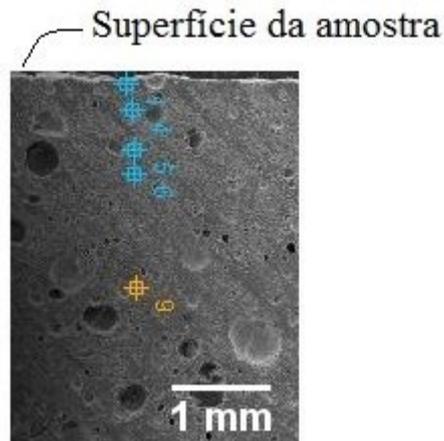
O comportamento dilatométrico dos pós dos precursores vitrocerâmicos foi determinado com dilatômetro óptico (Expert System Solution, Misura ODHT, EUA), no intervalo de temperatura entre a temperatura ambiente e 1100 °C. Para realização desta análise, as amostras foram preparadas por compactação dos pós em molde metálico (cilindro de 2x3 mm). A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C/min para minimizar eventuais deformações e gradientes térmicos.

3.4.2 Caracterização química

Nas etapas intermediárias do trabalho, análises químicas qualitativas para obtenção dos perfis de concentração (profundidade) foram feitas por meio de espectroscopia de energia dispersiva EDS, em microscópio eletrônico de varredura, MEV (JEOL JSM-6390LV, Japão), com a utilização de fita e *stub* de cobre e recobrimento de ouro. Os técnicos do laboratório em que esta análise foi realizada nas diferentes amostras de vitrocerâmica não possuíam a informação do limite de detecção do EDS e, por este motivo, nos resultados foi utilizado uma resolução de 0,1%.

Para avaliar a eficiência dos processos de troca iônica, foi utilizado o método do perfil de concentração, descrito no item 2.4.3 As leituras dos teores de sódio ou potássio foram realizadas a partir da superfície de corte da amostra em direção ao seu interior, seguindo uma linha reta e evitando-se os poros presentes nas amostras, conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – Exemplo da leitura de EDS na vitrocerâmica LZSA submetida à troca iônica pelo método da pasta de sal de NaNO_3 com a proporção 1:1 na temperatura de 430 °C e 300 min de ciclo.



Os valores de coeficiente de difusão das amostras vitrocerâmicas após os diferentes processos de troca iônica estudados foram calculados a partir da abordagem de Boltzmann-Matano (Equação 11) para o método do banho de sal, a partir da função de Green (Equação 12) para o método da pasta de sal, e também pela Segunda Lei de Fick (Equação 6) para ambos métodos de troca iônica, apresentados no item 2.3.1.

$$D(c) = \frac{-1}{2t} * \frac{dx}{dc} \int_0^c xdc \quad (11)$$

$$c = \frac{A}{\sqrt{t}} * e^{\frac{-x^2}{4*D*t}} \quad (12)$$

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = erf\left(\frac{x}{2*\sqrt{D*t}}\right) \quad (06)$$

Em que:

D = coeficiente de difusão (cm^2/s)

t = tempo (s)

x = profundidade da camada de troca (cm)

c = concentração do componente (%) no tempo t

c_s = concentração do componente (%) no tempo t

A = constante arbitrária

t = tempo (s)

x = profundidade da camada de troca (cm)

D = coeficiente de difusão (cm^2/s)

C_s = concentração constante dos átomos de difusão na superfície do material

C_0 = concentração uniforme inicial dos átomos de difusão no material

C_x = concentração do átomo de difusão na localização x abaixo da superfície após o tempo t

A composição química dos pós das vitrocerâmicas antes e após alguns tratamentos de troca iônica foi obtida por Fluorescência de Raios X (Espectrômetro PANalytical, modelo Axios Max, tubo de Ródio 4 kV, Holanda), a partir do pó prensado em pastilha. Para a avaliação da perda ao fogo (P.F.), a temperatura utilizada foi de 1000 °C. Contudo, como os materiais vitrocerâmicos foram queimados em temperaturas próximas a esta, os valores de P.F. obtidos foram inferiores a 0,4% (em massa) e, para a apresentação dos resultados, eles foram normalizados. A fração de lítio foi determinada por absorção atômica (ThermoScientific, modelo ICE 3000, Estados Unidos) em função da limitação da caracterização pela técnica de fluorescência de Raios X.

3.4.3 Caracterizações estruturais e microestruturais

As características estruturais (análises cristalográficas) das vitrocerâmicas antes e após as trocas iônicas foram determinadas em difratômetro de Raios X (Rigaku MiniFlex600 DRX, Estados Unidos), com radiação $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 15 mA, 0,05°, 2 s e intervalo 2θ entre 10 e 80°, a partir de fragmentos sólidos das amostras, com aproximadamente 18 mm de comprimento. As análises dos difratogramas foram realizadas com o auxílio do programa computacional X'Pert High Score Plus 2.2-Panalytical B.V., com o banco de dados PDF-4 e a base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

A microestrutura das vitrocerâmicas obtidas antes dos processos de troca iônica (com diferentes temperaturas de queima) foi investigada por microscopia óptica (TIM-2T, microscópio estereoscópico triocular Opton, Brasil), utilizando ampliação de 30x. As amostras foram previamente lixadas com lixas de grana 220, 320 e 600, lavadas em água corrente para remoção de partículas que se desprenderam durante o ajuste da superfície e, posteriormente, secas em estufa a 110 ± 10 °C (SP labor, SP-100/A, Brasil) por 24 h antes da análise microestrutural.

A microestrutura das vitrocerâmicas obtidas após os diferentes processos de troca iônica foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (JEOL JSM-6390LV, Japão), com a utilização de fita e *stub* de cobre e recobrimento de ouro. As amostras foram previamente lixadas com lixas de grana 220, 320 e 600, lavadas em água corrente para remoção de partículas que se desprenderam durante o ajuste da superfície e, posteriormente, secas em estufa a 110 ± 10 °C (SP labor, SP-100/A, Brasil) por 24 h antes da análise microestrutural.

3.4.4 Caracterização física

As distribuições de tamanhos de partículas dos pós dos precursores vitrocerâmicos foram determinadas em difratômetro a laser (Mastersizer 3000, Reino Unido) com utilização de ultrassom.

A verificação da densidade real ou verdadeira (ρ_r) dos pós das vitrocerâmicas foi realizada por picnometria ao gás hélio (Quantachrome Ultra pycnometer 1000, EUA). A densidade aparente (ρ_a) das vitrocerâmicas foi determinada utilizando o princípio de Arquimedes (Equação 13), em água e com o auxílio de uma balança analítica (Shimadzu AX200, Japão). A porosidade (ε) das vitrocerâmicas obtidas foi calculada de acordo com a Equação 14.

$$\rho_a = \frac{m_s}{m_i} \times \rho_{liq} \quad (13)$$

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_r}\right) * 100 \quad (14)$$

Em que:

ρ_a = densidade aparente (g/cm³)

m_s = massa da amostra seca

m_i = massa da amostra imersa em água

ρ_{liq} = densidade aparente do líquido (neste caso, da água, em g/cm³)

E = porosidade (%)

ρ_a = densidade aparente (g/cm³)

ρ_r = densidade real ou verdadeira (g/cm³)

3.4.5 Caracterização mecânica

Os ensaios de resistência mecânica à flexão a três pontos das vitrocerâmicas foram realizados em uma máquina de ensaios mecânicos (MTS Criterion Modelo 45, Estados Unidos). Os testes realizados foram baseados na norma ASTM C158-02 (ASTM, 2017) método B (teste comparativo para determinação do módulo de ruptura em vidros e vitrocerâmicas) sendo que a Equação 15 foi utilizada para calcular a resistência à flexão. Nas vitrocerâmicas submetidas à troca iônica pelo método da pasta de sal com NaNO_3 , a superfície tratada termoquimicamente ficou em contato com a travessa superior de aplicação de carga durante o ensaio de resistência mecânica.

$$\sigma_f = \frac{3*F*L}{2*b*h^2} \quad (15)$$

Em que:

σ_f = Tensão de resistência à flexão (MPa)

F = Força/carga de ruptura aplicada (N)

l = Distância entre os apoios (mm)

b = Largura da amostra (mm)

h = Espessura da amostra (mm)

Para todas as amostras, o comprimento foi no mínimo 12,7 mm maior do que a distância entre os apoios (21 mm), e a relação entre largura e espessura foi de 2:1, sendo a largura mínima de 9,5 mm, conforme especificação da norma. A taxa de carregamento utilizada foi de 1 mm/min com célula de carga de 5 kN. Foram utilizados 30 corpos de prova para cada tipo de vitrocerâmica produzida e condição de troca iônica estudada.

Os valores de módulo de Weibull para os resultados de resistência mecânica à flexão foram obtidos de acordo com a Equação 3 apresentada na seção 2.2.1 – Módulo de Weibull.

$$F(t; \theta) = 1 - e^{\left[-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta\right]} \quad (03)$$

Em que:

α = parâmetro de escala ($\alpha > 0$)

β = parâmetro de forma ($\beta > 0$)

Os gráficos de probabilidade Weibull foram obtidos a partir dos resultados obtidos. O eixo y deste gráfico corresponde à probabilidade de fratura (P_f) dos materiais analisados, valor determinado com a Equação 16 (ZANOTTO; MIGLIORE JR, 1991).

$$Pf = \frac{i-0,5}{N} \quad (16)$$

Em que:

P_f = probabilidade de fratura

i = valor de resistência mecânica

N = número de amostras

Os valores de tensão de estufamento iônico (MPa) foram calculados de acordo com a Equação 7, apresentada no item 2.3.1.1, em que os valores de módulo de elasticidade (GPa) utilizados foram obtidos a partir de um estudo prévio do grupo (TEIXEIRA *et al.*, 2019) pois este valor é característico de cada material, sendo um resultado das ligações químicas, e não muda com as diferentes condições de processamento (CALLISTER, 2012). Os valores de coeficiente de Poisson aplicados foram retirados da teoria de Callister (2012) que indica que 0,22 representa os resultados usualmente verificados em materiais vitrocerâmicos.

$$TEI = \left(\frac{1}{3}\right) * \left(\frac{\Delta V}{V}\right) * \left(\frac{E}{1-\nu}\right) \quad (07)$$

Em que:

TEI: Tensão de estufamento iônico (MPa)

E: módulo de elasticidade (GPa)

ν : coeficiente de Poisson (adimensional)

$\frac{\Delta V}{V}$: expansão volumétrica (adimensional)

Foram calculados os valores de estufamento iônico obtidos a partir da expansão volumétrica experimentalmente verificada com a medição das dimensões das amostras vitrocerâmicas antes e após os diferentes ciclos de troca iônica estudados. Foram também calculados os valores de estufamento iônico obtidos a partir da expansão volumétrica teórica referente à diferença entre os volumes dos íons de troca, com base na Figura 2.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

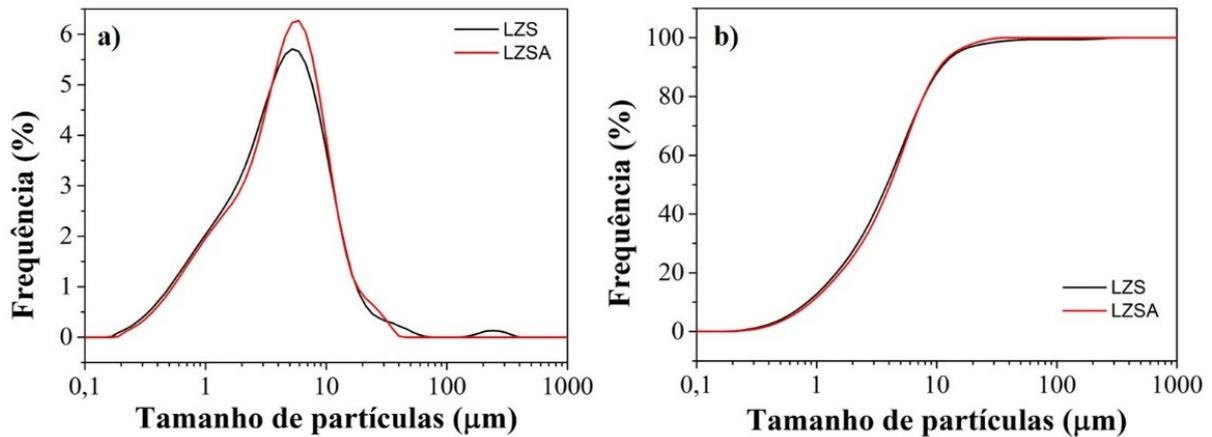
Este capítulo inicia com a apresentação e discussão dos resultados referentes aos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA (seção 4.1) e a definição da temperatura de queima (sinterização/cristalização) que resulta nas melhores características físicas e mecânicas (seção 4.2). Posteriormente, serão apresentados e discutidos os resultados verificados após a aplicação dos diferentes processos de troca iônica nas vitrocerâmicas sinterizadas dos sistemas LZS e LZSA, sendo eles o banho de sal de nitrato de sódio (seção 4.3) e de potássio (seção 4.4), assim como o método da pasta de sal com o nitrato de sódio (seção 4.5). Para finalizar, serão apresentadas tabelas comparativas entre as caracterizações obtidas com os três métodos de troca iônica estudados nesta tese de doutorado (seção 4.6).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DOS PRECURSORES VITROCERÂMICOS

A Figura 10 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de partículas dos pós dos precursores vitrocerâmicos LZS (Figura 9a) e LZSA (Figura 9b), após as sucessivas etapas de moagem. Em ambos os casos, foram obtidas distribuições monomodais estreitas com valores de $D_{(10)} = 0,95 \mu\text{m}$, $D_{(50)} = 4,38 \mu\text{m}$ e $D_{(90)} = 12,4 \mu\text{m}$ para o precursor vitrocerâmico do sistema LZS e $D_{(10)} = 1,02 \mu\text{m}$, $D_{(50)} = 4,65 \mu\text{m}$ e $D_{(90)} = 12,0 \mu\text{m}$ para o precursor vitrocerâmico do sistema LZSA.

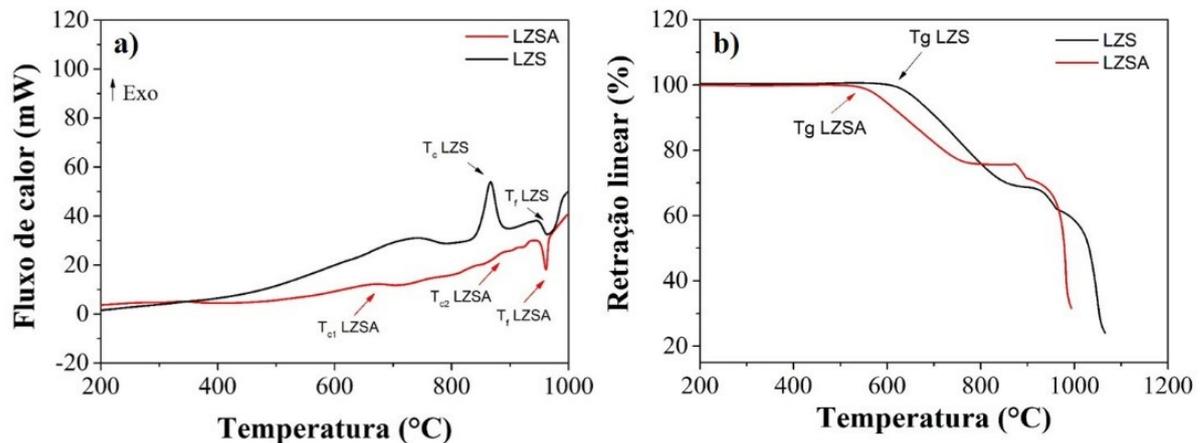
Este resultado é adequado para a obtenção de vitrocerâmicas sinterizadas, de acordo com os critérios de cinética de sinterização e densificação (STRNAD, 1986). Além disto, uma distribuição monomodal estreita resulta em menor gradiente de densidade durante a compactação, favorecendo a densificação dos compactos (UPADHYAYA, 2002)

Figura 10 – Curvas de distribuição de tamanho de partículas dos pós dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA: a) perfil de frequência e b) perfil cumulativo.



A Figura 11 mostra as curvas referentes às caracterizações térmicas de calorimetria exploratória diferencial (Figura 11a) e de retração térmica linear/densificação (Figura 11b) dos pós dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA.

Figura 11 – Curvas de caracterização térmica dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA: a) calorimetria exploratória diferencial e b) retração térmica linear (densificação).



A Figura 11a apresenta o resultado de calorimetria exploratória diferencial em que, no precursor vitrocerâmico do sistema LZS verificou-se um evento exotérmico, com máximo em 867 °C, que corresponde à cristalização do material. Um evento endotérmico foi verificado em 967 °C, o qual corresponde à fusão do mesmo. Com a determinação das temperaturas onde ocorrem tais eventos, é possível indicar que a cristalização desse sistema inicia a aproximadamente 800 °C, finalizando em aproximadamente 920 °C.

Já para o precursor vitrocerâmico do sistema LZSA, foram verificados dois eventos exotérmicos, a 660 °C e 890 °C, correspondentes à cristalização do sistema. Foi verificada também a presença de um evento endotérmico a 960 °C, que corresponde à fusão do material, conforme Figura 10a.

Em trabalho de pesquisa com os mesmos sistemas vitrocerâmicos, Teixeira *et al.* (2019) obtiveram, com a caracterização térmica do precursor vitrocerâmico LZS, um evento exotérmico a 920 °C correspondente à cristalização do sistema, e um evento endotérmico a 980 °C, relacionado à fusão do material. Para o LZSA, foram verificados dois eventos exotérmicos, o primeiro entre 700 e 790 °C e o segundo entre 800 e 900 °C, correspondentes à cristalização, e um evento exotérmico em 950 °C relacionado à fusão do mesmo. Com a utilização de uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, tais temperaturas são levemente diferentes daquelas obtidas nesta pesquisa de doutorado.

O comportamento de densificação (retração linear) dos compactos de pós dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA está apresentado na Figura 11b. Para o precursor vitrocerâmico do sistema LZS verificou-se, que ocorreu uma retração (densificação) intensa entre 610 e 855 °C, temperaturas semelhantes às de cristalização verificadas na Figura 11a, o que indica a sobreposição entre as etapas de sinterização e de cristalização. Já para o precursor vitrocerâmico do sistema LZSA, este intervalo de densificação variou entre 540 e 770 °C, conforme observado na Figura 11b, o que também indicou a sobreposição entre as etapas de sinterização e cristalização. Para ambos sistemas, após estes intervalos ocorreu a expansão das amostras em função da aproximação das respectivas temperaturas de fusão.

A determinação dos valores de temperatura de transição vítrea (T_g) foi realizada a partir da intersecção entre os prolongamentos do intervalo sem densificação (até aproximadamente 600 °C para ambos sistemas vitrocerâmicos) e o intervalo de intensa retração (densificação), detalhado nos parágrafos anteriores. As temperaturas verificadas foram de 630 °C e 550 °C para os sistemas LZS e LZSA, respectivamente.

No trabalho de pesquisa de Teixeira *et al.* (2019), que estudou também os mesmos sistemas vitrocerâmicos, os valores de T_g obtidos foram de 630 °C para o LZS e 590 °C para o LZSA, valores semelhantes aos obtidos nesta pesquisa, apesar da utilização de diferentes taxas de aquecimento nos ciclos térmicos.

Com base nos resultados do comportamento térmico dos pós dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA e sabendo que em temperaturas próximas a da fusão, é observada a perda de forma do material, as temperaturas definidas para o estudo do comportamento mecânico das vitrocerâmicas do sistema LZS ficaram entre 800 e 950 °C e entre 750 e 900 °C para o estudo das vitrocerâmicas o sistema LZSA.

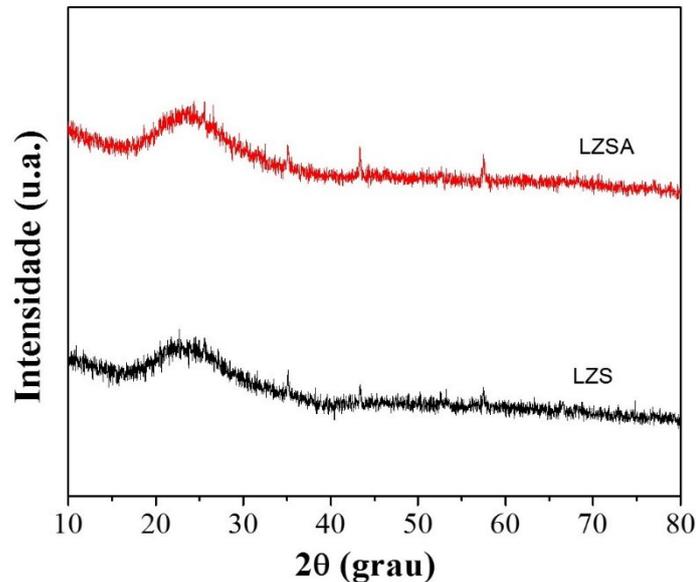
A Tabela 6 apresenta a composição química teórica (composições formuladas) e analisadas dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA. Verificou-se uma pequena diferença entre os valores das composições formuladas e produzidas devido à presença de algumas impurezas nas matérias-primas, principalmente. Observou-se, em particular, a diminuição do teor de óxido de lítio, provavelmente em decorrência da evaporação do mesmo na etapa de fusão das matérias-primas. O teor de óxido de alumínio também apresentou valor acima do teórico para o sistema LZSA e valor de 0,90% para o sistema LZS (que não possui este óxido em sua composição) em decorrência, provavelmente, da contaminação na etapa de moagem, já que os jarros e esferas utilizados eram de alumina.

Tabela 6 – Composição química teórica e analisada dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA.

| Óxidos constituintes | Sistema LZS (% mássico) | | Sistema LZSA (% mássico) | |
|------------------------------------|-------------------------|-----------|--------------------------|-----------|
| | Teórico | Analisado | Teórico | Analisado |
| Al₂O₃ | - | 0,90 | 7,10 | 7,44 |
| CaO | - | 0,05 | - | 0,08 |
| Fe₂O₃ | - | 0,07 | - | 0,07 |
| Li₂O | 9,56 | 7,93 | 11,70 | 9,90 |
| Na₂O | - | 0,10 | - | 0,12 |
| SiO₂ | 68,08 | 67,83 | 68,60 | 68,60 |
| TiO₂ | - | 0,05 | - | 0,10 |
| ZrO₂ | 22,36 | 22,38 | 12,60 | 13,63 |
| Outros | - | 0,69 | - | 0,06 |
| Total | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

A Figura 12 mostra os difratogramas de raios X dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA, onde observou-se a presença do halo característico dos materiais amorfos, com poucos indícios de cristalização.

Figura 12 – Difratoogramas de raios X dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA.



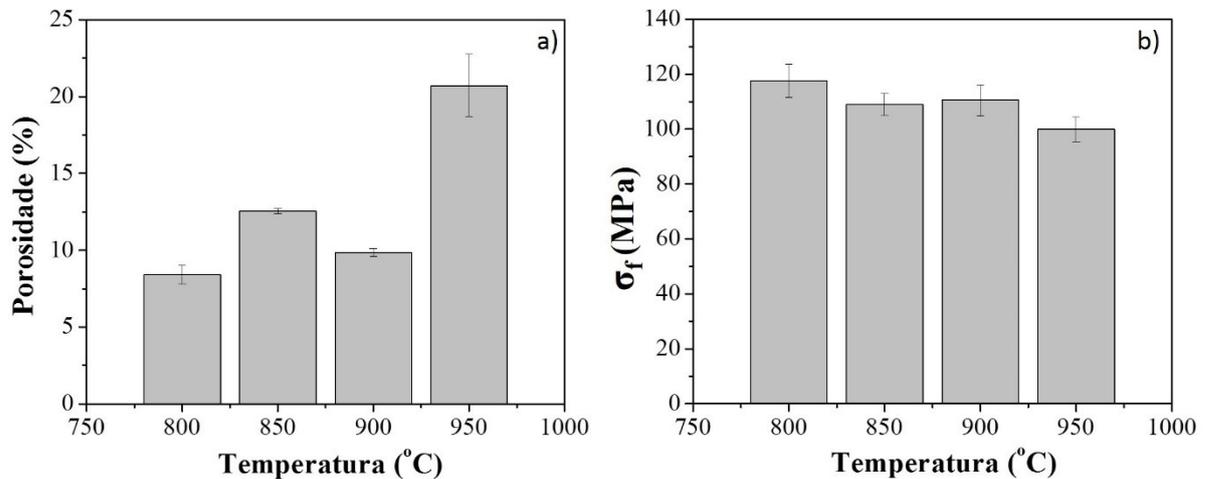
4.2 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA DAS VITROCERÂMICAS

A Figura 13a mostra os gráficos referentes à evolução da porosidade em função da temperatura das vitrocerâmicas do sistema LZS queimadas entre 800 e 950 °C por 30 min. A porosidade variou entre 7,5% e 12,5% com o aumento da temperatura de 800 para 850 °C, seguida de uma diminuição para 10% a 900 °C. Na maior temperatura (950 °C), o valor de porosidade obtido foi o mais alto, isto é, 22,5%, como resultado da expansão da vitrocerâmica em temperaturas próximas à de fusão que é de aproximadamente 970 °C, conforme verificado na Figura 10a.

Os valores de resistência mecânica à flexão das vitrocerâmicas do sistema LZS queimadas em temperaturas entre 800 e 950 °C por 30 min são mostrados na Figura 13b, onde verificaram-se valores entre 100 e 120 MPa, com tendência de diminuição do valor com o aumento da temperatura. Este resultado foi condizente com as porosidades apresentadas na Figura 13a, em que, com o aumento da porosidade verificou-se a diminuição da resistência mecânica à flexão.

Tais resultados indicaram que tanto a temperatura de 800 quanto de 900 °C resultaram nos menores valores de porosidade e nos mais altos valores de resistência mecânica. Contudo, conforme verificado na Figura 11a de que a temperatura de cristalização é de 867 °C, a temperatura selecionada para a obtenção das vitrocerâmicas do sistema LZS para posterior realização dos processos de troca iônica foi a de 900 °C.

Figura 13 – Gráficos de barra mostrando a evolução da porosidade e da resistência mecânica à flexão das vitrocerâmicas do sistema LZS queimadas em diferentes temperaturas por 30 min: a) porosidade e b) resistência mecânica.



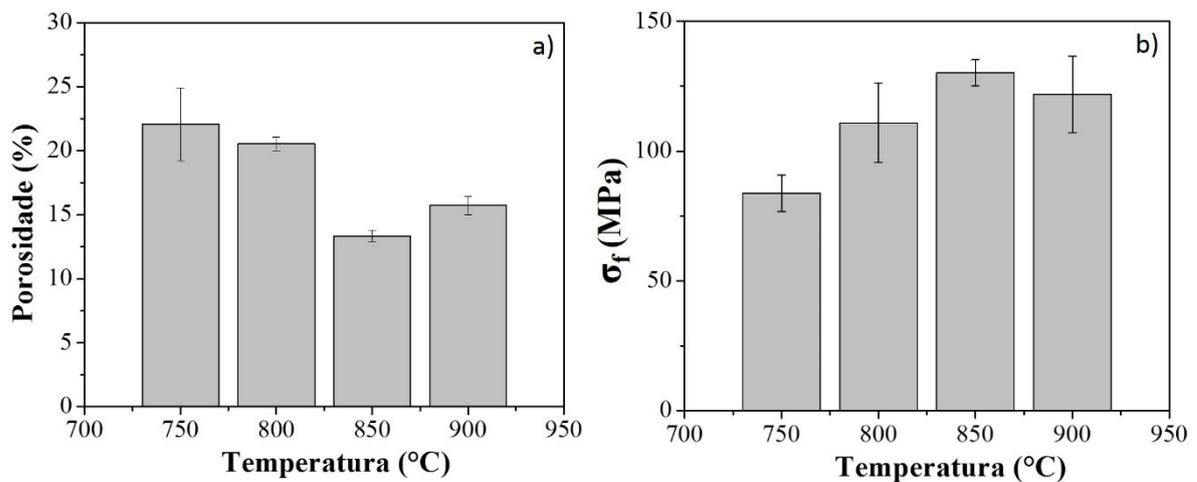
Para estudar o comportamento durante a queima (sinterização/cristalização) das vitrocerâmicas do sistema LZS, Teixeira *et al.* (2012), prepararam compactos de pós com diâmetros de 10 mm utilizando uma pressão de 100 MPa e 6% de umidade. As temperaturas estudadas variaram entre 800 e 950 °C, com tempos de patamar entre 15 e 120 min. A 800 °C, foram verificadas porosidades entre 1 e 8%, valores de 6 ou 7% foram obtidos a 850 °C e de 5 a 10% na temperatura de 900 °C. Na maior temperatura de queima verificaram-se os maiores valores de porosidade, isto é, de 8 a 16%, aumentando à medida que o tempo de permanência na temperatura aumentou.

Em estudo complementar, Teixeira *et al.* (2014) utilizaram as mesmas condições de queima para as vitrocerâmicas do sistema LZS as quais também foram aplicadas em trabalho de pesquisa de Teixeira *et al.* (2012). Neste estudo, foram testadas mecanicamente as vitrocerâmicas queimadas com 120 min de patamar. Os resultados de resistência mecânica à flexão variaram 135 MPa para as vitrocerâmicas queimadas na temperatura de 800 °C, aumentando para aproximadamente 190 MPa nas temperaturas de queima entre 850 e 900 °C, e diminuindo para 150 MPa quando a temperatura de queima utilizada foi de 950 °C.

Os resultados obtidos com os trabalhos de pesquisa de Teixeira *et al.* (2012) e Teixeira *et al.* (2014) estão de acordo com os resultados obtidos nesta pesquisa de doutorado, já que as vitrocerâmicas do sistema LZS queimadas nas temperaturas entre 800 e 900 °C por 30 min resultaram nos menores valores de porosidade e maiores valores resistência mecânica.

Os valores de porosidade de amostras de vitrocerâmicas do sistema LZSA queimadas entre 750 e 900 °C por 30 min são mostrados na Figura 14a. Observou-se que os valores de porosidade diminuíram de 21 para 12% à medida que a temperatura de queima aumentou de 750 para 850 °C. Um acréscimo de 50 °C na temperatura resultou também em aumento da porosidade para 15% como consequência da aproximação da temperatura de fusão, que é de 960 °C, conforme verificado na Figura 11b.

Figura 14 – Gráfico de barras mostrando a evolução da porosidade e da resistência mecânica das vitrocerâmicas do sistema LZSA queimadas em diferentes temperaturas por 30 min: a) porosidade e b) resistência mecânica.



Os valores de resistência mecânica para as vitrocerâmicas do sistema LZSA (Figura 14b) mostraram uma tendência inversa àquela apresentada pela porosidade com o aumento da temperatura, conforme verificado na Figura 14a. Ocorreu aumento da resistência mecânica de 80 a 130 MPa com o aumento da temperatura de queima de 750 a 850 °C, com diminuição para 120 MPa a 900 °C.

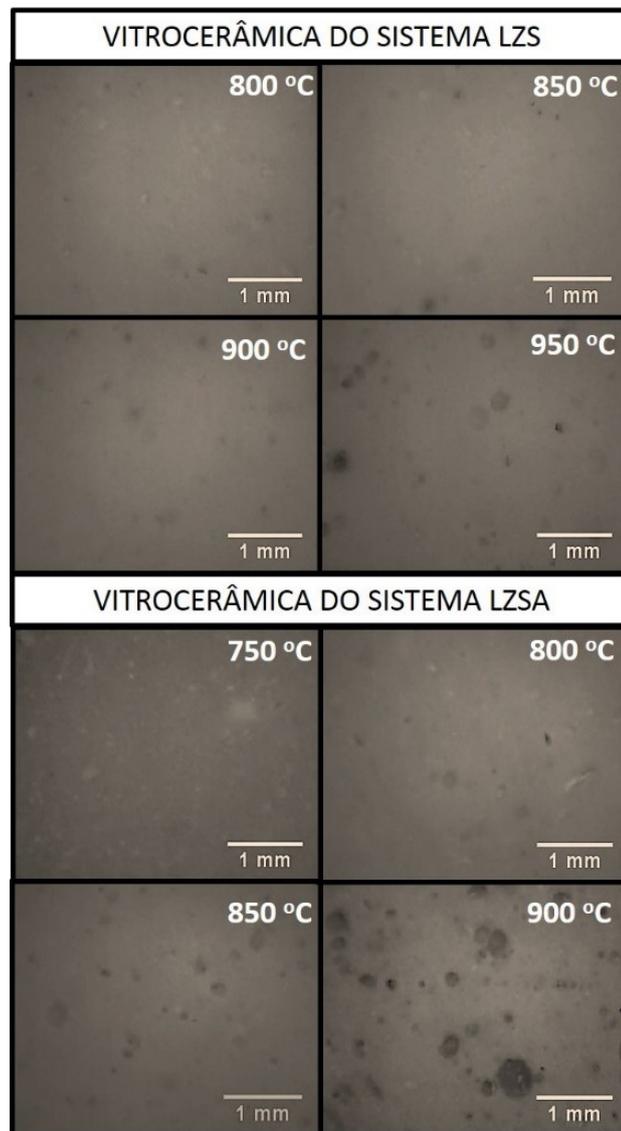
Os resultados encontrados com a caracterização física das vitrocerâmica do sistema LZSA indicaram que a 850 °C ocorreu a menor porosidade e, assim, a maior resistência mecânica à flexão. Portanto, esta foi a condição de queima definida para a produção de corpos de prova para os estudos subsequentes com os diferentes processos de troca iônica.

A cinética de cristalização da vitrocerâmica sinterizada do sistema LZSA foi estudada em trabalho de pesquisa de Montedo *et al.* (2012), onde os corpos de prova foram compactados a 40 MPa e queimados entre 600 e 950 °C. Os valores de porosidade foram de aproximadamente 50% a 600 °C e entre 11 e 3% para as demais temperaturas de queima entre a 850 e 900 °C.

Em estudo para aplicações odontológicas das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA, compactadas a 50 MPa e queimadas a 900 °C e 850 °C, respectivamente, por 120 min, foram verificados valores de porosidade de aproximadamente 10% (SOUZA *et al.*; 2018).

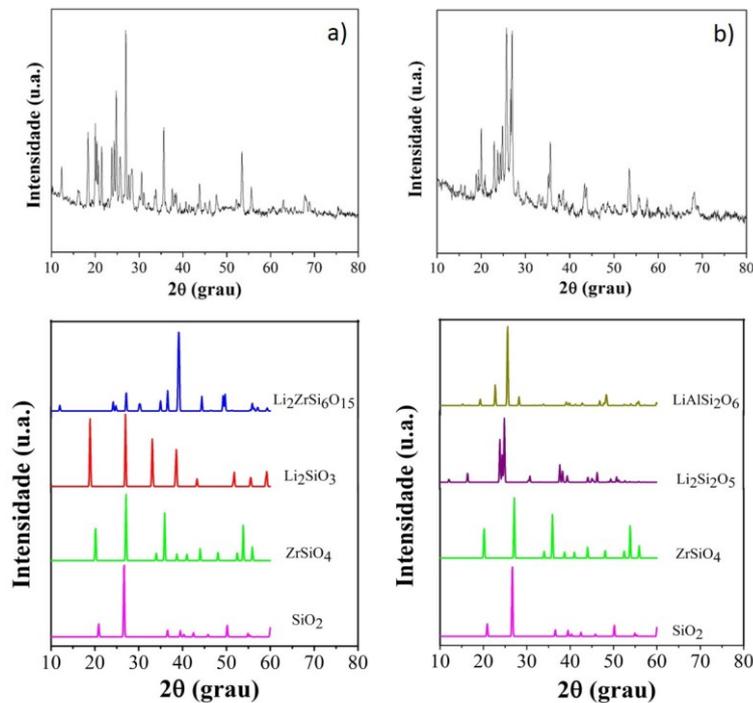
A Figura 15 mostra micrografias de vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA queimadas em diferentes temperaturas, onde observou-se a mudança de porosidade nas diferentes condições de estudo, com poros predominantemente arredondados.

Figura 15 – Micrografias ópticas das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA queimadas em diferentes temperaturas por 30 min de patamar.



A Figura 16 apresenta difratogramas de raios X das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA queimadas a 900 °C e 850 °C por 30 min, respectivamente. Ao contrário do comportamento observado para os precursores vitrocerâmicos na Figura 12 onde havia a predominância de um halo característico dos materiais amorfos, na Figura 16 foi possível verificar a presença de diversos picos cristalinos, com elevada intensidade e largura estreita, o que indicou a cristalização das amostras.

Figura 16 – Difratogramas de raios X das vitrocerâmicas estudadas: a) vitrocerâmicas do sistema LZS queimadas a 900 °C por 30 min e b) vitrocerâmicas do sistema LZSA queimadas a 850 °C por 30 min.



Para o sistema LZS, foram identificadas como principais fases cristalinas o silicato de zircônio e lítio ($\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$, PDF 01-083-1726), o metassilicato de lítio (Li_2SiO_3 , PDF 01-070-0330), o silicato de zircônio (ZrSiO_4 , PDF 01-075-1590) e o quartzo (SiO_2 , PDF 01-070-7344) conforme Figura 16a. Estas fases cristalinas também foram verificadas nos trabalhos de pesquisa de Teixeira *et al.* (2019) e Teixeira *et al.* (2012) que utilizaram o sistema LZS também na forma monolítica. Conforme Arcaro *et al.* (2019), o silicato de zircônio e lítio é provavelmente a fase mais estável deste sistema vitrocerâmico, sendo também manifestada quando há variações na composição do sistema ou quando a obtenção do mesmo se dá pelos processos de reação no estado sólido ou sol-gel.

Já para o sistema LZSA, no difratograma de raios X mostrado na Figura 16b verificou-se que o metassilicato de lítio transformou-se em dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, PDF 01-070-4856), e também observou-se a presença de espodumênio- β ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, PDF 01-080-1560), silicato de zircônio e lítio ($\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$, PDF 01-083-1726) o silicato de zircônio (ZrSiO_4 , PDF 01-075-1590) e o quartzo (SiO_2 , PDF 01-070-7344). Tais fases também foram identificadas em trabalhos de pesquisa de Teixeira *et al.* (2019) e Montedo *et al.* (2011) a respeito do sistema LZSA, mesmo na forma monolítica.

As características teóricas das fases identificadas, tais como volume de célula unitária e densidade, estão descritas na Tabela 7, onde verificaram-se volumes de células unitárias entre 113 e 2527 Å^3 e densidades entre 2,4 e 4,7 g/cm^3 sendo as fases que contêm zircônio aquelas que apresentaram os maiores valores, uma vez que a massa atômica apresentada por tal elemento é consideravelmente maior do que os outros (Li: 6,94 u.m.a., Zr: 91,2 u.m.a., Si: 28,09 u.m.a., O: 15,99 u.m.a. e Al: 26,98 u.m.a) (CALLISTER, 2012). Estas características das fases cristalinas identificadas das vitrocerâmicas antes da aplicação dos diferentes processos de troca iônica serão comparadas com as características obtidas após os processos termoquímicos, conforme discussão nas seções seguintes.

Tabela 7 – Características das fases cristalinas identificadas nas vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA estudadas.

| Fase | Volume da célula (Å^3)* | Densidade (g/cm^3)* |
|---|--|--|
| Li_2SiO_3 | 236,32 | 2,53 |
| $\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$ | 2527,61 | 2,78 |
| ZrSiO_4 | 256,75 | 4,74 |
| SiO_2 | 113,09 | 2,65 |
| $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ | 404,17 | 2,47 |
| $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ | 520,67 | 2,37 |

* Fonte: ICSD, 2020

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS VITROCERÂMICAS DOS SISTEMAS LZS E LZSA APÓS TROCA IÔNICA PELO MÉTODO DO BANHO DE SAL DE NaNO_3

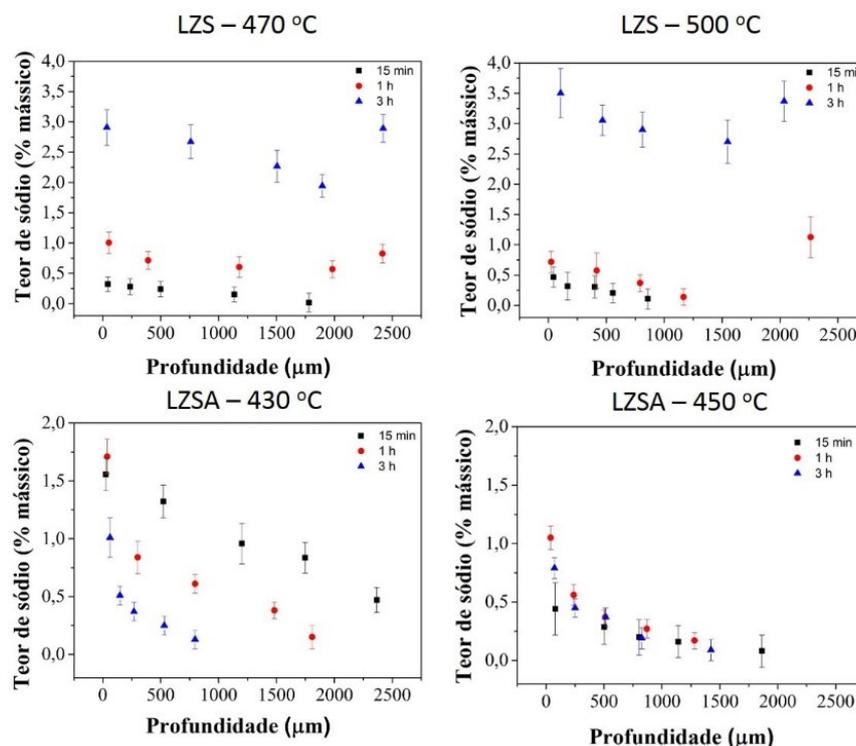
A Figura 17 mostra os corpos de prova das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em diferentes temperaturas e tempos de imersão. Para as vitrocerâmicas do sistema LZS, foi possível observar que não houve mudanças físicas, como desvios de planaridade e quebras das laterais das amostras em nenhuma das condições de ciclos termoquímicos utilizados. Já para as vitrocerâmicas do sistema LZSA, verificou-se que ocorreu comprometimento físico (quebra) das laterais das amostras depois de 3 h imersas no banho de sal, para ambas temperaturas.

Figura 17 – Fotografia mostrando o aspecto geral das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições.



A Figura 18 mostra perfis de concentração, isto é, a variação da concentração (teor) de sódio em função da profundidade/espessura da camada de troca iônica das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após diferentes processos de troca iônica em banho de sal de NaNO_3 . Para as vitrocerâmicas do sistema LZS, foram obtidos teores de Na nas superfícies das amostras de até 3,75% (em massa) para 3 h em imersão do banho em ambas temperaturas avaliadas. Nas demais condições estudadas, o teor máximo de Na verificado nas superfícies das amostras foi de 1,30% (em massa) utilizando-se a temperatura de 500 °C e 1 h de imersão no banho. Com relação à profundidade da camada de troca iônica, foram verificados valores de até 2500 μm , com tendência de aumento ao passar de 2000 μm , quando os tempos de imersão foram de 1 ou 3 h. Lembrando que a amostra possuía 5 mm de espessura e que neste método de troca iônica ocorrem trocas em todas as faces do material, este aumento no teor de Na pode estar relacionado à proximidade com a metade da espessura da peça (2,5 mm ou 2500 μm).

Figura 18 – Perfil de concentração de sódio das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições.



Este comportamento de aumento do teor de sódio ao passar da metade da espessura da peça vitrocerâmica também foi verificado com as vitrocerâmicas LAS obtidas conforme procedimento descrito na patente de Hu *et al.* (2020) detalhado na Tabela 11. Neste caso, foram verificadas trocas iônicas Li – Na entre a vitrocerâmica e o sal de NaNO_3 ao longo de toda a espessura da peça (800 μm). O teor de sódio diminuiu de 8% na superfície da amostra para 1% na profundidade de 400 μm , aumentando novamente para 8% (teores em mol) até a profundidade de 800 μm .

Para as vitrocerâmicas do sistema LZSA, os maiores teores de sódio na superfície das amostras foram obtidos com o tempo de 1 h em imersão no banho, para ambas temperaturas estudadas. Contudo, as maiores profundidades de troca iônica foram verificadas depois de 15 min em imersão no banho de sal, isto é, 2400 μm a 430 °C e 1800 μm a 450 °C. Com o aumento do tempo de imersão no banho foi verificada a diminuição da camada de troca iônica, como provável consequência da saturação do íon de troca na superfície das amostras.

A Tabela 8 mostra os teores médios de sódio obtidos (análise química qualitativa) após a troca iônica de vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA, submetidas a diferentes condições de tratamento termoquímico, além dos valores dos coeficientes de difusão calculados por meio das Equações de Boltzmann-Matano e Segunda lei de Fick (Equações 11 e 6, respectivamente).

Para as vitrocerâmicas do sistema LZS, foram obtidos teores médio de sódio entre 0,2% e 3,1%, com tendência a aumentar com o tempo de imersão no banho utilizado para ambas temperaturas. Os valores de coeficientes de difusão seguiram esta mesma tendência, sendo obtidos valores entre $3,5 \times 10^{-5}$ e $68,2 \times 10^{-5}$ cm^2/s de acordo com a Equação de Boltzmann-Matano (Equação 11) e entre $7,3 \times 10^{-5}$ e $131,2 \times 10^{-5}$ cm^2/s conforme a Segunda lei de Fick (Equação 6).

Nas vitrocerâmicas do sistema LZSA, foi observada diminuição no teor médio de sódio com o aumento do tempo de imersão a 430 °C e a 450 °C, o teor médio de sódio pouco variou com a variação do tempo de imersão. Foram obtidos valores entre 0,2 e 1% (em massa) em ambas temperaturas estudadas. Os valores dos coeficientes de difusão diminuíram com o aumento do tempo de residência no banho de sal, para ambas temperaturas estudadas, isto é, os variaram de $1,0 \times 10^{-5}$ a $75,3 \times 10^{-5}$ cm^2/s de acordo com a Equação de Boltzmann-Matano (Equação 11) e de $0,5 \times 10^{-5}$ a $158,4 \times 10^{-5}$ cm^2/s conforme Segunda lei de Fick (Equação 6). Estes resultados indicam que após 15 min de imersão no banho de sal, ocorre a saturação do íon de troca, resultando em diminuição da difusão atômica.

Tabela 8 – Teor médio de sódio e valores do coeficiente de difusão obtidos por meio das equações de Boltzmann-Matano e segunda lei de Fick para as vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições.

| Condição | Teor médio de sódio (% em massa) | Coeficiente de difusão ($\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) | |
|----------------------|----------------------------------|---|---|
| | | Calculado de acordo com a Equação de Boltzmann-Matano | Calculado de acordo com a Segunda lei de Fick |
| LZS 470 °C / 15 min | 0,2 ± 0,1 | 3,5 | 17,7 |
| LZS 470 °C / 1 h | 0,7 ± 0,2 | 7,9 | 21,4 |
| LZS 470 °C / 3 h | 2,5 ± 0,6 | 29,1 | 24,3 |
| LZS 500 °C / 15 min | 0,3 ± 0,1 | 6,2 | 11,8 |
| LZS 500 °C / 1 h | 0,6 ± 0,1 | 5,0 | 7,3 |
| LZS 500 °C / 3 h | 3,1 ± 0,4 | 68,2 | 131,2 |
| LZSA 430 °C / 15 min | 1,0 ± 0,5 | 75,3 | 158,4 |
| LZSA 430 °C / 1 h | 0,75 ± 0,2 | 9,3 | 9,3 |
| LZSA 430 °C / 3 h | 0,4 ± 0,2 | 1,2 | 0,5 |
| LZSA 450 °C / 15 min | 0,2 ± 0,1 | 5,5 | 40,3 |
| LZSA 450 °C / 1 h | 0,5 ± 0,2 | 4,2 | 5,4 |
| LZSA 450 °C / 3 h | 0,4 ± 0,2 | 1,0 | 1,1 |

Para comparação, considera-se o trabalho de pesquisa de Aaldenberg *et al.* (2016) em que foram realizadas troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, em que as condições dos tratamentos termoquímicos estão descritas na Tabela 11. O valor médio do coeficiente de difusão, calculado a partir da variação da massa da amostra, foi de $1,8 \pm 0,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, ou seja, valores médios menores do que os obtidos nesta pesquisa de doutorado, que foram da ordem de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para este método de troca iônica.

Os valores de coeficiente de difusão calculados a partir da Segunda Lei de Fick foram superiores aos obtidos pela Equação de Boltzmann-Matano em função das diferenças das condições de contorno utilizadas nos cálculos. A Segunda Lei de Fick apresenta resultados mais precisos em condições estacionárias de troca iônica, mas os processos estudados resultaram em condições transientes.

Esta diferença dos resultados calculados com as duas equações diminuiu com a aproximação da condição de equilíbrio como verificado com a proximidade dos resultados obtidos com a troca iônica na vitrocerâmica LZS com 3 h e na vitrocerâmica LZSA com 1 h, em ambas temperaturas, ou seja, pode-se supor que estas condições de troca iônica estavam próximas do equilíbrio (regime permanente).

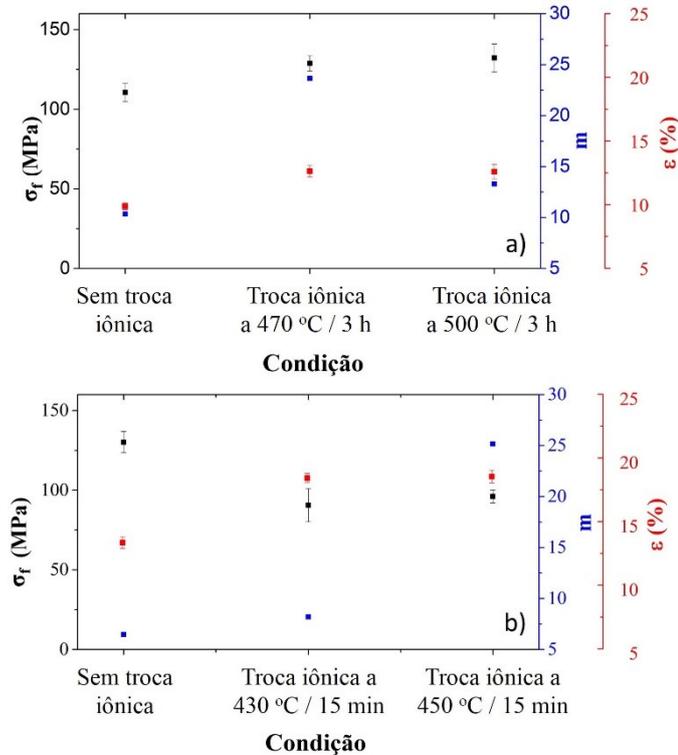
A partir da análise da Tabela 8, verificou-se que as condições de troca iônica em banho de sal de NaNO_3 nas vitrocerâmicas do sistema LZS que promoveram os maiores coeficientes de difusão foram os tempos de imersão de 3 h, para ambas temperaturas estudadas. Para as vitrocerâmicas do sistema LZSA, os maiores valores de coeficiente de difusão foram verificados com o tempo de imersão de 15 min, também em ambas temperaturas estudadas. Com isto, estas foram as condições de processamento selecionadas para realização das caracterizações física, mecânica, química e mineralógica.

A Figura 19 mostra os resultados das medidas de resistência mecânica à flexão, módulo de Weibull e de porosidade de amostras das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA em duas condições de troca iônica e sem a aplicação do processo termoquímico. Para as vitrocerâmicas do sistema LZS (Figura 19a), os valores de resistência mecânica (rótulo preto) apresentaram aumento entre 16,5 e 19,6% após os processos de troca iônica por banho de sal de NaNO_3 . Este percentual de aumento da resistência mecânica é semelhante ao usualmente observado nas vitrocerâmicas monolíticas de dissilicato de lítio, que tem um valor médio de 25%, conforme Li *et al.* (2019) e Fisher *et al.* (2008) quando a troca iônica é realizada por banho de sal de NaNO_3 , KNO_3 ou uma mistura de ambos. Considerando-se os valores dos erros experimentais apresentados na Figura 19a, observou-se que não há diferença significativa entre os valores de resistência mecânica à flexão obtidos com as duas condições de troca iônica estudadas, para cada um dos dois sistemas vitrocerâmicos.

Com relação à porosidade, foram obtidos aumentos de aproximadamente 2% após a realização dos ciclos de troca iônica, também sem diferença significativa entre os valores obtidos com as diferentes condições de tratamento termoquímicos estudados.

Os valores de módulo de Weibull (rótulo azul) obtidos, contudo, foram significativamente diferentes entre si. A condição de troca iônica em 470 °C e 3 h de imersão no banho promoveu aumento de 10,34 (antes da troca iônica) para 23,65 e ao aumentar a temperatura de troca iônica para 500 °C e 3 h ocorre a diminuição do valor para 13,29. Estes resultados indicaram que ambas temperaturas promoveram o aumento da resistência mecânica à flexão, mas a 470 °C a dispersão dos resultados obtidos foi menor, ou seja, houve maior confiabilidade dos resultados.

Figura 19 – Resistência mecânica à flexão (rótulo preto), módulo de Weibull (rótulo azul) e porosidade (rótulo vermelho) das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS e b) LZSA, antes e após troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições.

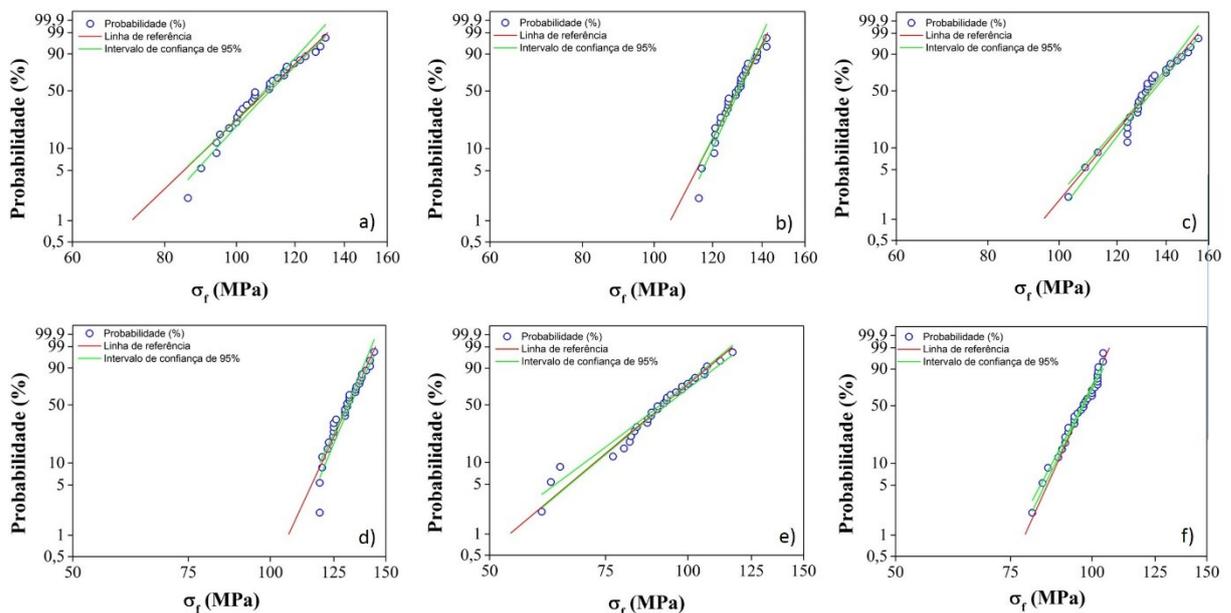


As vitrocerâmicas do sistema LZSA apresentaram diminuição de resistência mecânica à flexão (rótulo preto) entre 26,2 e 30,4% após os processos de troca iônica, conforme verificado na Figura 19b. Este resultado pode ser uma consequência do comprometimento da estrutura física das vitrocerâmicas do sistema LZSA que já havia sido observado na Figura 17. Assim como verificado com as vitrocerâmicas do sistema LZS, não houve diferenças significativas entre os resultados de resistência mecânica e porosidade (rótulo azul) após a aplicação das diferentes condições de troca iônica estudadas. Os valores de porosidade aumentaram aproximadamente 5% após a realização dos ciclos termoquímicos.

Os valores de módulo de Weibull (rótulo azul) apresentaram aumento para troca iônica a 430 °C por 15 min, de 6,46 (antes da troca iônica) para 8,19, seguido de aumento bastante significativo quando a troca foi a 450 °C por 15 min, com valor de 25,16. Estes resultados indicaram que, apesar da diminuição dos valores de resistência mecânica, os processos de troca iônica promoveram o aumento na confiabilidade dos resultados obtidos (menor dispersão dos valores apresentados), principalmente a 450 °C.

A Figura 20 apresenta os gráficos de probabilidade Weibull obtidos para os processos de troca iônica caracterizados para as vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA. A partir da Equação 3, pode-se determinar o valor de resistência mecânica que corresponde à 63,2% dos resultados, também chamado de resistência característica (ZANOTTO, MIGLIORE, 1991).

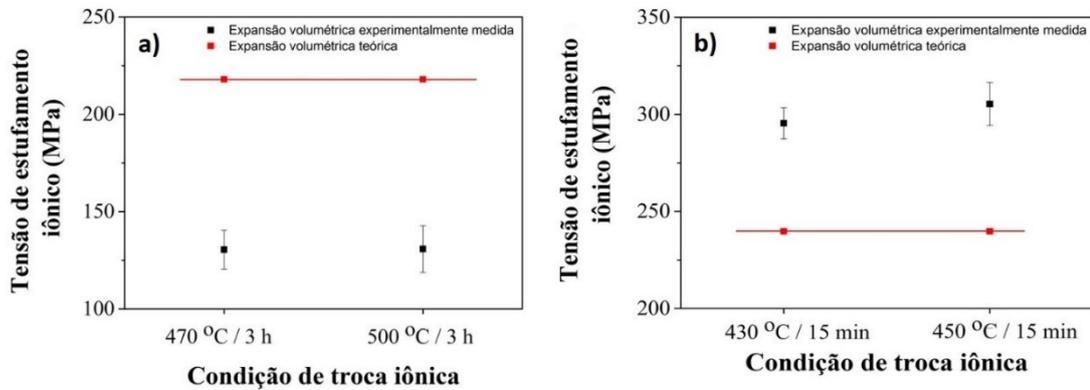
Figura 20 – Gráficos de probabilidade Weibull das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS sem aplicação de troca iônica, b) LZS após troca iônica a 470 °C por 3 h, c) LZS após troca iônica a 500 °C por 3 h, d) LZSA sem aplicação de troca iônica, e) LZSA após troca iônica a 430 °C por 15 min e f) LZSA após troca iônica a 450 °C por 15 min, utilizando o método de troca iônica em banho de sal de NaNO_3 .



Antes das trocas iônicas, os valores de resistência característica eram de 114 e 134 MPa para as vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA, respectivamente. Após os processos termoquímicos, estes valores aumentaram para 132 e 137 MPa nas vitrocerâmicas do sistema LZS e diminuíram para 96 e 99 MPa nas vitrocerâmicas do sistema LZSA, comportamento semelhante ao verificado na Figura 19 para os valores de resistência mecânica à flexão.

A Figura 21 indica valores de tensão de estufamento iônico conforme procedimento descrito no item 3.4.2. Nas vitrocerâmicas LZS, os valores calculados a partir da expansão volumétrica teórica foram maiores quando comparados com aqueles calculados a partir da expansão volumétrica experimentalmente verificada (217 e 130 MPa, respectivamente), independente da condição de troca iônica estudada.

Figura 21 – Tensão de estufamento iônico das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS e b) LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições.

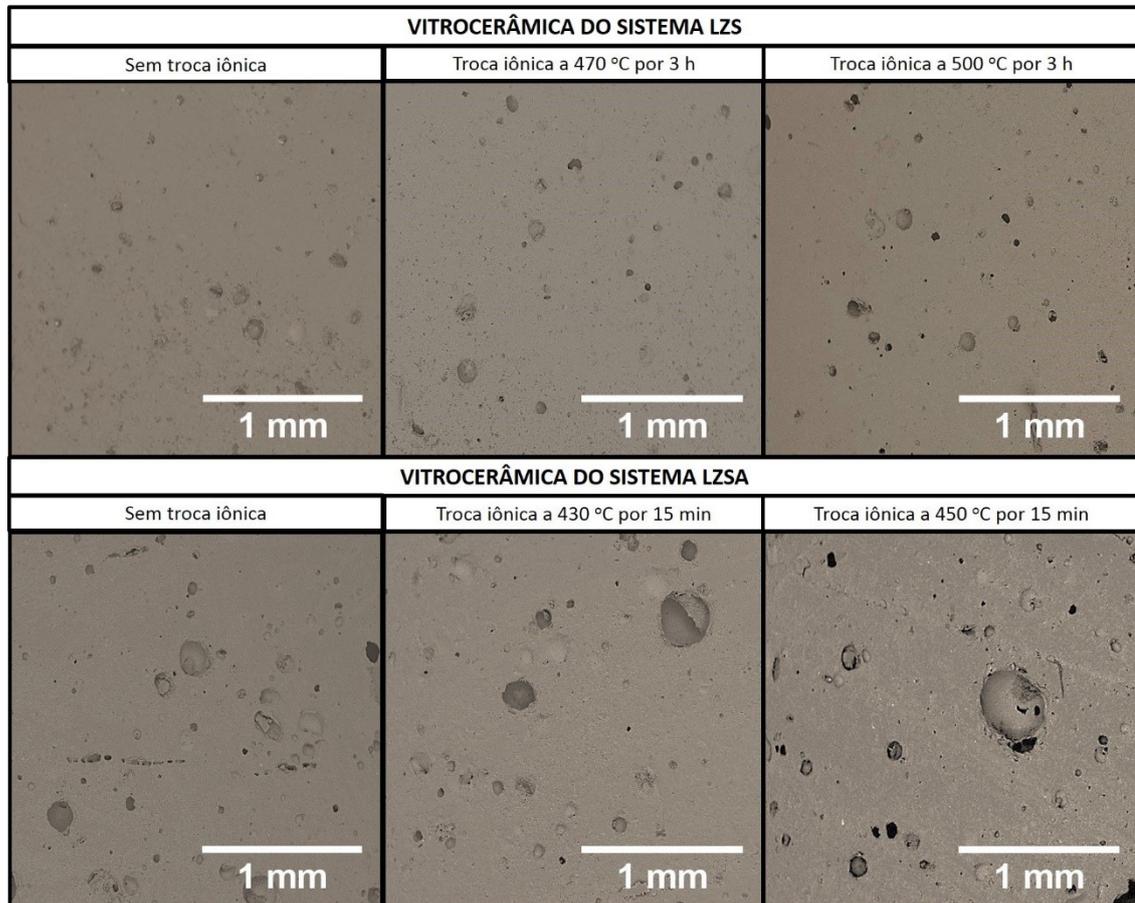


Já nas vitrocerâmicas LZSA o comportamento verificado foi o oposto, ou seja os valores calculados a partir da expansão volumétrica teórica foram menores quando comparados com aqueles calculados a partir da expansão volumétrica experimentalmente verificada (240 e 300 MPa, respectivamente), independente da condição de troca iônica estudada. Esta pode ser uma explicação parcial do porquê os valores de resistência mecânica diminuíram nas vitrocerâmicas LZSA após a realização dos processos de troca iônica.

Para comparação, considera-se novamente o trabalho de pesquisa de Aaldenberg *et al.* (2016), em que as condições de troca iônica estão descritas na Tabela 11. A profundidade máxima da camada de troca iônica obtida pelos autores foi de 180 μm com máxima tensão compressiva estimada de 325 MPa.

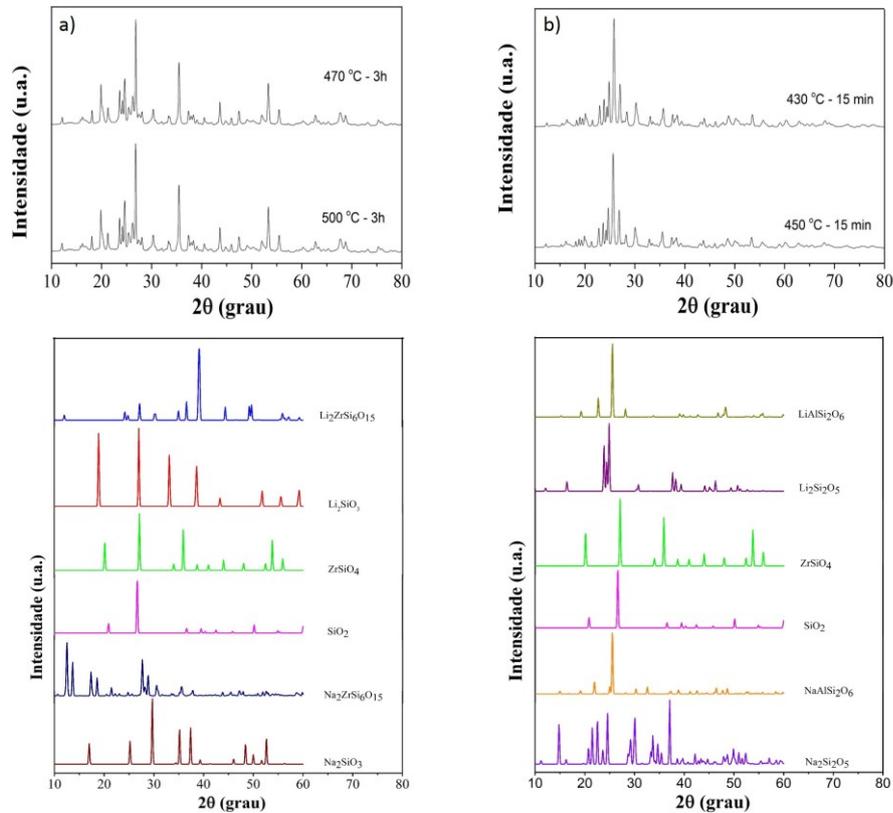
Nas microscopias eletrônicas de varredura das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA antes e após os processos de troca iônica, apresentadas na Figura 22, foi possível verificar o aumento das porosidades nas amostras após os processos termoquímicos, conforme mostrado na Figura 19. O aumento da porosidade, em ambos sistemas vitrocerâmicos após os processos de troca iônica, pode estar associado às modificações estruturais, como o estufamento iônico, originadas pelo processo de troca iônica. Como a sinterização ocorre por fluxo viscoso, os poros tendem a apresentar o formato arredondado.

Figura 22 – Microscopias eletrônicas de varredura das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA antes e após troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições (aumento de 40x).



As difratometrias de raios X em amostras de vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após os diferentes processos de troca iônica estão apresentadas na Figura 23, sendo possível verificar que não houve diferenças significativas entre as fases formadas com as temperaturas menores ou maiores, para ambos sistemas vitrocerâmicos. Quando comparados os difratogramas obtidos com as vitrocerâmicas antes (Figura 16) e após (Figura 23) a aplicação dos ciclos termoquímicos, observou-se a diminuição da fração amorfa e o aumento do teor das fases cristalinas iniciais em função da substituição do Li pelo Na como resultado do processo de troca iônica nestas fases.

Figura 23 – Difratomogramas de raios X das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS e b) LZSA, após troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições.



Nas vitrocerâmicas do sistema LZS (Figura 23a) foram identificadas, além das fases cristalinas iniciais de silicato de zircônio e lítio ($\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$), metassilicato de lítio (Li_2SiO_3), silicato de zircônio (ZrSiO_4) e quartzo (SiO_2), as fases metassilicato de sódio (Na_2SiO_3) e silicato de zircônio e sódio ($\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$). Para as vitrocerâmicas do sistema LZSA (Figura 23b), além das fases cristalinas iniciais de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), silicato de zircônio e lítio ($\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$), espodumênio- β ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), silicato de zircônio (ZrSiO_4) e quartzo (SiO_2), foram observadas as fases dissilicato de sódio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) e aluminossilicato de sódio ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$), também conhecida como jadeíte.

Com este resultado, observou-se que o mecanismo de troca iônica que atua nestes sistemas ocorreu nas fases cristalinas, uma vez que os difratogramas também são caracterizados por deslocamento dos picos correspondentes que é a principal característica deste mecanismo, conforme descrição de Beall *et al.* (2016).

As características teóricas (verificadas no banco de dados ICSD) das fases cristalinas obtidas com as vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA, em diferentes condições de ciclos de troca iônica, estão apresentadas na Tabela 9, onde verificaram-se os maiores volumes das células e das densidades das fases que contêm Na em relação às suas equivalentes com Li, como consequência do maior raio iônico apresentado pelo átomo de Na. O estufamento iônico verificado nas vitrocerâmicas (Figura 21) de ambos sistemas foi uma decorrência destes aumentos. Além disso, as fases cristalinas que contêm zircônio foram aquelas que apresentam os maiores valores de densidade, uma vez que este elemento é o mais pesado entre os presentes nas composições vitrocerâmicas (CALLISTER, 2012; TEIXEIRA *et al.*, 2012).

Foi também possível verificar, a partir da Tabela 9, que as fases cristalinas que contêm Na apresentaram coeficientes de expansão térmica maiores do que as suas equivalentes com Li, além do fato de que nas fases que contêm Zr e Al foram verificados os menores valores. As vitrocerâmicas do sistema LZSA apresentaram fases cristalinas após os processos de troca iônica com coeficientes de expansão térmica maiores do que as vitrocerâmicas LZS, conforme verificado na Tabela 9. O efeito da diferença entre os coeficientes de dilatação térmica das fases cristalinas formadas resulta da diferença entre a composição química da superfície da amostra e seu interior, proporcionando tensões no interior da amostra que podem interferir no comportamento mecânico das mesmas. Este efeito é chamado de desacordo dilatométrico, e apresenta influência significativa no sistema LS, conforme Li *et al.* (2019).

Como os sistemas vitrocerâmicos LZS e LZSA são baseados no LS, os comportamentos mecânicos destes sistemas também sofrem o efeito do desacordo dilatométrico. Este efeito foi mais evidente nas vitrocerâmicas LZSA que possuíam fases com os óxidos de alumínio e sódio que acentuaram as diferenças dilatométricas das fases cristalinas presentes, conforme verificado na Tabela 9. Além disso, o estufamento iônico apresentado pelas vitrocerâmicas do sistema LZSA foi superior aos apresentados pelas vitrocerâmicas LZS (Figura 21). A soma das tensões superficiais presentes nas vitrocerâmicas LZSA após os processos termoquímicos provavelmente resultou em um valor elevado que, combinado com a porosidade apresentada por estas (Figura 19), comprometeu a resistência mecânica, resultando em diminuição deste valor.

Para comparação, os vidros precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA apresentam valores de coeficiente de expansão térmica de $14,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $12,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente, conforme Teixeira *et al.* (2019).

Tabela 9 – Características das fases cristalinas identificadas nas vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO₃ em diferentes condições.

| Vitrocerâmica do sistema LZS | | | | | | |
|---|---------------|------------------|-------------|------------------------------------|--------------------------------|---|
| Fase | PDF calculado | PDF experimental | ICSD | Volume da célula (Å ³) | Densidade (g/cm ³) | Coefficiente de expansão térmica linear (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹) |
| Li ₂ SiO ₃ | 01-070-0330 | 29-828 | 853 | 236,21 | 2,53 | 10,7 |
| Li ₂ ZrSiO ₅ | 01-083-1726 | 29-835 | 100631 | 2527,61 | 2,78 | 14,0 |
| ZrSiO ₄ | 01-075-1590 | 6-266 | 31130 | 256,75 | 4,74 | 3,4 |
| SiO ₂ | 01-070-7344 | 46-1045 | 93093 | 113,09 | 2,65 | 0,4 |
| Na ₂ SiO ₃ | 01-073-2115 | - | 24661 | 302,01 | 2,68 | 21,3 |
| Na ₂ ZrSi ₆ O ₁₅ | 01-074-2276 | 29-1294 | 01-083-1726 | 2527,61 | 2,78 | 12,2 |
| Vitrocerâmica do sistema LZSA | | | | | | |
| Fase | PDF calculado | PDF experimental | ICSD | Volume da célula (Å ³) | Densidade (g/cm ³) | Coefficiente de expansão térmica linear (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹) |
| Li ₂ Si ₂ O ₅ | 01-070-4856 | - | 280481 | 404,17 | 2,47 | 9,0 |
| LiAlSi ₂ O ₆ | 01-080-1560 | - | 69394 | 520,67 | 2,37 | 3,8 |
| ZrSiO ₄ | 01-075-1590 | 6-266 | 31130 | 256,75 | 4,74 | 3,4 |
| SiO ₂ | 01-070-7344 | 46-1045 | 93093 | 113,09 | 2,65 | 0,4 |
| Na ₂ Si ₂ O ₅ | 01-076-0784 | 29-1261 | 34688 | 471,18 | 2,57 | 15,9 |
| NaAlSi ₂ O ₆ | 01-080-1561 | - | 69395 | 539,18 | 2,49 | 8,5 |

Fonte: ICSD (2020), Harper (2001), Laczka *et al.* (2014), Callister (2012), Steiner, Kelly e Giuseppetti (1997), Shermer (1956), Liang *et al.* (2017) e Marr e Glasser (1979).

Após estas caracterizações, foi selecionada uma condição de troca iônica para cada sistema vitrocerâmico para determinação da análise química, resultado apresentado na Tabela 10. O critério utilizado para seleção das condições a serem analisadas foi o módulo de Weibull, uma vez que os valores de resistência mecânica à flexão não apresentaram variação significativa da resistência mecânica à flexão após os diferentes ciclos de troca iônica, conforme Figura 19. Para as vitrocerâmicas do sistema LZS, a condição escolhida foi a troca iônica a 470 °C por 3 h e para as vitrocerâmicas do sistema LZSA foi a troca iônica a 450 °C por 15 min

Tabela 10 – Composição química das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA antes após troca iônica em banho de sal de NaNO₃ em diferentes condições.

| Óxidos constituintes | Vidrocerâmica do sistema LZS (% em massa) | | Vidrocerâmica do sistema LZSA (% em massa) | |
|--------------------------------|--|---|---|--|
| | Antes da troca iônica | Depois da troca iônica (470 °C / 3 h) | Antes da troca iônica | Depois da troca iônica (450 °C / 15 min) |
| Al ₂ O ₃ | 0,90 | 1,28 | 7,44 | 8,75 |
| CaO | <0,05 | <0,05 | <0,1 | <0,1 |
| Fe ₂ O ₃ | <0,1 | 0,16 | <0,1 | 0,21 |
| K ₂ O | 0,05 | <0,1 | <0,05 | <0,05 |
| MgO | <0,1 | <0,1 | <0,05 | <0,05 |
| MnO | <0,05 | <0,1 | <0,05 | <0,05 |
| Na ₂ O | <0,1 | 0,31 | 0,12 | 0,22 |
| P ₂ O ₅ | <0,1 | <0,1 | 0,1 | 0,1 |
| SiO ₂ | 67,83 | 64,80 | 68,60 | 66,46 |
| TiO ₂ | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| BaO | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Co ₂ O ₃ | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Cr ₂ O ₃ | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| PbO | <0,05 | <0,05 | <0,1 | <0,1 |
| SrO | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| ZnO | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| ZrO ₂ /Hf | 22,38 | 26,69 | 13,63 | 16,22 |
| Li ₂ O | 7,93 | 6,45 | 9,90 | 7,95 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |

Conforme observado da Tabela 10, para ambos sistemas vitrocerâmicos, ocorreu aumento no teor de alumina, como possível consequência das etapas de moagem a que os compactos vitrocerâmicos foram submetidos para obtenção dos pós para realização da análise química. Verificou-se também a diminuição do teor de lítio e aumento no teor de sódio, uma vez que estes eram os íons de troca. Contudo, a diminuição da fração de lítio não é proporcional ao aumento da fração de sódio, mas, quando analisados em relação aos teores dos outros óxidos, verifica-se que a proporção está na diminuição de lítio e sílica e no aumento de sódio e zircônio. Não havendo uma fonte externa que pudesse resultar em uma contaminação de zircônio nas amostras, esta diferença foi associada ao erro de leitura do equipamento de análise química.

Ao comparar as quantificações dos teores de sódio obtidos via análise química por energia dispersiva (Tabela 8) e por fluorescência de raios X (Tabela 10) verificou-se que os valores são semelhantes, principalmente para as vitrocerâmicas do sistema LZSA. Esta observação indicou que os elevados teores de coeficientes de difusão apresentados também na Tabela 8 estão representando de maneira adequada os processos de troca iônica em banho de sal de NaNO_3 para os sistemas vitrocerâmicos estudados.

Para finalizar a apresentação e discussão dos resultados obtidos com as caracterizações das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após os diferentes ciclos de troca iônica pelo método do banho de sal com NaNO_3 , a Tabela 11 apresenta um comparativo dos resultados obtidos nesta pesquisa com os outros trabalhos de pesquisa citados nesta seção.

Os aumentos nos valores de resistência mecânica apresentados pelas vitrocerâmicas do sistema LZS são menores do que os verificados em trabalho de pesquisa com vitrocerâmicas monolíticas do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ realizado por Li *et al.* (2020). Após a cristalização nas temperaturas de 610 e 900 °C, as vitrocerâmicas foram submetidas à troca iônica em banho de sal nas condições descritas na Tabela 11. Foram obtidos teores de sódio na superfície das amostras de até 5,5% (em mol), camadas de troca iônica entre 10 e 45 μm e valores de resistência mecânica entre 500 e 610 MPa, em que os maiores resultados foram verificados com a troca iônica a 385 °C por 64 h de imersão no banho.

Para comparação dos resultados, no trabalho de pesquisa de Li *et al.* (2019), foram feitos ciclos de troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, conforme descrito na Tabela 11. Foram obtidos teores médio de sódio na superfície das amostras de 4,5% (em mol) em todas as condições analisadas, com camadas de troca iônica de até 90 μm . Como consequência, o valor de resistência mecânica à flexão foi de 100 MPa (antes da troca iônica) para valores de até 400 MPa (após a troca iônica).

Tabela 11 – Comparativos dos resultados obtidos com as caracterizações de vidros e vitrocerâmicas submetidos ao processo de troca iônica por banho de sal de NaNO₃.

| MATERIAL | VITROCERÂMICA SINTERIZADA LZS | VIDRO LS | VITROCERÂMICA MONOLÍTICA LS | VITROCERÂMICA SINTERIZADA LZSA | VIDRO LAS | VITROCERÂMICA MONOLÍTICA LAS |
|---|--|--|------------------------------------|--|--|----------------------------------|
| Referência | Esta tese | Li <i>et al.</i> (2019) | Li <i>et al.</i> (2020) | Esta tese | Aaldenberg <i>et al.</i> (2016) | Andrews <i>et al.</i> (2019) |
| Ciclo de troca iônica | 470 a 500 °C e 15 min a 3 h | 315 a 380 °C e 3,75 min a 8 h | 315 a 450 °C e 15 min a 128 h | 430 a 450 °C e 15 min a 3 h | 520 °C e 5 a 60 min | 320 a 520 °C e 2 a 8 h |
| Teor de sódio na superfície (%molar) | 0,7 a 4,8 | até 4,5 | até 5,5 | 0,3 a 2,5 | | 10 a 13 |
| Profundidade da camada de troca iônica (µm) | Até 2500 | até 90 | 10 a 45 | Até 2300 | Até 180 | Até 80 |
| Teor médio de sódio (%mássico) | 0,20 a 3,11 | - | - | 0,23 a 1,03 | - | - |
| Coefficiente de difusão(cm ² /s) | 3,48 x10 ⁻⁵ a 68,25 x10 ⁻⁵ (Equação de Boltzmann-Matano) e 7,31 x10 ⁻⁵ a 131,16 x10 ⁻⁵ (Segunda Lei de Fick) | - | - | 1,03 x10 ⁻⁵ a 75,43 x10 ⁻⁵ (Equação de Boltzmann-Matano) e 0,52 x10 ⁻⁵ a 158,40 x10 ⁻⁵ (Segunda Lei de Fick) | 1,8 ± 0,2 x 10 ⁻⁸ (variação da massa da amostra) | |
| Resistência mecânica à flexão (MPa) | 110 (antes da troca iônica) a 130 (depois da troca iônica) | 100 (antes da troca iônica) a 400 (depois da troca iônica) | 500 a 610 (depois da troca iônica) | 130 (antes da troca iônica) a 90 (depois da troca iônica) | 100 (antes da troca iônica) e 340 a 400 (depois da troca iônica) | 800 (depois da troca iônica) |
| Módulo de Weibull | 10,34 (antes da troca iônica) a 23,65 e 13,29 (depois da troca iônica) | - | - | 6,46 (antes da troca iônica) a 8,19 e 25,16 (depois da troca iônica) | 4,7 (antes da troca iônica) a 10,5 (depois da troca iônica) | 13 a 16 (depois da troca iônica) |

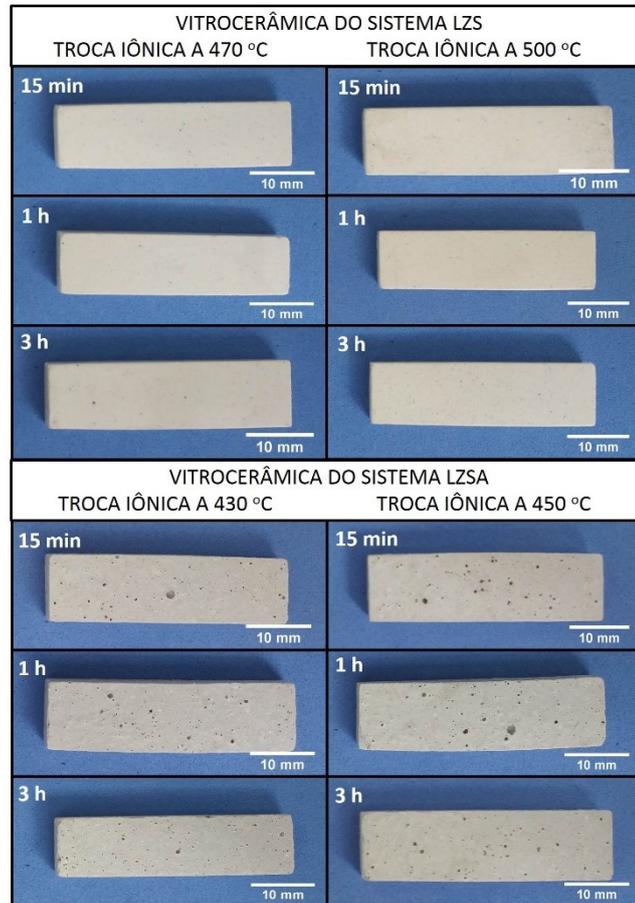
No trabalho de pesquisa de Aaldenberg *et al.* (2016), conforme verificado na Tabela 11, foram obtidos aumentos nos valores de resistência mecânica de 100 MPa (antes da troca iônica) para 340 a 400 MPa (após os processos termoquímicos), sem apresentar tendência clara de variação da resistência mecânica com o aumento do tempo de imersão. Estes aumentos de até 400% foram superiores aos verificados nas vitrocerâmicas LZS e LZSA com o mesmo método da troca iônica, que foram valores máximos de 20%. O melhor valor de módulo de Weibull apresentou aumento de 4,7 (antes da troca iônica) para 10,5 (após troca iônica a 15 min), valor este que é consideravelmente menor do que o melhor resultado de módulo de Weibull obtido nesta pesquisa de doutorado para este método de troca iônica, que foi de aproximadamente 25, conforme verificado na Tabela 11 e Figura 19.

Uma semelhança observada nos trabalhos de pesquisa de Li *et al.* (2020) em vitrocerâmicas monolíticas do sistema LS e de Li *et al.* (2019) em vidros do sistema LAS foi a diferença significativa entre o teor de sódio na superfície das amostras (em média 5% em mol) e o valor observado em profundidades de camada de troca iônica de até 50 μm , com valores médios de 1% em mol, conforme verificado na Tabela 11. Nesta pesquisa de doutorado, a diminuição do teor de sódio na superfície das amostras (de 3 a 3,5% em massa para as vitrocerâmicas do sistema LZS e de 1 a 1,7% em massa para as vitrocerâmicas do sistema LZSA) ocorreram em camadas de troca iônica de até 2500 μm , conforme verificado na Figura 18. Este resultado é um indicativo de que a diminuição significativa no teor de sódio em profundidades de camada de troca iônica de até 50 μm resulta na formação de tensões superficiais compressivas que promovem o reforço mecânico no material estudado.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS VITROCERÂMICAS DOS SISTEMAS LZS E LZSA APÓS TROCA IÔNICA PELO MÉTODO DO BANHO DE SAL DE KNO_3

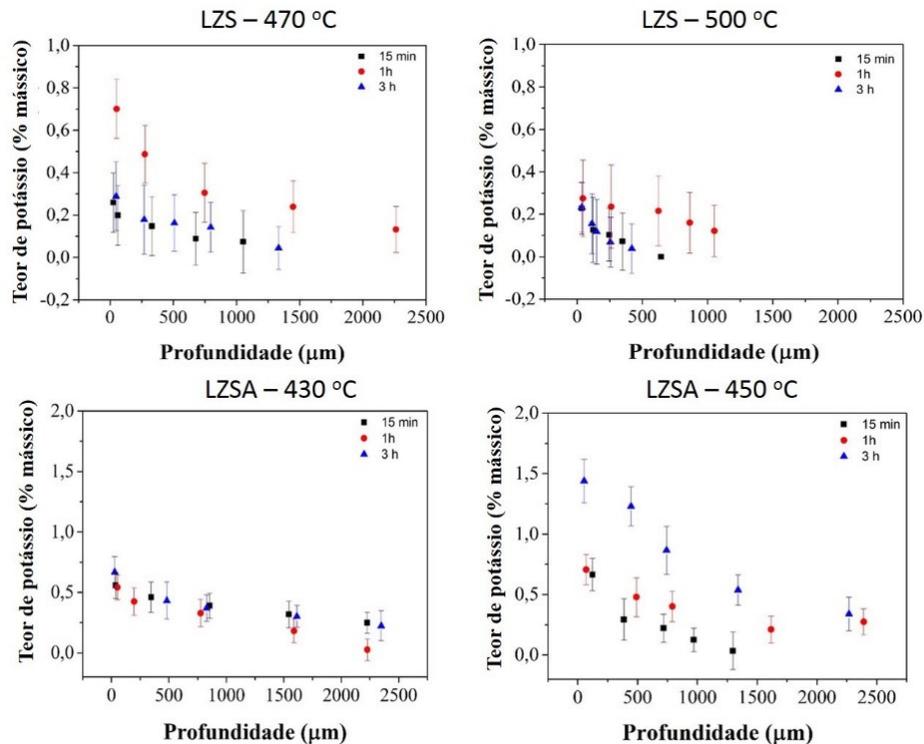
O aspecto geral dos corpos de prova das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após os processos de troca iônica em banho de sal de KNO_3 em diferentes condições são mostrados na Figura 24. Foi possível observar que não ocorreram quebras nas superfícies dos corpos de prova das vitrocerâmicas do sistema LZS em nenhum dos ciclos de troca iônica aplicados. Para as vitrocerâmicas do sistema LZSA submetidas a 3 h de imersão em banho de sal, para ambas temperaturas, foram verificados pequenos comprometimentos físicos como fissuras nas laterais dos corpos de prova. Também ocorreram desvios de planaridade nas vitrocerâmicas do sistema LZSA, principalmente àquelas submetidas a 1 h de imersão em banho de sal, em ambas temperaturas estudadas.

Figura 24 – Fotografia mostrando o aspecto geral das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de KNO_3 em diferentes condições.



O perfil de concentração de potássio para as vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após os diferentes processos de troca iônica é mostrado nos gráficos da Figura 25. Nas vitrocerâmicas do sistema LZS, foram obtidos valores de até 0,80% (em massa) a 470 °C, e valores de até 0,40% (em massa) a 500 °C. Estes valores foram significativamente inferiores aos teores de sódio (valores de até 3,5% em massa) obtidos com a troca iônica em banho de sal de NaNO_3 , conforme mostrado na Figura 18. Com relação às profundidades das camadas de troca iônica, o maior valor foi de aproximadamente 2300 μm para a condição de troca iônica em 470 °C por 1 h, seguido de 1400 μm para 3 h nesta mesma temperatura. Para todas as outras condições estudadas, os valores de profundidade de troca iônica não foram superiores a 1100 μm , inclusive com a temperatura de 500 °C.

Figura 25 – Perfil de concentração de potássio das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de KNO_3 em diferentes condições.



Para as vitrocerâmicas do sistema LZSA, foram verificados valores de potássio de até 0,70% (em massa) a 430 °C e de 1,50% (em massa) a 450 °C, por 3 h de imersão em ambos casos. As camadas de troca iônica encontradas correspondem a valores de até 2500 μm em ambas temperaturas e com diferentes tempos de imersão no banho. Este valor de camada de troca iônica nas vitrocerâmicas do sistema LZSA também foi obtido com os ciclos em banho de sal de NaNO_3 , conforme mostrado na Figura 18.

Utilizando as Equações 11 e 6, foram calculados os valores de coeficiente de difusão para as diferentes condições de troca iônica estudadas, e tais valores estão apresentados na Tabela 12. Para as vitrocerâmicas do sistema LZS tratadas termoquimicamente a 470 °C, foram encontrados valores de coeficiente de difusão entre $0,2 \times 10^{-5}$ e $3,0 \times 10^{-5}$ cm^2/s utilizando a Equação de Boltzmann-Matano (Equação 11) e entre $1,4 \times 10^{-5}$ e $40,9 \times 10^{-5}$ cm^2/s utilizando a segunda lei de Fick (Equação 6). Nos dois casos, verificaram-se aumentos nos valores dos coeficientes de difusão quando o tempo de patamar aumentou de 15 min para 1 h, seguido de uma diminuição quando o tempo de imersão no banho aumentou para 3 h. Os teores médios de potássio ficaram entre 0,2 e 0,4% (em massa), sendo o maior valor correspondente às amostras tratadas por 1 h.

Tabela 12 – Teor médio de potássio e valores do coeficiente de difusão obtidos por meio das equações de Boltzmann-Matano e segunda lei de Fick para as vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de KNO_3 em diferentes condições.

| Condição | Teor de potássio (% em massa) | Coeficiente de difusão ($\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) | |
|-----------------------------|----------------------------------|---|---|
| | | Calculado de acordo com a Equação de Boltzmann-Matano | Calculado de acordo com a Segunda lei de Fick |
| LZS 470 °C / 15 min | 0,2 ± 0,1 | 1,6 | 22,3 |
| LZS 470 °C / 1 h | 0,4 ± 0,1 | 3,0 | 40,9 |
| LZS 470 °C / 3 h | 0,2 ± 0,1 | 0,2 | 1,4 |
| LZS 500 °C / 15 min | 0,1 ± 0,1 | 0,7 | 0,9 |
| LZS 500 °C / 1 h | 0,2 ± 0,1 | 1,2 | 17,4 |
| LZS 500 °C / 3 h | 0,1 ± 0,1 | 0,1 | 0,2 |
| LZSA 430 °C / 15 min | 0,4 ± 0,2 | 11,0 | 70,1 |
| LZSA 430 °C / 1 h | 0,3 ± 0,1 | 2,00 | 12,9 |
| LZSA 430 °C / 3 h | 0,4 ± 0,1 | 1,0 | 8,4 |
| LZSA 450 °C / 15 min | 0,3 ± 0,1 | 10,0 | 12,9 |
| LZSA 450 °C / 1 h | 0,4 ± 0,2 | 3,5 | 4,5 |
| LZSA 450 °C / 3 h | 0,9 ± 0,2 | 4,8 | 5,9 |

As vitrocerâmicas do sistema LZS tratadas termoquimicamente a 500 °C apresentaram o mesmo comportamento das trocas iônicas a 470 °C. Os valores obtidos ficaram entre $0,1 \times 10^{-5}$ e $1,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Equação 11) e entre $0,2 \times 10^{-5}$ e $17,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Equação 6), em que os maiores valores foram verificados com 1 h. Os teores de potássio pouco variaram com os diferentes tempos de imersão, apresentando-se entre 0,1 e 0,20% (em massa).

Para as vitrocerâmicas do sistema LZSA, os valores de coeficiente de difusão apresentam tendência de diminuição com o aumento do tempo imersão em ambas temperaturas. A 430 °C, foram verificados valores entre $1,0 \times 10^{-5}$ e $11,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ utilizando a Equação 11 e entre $8,4 \times 10^{-5}$ e $70,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ com a Equação 6. A 450 °C, os valores de variaram entre $3,5 \times 10^{-5}$ e $10,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ com a Equação 11 e entre $4,5 \times 10^{-5}$ e $12,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ com a Equação 6. Os valores médios de potássio encontrados ficaram entre 0,3 e 0,9% (em massa) com ambas temperaturas.

Analogamente aos resultados mostrados na Tabela 8, isto é, para os coeficientes de difusão obtidos com troca iônica em banho de NaNO_3 , os coeficientes de difusão para as amostras tratadas termoquimicamente com KNO_3 calculados de acordo com a Segunda lei de Fick (Equação 6) foram superiores aos calculados por meio da Equação de Boltzmann-Matano (Equação 11). Estes resultados também estão de acordo com Day (1976) que indica que os valores de coeficientes de difusão obtidos após troca iônica com sais de potássio são menores do que os obtidos em amostras tratadas com sais de sódio em função da menor mobilidade atômica do íon de maior raio. Apesar de estarem na mesma ordem de grandeza, os valores calculados a partir da Equação 11 obtidos com a troca iônica com banho de sal de NaNO_3 variaram entre $1,0 \times 10^{-5}$ e $68,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, conforme dados da Tabela 8, e entre $0,2 \times 10^{-5}$ e $11 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, com a troca iônica com banho de sal de KNO_3 , conforme Tabela 12, para ambos sistemas vitrocerâmicos estudados.

No trabalho de pesquisa de Li *et al.* (2017) em que foi realizada a troca iônica por banho de sal de KNO_3 em vidros do tipo sódico-cálcico, nas condições descritas na Tabela 15, os valores de coeficiente de difusão obtidos pela Equação de Boltzmann-Matano foram da ordem de $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$.

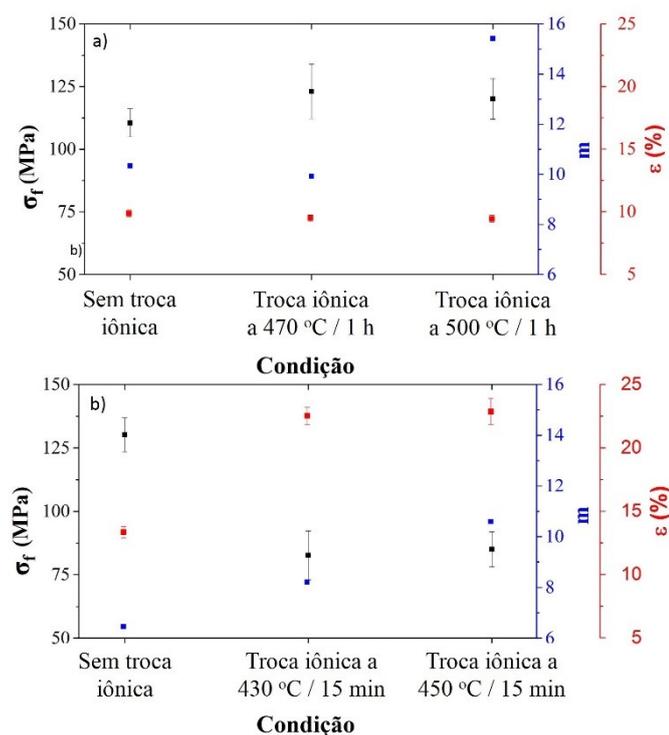
Para todas as condições de troca iônica estudadas por este método, os valores calculados pela Segunda lei de Fick foram superiores aos calculados pela Equação de Boltzmann-Matano, assim como verificado pelo método do banho de sal de NaNO_3 e discutido na Tabela 8. Analisando os resultados apresentados na Tabela 12, as condições mais próximas do equilíbrio foram com 3 h de imersão no banho de sal para as vitrocerâmicas LZS e acima de 1 h de imersão no banho de sal para as vitrocerâmicas LZSA, em ambas temperaturas. Estas foram as condições que resultaram em valores de coeficiente de difusão mais próximos pelas duas equações utilizadas.

A partir da análise da Tabela 12 verificou-se que, para as vitrocerâmicas do sistema LZS, as condições de troca iônica em banho de sal de KNO_3 que promoveram os maiores valores de coeficiente de difusão foram os tempos de imersão de 1 h, para ambas temperaturas estudadas. Para a vitrocerâmicas do sistema LZSA, os tempos de 15 min e de 3 h de imersão resultaram em teores de potássio semelhantes (considerando os valores dos erros de medida), mas com 15 min foram obtidos maiores valores de coeficiente de difusão. Com isto, estas foram as condições de processamento selecionadas para obtenção de amostras para realização das caracterizações física, mecânica, química e mineralógica.

A Figura 26 mostra os resultados das medidas de resistência mecânica à flexão (rótulo preto), módulo de Weibull (rótulo azul) e de porosidade (rótulo vermelho) das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA em duas condições de troca iônica em banho de sal de KNO_3 e sem a aplicação do processo termoquímico. Para as vitrocerâmicas do sistema LZS (Figura 26a), os valores de resistência mecânica apresentaram aumentos de 11,35 e 8,68% após os ciclos nas temperaturas de 470 °C e 500 °C, respectivamente. Este valor de aumento de resistência mecânica é inferior ao usualmente observado nas vitrocerâmicas monolíticas de dissilicato de lítio, que tem um aumento médio de 25%, conforme Li *et al.* (2019) e Fisher *et al.* (2008) quando a troca iônica é realizada por banho de sal de NaNO_3 , KNO_3 ou uma mistura de ambos. Considerando-se os valores dos erros experimentais apresentados na Figura 26a, observou-se que não houve diferença significativa entre os valores de resistência mecânica à flexão obtidos com as duas condições de troca iônica estudadas, para cada um dos dois sistemas vitrocerâmicos.

Com relação aos valores de porosidade, não foram verificadas diferenças significativas entre os valores obtidos antes e após os processos de troca iônica, indicando que os processos termoquímicos não modificaram a microestrutura das vitrocerâmicas do sistema LZS.

Figura 26 – Resistência mecânica à flexão (rótulo preto), módulo de Weibull (rótulo azul) e porosidade (rótulo vermelho) das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS e b) LZSA, antes e após de troca iônica em banho de sal de KNO_3 em diferentes condições.

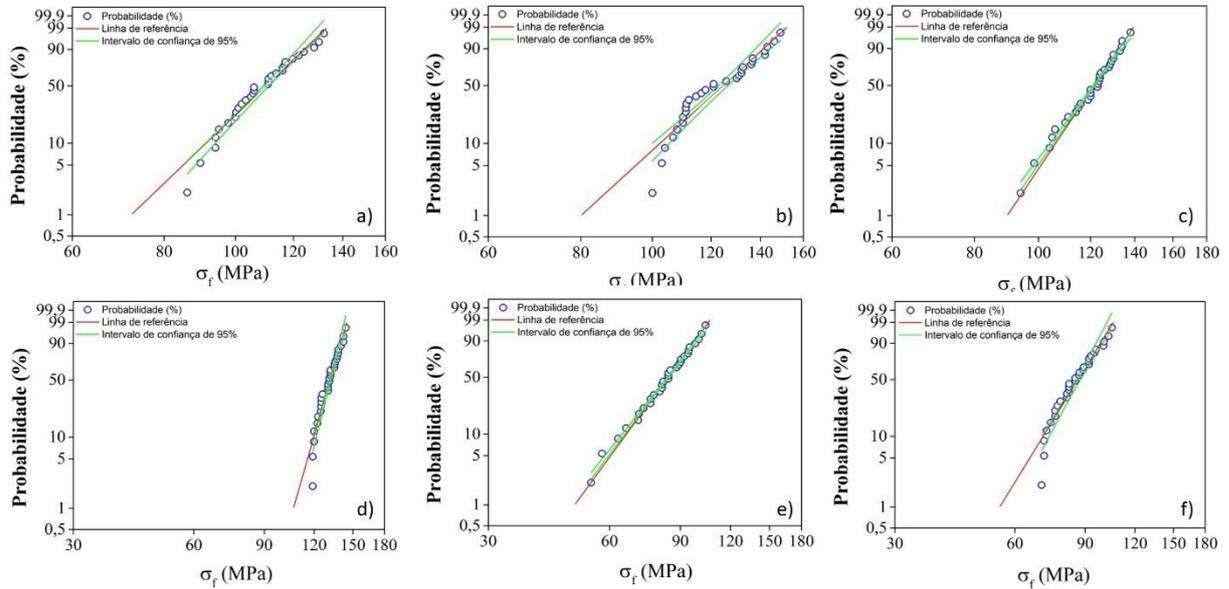


Entretanto, os valores do módulo de Weibull foram significativamente diferentes entre si, de modo que, antes dos processos de troca iônica o valor era de 10,34 e foi para 9,92 após troca iônica a 470 °C por 1 h, seguido de aumento para 15,42 com a troca iônica a 500 °C por 1 h. Estes resultados indicaram que a 470 °C e 1 h foram obtidos maiores valores de resistência mecânica e a 500 °C e 1 h foram obtidos resultados com menor dispersão de valores (maior confiabilidade).

Para as vitrocerâmicas do sistema LZSA, assim como verificado com a troca iônica em banho de sal de NaNO_3 na Figura 19b, a utilização do banho de sal de KNO_3 também resultou em diminuição de resistência mecânica (rótulo preto) entre 36,49 e 34,67%, com as temperaturas de 430 e 450 °C, com 15 min de imersão no banho, respectivamente, conforme mostrado na Figura 26b. Assim como verificado com as vitrocerâmicas do sistema LZS para troca iônica com KNO_3 , não houve diferenças significativas entre os resultados de resistência mecânica à flexão e porosidade (rótulo azul) após a aplicação de diferentes condições de tratamento termoquímico. Os valores de porosidade aumentaram cerca de 9% após a realização dos processos de troca iônica, como possível consequência das modificações microestruturais promovidas pelos ciclos termoquímicos. Os valores de módulo de Weibull apresentaram aumentos de 6,46 (condição sem troca iônica) para 8,21 (troca iônica a 430 °C e 15 min) e 10,60 (troca iônica a 450 °C e 15 min).

A Figura 27 mostra os gráficos de probabilidade Weibull obtidos para os processos de troca iônica em banho de sal de KNO_3 caracterizados para as vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA. Os valores de resistência característica (valores de resistência mecânica que correspondem a 63,2% dos resultados), calculados a partir da Equação 3, aumentaram de 114 MPa (antes da troca iônica) para valores de até 130 MPa (depois da troca iônica) nas vitrocerâmicas do sistema LZS. Já nas vitrocerâmicas do sistema LZSA, estes valores diminuíram de 134 MPa (antes da troca iônica) para cerca de 90 MPa (depois da troca iônica). O comportamento destes resultados foi semelhante ao apresentado pelo valor médio de resistência mecânica à flexão para este método de troca iônica, apresentado na Figura 26.

Figura 27 – Gráficos de probabilidade Weibull das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS sem aplicação de troca iônica, b) LZS após troca iônica a 470 °C por 1 h, c) LZS após troca iônica a 500 °C por 1 h, d) LZSA sem aplicação de troca iônica, e) LZSA após troca iônica a 430 °C por 15 min e f) LZSA após troca iônica a 450 °C por 15 min, utilizando o método de troca iônica em banho de sal de KNO_3 .

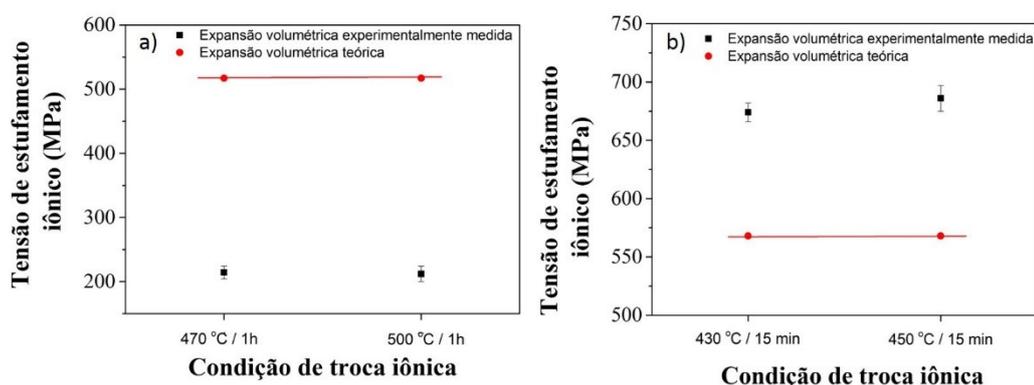


Para comparação dos resultados, no trabalho de pesquisa de Łączka *et al.* (2015) foram feitas trocas iônicas em banho de sal de KNO_3 de vitrocerâmicas monolíticas do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, cristalizadas entre 660 e 870 °C por 30 a 90 min. As condições de troca iônica estão descritas na Tabela 15. Os valores de resistência mecânica variaram de 314 MPa (antes da troca iônica) para valores de até 840 MPa após os processos termoquímicos. As camadas de troca iônica apresentaram profundidades médias de 20 μm e valores de módulo de Weibull de 6,12 (antes da troca iônica) para até 12,58 (após troca iônica).

Fisher *et al.* (2005) realizaram a troca iônica por banho de sal de KNO_3 em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio nas condições descritas na Tabela 15. O teor de potássio na superfície das amostras foi de 4,5% (em massa), com camadas de troca iônica de até 60 μm . A resistência mecânica teve variação entre 265,5 MPa (antes da troca iônica) e 331,4 MPa (após a troca iônica). Com relação ao módulo de Weibull, este parâmetro apresentou aumento de 5,3 antes da troca iônica para 8,9 após o processo termoquímico.

A Figura 28 indica valores de tensão de estufamento iônico conforme procedimento descrito no item 3.4.2. Os valores obtidos seguiram a mesma tendência daquela apresentada para as trocas com banho de sal de NaNO_3 , mas com aproximadamente o dobro dos valores, conforme comparação com a Figura 21.

Figura 28 – Tensão de estufamento iônico das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS e b) LZSA após troca iônica em banho de sal de KNO_3 em diferentes condições.

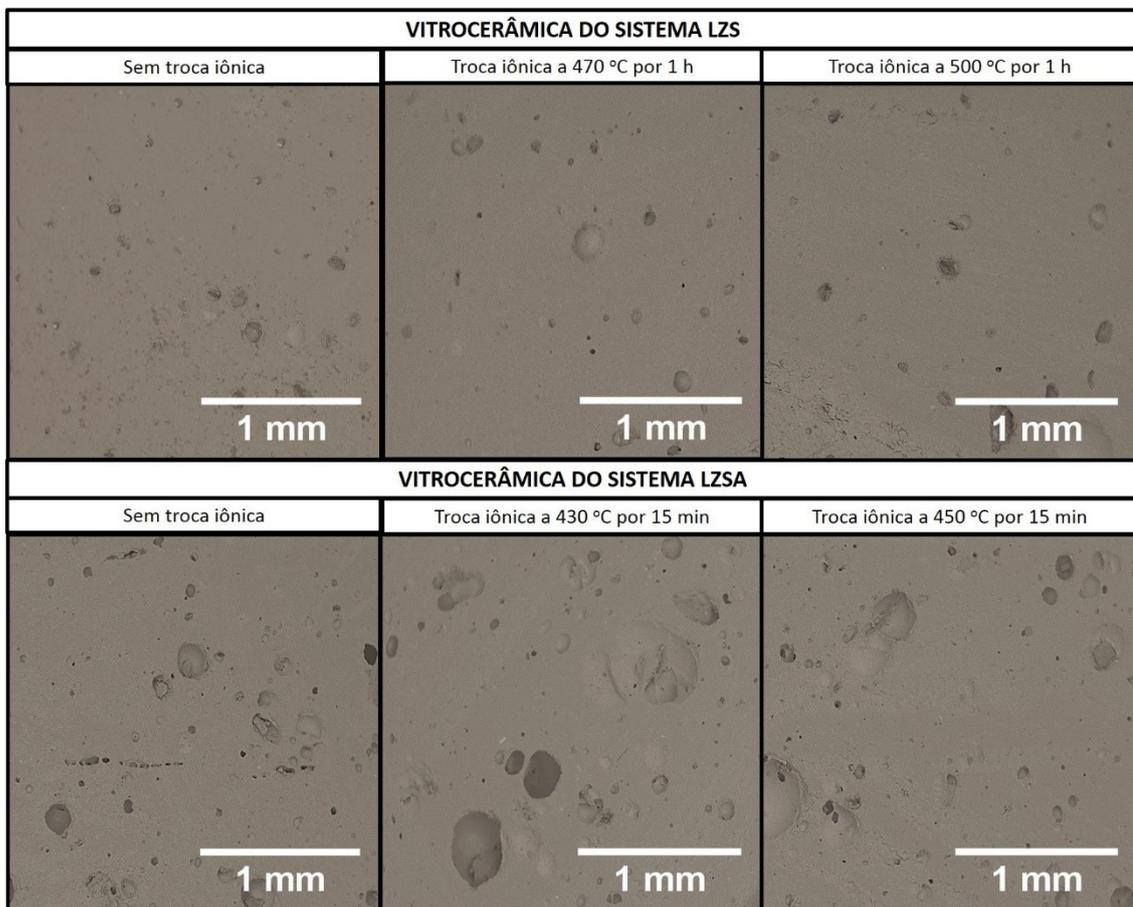


Nas vitrocerâmicas LZS, os resultados calculados a partir da expansão volumétrica teórica foram maiores quando comparados com aqueles calculados a partir da expansão volumétrica experimentalmente verificada (517 e 215 MPa, respectivamente), independente da condição de troca iônica estudada. Já nas vitrocerâmicas LZSA o comportamento verificado foi o oposto, ou seja os valores calculados a partir da expansão volumétrica teórica foram menores quando comparados com aqueles calculados a partir da expansão volumétrica experimentalmente verificada (568 e 680 MPa, respectivamente), independente da condição de troca iônica estudada. Esta pode ser uma explicação parcial do porquê os valores de resistência mecânica diminuíram nas vitrocerâmicas LZSA após a realização dos processos de troca iônica.

Para comparação, considera-se o trabalho de pesquisa de Aaldenberg *et al.* (2016) em que foram realizadas troca iônica em banho de sal de KNO_3 em vidros do sistema LAS, conforme procedimento descrito na Tabela 15, foram obtidas camadas de troca iônica de até 60 μm com máxima tensão compressiva estimada em 950 MPa.

Nas microscopias eletrônicas de varredura das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA antes e após os processos de troca iônica, apresentadas na Figura 29, foi possível verificar o aumento das porosidades nas vitrocerâmicas após a aplicação dos processos termoquímicos, conforme mostrado na Figura 26. Este aumento na porosidade após a realização dos processos termoquímicos pode estar relacionado às modificações estruturais, como o estufamento iônico decorrente dos processos de troca iônica. Além disto, como a sinterização ocorre por fluxo viscoso, os poros tendem a apresentar o formato arredondado.

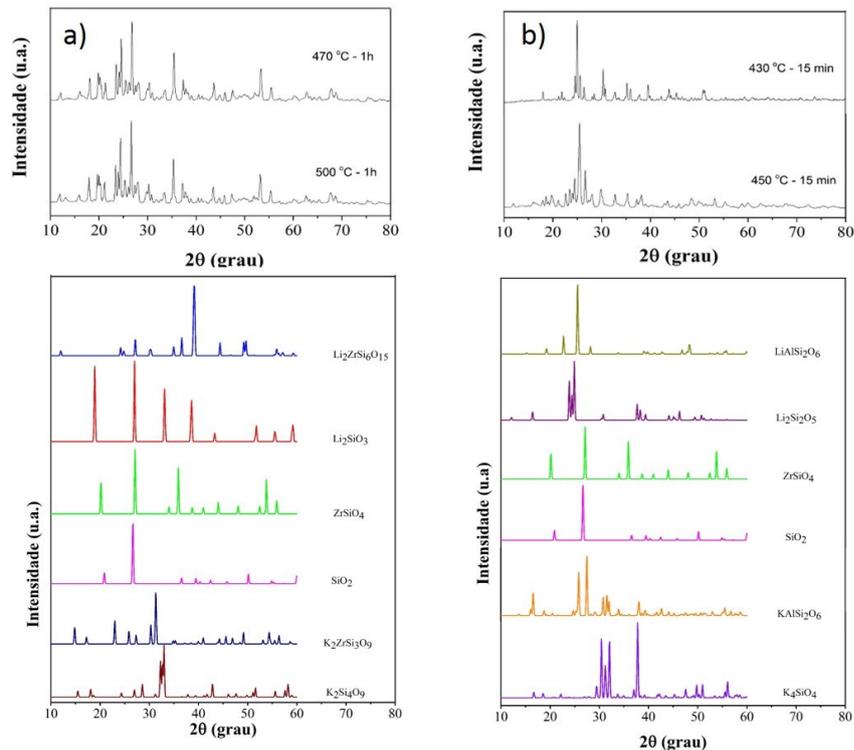
Figura 29 – Microscopia eletrônica de varredura das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA antes e após troca iônica em banho de sal de KNO_3 em diferentes condições (aumento de 40x).



As difratometrias de raios X em vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após os diferentes processos de troca iônica estão mostradas na Figura 30. Foi possível verificar que, para ambos sistemas vitrocerâmicos, não houve diferenças significativas entre as fases formadas com as temperaturas de tratamento termoquímico maiores ou menores. Quando comparados com as vitrocerâmicas não submetidas à troca iônica (Figura 16), observou-se a diminuição da fração amorfa, bem como o aumento do teor das fases cristalinas iniciais em função da substituição do Li pelo K, com a troca destes íons nestas fases.

Nas vitrocerâmicas do sistema LZS (Figura 30a) foram identificadas, além das fases cristalinas iniciais de silicato de zircônio e lítio ($\text{Li}_2\text{ZrSi}_5\text{O}_{16}$), metassilicato de lítio (Li_2SiO_3), silicato de zircônio (ZrSiO_4) e quartzo (SiO_2), as fases silicato de potássio ($\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$) e o silicato de zircônio e potássio ($\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$). Para as vitrocerâmicas do sistema LZSA (Figura 30b), além das fases iniciais dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), espodumênio- β ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), silicato de zircônio e lítio ($\text{Li}_2\text{ZrSi}_5\text{O}_{16}$), silicato de zircônio (ZrSiO_4) e quartzo (SiO_2), foram observadas as fases ortossilicato de potássio (K_4SiO_4) e o aluminossilicato de potássio, também chamado de leucita (KAlSi_2O_6).

Figura 30 – Difratogramas de raios X das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS e b) LZSA, após troca iônica com banho de sal de KNO_3 em diferentes condições.



Com este resultado, novamente observou-se que o mecanismo de troca iônica que atua nestes sistemas ocorreu nas fases cristalinas, uma vez que os difratogramas também foram caracterizados por leves deslocamento dos picos correspondentes, principal característica deste mecanismo, conforme descrição de Beall *et al.*, 2016.

As características teóricas (verificadas no banco de dados ICSD) das fases cristalinas obtidas com as vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA, em diferentes condições de ciclos de troca iônica, estão apresentadas na Tabela 13. Foram observados os maiores volumes das células e das densidades das fases cristalinas que contem K em relação às suas equivalentes com Li, como consequência do maior raio iônico apresentado pelo átomo de K. O estufamento iônico verificado nas vitrocerâmicas, apresentados na Figura 28 foi uma decorrência destes aumentos. Além disso, as fases cristalinas que contêm zircônio foram aquelas que apresentam os maiores valores de densidade, uma vez que este elemento é o mais pesado entre os elementos presentes nas composições vitrocerâmicas (CALLISTER, 2012).

Foi também possível verificar, a partir da Tabela 13, que as fases cristalinas que contêm potássio apresentaram coeficientes de expansão térmica maiores do que as suas equivalentes com lítio, além do fato de que as fases que contêm zircônio e alumina foram as que possuíam os menores valores de expansão térmica. As vitrocerâmicas do sistema LZSA apresentaram fases cristalinas após os processos de troca iônica com coeficientes de expansão térmica maiores do que as vitrocerâmicas LZS, conforme verificado na Tabela 13. O efeito da diferença entre os coeficientes de dilatação térmica das fases cristalinas formadas resulta da diferença entre a composição química da superfície da amostra e seu interior, proporcionando tensões no interior da amostra que podem interferir no comportamento mecânico das mesmas. Este efeito é chamado de desacordo dilatométrico, e apresenta influência significativa no sistema LS, conforme Li *et al.* (2019).

Como os sistemas vitrocerâmicos LZS e LZSA são baseados no LS, os comportamentos mecânicos destes sistemas também sofrem o efeito do desacordo dilatométrico. Este efeito foi mais evidente nas vitrocerâmicas do sistema LZSA que possuíam fases com os óxidos de alumínio e sódio que acentuaram as diferenças dilatométricas das fases cristalinas presentes, conforme verificado na Tabela 13. Além disso, o estufamento iônico apresentado pelas vitrocerâmicas do sistema LZSA foi superior aos apresentados pelas vitrocerâmicas LZS (Figura 28). A soma das tensões superficiais presentes nas vitrocerâmicas do sistema LZSA após os processos termoquímicos provavelmente resultou em um valor elevado que, combinado com a porosidade apresentada por estas (Figura 26), comprometeu a resistência mecânica à flexão, resultando em diminuição deste valor.

Tabela 13 – Características das fases cristalinas identificadas nas vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de KNO₃ em diferentes condições.

| Vitrocerâmica do sistema LZS | | | | | | |
|---|---------------|------------------|--------|------------------------------------|--------------------------------|---|
| Fase | PDF calculado | PDF experimental | ICSD | Volume da célula (Å ³) | Densidade (g/cm ³) | Coefficiente de expansão térmica linear (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹) |
| Li ₂ SiO ₃ | 01-070-0330 | 29-828 | 853 | 236,21 | 2,53 | 10,7 |
| Li ₂ ZrSiO ₅ | 01-083-1726 | 29-835 | 100631 | 2527,61 | 2,78 | 14,0 |
| ZrSiO ₄ | 01-075-1590 | 6-266 | 31130 | 256,75 | 4,74 | 3,4 |
| SiO ₂ | 01-070-7344 | 46-1045 | 93093 | 113,09 | 2,65 | 0,4 |
| K ₂ Si ₄ O ₉ | 01-075-1646 | 39-212 | 31201 | 360,11 | 3,09 | 16,6 |
| K ₂ ZrSi ₃ O ₉ | 01-070-4249 | - | 90684 | 420,73 | 3,14 | 9,50 |
| Vitrocerâmica do sistema LZSA | | | | | | |
| Fase | PDF calculado | PDF experimental | ICSD | Volume da célula (Å ³) | Densidade (g/cm ³) | Coefficiente de expansão térmica linear (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹) |
| Li ₂ Si ₂ O ₅ | 01-070-4856 | - | 280481 | 404,17 | 2,47 | 9,0 |
| LiAlSi ₂ O ₆ | 01-080-1560 | - | 69394 | 520,67 | 2,37 | 3,8 |
| ZrSiO ₄ | 01-075-1590 | 6-266 | 31130 | 256,75 | 4,74 | 3,4 |
| SiO ₂ | 01-070-7344 | 46-1045 | 93093 | 113,09 | 2,65 | 0,4 |
| K ₄ SiO ₄ | 01-079-1102 | - | 66073 | 633,28 | 2,61 | 22,5 |
| KAlSi ₂ O ₆ | 01-081-2221 | 38-1423 | 73663 | 2327,90 | 2,49 | 17,3 |

Fonte: ICSD (2020), Harper (2001), Laczka *et al.* (2014), Callister (2012), Steiner, Kelly e Giuseppetti (1997), Shermer (1956), Liang *et al.* (2017), Denry, Holloway e Rosenstiel (1998) e Park *et al.* (2007).

Para comparação, os vidros precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA apresentam valores de coeficiente de expansão térmica de $14,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e $12,1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente (TEIXEIRA *et al.*, 2019).

Após estas caracterizações, foi selecionada uma condição de troca iônica para cada sistema vitrocerâmico para determinação da análise química, resultado apresentado na Tabela 14. Conforme análise da Figura 26, as vitrocerâmicas não apresentaram variação significativa da resistência mecânica à flexão após os ciclos de troca iônica. Por este motivo, o critério utilizado para a seleção das condições novamente foi o módulo de Weibull. Para as vitrocerâmicas do sistema LZS, a condição escolhida foi a troca iônica a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h e para as vitrocerâmicas do sistema LZSA foi a troca iônica a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min.

Conforme análise da Tabela 14, para ambos sistemas vitrocerâmicos, ocorreram aumentos no teor de alumina, como possível consequência das etapas de moagem a que os compactos foram submetidos. Verificou-se também a variação dos íons de troca (Li e K), em que os teores de potássio obtidos foram inferiores aos teores de sódio verificados com a troca iônica em banho de sal de NaNO_3 , conforme comparação com a Tabela 10. Novamente, a diminuição observada da fração de lítio não foi proporcional ao aumento da fração do íon de troca, neste caso o potássio, mas a proporção foi relacionada com a diminuição do teor de Li_2O e SiO_2 e o aumento nos teores de K_2O e ZrO_2 . Não havendo uma fonte externa que pudesse resultar em uma contaminação de zircônio nas amostras, esta diferença foi associada ao erro de leitura do equipamento de análise química.

Ao comparar as quantificações dos teores de potássio obtidos via análise química por energia dispersiva (Tabela 12) e por fluorescência de raios X (Tabela 14) verificou-se que os valores foram bastante semelhantes para ambos sistemas vitrocerâmicos. Isto indicou que os elevados teores de coeficientes de difusão apresentados também na Tabela 12 estão representando de maneira adequada os processos de troca iônica por banho de sal de KNO_3 para os sistemas vitrocerâmicos estudados.

Tabela 14 – Composição química das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA antes e após troca iônica em banho de sal de KNO₃ em diferentes condições.

| Óxidos constituintes | Vitrocerâmica do sistema LZS (% em massa) | | Vitrocerâmica do sistema LZSA (% em massa) | |
|------------------------------------|---|--|--|--|
| | Antes da troca iônica | Após a troca iônica (500 °C / 1 h) | Antes da troca iônica | Após a troca iônica (450 °C / 15 min.) |
| | Al₂O₃ | 0,90 | 1,41 | 7,44 |
| CaO | <0,05 | <0,05 | <0,1 | <0,1 |
| Fe₂O₃ | <0,1 | 0,21 | <0,1 | 0,24 |
| K₂O | 0,05 | 0,19 | <0,05 | 0,19 |
| MgO | <0,1 | <0,05 | <0,05 | <0,05 |
| MnO | <0,05 | <0,01 | <0,05 | <0,05 |
| Na₂O | <0,1 | <0,1 | 0,12 | 0,13 |
| P₂O₅ | <0,1 | <0,05 | 0,1 | <0,1 |
| SiO₂ | 67,83 | 64,40 | 68,60 | 66,70 |
| TiO₂ | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,05 |
| BaO | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Co₂O₃ | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Cr₂O₃ | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| PbO | <0,05 | 0,11 | <0,1 | <0,1 |
| SrO | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| ZnO | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| ZrO₂/Hf | 22,38 | 27,32 | 13,63 | 16,45 |
| Li₂O | 7,93 | 6,25 | 9,90 | 7,96 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |

Para finalizar a apresentação e discussão dos resultados obtidos com as caracterizações das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após os diferentes ciclos de troca iônica pelo método do banho de sal com KNO₃, a Tabela 15 apresenta um comparativo dos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa com os outros trabalhos de pesquisa citados nesta seção.

Tabela 15 – Comparativos dos resultados obtidos com as caracterizações de vidros e vitrocerâmicas submetidos ao processo de troca iônica por banho de sal de KNO₃.

| | VITROCERÂMICA SINTERIZADA LZS | VIDRO LS | VITROCERÂMICA MONOLÍTICA LS | VITROCERÂMICA SINTERIZADA LZSA | VIDRO LAS | VITROCERÂMICA MONOLÍTICA LAS |
|--|--|---|--|---|--|--|
| Referência | Esta tese | Yatongchai e Morimoto (2006) | Fisher <i>et al.</i> (2005) | Esta tese | Aaldenberg <i>et al.</i> (2016) | Łączka <i>et al.</i> (2015) |
| Ciclo de troca iônica | 470 a 500 °C e 15 min a 3 h | 450 °C e 4 a 16 h | 400 °C por 11 h | 430 a 450 °C e 15 min a 3 h | 520 °C e 30 e 960 min | 400 a 420 °C e 9 a 16 h |
| Teor de potássio na superfície | 0,20 a 0,80% (em massa) | - | 4,5% (em massa) | 0,50 a 1,5% (em massa) | - | - |
| Profundidade da camada de troca iônica (µm) | Até 2300 | - | Até 60 | Até 2500 | Até 60 | Até 20 |
| Teor médio de sódio | 0,11 a 0,37% (em massa) | - | - | 0,27 a 0,88% (em massa) | - | - |
| Coefficiente de difusão (cm ² /s) | 0,12 x10 ⁻⁵ a 2,96 x10 ⁻⁵ (Equação de Boltzmann-Matano) e 0,15 x10 ⁻⁵ a 40,90 x10 ⁻⁵ (Segunda Lei de Fick) | - | - | 1,03 x10 ⁻⁵ a 11,04 x10 ⁻⁵ (Equação de Boltzmann-Matano) e 4,48 x10 ⁻⁵ a 70,12 x10 ⁻⁵ (Segunda Lei de Fick) | 6,0 ± 1,4 x 10 ⁻¹¹ (calculado a partir da variação da massa da amostra) | - |
| Resistência mecânica à flexão (MPa) | 110 (antes da troca iônica) a 120 (depois da troca iônica) | 146,4 (antes da troca iônica) a 82 a 250,9 (depois da troca iônica) | 265,5 (antes da troca iônica) a 331,4 (depois da troca iônica) | 130 (antes da troca iônica) a 80 (depois da troca iônica) | 100 (antes da troca iônica) a 280 a 590 (depois da troca iônica) | 314 (antes da troca iônica) a 840 MPa (depois da troca iônica) |
| Módulo de Weibull | 10,34 (antes da troca iônica) a 9,92 e 15,42 (depois da troca iônica) | - | 5,3 (antes da troca iônica) a 8,9 (depois da troca iônica) | 6,46 (antes da troca iônica) a 8,21 e 10,60 (depois da troca iônica) | 4,7 (antes da troca iônica) a 5,7 (depois da troca iônica) | 6,12 (antes da troca iônica) a 12,58 (depois da troca iônica) |

No trabalho de pesquisa de Yatongchai e Morimoto (2006) foi feita a troca iônica pelo método do banho de sal de KNO_3 em vidros e vitrocerâmicas do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ nas condições descritas na Tabela 15. Os valores de resistência mecânica verificados variaram de 146,4 MPa (antes da troca iônica) para valores entre 250,9 a 82 MPa (após a troca iônica), com tendência de diminuição do valor de resistência mecânica com o aumento do tempo de imersão no banho em decorrência da formação de trincas verificadas após os processos termoquímicos.

A vitrocerâmica monolítica obtida em tal trabalho de pesquisa foi obtida após nucleação a 500 °C por 15 h e cristalização a 700 °C por 10 h. Para a amostra com troca iônica a 450 °C e 16 h, o valor de resistência mecânica obtido foi de 288 MPa, sendo que o valor de resistência mecânica da vitrocerâmica sem troca iônica foi de 166,5 MPa. Para as amostras tratadas termoquimicamente a 550 °C, os valores de resistência mecânica variaram entre 246 e 333 MPa, em que o maior valor foi verificado com o tempo de imersão no banho de 16 h.

Em outro trabalho de pesquisa, de Aaldenberg *et al.* (2016), em que foram realizadas troca iônica em banho de sal de KNO_3 em vidros do sistemas $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ nas condições descritas na Tabela 15, o valor médio do coeficiente de difusão, calculado a partir da variação da massa da amostra, foi de $6,0 \pm 1,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$. Com relação aos valores de resistência mecânica, os autores verificaram a variação de 100 MPa antes da troca iônica para valores entre 280 e 590 MPa após os processos termoquímicos, com tendência de aumento ao aumentar-se do tempo de imersão. O melhor valor de módulo de Weibull que os autores obtiveram foi com o tempo de 960 min, em que este resultado aumentou de 4,7 antes da troca iônica para 5,7 após troca iônica.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS VITROCERÂMICAS DOS SISTEMAS LZS E LZSA APÓS TROCA IÔNICA PELO MÉTODO DA PASTA DE SAL DE NaNO_3

A Figura 31 mostra as vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após as trocas iônicas pelo método da pasta de sal, utilizando diferentes proporções Na:Li e parâmetros de ciclo, em temperaturas correspondentes a 100 °C abaixo do valor da T_g de cada sistema vitrocerâmico. As vitrocerâmicas do sistema LZS apresentaram quebras nas laterais das amostras obtidas após o tempo de permanência na temperatura máxima de 600 min, em ambas proporções Na:Li estudadas.

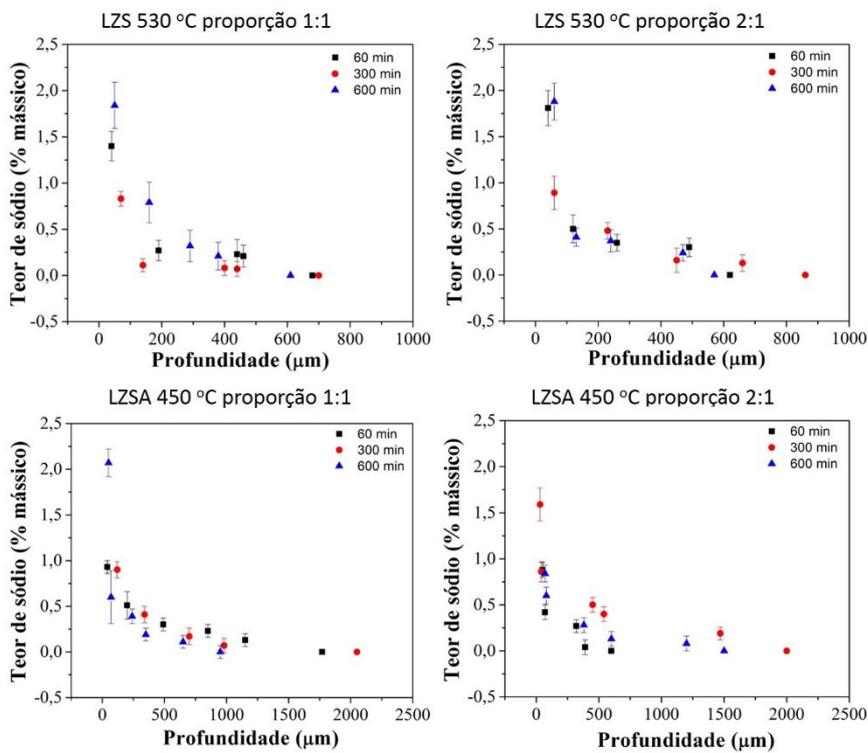
Figura 31 – Fotografia mostrando o aspecto geral das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica com pasta de sal de NaNO_3 em diferentes condições.



As linhas cinzas observadas nas amostras de vitrocerâmicas LZS obtidas com tempo de ciclo de 300 min e proporção Na:Li 1:1, além das amostras obtidas com tempo de ciclo de 600 min em ambas proporções Na:Li foram obtidas durante a retirada destas vitrocerâmicas dos cadinhos onde foram feitas as trocas iônicas. Em tais casos, as amostras ficaram parcialmente aderidas no cadinho utilizado para promover o processo termoquímico, e, ao fazer esta retirada com pinça e microespátula com colher de aço inox, resultou nas formações destas linhas sob as vitrocerâmicas. Já para as vitrocerâmicas do sistema LZSA, este comprometimento físico (quebra das laterais das amostras) foi também verificado em tempos de ciclo de 300 min.

A Figura 32 mostra perfis de concentração (teor) de sódio em função da espessura da camada de troca iônica das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após a troca iônica pelo método da pasta de sal de NaNO_3 em diferentes condições de ciclo.

Figura 32 – Perfil de concentração de sódio das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica com pasta de sal de NaNO_3 em diferentes condições.



Para as vitrocerâmicas do sistema LZS submetidas à troca iônica a 530 °C, utilizando a proporção Na:Li 1:1 foram obtidos valores de profundidade de camada de troca iônica de até 600 – 700 μm com os diferentes tempos de ciclos estudados, sendo que, na superfície da amostra, o maior valor foi obtido com o tempo de 600 min. Ao utilizar a proporção Na:Li 2:1 foram verificados valores máximos de camada de troca iônica entre 600 e 900 μm, em que o maior teor de sódio verificado na superfície da vitrocerâmica foi obtido com o tempo de ciclo de 60 min. Os maiores valores, em percentual mássico, do teor de sódio verificado na superfície das vitrocerâmicas com as duas proporções Na:Li estudadas foram semelhantes, com valores de aproximadamente 2%, contudo o tempo do ciclo de troca iônica utilizado com a proporção Na:Li 2:1 foi menor.

Os teores médios de sódio na superfície das vitrocerâmicas do sistema LZS com troca iônica pelo método da pasta de sal de NaNO_3 foram menores do que quando utilizado o banho de sal de NaNO_3 além de serem verificadas também menores profundidades de camada de troca iônica (pelo método do banho de sal, foram obtidos teores de sódio na superfície de até 3,5% em massa e profundidades de camada de troca iônica de até 2500 μm), conforme observado na Figura 18.

Para as vitrocerâmicas do sistema LZSA após a troca iônica pelo método da pasta de sal de NaNO_3 em diferentes condições de ciclo, foram verificadas profundidades de camadas de troca iônica de até 700 μm ao utilizar a proporção Na:Li 1:1 e entre 1500 e 2000 μm com a proporção Na:Li 2:1. Os maiores teores de sódio verificados na superfície das vitrocerâmicas foram obtidos com o tempo de ciclo de 600 min com a proporção Na:Li 1:1 e com o tempo de ciclo de troca iônica de 300 min com a proporção Na:Li 2:1, que foram valores de até 2% (em massa). Assim como verificado com as vitrocerâmicas do sistema LZS, o aumento da proporção Na:Li resultou na possibilidade de obtenção de teores de sódio semelhantes, mas com a utilização de menor tempo de ciclo termoquímico.

Os teores de sódio na superfície das vitrocerâmicas do sistema LZSA bem como os valores de profundidades de camadas de troca iônica utilizando o método da pasta de sal de NaNO_3 foi semelhante ao obtido quando o método de troca iônica aplicado foi o banho de sal de NaNO_3 , conforme comparação com a Figura 18.

A Tabela 16 mostra os teores médio de sódio obtidos após troca iônica pelo método da pasta de sal de NaNO_3 com diferentes condições de ciclo, além dos valores dos coeficientes de difusão obtidos com a Função de Green e Segunda lei de Fick (Equações 12 e 6, respectivamente).

As vitrocerâmicas do sistema LZS apresentaram teores de sódio entre 0,3% e 0,8% com as diferentes proporções Na:Li e, para as vitrocerâmicas do sistema LZSA, os teores de sódio obtidos variaram entre 0,4% e 0,7%. Para ambos sistemas vitrocerâmicos, os maiores teores de sódio foram obtidos com o tempo de ciclo de 600 min na proporção Na:Li 1:1, mas com os tempos de ciclo de 60 e 300 min para as vitrocerâmicas do sistema LZS e LZSA, respectivamente, com a proporção Na:Li 2:1.

Os valores dos coeficientes de difusão, calculados com a Equação de Green (Equação 12) obtidos após os ciclos de troca iônica nas vitrocerâmicas do sistema LZS variaram entre 0,5 e $13,9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ com proporção Na:Li 1:1 e entre 1,1 e $17,6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ usando a proporção Na:Li 2:1. Já para as vitrocerâmicas do sistema LZSA, os valores de coeficiente de difusão da troca iônica ficaram entre 0,5 e $75,6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ utilizando a proporção Na:Li 1:1 e entre 1,4 e $5,4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ao utilizar a proporção Na:Li 2:1. Para ambos sistemas e proporções Na:Li, o valor do coeficiente de difusão diminui com o aumento do tempo de patamar, além de resultar em valores ligeiramente maiores ao aplicar-se a Segunda Lei de Fick (Equação 6).

Tabela 16 – Teor médio de sódio e valores do coeficiente de difusão obtidos por meio das equações de Green e segunda lei de Fick para as vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica com pasta de sal de NaNO_3 em diferentes condições.

| Condição | Teor de sódio (% em massa) | Coeficiente de difusão ($\times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) | |
|----------------------------------|-------------------------------|--|---|
| | | Calculado de acordo com a Equação de Green | Calculado de acordo com a Segunda lei de Fick |
| LZS 1:1 530 °C / 60 min | 0,5 ± 0,1 | 11,0 | 13,9 |
| LZS 1:1 530 °C / 300 min | 0,3 ± 0,1 | 1,6 | 1,6 |
| LZS 1:1 530 °C / 600 min | 0,8 ± 0,2 | 0,5 | 0,7 |
| LZS 2:1 530 °C / 60 min | 0,7 ± 0,1 | 14,1 | 17,6 |
| LZS 2:1 530 °C / 300 min | 0,4 ± 0,1 | 3,3 | 5,5 |
| LZS 2:1 530 °C / 600 min | 0,7 ± 0,1 | 1,1 | 1,2 |
| LZSA 1:1 450 °C / 60 min | 0,4 ± 0,1 | 44,0 | 75,6 |
| LZSA 1:1 450 °C / 300 min | 0,4 ± 0,1 | 5,5 | 7,7 |
| LZSA 1:1 450 °C / 600 min | 0,6 ± 0,1 | 0,4 | 0,5 |
| LZSA 2:1 450 °C / 60 min | 0,4 ± 0,1 | 4,3 | 5,4 |
| LZSA 2:1 450 °C / 300 min | 0,7 ± 0,1 | 3,6 | 5,1 |
| LZSA 2:1 450 °C / 600 min | 0,4 ± 0,1 | 1,4 | 2,4 |

Os valores de coeficiente de difusão obtidos com a troca iônica nas vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA pelo método da pasta de sal de NaNO_3 (Tabela 16) são menores quando comparados tanto com aqueles obtidos com a troca iônica em banho de sal de NaNO_3 (Tabela 8) quanto com a troca iônica em banho de KNO_3 (Tabela 12), que foram valores da ordem de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Para comparação, considera-se o trabalho de pesquisa de Karlsson e Jonson (2010a) em que foram realizadas trocas iônicas pelo método da pasta de sal com uma mistura dos sais $\text{KNO}_3:\text{KCl}$, em proporções 2:1 e 1:2, nas condições descritas na Tabela 19. Os valores de coeficientes de difusão, calculado a partir da Equação de Green ficaram entre $1,4 \times 10^{-11}$ e $6,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, ou seja, valores inferiores aos obtidos nesta pesquisa de doutorado para este método de troca iônica, que foram da ordem de $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Ao contrário dos resultados mostrados na Tabela 8 para as vitrocerâmicas com troca iônica em banho de sal de NaNO_3 , os valores dos coeficientes de difusão para as vitrocerâmicas tratadas termoquimicamente pelo método da pasta de sal de NaNO_3 foram semelhantes com a utilização das diferentes equações, apesar da semelhança ser maior nas vitrocerâmicas do sistema LZS. Isto indica que as condições de troca iônica estudadas com o método da pasta de sal estão mais próximas das condições de equilíbrio do que as condições estudadas com o método do banho de sal.

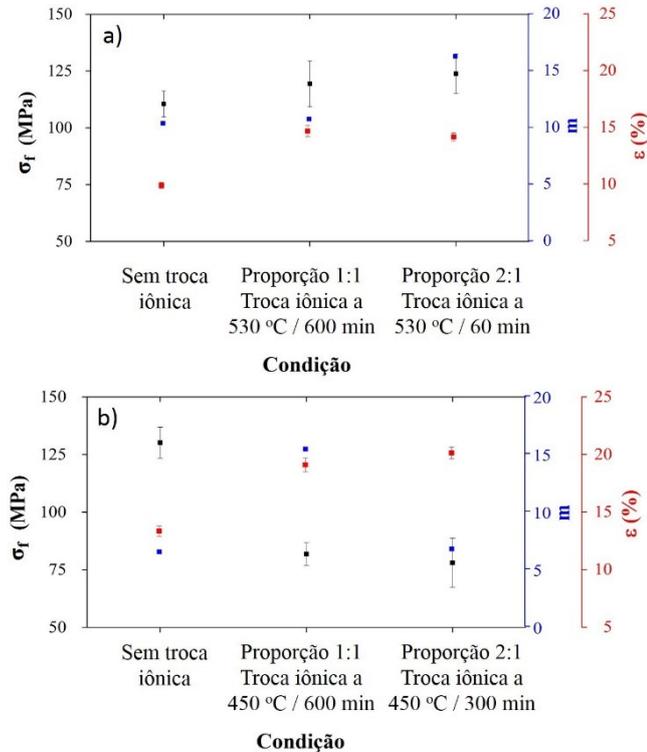
A partir da análise da Tabela 16, verificou-se que as condições de troca iônica pelo método de pasta de sal de NaNO_3 nas vitrocerâmicas do sistema LZS que promoveram os maiores teores de sódio foram com o tempo de 600 min e proporção Na:Li 1:1 e com o tempo de ciclo de 60 min e proporção Na:Li 2:1, ambas a 530 °C. Para as vitrocerâmicas do sistema LZSA, as condições que apresentaram os maiores teores de sódio foram com o tempo de 600 min e proporção Na:Li 1:1 e com o tempo de ciclo de 300 min e proporção Na:Li 2:1, ambas com a 450 °C. Com isto, estas foram as condições de processamento selecionadas para obtenção de amostras para realização das caracterizações posteriores.

A Figura 33 mostra os resultados das medidas de resistência mecânica à flexão, módulo de Weibull e de porosidade das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA em duas condições de troca iônica utilizando o método da pasta de sal de NaNO_3 e sem a aplicação do processo termoquímico.

Para as vitrocerâmicas do sistema LZS (Figura 33a), os valores de resistência mecânica à flexão (rótulo preto) aumentaram de aproximadamente 110 para 125 MPa, ou seja, aumentaram 14% com a aplicação da troca iônica. Este valor de aumento de resistência mecânica é inferior ao usualmente observado nas vitrocerâmicas monolíticas de dissilicato de lítio, que tem um valor médio de 25%, conforme Li *et al.* (2019) e Fisher *et al.* (2008) quando a troca iônica é realizada por banho de sal de NaNO_3 , KNO_3 ou uma mistura de ambos. Considerando-se os valores dos erros experimentais apresentados na Figura 33a, observou-se que não houve diferenças significativas entre os valores de resistência mecânica à obtidos com as duas condições de troca iônica estudadas, para cada um dos dois sistemas vitrocerâmicos.

Com relação à porosidade, foram obtidos aumentos de aproximadamente 4% após a realização dos ciclos de troca iônica, também sem diferença significativa entre os valores obtidos com as diferentes condições de tratamento termoquímicos estudados.

Figura 33 – Resistência mecânica à flexão (rótulo preto), módulo de Weibull (rótulo azul) e porosidade (rótulo vermelho) das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS e b) LZSA, antes e após troca iônica com pasta de sal de NaNO_3 em diferentes condições.



Os valores de módulo de Weibull (rótulo azul), contudo, foram significativamente diferentes entre si. A condição de troca iônica com a proporção Na:Li 1:1 e tempo de ciclo de 600 min promoveu o aumento de 10,34 (antes da troca iônica) para 10,71 e a proporção Na:Li 2:1 com tempo de ciclo de 60 min apresentou módulo de Weibull de 16,23. Estes resultados indicaram que ambas condições de troca iônica promoveram o aumento da resistência mecânica e da confiabilidade dos resultados, principalmente com a proporção Na:Li 2:1.

Quando comparados tanto os valores de resistência mecânica à flexão quanto os valores de módulo de Weibull das vitrocerâmicas do sistema LZS após troca iônica com pasta de sal de NaNO_3 e em banho de sal de NaNO_3 (Figura 19a), os aumentos nos valores foram menos expressivos (de 110 MPa para 130 MPa e de 10,34 para até 23,65).

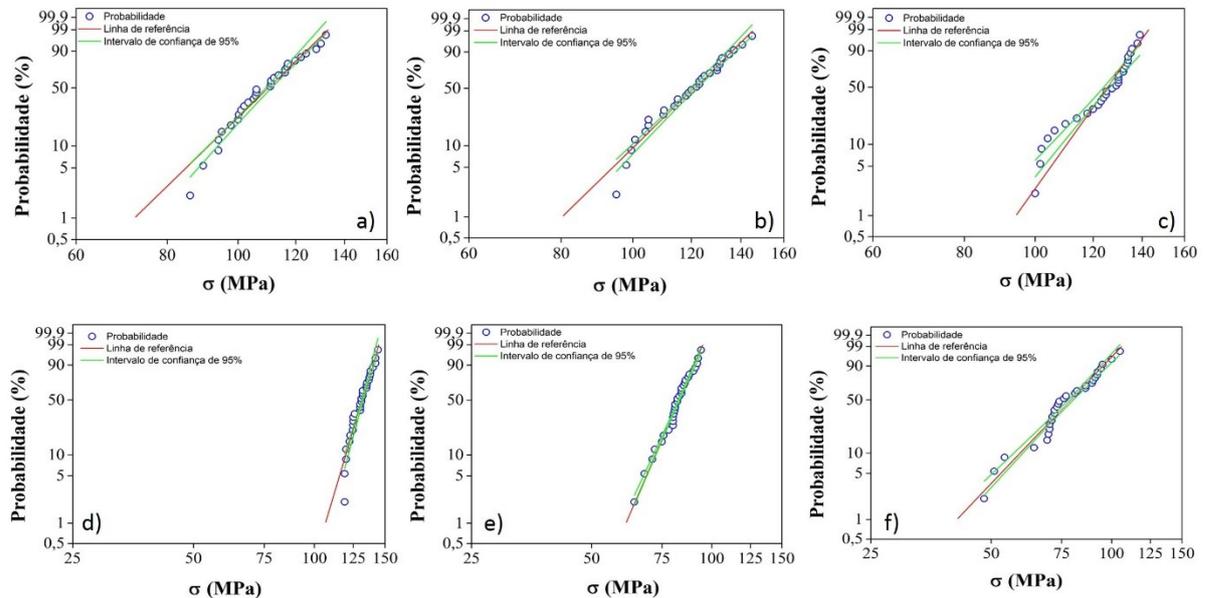
As vitrocerâmicas do sistema LZSA após troca iônica com pasta de sal de NaNO_3 , assim como aquelas obtidas após troca iônica em banho de sal de NaNO_3 ou KNO_3 , apresentaram diminuição nos valores de resistência mecânica à flexão (rótulo preto) de 130 para aproximadamente 75 MPa, ou seja, diminuição de 42%, conforme mostrado na Figura 33b. Esta diminuição no valor da resistência mecânica à flexão após a troca iônica com pasta de sal de NaNO_3 foi maior do que as observadas com troca iônica em banho de sal, tanto com NaNO_3 (Figura 19b, com valor de 90 MPa) quanto com KNO_3 (Figura 26b, com valor de 80). De maneira análoga ao verificado com as vitrocerâmicas do sistema LZS, não houve diferenças significativas entre os resultados de resistência mecânica à flexão e porosidade (rótulo azul) após a aplicação das diferentes condições de troca iônica. Os valores de porosidade aumentaram aproximadamente 7% após a realização dos ciclos termoquímicos.

Os valores de módulo de Weibull (rótulo azul) para as vitrocerâmicas do sistema LZSA foram de 6,46 (antes da troca iônica) para 15,38 após troca iônica a 450 °C e 600 min na proporção Na:Li 1:1 e 6,70 após troca iônica a 450 °C e 300 min na proporção Na:Li 2:1. Os resultados obtidos foram menores quando comparados com os obtidos com troca iônica em banho de sal de NaNO_3 (Figura 19b, com valor de até 25,16), mas foram maiores do que os obtidos com o banho de sal de KNO_3 (Figura 26b, com valor de até 10,60).

A Figura 34 apresenta os gráficos de probabilidade Weibull obtidos para as vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após os processos de troca iônica com pasta de sal de NaNO_3 . A partir da Equação 3, pode-se determinar o valor de resistência mecânica que corresponde à 63,2% dos resultados, também chamado de resistência característica (ZANOTTO, MIGLIORE, 1991).

Antes das trocas iônicas, os valores de resistência característica eram de 114 e 134 MPa para as vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA, respectivamente. Após os processos termoquímicos, estes valores aumentaram para 125 e 129 MPa nas vitrocerâmicas do sistema LZS e diminuíram para 85 e 84 MPa nas vitrocerâmicas do sistema LZSA, comportamento semelhante ao verificado na Figura 33 para os valores de resistência mecânica à flexão.

Figura 34 – Gráficos de probabilidade Weibull das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS sem aplicação de troca iônica, b) LZS após troca iônica a 530 °C e 600 min na proporção Na:Li 1:1, c) LZS após troca iônica a 530 °C e 60 min na proporção Na:Li 2:1, d) LZSA sem aplicação de troca iônica, e) LZSA após troca iônica a 450 °C e 600 min na proporção Na:Li 1:1 e f) LZSA após troca iônica a 450 °C e 300 min na proporção Na:Li 2:1.



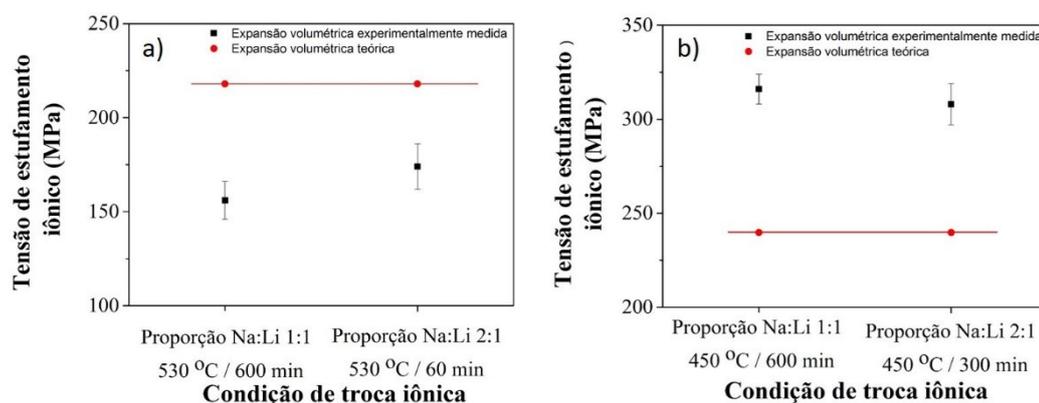
Yunqiu, Duvigneaud e Plumet (1986) fizeram um estudo utilizando a troca iônica no estado sólido de um vidro sílica-soda-cal (a resistência mecânica verificada com o método *Ring-on-Ring* foi de 14 MPa) e misturas de sais KCl+KNO₃ e KCl+ZnCl₂, com diferentes teores. A temperatura utilizada nos tratamentos termoquímicos foi de 500 °C com tempos de ciclo que variaram entre 1 e 24 h. Para as misturas KCl+KNO₃ foram verificados valores de resistência mecânica entre 14 e 40 MPa, camadas de troca iônica de até 70 μm e coeficientes de difusão entre 8×10^{-11} e 20×10^{-11} cm²/s (calculado pela segunda lei de Fick). Já para as misturas KCl+ZnCl₂, as resistências mecânicas após as trocas iônicas ficaram entre 17 e 60 MPa, com camadas de troca iônica de até 50 μm.

Para avaliar o comportamento mecânico de vidros sílica-soda-cal após a troca iônica em um único lado, aplicando o método da pasta de sal, Karlsson *et al.* (2013b) utilizaram as temperaturas de 450 e 515 °C, com tempo de ciclo de 10 h e uma mistura de sais KCl:KNO₃ na proporção 1:2. Após os tratamentos termoquímicos, os vidros foram lavados para remoção de resíduos dos sais e a caracterização mecânica foi realizada utilizando o procedimento *Ring-on-Ring*. Os valores de resistência mecânica obtidos foram de 120 MPa (antes da troca iônica) para 290 MPa a 450 °C e 235 MPa a 515 °C. Com relação ao módulo de Weibull, os valores foram de 4,6 (antes da troca iônica) para 12,1 a 450 °C e 4,8 a 515 °C.

Quando comparados os valores obtidos experimentalmente nesta pesquisa de doutorado com os citados por Karlsson *et al.* (2013b), que fizeram a troca iônica em vidros sódico-cálcicos nas condições que estão descritas na Tabela 19 verificam-se menores ganhos de resistência mecânica em vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica por pasta de sal de NaNO_3 . Os autores mencionados obtiveram aumentos de resistência mecânica de até 42%

A Figura 35 indica valores de tensão de estufamento iônico conforme procedimento descrito no item 3.4.2. Nas vitrocerâmicas LZS, os valores calculados a partir da expansão volumétrica teórica foram maiores quando comparados com aqueles calculados a partir da expansão volumétrica experimentalmente verificada (217 e 160 MPa, respectivamente), independente da condição de troca iônica estudada.

Figura 35 – Tensão de estufamento iônico das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS e b) LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições.

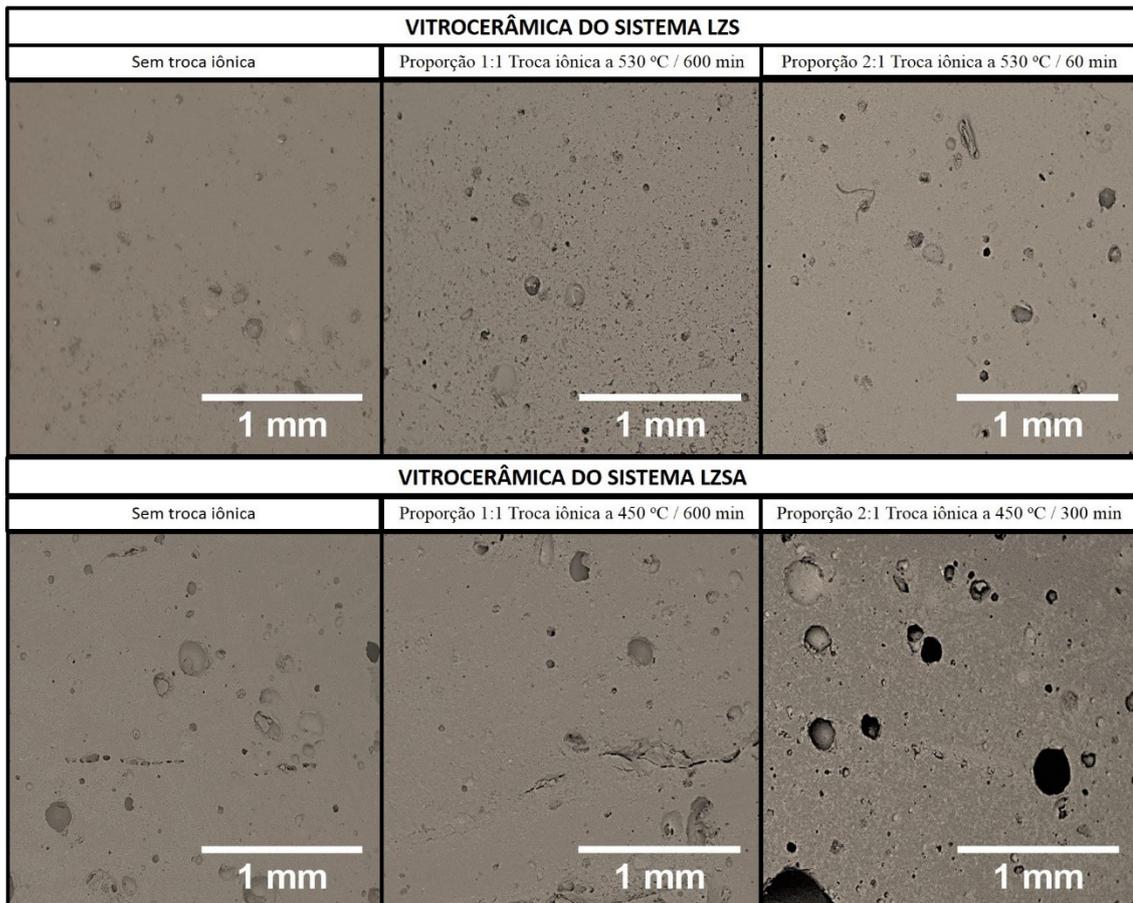


Já nas vitrocerâmicas LZSA o comportamento verificado foi o oposto, ou seja, os valores calculados a partir da expansão volumétrica teórica foram menores quando comparados com aqueles calculados a partir da expansão volumétrica experimentalmente verificada (240 e 310 MPa, respectivamente), independente da condição de troca iônica estudada. Esta pode ser uma explicação parcial do porquê os valores de resistência mecânica diminuíram nas vitrocerâmicas LZSA após a realização dos processos de troca iônica.

Os valores verificados tanto com as trocas iônicas com as vitrocerâmicas do sistema LZS quanto das vitrocerâmicas do sistema LZSA foram semelhantes àqueles obtidos utilizando o método do banho de sal de NaNO_3 , conforme apresentado na Figura 21.

As microscopias eletrônicas de varredura das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA antes e após os processos de troca iônica pelo método da pasta de sal de NaNO_3 são mostradas na Figura 36. Para ambos sistemas vitrocerâmicos foi possível verificar o aumento das porosidades nas vitrocerâmicas após os processos de troca iônica, conforme mostrado na Figura 33. De maneira análoga às vitrocerâmicas obtidas após troca iônica com banho de sal de NaNO_3 ou KNO_3 , o aumento da porosidade das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica pelo método da pasta de sal de NaNO_3 provavelmente está associado às modificações estruturais, como o estufamento iônico, produzido pelos processos termoquímicos estudados. Como a sinterização ocorre por fluxo viscoso, os poros tendem a apresentar o formato arredondado.

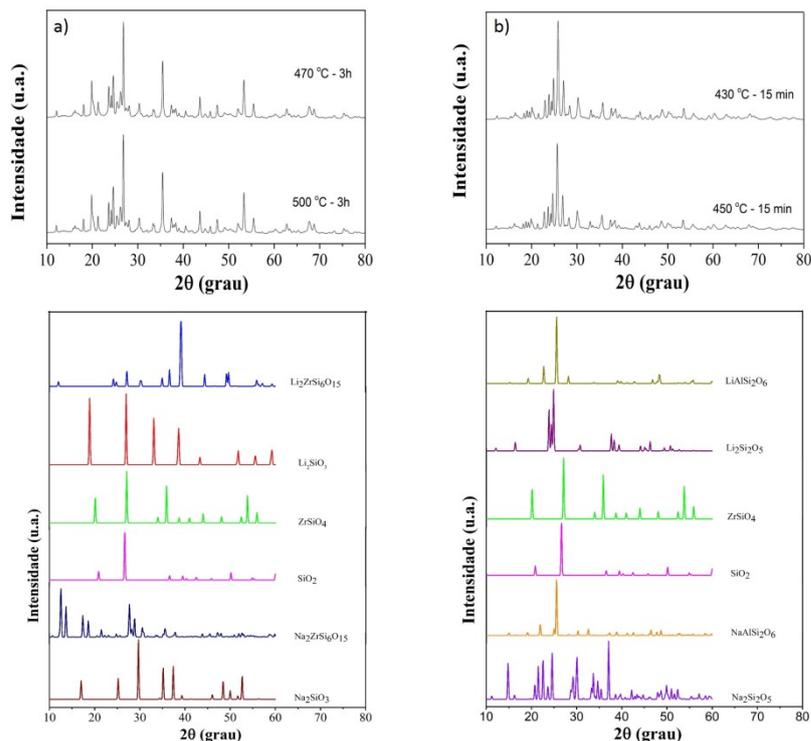
Figura 36 – Microscopias eletrônicas de varredura das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA antes a após troca iônica com pasta de sal de NaNO_3 em diferentes condições (aumento de 40x).



As difratometrias de raios X das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após os diferentes processos de troca iônica pelo método de pasta de sal de NaNO_3 estão apresentadas na Figura 37, em que foi possível verificar que não houve diferenças significativas entre as fases cristalinas formadas com as diferentes condições de troca iônica estudadas, para ambos sistemas vitrocerâmicos. Quando comparadas com as vitrocerâmicas não submetidas à troca iônica (Figura 16), observou-se a diminuição da fração amorfa, aumentando-se o teor das fases cristalinas iniciais em função da substituição do Li pelo Na em decorrência do processo de troca iônica.

Nas vitrocerâmicas do sistema LZS (Figura 37a) foram identificadas, além das fases cristalinas iniciais de silicato de zircônio e lítio ($\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$), metassilicato de lítio (Li_2SiO_3), silicato de zircônio (ZrSiO_4) e quartzo (SiO_2), as fases metassilicato de sódio (Na_2SiO_3) e silicato de zircônio e sódio ($\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$). Para as vitrocerâmicas do sistema LZSA (Figura 37b), além das fases iniciais dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), silicato de zircônio e lítio ($\text{Li}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$), espodumênio- β ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), silicato de zircônio (ZrSiO_4) e quartzo (SiO_2), foram observadas as fases dissilicato de sódio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) e aluminossilicato de sódio ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$).

Figura 37 – Difratogramas de raios X das vitrocerâmicas dos sistemas: a) LZS e b) LZSA, após troca iônica com pasta de sal de NaNO_3 em diferentes condições.



Com este resultado, observou-se novamente que o mecanismo de troca iônica que atuou nestes sistemas vitrocerâmicos ocorreu nas fases cristalinas, uma vez que os difratogramas também foram caracterizados por leves deslocamento dos picos correspondentes, principal característica deste mecanismo, conforme classificação de Beall *et al.* (2016).

Quando a troca iônica foi realizada em outras condições, mesmo para as vitrocerâmicas do sistema LZSA, o mecanismo que ocorre foi diferente. Este comportamento foi verificado no trabalho de pesquisa de Montedo, Ronsani e Oliveira (2012) onde a troca iônica foi realizada diretamente nos pós dos precursores vitrocerâmicos do sistema LZSA, misturando-os com sais de sódio (70% NaNO₃ e 30% Na₂SO₄), a 450 °C e tempos de ciclo entre 10 e 60 min. Após a lavagem e secagem dos pós, estes foram compactados (50 MPa) e sinterizados (800 °C por 30 min). Com isto, foram obtidos teores de até 14,25% de Na₂O, com redução proporcional do teor de lítio na composição, e nas análises mineralógicas não foi verificada a formação de novas fases, mas o aumento da fração amorfa de maneira significativa. Devido à esta característica, para estas condições de análises, conforme Beall *et al.* (2016), pode-se dizer que o mecanismo de troca iônica atuante foi a amorfização superficial.

As características teóricas (verificadas no banco de dados ICSD) das fases cristalinas obtidas com as vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA, em diferentes condições de ciclos de troca iônica com pasta de sal de NaNO₃, estão apresentadas na Tabela 17. Como os íons de troca foram o Li e Na, os quais correspondem aos mesmos íons de troca quando o método utilizado foi o banho de sal de NaNO₃, as fases cristalinas apresentadas são as mesmas, ou seja, a Tabela 17 é igual a Tabela 9. Esta tabela indica os maiores volumes das células e das densidades das fases que contêm Na em relação às suas equivalentes com Li, como consequência do maior raio iônico apresentado pelo átomo de Na, como por exemplo o Li₂SiO₃ (volume da célula = 236,32 Å³ e densidade = 2,53 g/cm³) e o Na₂SiO₃ (volume da célula = 306,62 Å³ e densidade = 2,64 g/cm³). O estufamento iônico verificado nas vitrocerâmicas, apresentados na Figura 35 foi uma decorrência destes aumentos. Além disso, as fases cristalinas que contêm zircônio foram aquelas que apresentam os maiores valores de densidade, uma vez que este elemento é o mais pesado entre os elementos presentes nas composições vitrocerâmicas (CALLISTER, 2012).

Foi também possível verificar, a partir da Tabela 17, que as fases cristalinas que contêm sódio apresentaram coeficientes de expansão térmica maiores do que as suas equivalentes com lítio, além do fato de que as fases que contêm zircônio e alumina foram as que apresentam os menores valores de expansão térmica. Assim como verificado para as vitrocerâmicas submetidas à troca iônica por banho de sal, com os dois sais de nitrato estudados, após a aplicação do método de troca iônica com pasta de sal de NaNO_3 foi verificado o efeito do desacordo dilatométrico das fases cristalinas obtidas, conforme detalhamento do conceito por Li *et al.* (2019).

Este efeito novamente foi mais evidente para as vitrocerâmicas do sistema LZSA, que possuíam fases cristalinas com os óxidos de alumínio e sódio em sua composição, os quais acentuaram as diferenças dilatométricas entre as fases. De maneira geral, portanto, os fatores que resultaram na diminuição da resistência mecânica das vitrocerâmicas deste sistema foram o efeito do desacordo dilatométrico e excesso de estufamento iônico (Figura 35), combinados com a porosidade (Figura 33) apresentada pelas vitrocerâmicas do sistema LZSA.

Para comparação, os vidros precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA apresentam valores de coeficiente de expansão térmica de $14,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e $12,1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente (TEIXEIRA *et al.*, 2019).

Conforme observado na Figura 33, as vitrocerâmicas não apresentaram variação significativa da resistência mecânica à flexão após as diferentes condições de troca iônica. Por este motivo, o critério utilizado para a seleção das condições a serem caracterizadas, assim como para as vitrocerâmicas submetidas à troca iônica por banho de sal com ambos nitratos, novamente foi o módulo de Weibull. Para as vitrocerâmicas do sistema LZS, a condição de troca iônica selecionada foi a $530 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 min e proporção Na:Li 2:1 e para as vitrocerâmicas do sistema LZSA a condição foi de troca iônica a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 600 min e proporção Na:Li 1:1. Os resultados da determinação da análise química para as condições de troca iônica selecionadas estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 17 – Características das fases cristalinas identificadas nas vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica com pasta de sal de NaNO₃ em diferentes condições.

| Vitrocerâmica do sistema LZS | | | | | | |
|---|---------------|------------------|-------------|------------------------------------|--------------------------------|---|
| Fase | PDF calculado | PDF experimental | ICSD | Volume da célula (Å ³) | Densidade (g/cm ³) | Coefficiente de expansão térmica linear (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹) |
| Li ₂ SiO ₃ | 01-070-0330 | 29-828 | 853 | 236,21 | 2,53 | 10,7 |
| Li ₂ ZrSiO ₅ | 01-083-1726 | 29-835 | 100631 | 2527,61 | 2,78 | 14,0 |
| ZrSiO ₄ | 01-075-1590 | 6-266 | 31130 | 256,75 | 4,74 | 3,4 |
| SiO ₂ | 01-070-7344 | 46-1045 | 93093 | 113,09 | 2,65 | 0,4 |
| Na ₂ SiO ₃ | 01-073-2115 | - | 24661 | 302,01 | 2,68 | 21,3 |
| Na ₂ ZrSi ₆ O ₁₅ | 01-074-2276 | 29-1294 | 01-083-1726 | 2527,61 | 2,78 | 12,2 |
| Vitrocerâmica do sistema LZSA | | | | | | |
| Fase | PDF calculado | PDF experimental | ICSD | Volume da célula (Å ³) | Densidade (g/cm ³) | Coefficiente de expansão térmica linear (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹) |
| Li ₂ Si ₂ O ₅ | 01-070-4856 | - | 280481 | 404,17 | 2,47 | 9,0 |
| LiAlSi ₂ O ₆ | 01-080-1560 | - | 69394 | 520,67 | 2,37 | 3,8 |
| ZrSiO ₄ | 01-075-1590 | 6-266 | 31130 | 256,75 | 4,74 | 3,4 |
| SiO ₂ | 01-070-7344 | 46-1045 | 93093 | 113,09 | 2,65 | 0,4 |
| Na ₂ Si ₂ O ₅ | 01-076-0784 | 29-1261 | 34688 | 471,18 | 2,57 | 15,9 |
| NaAlSi ₂ O ₆ | 01-080-1561 | - | 69395 | 539,18 | 2,49 | 8,5 |

Fonte: ICSD (2020), Harper (2001), Laczka *et al.* (2014), Callister (2012), Steiner, Kelly e Giuseppetti (1997), Shermer (1956), Liang *et al.* (2017) e Marr e Glasser (1979).

Tabela 18 – Composição química das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA antes e após troca iônica com pasta de sal de NaNO_3 em diferentes condições.

| Óxidos constituintes | Vidrocerâmica do sistema LZS (% em massa) | | Vidrocerâmica do sistema LZSA (% em massa) | |
|------------------------------------|---|---|--|---|
| | Antes da troca iônica | Depois da troca iônica a 530 °C / 60 min e proporção 2:1 | Antes da troca iônica | Depois da troca iônica a 450 °C / 600 min e proporção 1:1. |
| Al₂O₃ | 0,90 | 1,79 | 7,44 | 8,64 |
| CaO | <0,05 | <0,05 | <0,1 | <0,05 |
| Fe₂O₃ | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| K₂O | 0,05 | <0,1 | <0,05 | <0,05 |
| MgO | <0,1 | <0,1 | <0,05 | <0,05 |
| MnO | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 |
| Na₂O | <0,1 | 0,31 | 0,12 | 0,40 |
| P₂O₅ | <0,1 | <0,05 | 0,1 | <0,05 |
| SiO₂ | 67,83 | 65,17 | 68,60 | 65,28 |
| TiO₂ | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,05 |
| BaO | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Co₂O₃ | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Cr₂O₃ | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| PbO | <0,05 | <0,05 | <0,1 | <0,1 |
| SrO | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| ZnO | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| ZrO₂/Hf | 22,38 | 26,76 | 13,63 | 17,64 |
| Li₂O | 7,93 | 6,34 | 9,90 | 7,65 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |

O resultado da caracterização química apresentado na Tabela 18 seguiu o mesmo padrão verificado pelas vitrocerâmicas submetidas à troca iônica em banho de sal de NaNO_3 (Tabela 10): os teores de alumina e zircônio aumentaram e os teores de óxido de lítio e silício diminuíram. Contudo, foram obtidos teores de óxido de sódio maiores utilizando o método de troca com a pasta de sal (Tabela 18) quando comparado ao banho de sal (Tabela 10). Verificando os teores de sódio obtidos pelos dois métodos, observou-se que para as vitrocerâmicas do sistema LZS os valores obtidos foram iguais (0,30% em massa), contudo as vitrocerâmicas do sistema LZSA resultaram em maior teor quando o método de troca iônica foi o da pasta de sal (0,40% em massa) quando comparado com o banho de sal (0,22% em massa).

Novamente, ao comparar as quantificações dos teores de sódio obtidos via análise química por energia dispersiva (Tabela 16) e por fluorescência de raios X (Tabela 18) verificou-se que os valores foram semelhantes, o que indicou que os elevados teores de coeficientes de difusão apresentados também na Tabela 16 estão representando de maneira adequada os processos de troca iônica estudados.

Para finalizar a apresentação e discussão dos resultados obtidos com as caracterizações das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após os diferentes ciclos de troca iônica pelo método da pasta de sal com NaNO_3 , a Tabela 11 apresenta um comparativo dos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa com os outros trabalhos de pesquisa citados nesta seção que utilizaram este mesmo método de troca iônica.

Em trabalho de pesquisa que realizou a troca iônica pelo método da pasta de sal, Karlsson e Jonson (2010a) utilizaram o vidro de sílica-soda-cal e uma mistura dos sais $\text{KNO}_3:\text{KCl}$, em proporções 2:1 e 1:2. Após os tratamentos termoquímicos nas condições descritas na Tabela 19, os valores de coeficientes de difusão calculados com a Equação de Green (Equação 12) variaram entre $1,4 \times 10^{-11}$ e $6,8 \times 10^{-11}$ cm^2/s , em que os valores máximos foram obtidos a 520 °C, para ambas proporções utilizadas, com profundidade de camada de troca iônica de até 80 μm .

Tabela 19 – Comparativos dos resultados obtidos com as caracterizações de vidros e vitrocerâmicas submetidos ao processo de troca iônica pelo método da pasta de sal.

| | VITROCERÂMICA SINTERIZADA LZS | VITROCERÂMICA SINTERIZADA LZSA | VIDRO SÍLICA SÓDICO-CÁLCICO | VIDRO SÍLICA SÓDICO-CÁLCICO | VIDRO SÍLICA SÓDICO-CÁLCICO | VIDRO SÍLICA SÓDICO-CÁLCICO |
|--|--|--|--|---|---|---|
| Referência | Esta tese | Esta tese | Karlsson e Jonson (2010a) | Karlsson, Jonson e Wondraczek (2012) | Yunqiu, Duvigneaud e Plumet (1986) | Karlsson <i>et al.</i> (2013b) |
| Sal utilizado | NaNO ₃ | NaNO ₃ | KNO ₃ e KCl nas proporções 2:1 e 1:2 | CuCl, AgCl, RbCl, NaCl e CsCl | KCl+KNO ₃ e KCl+ZnCl ₂ , com diferentes teores | KNO ₃ e KCl na proporção 1:2 |
| Ciclo de troca iônica | 530 °C e 60 a 600 min com proporção Na:Li de 1:1 e 2:1 | 450 °C e 60 a 600 min com proporção Na:Li de 1:1 e 2:1 | 460 e 520 °C e 10 h | 460 e 540 °C e 10 h | 500 °C e 1 a 24 h | 450 e 515 °C e 10 h |
| Teor na superfície | 0,80 a 2,0% (em massa) | 0,50 a 2,2% (em massa) | 21% (em massa) | Cu: 13% (em mol) Ag: 2% (em mol) Rb: 14% (em mol) Cs: 2,5% (em mol) | - | |
| Profundidade da camada de troca iônica (µm) | Até 900 | Até 2000 | Até 80 | Cu: Até 35 Ag: Até 90 Rb: Até 10 Cs: Até 7 | KCl+KNO ₃ : Até 70 KCl+ZnCl ₂ : Até 50 | |
| Teor médio | 0,27 a 0,74% (em massa) | 0,39 a 0,67% (em massa) | - | - | - | |
| Coefficiente de difusão (cm ² /s) | 0,48 x10 ⁻⁸ a 14,09 x10 ⁻⁸ (Equação de Green) e 0,71 x10 ⁻⁸ a 17,64 x10 ⁻⁸ (Segunda Lei de Fick) | 0,45 x10 ⁻⁸ a 44,00 x10 ⁻⁸ (Equação de Green) e 0,53 x10 ⁻⁸ a 75,65 x10 ⁻⁸ (Segunda Lei de Fick) | 1,4 x10 ⁻¹¹ a 6,8 x10 ⁻¹¹ (Equação de Green) | Cu: 1,3 x10 ⁻¹¹ a 8,9 x10 ⁻¹¹ (Equação de Green) Ag: 2,8 x10 ⁻¹⁰ a 1,1 x10 ⁻⁹ (Equação de Green) Rb: 1,1 x10 ⁻¹² a 1,7 x10 ⁻¹² (Equação de Green) Cs: 5,4 x10 ⁻¹³ a 6,2 x10 ⁻¹³ (Equação de Green) | KCl+KNO ₃ : 8x10 ⁻¹¹ e 20x10 ⁻¹¹ (Segunda Lei de Fick) | |
| Resistência mecânica à flexão (MPa) | 110 (antes da troca iônica) a 125 (depois da troca iônica) | 130 (antes da troca iônica) a 75 (depois da troca iônica) | - | - | KCl+KNO ₃ : 14 e 40 KCl+ZnCl ₂ : 17 a 60 | 120 (antes da troca iônica) para 290 e 235 (depois da troca iônica) |
| Módulo de Weibull | 10,34 (antes da troca iônica) a 10,71 e 16,23 (depois da troca iônica) | 6,46 (antes da troca iônica) a 15,38 e 6,70 (depois da troca iônica) | - | - | - | 4,6 (antes da troca iônica) a 12,1 e 4,8 (depois da troca iônica) |

Em trabalho de pesquisa, Karlsson, Jonson e Wondraczek (2012) realizaram a troca iônica pelo método da pasta de sal (sais à base de cobre, ouro, rubídio e céσιο) em vidros sílica-soda-cal, utilizando as condições de troca iônica descritas na Tabela 19. Os coeficientes de difusão foram calculados utilizando a equação de Green (Equação 12), apresentando valores entre $1,3 \times 10^{-11}$ e $8,9 \times 10^{-11}$ cm^2/s com profundidades de camadas de troca iônica de até 35 μm para o cobre e entre $2,8 \times 10^{-10}$ e $1,1 \times 10^{-9}$ cm^2/s com profundidades de camadas de troca iônica aproximadas de 90 μm para o ouro. Para o rubídio, os valores de coeficientes de difusão ficaram entre $1,1 \times 10^{-12}$ e $1,7 \times 10^{-12}$ cm^2/s com profundidade máxima da camada de troca iônica de 10 μm e para o céσιο os coeficientes de troca iônica ficaram entre $5,4 \times 10^{-13}$ e $6,2 \times 10^{-13}$ cm^2/s com espessuras de camadas de troca iônica de até 7 μm .

Comparando-se os valores obtidos experimentalmente com esta pesquisa de doutorado e os apresentados nas literaturas citadas, verificou-se a possibilidade de obtenção de maiores valores coeficientes de difusão e de espessuras de camadas de troca iônica pelo método da pasta de sal de NaNO_3 nas vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA do que para as composições vítreas termoquimicamente tratadas nas condições experimentais citadas nas bibliografias.

4.6 COMPARATIVOS DOS RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES

Para finalizar a apresentação dos resultados, a Tabela 20 apresenta um comparativo entre os resultados obtidos com as caracterizações das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA após a aplicação dos processos de troca iônica pelos métodos de banho de sal com nitrato de sódio e de potássio, e pelo método da pasta de sal de nitrato de sódio.

Com relação às condições de troca iônica, para relembrar, as temperaturas aplicadas nos processos de troca iônica foram determinadas a partir dos valores de transições vítreas dos precursores vitrocerâmicos, que foram de 630 °C para o sistema LZS e de 550 °C para o sistema LZSA. Foram estudados dois métodos de troca iônica (banho de sal e pasta de sal), utilizando dois sais de nitratos (sódio e potássio), totalizando três metodologias de troca iônica: método do banho de sal com nitrato de sódio, método do banho de sal com nitrato de potássio e método da pasta de sal com nitrato de sódio.

Tabela 20 – Comparativos dos resultados obtidos com as caracterizações das vitrocerâmicas LZS e LZSA obtidas após os diferentes processos de troca iônica estudados.

| Método de troca iônica | BANHO DE SAL | | PASTA DE SAL | BANHO DE SAL | | PASTA DE SAL |
|---------------------------------|--|---|--|--|---|--|
| | Sal | KNO ₃ | NaNO ₃ | KNO ₃ | NaNO ₃ | |
| Sistema vitrocerâmico | LZS | | | LZSA | | |
| Ciclo de troca iônica | 470 a 500 °C e 15 min a 3 h | 470 a 500 °C e 15 min a 3 h | 530 °C e 60 a 600 min com proporção Na:Li de 1:1 e 2:1 | 430 a 450 °C e 15 min a 3 h | 430 a 450 °C e 15 min a 3 h | 450 °C e 60 a 600 min com proporção Na:Li de 1:1 e 2:1 |
| Teor na superfície (% em massa) | 0,20 a 0,80 | 0,5 a 3,5 | 0,80 a 2,0 | 0,50 a 1,5 | 0,2 a 1,8 | 0,50 a 2,2 |
| Camada de troca iônica (µm) | Até 2300 | Até 2500 | Até 900 | Até 2500 | Até 2300 | Até 2000 |
| Teor médio (% em massa) | 0,11 a 0,37 | 0,20 a 3,11 | 0,27 a 0,74 | 0,27 a 0,88 | 0,23 a 1,03 | 0,39 a 0,67 |
| D (cm ² /s) | 0,1 x10 ⁻⁵ a 40,9 x10 ⁻⁵ | 3,5 x10 ⁻⁵ a 131,2 x10 ⁻⁵ | 0,5 x10 ⁻⁸ a 17,6 x10 ⁻⁸ | 1,0 x10 ⁻⁵ a 70,1 x10 ⁻⁵ | 0,5 x10 ⁻⁵ a 158,4 x10 ⁻⁵ | 0,4 x10 ⁻⁸ a 75,6 x10 ⁻⁸ |
| ε(%) | Antes da troca iônica: 9,86 | | | Antes da troca iônica: 13,35 | | |
| | 9,50 e 9,44 (depois da troca iônica) | 12,63 e 12,59 (depois da troca iônica) | 14,60 e 14,15 (depois da troca iônica) | 22,53 e 22,87 (depois da troca iônica) | 18,42 e 18,53 (depois da troca iônica) | 19,10 e 20,13 (depois da troca iônica) |
| σ _f (MPa) | Antes da troca iônica: 110 | | | Antes da troca iônica: 130 | | |
| | 120 (depois da troca iônica) | 130 (depois da troca iônica) | 125 (depois da troca iônica) | 80 (depois da troca iônica) | 90 (depois da troca iônica) | 75 (depois da troca iônica) |
| σ _o (MPa) | Antes da troca iônica: 114 | | | Antes da troca iônica: 134 | | |
| | 129 e 125 (depois da troca iônica) | 132 e 137 (depois da troca iônica) | 125 e 129 (depois da troca iônica) | 88 e 90 (depois da troca iônica) | 96 e 99 (depois da troca iônica) | 85 e 84 (depois da troca iônica) |
| m | Antes da troca iônica: 10,34 | | | Antes da troca iônica: 6,46 | | |
| | 9,92 e 15,42 (depois da troca iônica) | 23,65 e 13,29 (depois da troca iônica) | 10,71 e 16,23 (depois da troca iônica) | 8,21 e 10,60 (depois da troca iônica) | 8,19 e 25,16 (depois da troca iônica) | 15,38 e 6,70 (depois da troca iônica) |
| TEI (MPa) | 517 e 215 | 217 e 130 | 217 e 160 | 568 e 680 | 240 e 300 | 240 e 310 |

Nos processos de troca iônica utilizando o método do banho de sal, foram utilizadas temperaturas de ciclo de 470 e 500 °C para a vitrocerâmica LZS e de 430 e 450 °C para a vitrocerâmica LZSA, com tempos de imersão no banho entre 15 min e 3 h. Para a troca iônica utilizando o método da pasta de sal, as temperaturas aplicadas foram de 530 °C para a vitrocerâmica LZS e de 450 °C para a vitrocerâmica LZSA, com tempos de permanência na temperatura máxima entre 60 e 600 min, com proporções Na:Li de 1:1 e de 2:1.

Os teores mais elevados de sódio na superfície das amostras após os processos de troca iônica foram obtidos com o método do banho de sal, com teores de até 3,5% (em massa), para as vitrocerâmicas LZS. Já para a vitrocerâmica LZSA, os teores máximos foram obtidos com o método da pasta de sal, e ficaram na faixa de 2,2% (em massa). Os maiores teores de potássio obtidos nas superfícies das amostras após os processos de banho de sal foram obtidos com as vitrocerâmicas LZSA, com teores de até 1,5% (em massa).

Os diferentes sais de nitrato promoveram camadas de troca iônica de até 2500 μm , para ambos sistemas vitrocerâmicos, utilizando o método do banho de sal. Contudo, com o método da pasta de sal, os valores foram de até 900 μm para a vitrocerâmica LZS e até 2000 μm para a vitrocerâmica LZSA. Estes resultados são condizentes com os valores de coeficientes de difusão calculados para os diferentes processos termoquímicos, em que foram verificados valores da ordem de 10^{-5} cm^2/s para o método do banho de sal e valores da ordem de 10^{-8} cm^2/s para o método da pasta de sal. Em todas as condições estudadas, os valores obtidos pela Segunda Lei de Fick foram superiores aos verificados pela abordagem de Boltzmann-Matano (método do banho de sal) ou Equação de Green (método da pasta de sal).

A análise sistêmica dos resultados obtidos nos fornece algumas informações interessantes. Por exemplo, as caracterizações mecânicas apresentaram o mesmo comportamento após a aplicação dos diferentes processos de troca iônica, ou seja, verificaram-se aumentos para as vitrocerâmicas LZS e diminuição para as vitrocerâmicas LZSA. Para os processos com banho de sal, os valores foram de 110 MPa (antes da troca iônica) para 130 MPa (após troca com NaNO_3) e 120 MPa (após troca com KNO_3) para as vitrocerâmicas LZS. Já para as vitrocerâmicas LZSA, os valores foram de 130 MPa (antes da troca iônica) para 90 MPa (após troca com NaNO_3) e 80 MPa (após troca com KNO_3). O método da pasta de sal resultou em valores de 125 e 75 MPa para as vitrocerâmicas LZS e LZSA, respectivamente. A ação combinada do efeito do desacordo dilatométrico, do estufamento iônico (em que o valor experimental foi superior ao teórico para todas as condições estudadas) e da porosidade resultou em tensões superficiais excessivas, com conseqüente diminuição dos valores de resistência mecânica para as vitrocerâmicas LZSA após os diferentes processos de troca iônica.

Com relação aos valores de porosidade, foram obtidos aumentos de até 5% nas vitrocerâmicas do sistema LZS após os diferentes processos de troca iônica e aumentos de até 10% nas vitrocerâmicas do sistema LZSA. Considerando-se os valores dos erros experimentais obtidos, observou-se que não há diferença significativa tanto entre os valores de resistência mecânica quando de porosidade obtidos nas vitrocerâmicas LZS e LZSA com cada uma das duas condições de troca iônica estudadas, para cada método aplicado.

Os valores de módulo de Weibull obtidos após os diferentes processos termoquímicos apresentaram aumentos para todas as condições estudadas, sendo as mais expressivas obtidas com o método de banho de sal de NaNO_3 para os dois sistemas vitrocerâmicos estudados, em que os aumentos foram de 10,34 para 23,65 para a vitrocerâmica LZS e de 6,46 para 25,16 com a vitrocerâmica LZSA.

Comparando-se, então, os resultados (em nível geral) obtidos com a troca iônica pelo método do banho de sal com nitrato de sódio e de potássio, verificou-se que o sal de sódio resultou em melhor eficiência no processo químico. Esta conclusão também é interessante do ponto de vista econômico, uma vez que o nitrato de sódio é mais barato e de comercialização mais fácil do que o nitrato de potássio (que tem sua venda controlada).

Ao comparar as caracterizações gerais obtidas com as duas metodologias de troca iônica utilizando o nitrato de sódio, observou-se que ambos os métodos apresentaram resultados semelhantes, apesar do método da pasta de sal resultar em menores valores de coeficientes de difusão quando comparados ao método do banho de sal. Contudo, o método da pasta é experimentalmente mais fácil de ser aplicado, além de resultar em menores teores de resíduos (vapores do sal e água da lavagem dos compactos) ao final do processo de troca iônica. O método do banho de sal, contudo, é energeticamente mais econômico, uma vez que são necessárias menores temperaturas de ciclo e tempos de patamares.

5 CONCLUSÃO

A caracterização térmica do precursor vitrocerâmico do sistema LZS indicou que a cristalização ocorre em aproximadamente 870 °C e sua fusão a 970 °C. Já para o precursor vitrocerâmico do sistema LZSA, foram verificadas as temperaturas de cristalização de 660 e 890 °C e a temperatura de fusão de 960 °C. Com isto, foram selecionadas as temperaturas entre 800 e 950 °C e entre 750 e 900 °C para a realização do estudo do comportamento físico e mecânico prévio aos processos de troca iônica dos sistemas LZS e LZSA, respectivamente.

A caracterização física e mecânica das vitrocerâmicas LZS sinterizadas entre 800 e 950 °C indicaram aumento da porosidade dos compactos com o incremento da temperatura de sinterização, em função da aproximação da temperatura de fusão, com conseqüente diminuição do valor da resistência mecânica. Já para as vitrocerâmicas LZSA sinterizadas entre 750 e 900 °C as tendências apresentadas foram de diminuição da porosidade até 850 °C, com posterior aumento da mesma, sendo que a resistência mecânica apresentou tendência inversa. Estes resultados indicaram que as condições de processamento que resultaram em materiais vitrocerâmicos com as melhores características do ponto de vista do comportamento físico e mecânico foram de 900 °C para a vitrocerâmica LZS e de 850 °C para a vitrocerâmica LZSA.

As fases cristalinas identificadas nos compactos vitrocerâmicos LZS e LZSA foram as mesmas já verificadas em estudos anteriores com tais sistemas vitrocerâmicos, mesmo na forma monolítica: silicatos de zircônio e lítio, metassilicato de lítio, silicato de zircônio e quartzo para a vitrocerâmica LZS e dissilicato de lítio, espodumênio-β, silicato de zircônio e quartzo para a vitrocerâmica LZSA.

Os maiores valores de camada de troca iônica foram verificados com os tempos de imersão de 3 h para o banho de sal de NaNO_3 e de 1 h para o banho de sal de KNO_3 , para a vitrocerâmica LZS. Já para a vitrocerâmica LZSA, o tempo de 15 min resultou nos maiores valores, para ambas temperaturas e sais estudados. Com relação às trocas iônicas com o método da pasta de sal, a proporção Na:Li 2:1 proporcionou a necessidade de menores tempos de patamar, para ambos sistemas vitrocerâmicos. Este valor diminuiu de 600 min (com a proporção Na:Li 1:1, em ambos sistemas) para 60 min com a vitrocerâmica LZS e para 300 min com a vitrocerâmica LZSA.

Os resultados das análises químicas via fluorescência de raios X realizadas nas vitrocerâmicas submetidas aos diferentes processos de troca iônica foram semelhantes aos valores médios verificados nas análises por energia dispersiva, o que corrobora os bons resultados dos cálculos de difusão apresentados.

Com relação à caracterização mineralógica das vitrocerâmicas LZS e LZSA após os ciclos de troca iônica em todos os métodos estudados, foi verificado que não há diferença significativa entre os resultados apresentados nas duas temperaturas estudadas. As fases cristalinas presentes antes dos processos químicos foram mantidas, verificando-se uma substituição parcial do lítio pelo sódio ou potássio nas fases obtidas. O mecanismo de troca iônica verificado nas três metodologias aplicadas foi o da troca iônica nas fases cristalinas, conforme observação dos difratogramas das vitrocerâmicas após os diferentes ciclos.

Os resultados apresentados indicam que as vitrocerâmicas obtidas são adequadas para aplicações como material dentário, ferramenta de corte e objetos de laboratório.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar o perfil de tensões utilizando o método da indentação Vickers das condições de troca iônica que apresentaram as melhores características mecânicas.
- Realizar o estudo do comportamento mecânico dos vitrocerâmicos monolíticos LZS e LZSA após os processos de troca iônica estudados nesta tese.
- Estudar a influência de outros parâmetros do processo de troca iônica pelo método da pasta, como outras temperaturas e outros sais, no comportamento mecânico das vitrocerâmicas sinterizadas LZS e LZSA.

6 REFERÊNCIAS

AALDENBERG, E.M.; LEZZI, P.J.; SEAMAN, J.H.; BLANCHET, T.A.; TOMOZAWA, M. Ion-exchanged lithium aluminosilicate glass: strength and dynamic fatigue. **Journal of the European Ceramic Society**, v.99, n. 8, p. 2645 – 2654, 2016.

ANDREWS, R.C.; HALL, J.M.; ORAM, P.; ROUSSEV, R.V.; SCHENEIDER, V.M.; UKRAINEZYK, L. (2019) Lithium containing glass or glass ceramic article with modified K₂O profile near the glass surface. U.S. Patente No. 2019/0389746 A1.

ARCARO, S.; NIETO, M.I.; MORENO, R.; SALVADOR, M.D.; BORRELL, A.; MORENO, B.; CHINARRO, E.; OLIVEIRA, A.P.N. LZS/Al₂O₃ glass-ceramic composites sintered by fast firing. **Materials Research**, v. 20, p. 84 – 91, 2017a.

ARCARO, S.; NIETO, M.I.; MORENO, R.; OLIVEIRA, A.P.N. The influence of nano alumina additions on the coefficient of thermal expansion of a LZS glass-ceramic composition. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 8620 – 8626, 2016.

ARCARO, S. OLIVEIRA, A.P.N.; GUTIÉRREZ-GONZALES, C.F.; SALVADOR, M.D.; BORRELL, A.; MORENO, R. LZS/Al₂O₃ nanostructured composites obtained by colloidal processing and spark plasma sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 16, p. 5139 – 5148, 2017b.

ARCARO, S.; WERMUTH, T.B.; ZAMPIVA, R.Y.S.; VENTURINI, J.; TEN CATEN, C.S.; BERGMANN, C.P.; ALVES, A.K.; OLIVEIRA, A.P.N.; MORENO, R. Li₂O-ZrO₂-SiO₂/Al₂O₃ nanostructured composites for microelectronics applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 2 – 3, p. 491 – 498, 2019.

ASKELAND, D.R. **Ciencia y ingeniería de los materiales**. 3 Ed., International Thomson Publishing Company, 1998.

ASTM – Annual Book of ASTM standards: **C158 – 2017**. Standard test methods for strength of glass by flexure (determination of modulus of rupture), 2017, 9 p.

ASTM – Annual Book of ASTM standards: **C127 – 2019**. Standard Test Method for Non-Destructive Photoelastic Measurement of Edge and Surface Stresses in Annealed, Heat-Strengthened, and Fully Tempered Flat Glass, 2019, 10 p.

BASU, B.; TIWARI, D.; KUNDU, D.; PRASAD, R. Is Weibull distribution the most appropriate statistical strength distribution for brittle materials? **Ceramics International**, v. 35, n. 1, p. 237 – 246, 2009.

BEALL, G.H.; COMTE, M.; DEJNEKA, M.J.; MARQUES, P.; PRADEAU, P.; SMITH, C. Ion-exchange in glass-ceramics. **Frontiers in Materials**, v. 3, p. 1 – 11, 2016.

BEALL, G.H.; KARSTETTER, B.R.; RITTLER, H.L. Crystallization and chemical strengthening of stuffed β -quartz glass ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 50, n. 4, p. 181 – 190, 1967.

BERTAN, F.M.; MONTEDO, O.R.K.; RAMBO, C.R.; HOTZA, D.; OLIVERIA, A.P.N. Extruded $ZrSiO_4$ particulate-reinforced LZSA glass-ceramics matrix composite. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 209, n. 3, p. 1134 – 1142, 2009.

BOLT, M. Glass: the eye of science. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 8, p. 4 – 22, 2017.

BRADSHAW, W. Stress profile determination in chemically strengthened glass using scattered light. **Journal of Materials Science**, v. 14, p. 2981 – 2988, 1979.

CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 8th ed., John Wiley & Sons Inc., 2012.

CHITCHUMNONG, P.; BROOKS, S.C.; STAFFORD, G.D. Comparison of three- and four-point flexural strength testing of denture-base polymers. **Dental Materials**, v. 5, n. 1, p. 2 – 5, 1989.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. 2nd ed., Oxford University Press, 1975.

DAY, D.E. Mixed alkali glasses – their properties and uses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 21, p. 343 – 372, 1976.

DEUBENER, J.; ALLIX, M.; DAVIS, M.J.; DURAN, A.; HÖCHE, T.; HONMA, T.; KOMATSU, T.; KRÜGER, S.; MITRA, I.; MÜLLER, R.; NAKANE, S.; PASCUAL, M.J.; SCHMELZER, J.W.P.; ZANOTTO, E.D.; ZHOU, S. Update definition of glass-ceramics. **Journal of non-crystalline solids**, v. 501, p. 3 – 10, 2018.

DENRY, I.L.; HOLLOWAY, J.A.; ROSENSTIEL, S.F. Effect of ion exchange on the microstructure, strength, and thermal expansion behavior of a leucite-reinforced porcelain. **Journal of Dental Restoration**, v. 77, n. 4, p. 583 – 588, 1998.

DONALD, I.W. Review Methods for improving the mechanical properties of oxide glasses. **Journal of Materials Science**, v. 24, p. 4177 – 4208, 1989.

DUKE, D.A.; MACDOWELL, J.F.; KARSTETTEN, B.R. Crystallization and chemical strengthening of nepheline glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 50, n. 2, p. 67 – 74, 1967.

FISCHER, H.; BREHME, M.; TELLE, R.; MARX, R. Effect of ion exchange of glazed dental glass ceramics on strength parameters. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 72, n. 2, p. 175 – 176, 2005.

FISCHER, H.; SOUZA, R.A.; WÄTJEN, A.M.; RICHTER, S.; EDELHOFF, D.; MAYER, J.; MARTIN, M.; TELLE, R. Chemical strengthening of a dental lithium disilicate glass-ceramic material. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 87, n. 3, p. 582 – 587, 2007.

FRIAUF, R.J.; Correlation effects for diffusion in ionic crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 33, n. 1, p. 494 – 505, 1962.

GIASSI, L.; HOTZA, D.; ALARCON, O.E.; FREDEL, M.C.; OLIVEIRA, A.P.N. Injection moulding of LZSA glass ceramics. *Glass Technology*, v. 46, n. 3, p. 277 – 280, 2005a.

GIASSI, L.; HOTZA, D.; ALARCON, O.E.; FREDEL, M.C.; OLIVEIRA, A.P.N. Sintering and crystallization of LZSA glass powder compacts formed by injection molding. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 84, n. 6, p. 9301 – 9306, 2005b.

GIMENEZ, P.; FERERES, S. Effect of heating rates and composition on the thermal decomposition of nitrate based molten salts. ***Energy Procedia***, v. 69, p. 654 – 662, 2015.

GOMES, C.M.; OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P. LZSA glass-ceramic laminates: fabrication and mechanical properties. ***Journal of Materials Processing Technology***, v. 206, n. 1 – 3, p. 194 – 201, 2008.

GOMES, C.M.; RAMBO, C.R.; OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D., GOUVÊA, D; TRAVITZKY, N.; GREIL, P. Colloidal processing of glass-ceramics for laminated object manufacturing. ***Journal of American Ceramic Society***, v. 92, n. 6, p. 1186 – 1191, 2009.

GY, R. Ion exchange for glass strengthening. ***Materials Science and Engineering B***, v. 149, p. 159 – 165, 2008.

HALLMANN, L.; ULMER, P.; KERN, M. Effect of microstructure on the mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. ***Journal of the mechanical behavior of the biomedical materials***, v. 82, p. 355 – 370, 2018.

HARPER, C.A. ***Handbook of ceramics, glasses and diamonds***. McGraw-Hill, 2001.

HASSANI, H.; SGLAVO, V.M. Effect of Na contamination on the chemical strengthening of soda-lime silicate float glass by ion-exchange in molten potassium nitrate. ***Journal of Non-Crystalline Solids***, v. 515, p. 143 – 148, 2019.

HOSFORD, W.F. ***Mechanical behavior of materials***. 2nd ed., Cambridge University Press, 2010.

HU, G., SMITH, C.M., TANG, Z., TIETJE, S.A. (2020) Glass and glass ceramics including a metal oxide concentration gradient. U.S. Patente No. 10,730,791 B2, 2020.

ICSD – Inorganic Crystal Structure Database. Disponível em: < http://icsd-fiz-karlsruhe.de_proxy.dotlib.com.br/search/basic.xhtml> Acesso em: fevereiro, 2020.

JANZ, G.J. **Molten salts handbook**. 1st ed. Academic Pres, 1967.

KARLSSON, S.; JONSON, B. Surface analysis of float glass using ablation cell (SAC). Part 2. Determination of the diffusion characteristics of $K^+ - Na^+$ ion exchange. **Glass Technology – European Journal of Glass Science and Technology A**, v. 51, n. 2, p. 55 – 62, 2010a.

KARLSSON, S.; JONSON, B. The technology of chemical glass strengthening – a review. **Glass Technology – European Journal of Glass Science and Technology A**, v. 51, n. 2, p. 41 – 54, 2010b.

KARLSSON, S.; JONSON, B.; JOHANSSON, M.; ENQUIST, B. The effect of single-side ion exchange on the flexural strength of plain float glass and float glass containing a drilled hole. **Glass Technology – European Journal of Glass Science and Technology A**, v. 54, n. 2, p. 66 – 71, 2013b.

KARLSSON, S.; JONSON, B.; WONDRAKZEK, L. Copper, silver, rubidium and caesium ion exchange in soda-lime-silica float glass by direct deposition and in line melting of salt pastes. **Glass Technology – European Journal of Glass Science and Technology A**, v. 53, n. 1, p. 1 – 7, 2012.

KARLSSON, S.; JONSON, B.; REIBSTEIN, S.; WONDRAKZEK, L. Surface ruby colouring of float glass by sodium-copper ion exchange. **Glass Technology – European Journal of Glass Science and Technology A**, v. 54, n. 3, p. 100 – 107, 2013a.

KARSTETTER, B.R.; VOSS, R.O. Chemical strengthening of glass-ceramics in the system $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 50, n. 3, p. 133 – 137, 1967.

KISTLER, S.S. Stress in glass produced by nonuniform exchange of monovalent ions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 45, n. 2, p. 59 – 68, 1962.

ŁĄCZKA, K.; CHOLEWA-KOWALSKA, K.; ŚRODA, M.; RYSZ, J.; MARZEC, M.M.; ŁĄCZKA, M. Glass-ceramics of LAS ($\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) system enhanced by ion-exchange in KNO_3 salt bath. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 428, p. 90 – 97, 2015.

LACZKA, M.; LACZKA, K.; CHOLEWA-KOWALSKA, K.; KOUNGA, A.B.; APPERT, C. Mechanical properties of a lithium disilicate strengthened lithium aluminosilicate glass-ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 2, p. 361 – 364, 2014.

LI, X.; JIANG, L.; WANG, Y.; MOHAGHEGHIAN, I.; DEAR, J.P.; LI, L.; YAN, Y. Correlation between $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ diffusion coefficient and flexural strength of chemically tempered aluminosilicate glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 72 – 81, 2017.

LI, X.C.; LI, D.; MENG, M.; WEI, R.; HE, L.; ZHANG, S.F. Significant strengthening of a lithium disilicate glass by $\text{Li}^+ / \text{Na}^+$ exchange at substantially lowered temperature. **Ceramics International**, v. 45, n. 17, p. 22665 – 22674, 2019.

LI, X.C.; MENG, M.; LI, D.; WEI, R.; HE, L.; ZHANG, S.F. Strengthening and toughening of a multi-component lithium disilicate glass-ceramic by ion-exchange. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 40, n. 13, p. 4635 – 4646, 2020.

LI, X.C.; MENG, M.; LI, D.; WEI, R.; HE, L.; ZHANG, S.F. Strong time-dependence for strengthening a lithium disilicate parent glass and the corresponding glass-ceramic by $\text{Li}^+ / \text{Na}^+$ exchange. **Journal of the Mechanical of Biomedical Materials**, v. 100, 103394, 2019.

LIANG, F.X.; SUN, C.L.; YANG, H.Y.; LI, E.Z.; ZHANG, S.R. Synthesis and study of lithium silicate glass-ceramic. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, p. 15405 – 15410, 2017.

MARGHUSSIAN, V. K.; MESGAR; A. S. M. Effects of composition on crystallization behaviour and mechanical properties of bioactive glass-ceramics in the $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ system. **Ceramics International**, v. 26, n. 4, p. 415 – 420, 2000.

MARR, J.M.; GLASSER, F.P. Synthesis and properties of zektzerite, $\text{LiNaZrSi}_6\text{O}_{15}$, and its isotypes. **Mineralogical Magazine**, v. 43, n. 325, p. 171 – 173, 1979.

MARTENDAL, C.P.; OLIVEIRA, A.P.N. Glass viscosity at crystallization temperature: an approach. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v. 130, p. 1903 – 1912, 2017.

MASCHIO, R.D.; SGLAVO, V.M.; SORARÚ, G.D. Fracture mechanics determination of stress profiles in Na-K ion-exchanged glass optical waveguides. **Materials Science and Engineering: A**, v. 119, p. L9 – L12, 1989.

MAURO, J.C. Decoding the glass genome. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 22, p. 58 – 64, 2018.

MONTEDO, O.R.K. **Projeto, caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituído por vitrocerâmico do Sistema LZSA**. 2005. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC-SC, Florianópolis.

MONTEDO, O.R.K.; BERTAN, F.M.; PICCOLI, R.; HOTZA, D.; KLEIN, A.N.; OLIVEIRA, A.P.N. Low thermal expansion sintered LZSA glass-ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 87, n. 7, p. 34 – 40, 2008.

MONTEDO, O.R.K.; FLORIANO, F.J.; OLIVEIRA FILHO, J.; GOMES, C.M.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N. Sintering kinetics of a $18.8\text{Li}_2\text{O} \cdot 8.3\text{ZrO}_2 \cdot 64.2\text{SiO}_2 \cdot 8.7\text{Al}_2\text{O}_3$ glass ceramics. **Ceramics International**, v. 37, n. 6, p. 1865 – 1871, 2011.

MONTEDO, O.R.K.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N.; MESZAROS, R.; TRAVINTZKY, N.; GREIL, P. Crystallisation kinetics of a β -spodumene-based glass ceramic. **Hindawi Publishing Corporation**, v. 2012, p. 1 – 8, 2012.

MONTEDO, O.R.K.; RAUPP-PEREIRA, F.; OLIVEIRA, A.P.N. Solid-state reaction in nanoparticle alumina/LZSA glass-ceramic composites. **Cerâmica**, v. 64, n. 371, p. 397 – 402, 2008.

MONTEDO, O.R.K.; RONSANI, P.; OLIVEIRA, A.P.N. Sinterabilidade de pós de precursor vitrocerâmico do sistema LZSA tratados por troca iônica. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 689 – 693, 2012.

MORSE, D.L.; EVENSON, J.W. Welcome to the Glass Age. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 7, n. 4, p. 409 – 412, 2016.

MURTHY, D.N.P.; XIE, M.; JIANG, R. **Weibull Models**. New Jersey, John Wiley & Sons, 2004.

NAVARRO, J.M.F. **El estado vítreo y la estructura de los vidrios**. El Vidrio. 2. ed. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991.

NORDBERG, M.E.; MOCHEL, E.L.; GARFINKEL, H.M.; OLCOTT, J.S. Strengthening by ion exchange. **Journal of the American ceramic society**, v. 47, n. 5, p. 215 – 219, 1964.

OLIVEIRA, A.P.N. **Materiales vitrocerámicos**: características, propiedades y aplicaciones industriales. In: Duran, A. Introducción a los esmaltes cerámicos, 1. ed., Faenza, Faenza editrice iberica, S. L., Cap. 6, p. 91 – 109, 2002.

OLIVEIRA, A.P.N. **Progettazione, caratterizzazione ed ottenimento di vetri-vetroceramici appartenenti al sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$** . 1997. Tese (Douttorato) – Ricerca in Ingegneria dei Materiali, Università degli Studi di Modena, Modena, Italia, 1997.

OLIVEIRA, A.P.N.; ALARCON, O.E. Vitrocerâmicos: características, propriedades, e aplicações industriais. **Cerâmica Informação**, n. 1, p. 85 – 92, 1998.

OLIVEIRA, A.P.N.; ALARCON, O.E.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G.C.; SILIGARDI, C. Crystallisation kinetics of a $2.3\text{Li}_2\text{O}.1.1\text{ZrO}_2.6.6\text{SiO}_2$ glass. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 41, n. 2, p. 100 – 103, 2000.

OLIVEIRA, A.P.N.; MANFREDINI, T.; BARBIERI, L.; LEONELLI, C.; PELLACANI, G.C. Sintering and crystallization of a glass powder in the $\text{LiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 3, p. 777 – 780, 1998.

ONORATO, P.I.K.; UHLMANN, D.R. Nucleating heterogeneities and glass formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 22, n. 2, p. 367 – 378, 1976.

PARK, S.H.; MOELZEL, M.; BOYSEN, H.; SCHIMIDBAUER, E. Lithium conductivity in an Li-bearing double-ring silicate mineral, sodgianite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 4, p. 1306 – 1317, 2007.

PARTRIDGE, G.; PHILLIPS, V. A review of transparency in glass ceramics. **Glass Technology**, v. 32, p. 82-92. 1991.

PONSOT, I.; MAS, G.; BERNARDO, E.; MASCHIO, R.; SGLAVO, V.M. Double strengthening by ion Exchange of sintered nepheline glass-ceramics: a new simplified method. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 15, n. 6, p. 411 – 417, 2014.

POZZOBOM, I.E.F.; SOUZA, M.; RODRIGUES NETO, J.B.; RAUPP-PEREIRA, F.; TRICHÊS, E.S.; OLIVEIRA, A.P.N. Production of LZSA glass-ceramic foams by aeration and polymerization of suspension. **Materials Science Forum**, v. 775 – 776, p. 529 – 533, 2014.

PRADO, M.O.; ZANOTTO, E.D. Glass sintering with concurrent crystallization. **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, p. 773 – 786, 2002.

QUINN, G.D.; MORRELL, R. Design data for engineering ceramics: A review of the flexure test. **Journal of American Ceramic Society**, v. 74, n. 9, p. 2037 – 2066, 1991.

RAMBO, C.R.; SOUZA, E., OLIVEIRA, A.P.N., HOTZA, D., GREIL, P. Processing of cellular glass ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 89, n. 11, p. 3373 – 3378, 2006.

REITZ, G.M.; MONTEDO, O.R.K.; ALARCON, O.E.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N. Roll pressed LZSA glass-ceramics. **Advances in Science Technology**, v. 45, p. 442 – 446, 2006.

SHAN, Z.; LIU, J.; LIU, M.; SHI, F.; WU, C.; WANG, C.; LIU, T. Surface strengthening of lithium disilicate glass-ceramic by ion-exchange using Rb, Cs nitrates. **Ceramics International**, v. 44, p. 12466 – 12471, 2018.

SAKAMOTO, A.; YAMAMOTO, S. Glass-Ceramics: Engineering principles and applications. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 1, n. 3, p. 237 – 247, 2010.

SERBENA, F.C.; SOARES, V.O.; PEITL, O.; PINTO, H.; MUCCILLO, R.; ZANOTTO, E.D. Internal residual stresses in sintered and commercial low expansion $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 4, p. 1206 – 1214, 2011.

SHELBY, J.E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2 ed. Royal Society of Chemistry, 2005.

SHERMER, H. Thermal expansion of binary alkali silicate glasses. **Journal of Research of the National Bureau Standards**, v. 57, n. 2, p. 97 – 101, 1956.

SHEU, T.; GREEN, D.J.; Fracture strength of ion-exchange silicate-containing dental glass ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 6, p. 2064 – 2069, 2007.

SGLAVO, V.M.; BONAFINI, M.; PREZZI, A. Procedure for residual stress profile determination by curvature measurements. **Mechanics of Materials**, v. 37, n. 8, p. 887 – 898, 2005.

SGLAVO, V.M.; GREEN, D.J. The sub-critical indentation fracture process in soda-lime-silica glass. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 55, n. 1, p. 35 – 46, 1996.

SGLAVO, V.M.; GREEN, D.J. Flaw-insensitive ion-exchanged-glass: II, production and mechanical performance. **Journal of American Ceramic Society**, v. 84, n. 8, p. 1832 – 1838, 2001.

SGLAVO, V.M.; PREZZI, A.; ALESSANDRINI, M. Processing of glasses with engineered stress profiles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 344, n. 1 – 2, p. 73 – 78, 2004.

SGLAVO, V.M.; QUARANTA, A.; ALLODI, V.; MARIOTTO, G. Analysis of the surface structure of soda lime silicate glass after chemical strengthening in different KNO_3 salt bath. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 401, p. 105 – 109, 2014.

SGLAVO, V.M.; TALIMIAN, A.; OCSKO, N. Influence of salt bath calcium contamination on soda lime silicate glass chemical strengthening. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 458, p. 121 – 128, 2017.

SOUZA, E.; RAMBO, C.R.; ORTEGA, F.S.; OLIVEIRA, A.P.N.; PANDOLFELLI, V.C. Espumas vítreas do Sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ produzidas pelo processo *gelcasting*. **Cerâmica**, v. 55, n. 334, p. 157 – 162, 2009.

SOUZA, E.; SILVEIRA, C.B.; FEY, T.; GREIL, P.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N. LZSA glass ceramics foams prepared by replication process. *Advances in Applied Ceramics*, v. 104, n. 1, p. 22 – 29, 2005.

SOUZA, M.T.; PEÑARRIETA-JUANITO, G.; HENRIQUES, B.; SILVA, F.S.; OLIVEIRA, A.P.N.; SOUZA, J.C.M. N. Novel lithium-zirconium glass-ceramics for implant and prosthetic structures: physicochemical analysis and biological response in contact with human osteoblast. **Materialia**, v. 2, p. 37 – 45, 2018.

STEINER, P.J.; KELLY, J.R.; GIUSEPPETTI, A.A. Compatibility of ceramic-ceramic systems for fixed prosthodontics. **International Journal of Prosthodontics**, v. 10, n. 4, p. 375 – 380, 1997.

STOOKEY, S.D. History of the development of pyroceram. **Research Management**, v. 1, n. 3, p. 155 – 163, 1958.

STRNAD, Z. **Glass-Ceramic Materials: Glass Science and Technology**. New York: Elsevier, 1986.

TALIMIAN, A.; SGLAVO, V.M. Ion-exchange strengthening of borosilicate glass: influence of salt impurities and treatment temperature. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 456, p. 12 – 21, 2017.

TAGANTSEV, D.K.; KARAPETYAN, G.O.; LIPOVSKII, A.A.; LOBODA, V.V. Formation of thick glass-ceramics films by ion-exchange. **Journal of European Ceramic Society**, v. 21, p. 2015 – 2018, 2001.

TEIXEIRA, A.H.B.; VENTURELLI, H.H.; MONTEDO, O.R.K.; OLIVEIRA, A.P.N. Strengthened surface crystallized $19,6\text{Li}_2\text{O}\cdot 11,0\text{ZrO}_2\cdot 69,4\text{SiO}_2$ and $20,0\text{Li}_2\text{O}\cdot 6,7\text{ZrO}_2\cdot 68,9\text{SiO}_2\cdot 4,4\text{Al}_2\text{O}_3$ glass ceramics. **Materials Science & Engineering A**, v. 751, p. 62 – 69, 2019.

TEIXEIRA, J.D.; OLIVEIRA, A.P.N.; BOEHS, L.; CESCONE TO, F.R.; SILIGARDI, C.; PEREIRA, M.A. Sintering behavior of LZS glass-ceramics. **Materials Science Forum**, v. 727 – 728, p. 1028 – 1033, 2012.

TEIXEIRA, J.D.; PEREIRA, M.A.; BOEHS, L.; SILIGARDI, C.; CANTAVELLA, V.; OLIVERIA, A.P.N. Physical-Mechanical behaviour of LZS glass-ceramic. **Materials Science Forum**, v. 775 – 776, p. 599 – 603, 2014.

TERVONEN, A.; WEST, B.R.; HONKANEN, S. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review. **Optical Engineering**, v. 50, n. 7, 071107, 2011.

UHLMANN, D.R. Glass formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 25, n. 1 – 3, p. 42 – 85, 1977.

UPADHYAYA, G.S. **Powder Metallurgy Technology**. Cambridge International Science Publishing, 2002.

VARSHNEYA, A.K. Chemical strengthening of glasses: lessons learned and yet to be learned. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 1, n. 2, p. 131 – 142, 2010.

VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. San Diego: Academic Press, 1993.

VARSHNEYA, A.K. Kinetics of ion exchange in glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 19, p. 355 – 365, 1975.

YATONGCHAI, C.; MORIMOTO, S. Strengthening of $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ transparent glass-ceramics by ion exchange. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, n. 114, v. 3, p. 227 – 229, 2006.

YU, B.; LIANG, K.; GU, S. Effect of the microstructure on mechanical properties of CaO-P₂O₅-MgO-F- glass ceramics. **Ceramics International**. v. 29, n. 6, p. 695 – 698, 2003.

YUNQIU, H.; DUVIGNEAUD, P.H.; PLUMAT, E. Mechanical strength improvement of glass by ion exchange in the solid state. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 80, n 1 – 3, p. 283 – 291, 1986.

YUSUF, T.O.; ISMAIL, M.; USMAN, J.; NORUZMAN, A.H. Impact of blending on strength distribution of ambient cured metakaolin and palm oil fuel ash based geopolymer mortar. **Advances in Civil Engineering**, v. 24, p. 1 – 8, 2014.

ZANOTTO, E.D.; MAURO, J.C. The glassy state of matter: its definition and ultimate fate. **Journal of non-crystalline solids**, v. 471, p. 490 – 495, 2017.

ZANOTTO, E.D.; MIGLIORE JR, A.R. Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: uma introdução. **Cerâmica**, v. 37, n. 247, p. 7 – 16, 1991.

APÊNDICE A – OUTROS RESULTADOS

A1 – TROCA IÔNICA NOS PÓS DOS PRECURSORES VITROCERÂMICOS E DAS VITROCERÂMICAS

Para verificar a possibilidade da realização do processo de troca iônica nas vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA, foram realizados testes preliminares na condição que apresentam condições termodinâmicas mais favoráveis ao processo, ou seja, nas amostras em pó.

A obtenção dos pós dos precursores vitrocerâmicos foi realizada de acordo com o procedimento descrito no item 3.1 – Obtenção e preparação dos precursores vitrocerâmicos. Após a obtenção de granulometrias inferiores a $d_{50} = 5 \mu\text{m}$, os pós dos precursores vitrocerâmicos LZS e LZSA foram misturados com o sal de nitrato de sódio (NaNO_3 , Sigma-Aldrich, pureza superior a 99,9%). Foram feitas misturas de modo a obter-se a proporção de 2:1 entre o sódio (proveniente do sal) e o lítio (proveniente das composições vitrocerâmicas).

As misturas de pós foram depositadas no interior de cadinhos de alumina e submetidas a ciclos térmicos com temperaturas de 100 e 50 °C abaixo dos valores das T_g dos sistemas vitrocerâmicos. O conjunto cadinho + mistura de pós foi levado ao forno mufla laboratorial (JUNG, modelo 0213, Brasil) em temperaturas de 530 e 580 °C para o sistema LZS e de 450 e 500 °C para o sistema LZSA. Os tempos de permanência na temperatura máxima aplicados foram de 120 e 300 min, parâmetros prováveis para favorecer a troca iônica.

Após os ciclos termoquímicos, as misturas de pós foram lavadas com água quente para remoção dos resíduos de sal, filtrados com papel filtro (Unifil C 41, que promove a retenção de partículas menores que 7 – 12 μm) e secos em estufa laboratorial (SP labor, SP-100/A, Brasil) em temperatura de aproximadamente 100 ± 10 °C.

A análise química qualitativa foi feita via espectroscopia de energia dispersiva em microscópio eletrônico de varredura, MEV (JEOL JSM-6390LV, Japão), com a utilização de fita e *stub* de cobre e recobrimento de ouro. Com esta técnica, não é possível a quantificação do teor de lítio, mas tratando-se de uma análise preliminar, a intenção desta caracterização foi a determinação (mesmo que qualitativa) do teor de sódio após os diversos ciclos de troca iônica realizados nas vitrocerâmicas em estudo.

A Tabela A1 mostra os resultados obtidos após os ciclos com o precursor vitrocerâmico LZS e a Tabela A2 os resultados verificados com o precursor vitrocerâmico LZSA.

Tabela A1 – Composição química qualitativa do precursor vitrocerâmico do sistema LZS.

| Condição | Elemento | | | |
|------------------|------------|------------|------------|-----------|
| | O | Si | Zr | Na |
| Sem troca iônica | 42,2 ± 0,4 | 34,1 ± 0,2 | 23,4 ± 0,6 | - |
| 530 °C / 120 min | 36,2 ± 0,4 | 34,5 ± 0,2 | 22,8 ± 0,6 | 6,4 ± 0,2 |
| 530 °C / 300 min | 33,3 ± 0,5 | 33,9 ± 0,3 | 23,6 ± 0,8 | 9,3 ± 0,2 |
| 580 °C / 120 min | 32,9 ± 0,4 | 37,2 ± 0,3 | 20,7 ± 0,6 | 9,2 ± 0,5 |

Tabela A2 – Composição química qualitativa do precursor vitrocerâmico do sistema LZSA.

| Condição | Elemento | | | | |
|------------------|------------|-----------|------------|------------|-----------|
| | O | Al | Si | Zr | Na |
| Sem troca iônica | 40,5 ± 0,4 | 4,6 ± 0,1 | 36,3 ± 0,3 | 18,6 ± 0,6 | - |
| 450 °C – 120 min | 36,6 ± 0,4 | 4,2 ± 0,2 | 42,4 ± 0,3 | 14,5 ± 0,6 | 2,2 ± 0,1 |
| 450 °C – 300 min | 28,4 ± 0,5 | 4,4 ± 0,2 | 46,3 ± 0,5 | 17,4 ± 0,9 | 3,8 ± 0,1 |
| 500 °C – 120 min | 33,0 ± 0,4 | 4,7 ± 0,1 | 43,2 ± 0,6 | 16,9 ± 0,6 | 2,1 ± 0,1 |

Para a análise destes resultados, ressalta-se que as composições dos precursores vitrocerâmicos antes da realização dos processos de troca iônica possuíam 9,56% (em massa) de lítio no sistema LZS e 11,70% (em massa) no sistema LZSA, conforme apresentado na Tabela 4. Com esta informação e observando os valores apresentados nas Tabelas A1 e A2 verificou-se que a troca iônica foi bastante efetiva na composição do sistema LZS, com substituição quase total do lítio pelo sódio nas condições de 530 °C e 300 min e 580 °C com 120 min de patamar. Contudo, a troca iônica foi significativamente menos efetiva na composição do sistema LZSA, em que o maior valor foi obtido com a condição de ciclo de 450 °C e 300 min de tempo de patamar.

Para avaliar a eficiência dos processos termoquímicos após a cristalização destes sistemas, foram também realizados ciclos de troca iônica nos pós das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA. Foram feitos compactos, conforme procedimento descrito no item 3.2 – Obtenção e preparação dos materiais vitrocerâmicos, com a utilização de temperaturas de queima de 900 °C para o sistema LZS e de 850 °C para o sistema LZSA.

As vitrocerâmicas foram moídas a seco em moinho de alta energia (Retsch PM100, Alemanha) até obtenção de $d_{50} < 5 \mu\text{m}$. Foram feitas, então, misturas dos pós das vitrocerâmicas e do sal NaNO_3 conforme procedimento descrito anteriormente. Os parâmetros de ciclo foram os mesmos utilizados para a troca iônica nos pós dos precursores vitrocerâmicos.

As Tabelas A3 e A4 mostram os resultados das análises químicas qualitativas obtidas com as diferentes condições de troca iônica realizadas nos pós das vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA, respectivamente. Verificou-se que, para ambos sistemas, a eficiência do processo de troca iônica foi menor quando comparadas com as trocas iônicas realizadas nos pós dos respectivos precursores vitrocerâmicos. Os maiores valores de sódio foram obtidos com os ciclos termoquímicos a $530 \text{ }^\circ\text{C}$ e 300 min de patamar para o sistema LZS e com $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e patamar de 300 min para o sistema LZSA. Os valores apresentaram-se no intervalo entre 2,2 e 8,5% (em massa) para o primeiro caso e entre 0,5 e 2,9% (em massa) para o segundo caso.

Tabela A3 – Composição química qualitativa da vitrocerâmica LZS.

| Condição | Elemento | | | |
|--|----------------|----------------|----------------|---------------|
| | O | Si | Zr | Na |
| Sem troca iônica | $38,0 \pm 0,4$ | $38,8 \pm 0,3$ | $23,2 \pm 0,7$ | - |
| $530 \text{ }^\circ\text{C} - 120 \text{ min}$ | $31,0 \pm 0,6$ | $43,4 \pm 0,4$ | $23,4 \pm 0,7$ | $2,2 \pm 0,2$ |
| $530 \text{ }^\circ\text{C} - 300 \text{ min}$ | $38,0 \pm 0,5$ | $31,6 \pm 0,4$ | $21,9 \pm 0,9$ | $8,5 \pm 0,2$ |
| $580 \text{ }^\circ\text{C} - 120 \text{ min}$ | $32,3 \pm 0,4$ | $40,3 \pm 0,3$ | $18,3 \pm 0,7$ | $5,0 \pm 0,1$ |

Tabela A4 – Composição química qualitativa da vitrocerâmica LZSA.

| Condição | Elemento | | | | |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| | O | Al | Si | Zr | Na |
| Sem troca | $42,1 \pm 0,3$ | $7,3 \pm 0,1$ | $39,5 \pm 0,3$ | $11,0 \pm 0,4$ | - |
| $450 \text{ }^\circ\text{C} - 120 \text{ min}$ | $36,5 \pm 0,3$ | $36,6 \pm 0,3$ | $34,6 \pm 0,3$ | $15,8 \pm 0,5$ | $0,5 \pm 0,1$ |
| $450 \text{ }^\circ\text{C} - 300 \text{ min}$ | $39,1 \pm 0,4$ | $6,9 \pm 0,2$ | $36,5 \pm 0,3$ | $14,6 \pm 0,6$ | $2,9 \pm 0,1$ |
| $500 \text{ }^\circ\text{C} - 120 \text{ min}$ | $31,7 \pm 0,4$ | $6,5 \pm 0,2$ | $45,0 \pm 0,3$ | $15,8 \pm 0,5$ | $0,9 \pm 0,1$ |

Estes resultados indicaram, então, a possibilidade de realização de processos de troca iônica eficientes tanto nos precursores quanto nas vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA. Dentro deste contexto, foram delineados alguns parâmetros experimentais aplicados nos diferentes processos de troca iônica estudados, como a proporção Na:Li, temperaturas e tempos de ciclos para o método da pasta de sal com nitrato de sódio.

A2 – AMOSTRAS MONOLÍTICAS DOS PRECURSORES E VITROCERÂMICAS SUBMETIDAS AO PROCESSO DE TROCA IÔNICA EM BANHO DE SAL DE NaNO_3

Para verificar a possibilidade de realização da troca iônica em precursores vitrocerâmicos e vitrocerâmicas monolíticas dos sistemas LZS e LZSA, foi aplicado o método do banho de sal de nitrato de sódio.

O processo de fusão dos precursores vitrocerâmicos seguiu o procedimento descrito no item 3.1 – Obtenção e preparação dos precursores vitrocerâmicos, sendo que o material fundido foi vertido em um molde de aço previamente aquecido a aproximadamente 300 °C. Com isto, foram obtidas barras de vidro em dimensões de 200 x 60 x 5 mm, as quais foram levadas para uma etapa de recozimento para alívio das tensões. Foi utilizado, para esta etapa, um forno mufla laboratorial (JUNG, modelo 0213, Brasil) com tempo e temperatura de ciclos determinados de acordo com as Equações A1 e A2:

$$T_r = T_g + 5 \quad (\text{A1})$$

$$t_r = 28x - 3 \quad (\text{A2})$$

Em que:

T_r = temperatura de recozimento (°C)

T_g = temperatura de transição vítrea (°C)

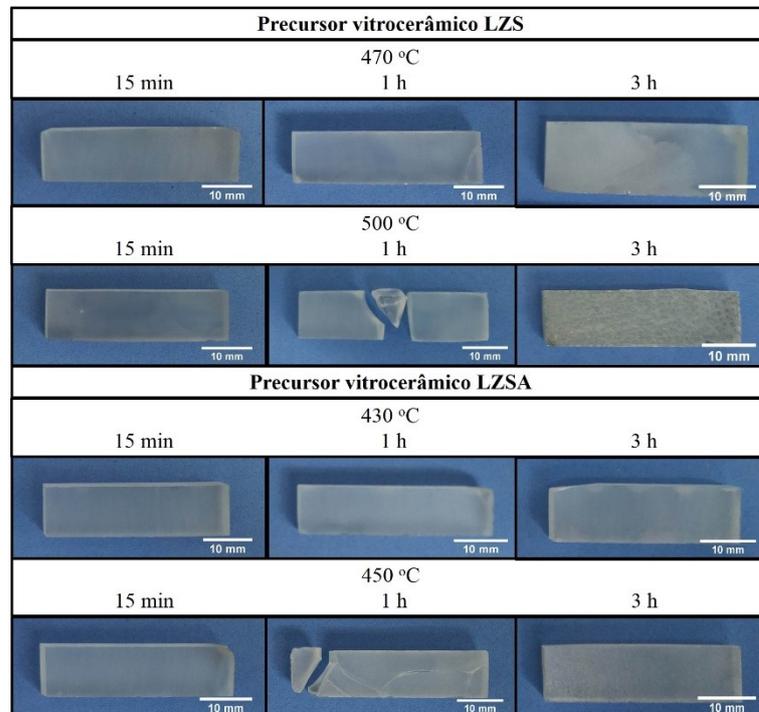
t_r = tempo de recozimento (min)

x = espessura da peça (cm)

Os corpos monolíticos foram cortados com jato de água na empresa Metal Rech Ltda, localizada na cidade de São José – SC. Com este procedimento, foram obtidos corpos de prova com as mesmas dimensões daqueles obtidos após a queima dos compactos vitrocerâmicos, conforme descrito no item 3.2 – Obtenção e preparação dos materiais vitrocerâmicos. As dimensões finais aproximadas foram de 34 x 10 mm. A espessura foi ajustada para apresentar valores próximos a 5 mm utilizando uma poltriz lixadeira metalográfica de velocidade varável (TECLAGO, PVV200, Brasil). As condições de tempo e temperatura dos ciclos termoquímicos aplicados tanto para os precursores vitrocerâmicos quanto para as vitrocerâmicas dos sistemas LZS e LZSA foram as mesmas descritas no item 3.3.1 – Troca iônica em banho de sal de NaNO_3 .

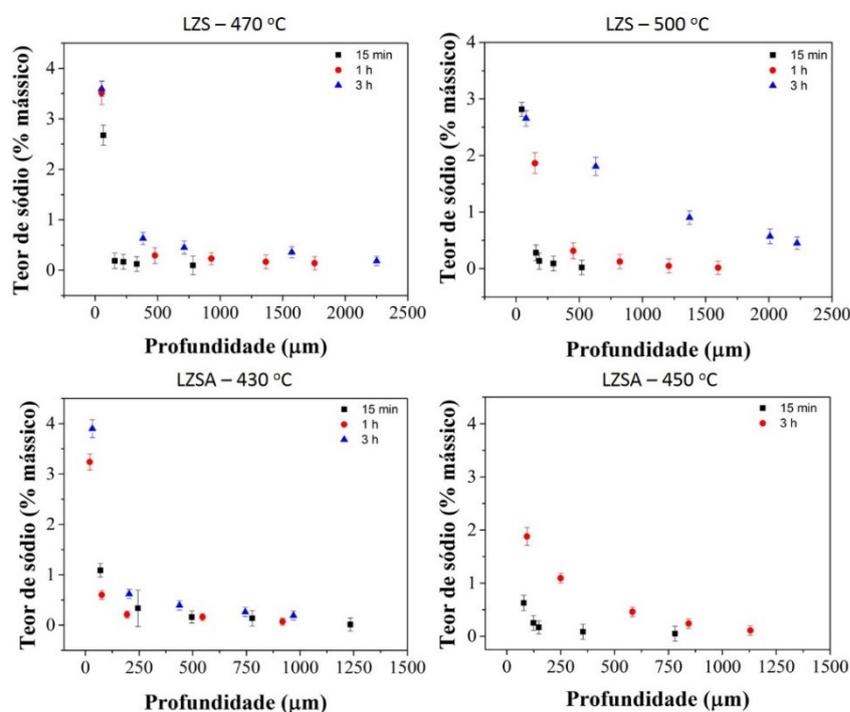
A Figura A1 mostra as fotografias dos precursores vitrocerâmicos após os processos de troca iônica, nas diversas condições estudadas, onde verificaram-se a ocorrência de quebras após os processos termoquímicos.

Figura A1 – Fotografia mostrando corpos de prova dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições.



A Figura A2 mostra o perfil de concentração de sódio dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA após os ciclos de troca iônica utilizando diferentes condições.

Figura A2 – Perfil de concentração de sódio dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições.



Com a análise da Figura A2 foi possível verificar que foram obtidas camadas de troca iônica de até 2300 μm para o precursor LZS, em ambas temperaturas estudadas, com o patamar de 1 h. Com o tempo de 15 min, foram obtidas as menores profundidades de camadas de troca iônica, sendo de até 750 μm com a temperatura de 470 °C e de 500 μm com a temperatura de 500 °C. Ao aplicar-se patamar de 3 h, em ambas temperaturas, foram verificadas profundidades de camadas de troca iônica máximas de 1750 μm. Em relação aos teores de sódio apresentados nas superfícies dos precursores vitrocerâmicos, foram obtidos valores de 3,5% (em massa) com os tempos de 1 e de 3 h na temperatura de 470 °C e de 2,8% (em massa) com o patamar de 15 min nesta temperatura. Com 500 °C foram observados teores de 2,8% (em massa) de sódio com os tempos de 15 min e de 3 h, e de 2% (em massa) com 1 h de tempo de ciclo.

Quando comparados estes resultados com os obtidos com as vitrocerâmicas sinterizadas e submetidas a ciclos de troca iônica nas mesmas condições de processamento (Figura 18), foram verificadas camadas de troca iônica significativamente menores com o tempo de ciclo de 15 min, em ambas temperaturas, bem como profundidades de camadas semelhantes com os tempos de 1 e 3 h, em ambas temperaturas estudadas. Os resultados dos teores de sódio verificados nas superfícies dos precursores vitrocerâmicos e das vitrocerâmicas sinterizadas foram semelhantes.

Os precursores vitrocerâmicos LZSA apresentaram maiores camadas de troca iônica com o tempo de patamar de 15 min, para ambas temperaturas estudadas (entre 750 e 1250 μm), quando comparados aos valores apresentados pelo precursor LZS. Para os demais tempos de ciclo, foram verificadas profundidades de camadas de troca iônica entre 1000 e 1250 μm . Com relação aos teores de sódio apresentados, verificaram-se valores entre 3 e 4% (em massa) para com os patamares de 1 e 3 h, na temperatura de 430 $^{\circ}\text{C}$, e de 1% com o tempo de 15 min nesta temperatura. Já para a temperatura de ciclo de 450 $^{\circ}\text{C}$ foram verificados valores de 0,8 % (em massa) com o tempo de 15 min e de 2% (em massa) com o patamar de 3 h. O precursor vitrocerâmico obtido com o tempo de patamar de 1 h nesta temperatura mais elevada quebrou, não sendo possível sua caracterização.

Ao comparar os resultados verificados com os precursores vitrocerâmicos LZSA e as vitrocerâmicas sinterizadas deste sistema (Figura 18), verificaram-se menores profundidades de camadas de troca iônica no primeiro caso, porém com maiores teores de sódio na superfície.

A Tabela A5 apresenta os teores médio de sódio verificados nos precursores vitrocerâmicos LZS e LZSA após os diferentes ciclos de troca iônica, bem como os coeficientes de difusão calculados. Para o sistema LZS, foram obtidos teores de sódio médio entre 0,6 % (em massa) e 1,3 % (em massa), com tendência de aumento com o incremento do tempo de ciclo. Já para o sistema LZSA, os valores verificados ficaram entre 0,2% (em massa) e 1,1% (em massa), também com tendência de aumento com o tempo de patamar. Quando comparados estes valores com os apresentados pelas vitrocerâmicas sinterizadas dos sistemas LZS e LZSA submetidas a ciclos de troca iônica semelhantes, foram observados menores teores médio de sódio em ambos precursores vitrocerâmicos, conforme comparação com a Tabela 6.

Os valores dos coeficientes de difusão verificados para o sistema LZS foram entre $0,5 \times 10^{-4}$ e $3,9 \times 10^{-4}$ cm^2/s , com tendência de diminuição com o aumento do tempo de ciclo, e entre $3,4 \times 10^{-5}$ e $12,9 \times 10^{-5}$ cm^2/s para o sistema LZSA. Para ambos sistemas, os valores obtidos com a segunda lei de Fick foram superiores aos obtidos com a equação de Boltzmann-Matano, em que para o sistema LZS os valores apresentados estavam na mesma ordem de grandeza (10^{-4}) e para o sistema LZSA aumentaram da ordem de 10^{-5} para ordem de 10^{-3} .

Os resultados apresentados na Tabela 6 para as vitrocerâmicas sinterizadas dos sistemas LZS e LZSA submetidas a ciclos de troca iônica com as mesmas condições de troca iônica apresentaram-se todos na ordem de 10^{-5} cm^2/s , ou seja, inferiores aos verificados com os precursores vitrocerâmicos do sistema LZS e na mesma ordem dos precursores vitrocerâmicos do sistema LZSA.

Tabela A5 – Teor de sódio e valores do coeficiente de difusão obtidos pela equação de Boltzmann-Matano e pela segunda lei de Fick para os precursores vitrocerâmicos LZS e LZSA após troca iônica com banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições.

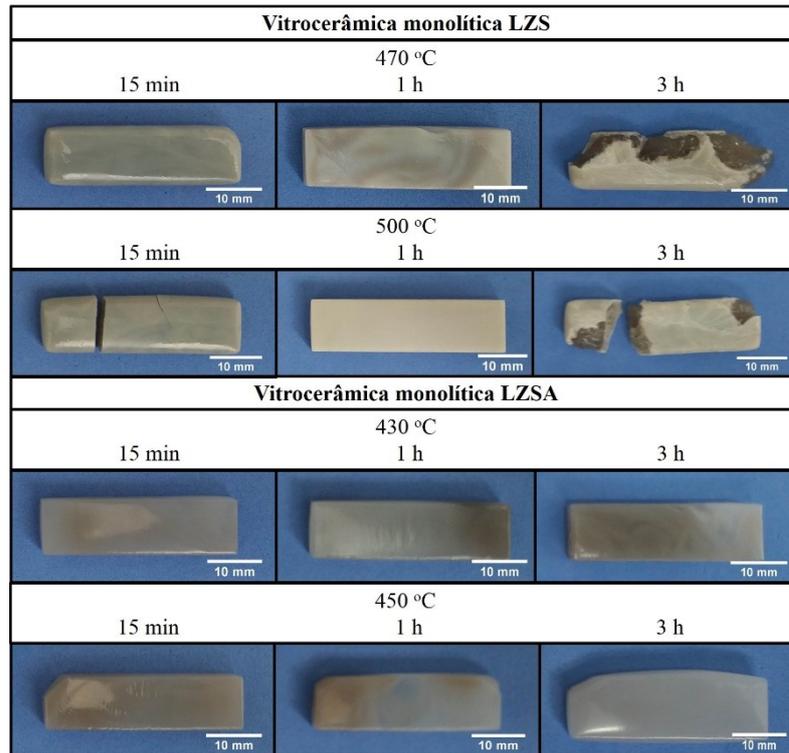
| Condição | Teor de sódio (% mássico) | Coeficiente de difusão (cm^2/s) | |
|-----------------------------|------------------------------|---|---|
| | | Calculado de acordo com a Equação de Boltzmann-Matano | Calculado de acordo com a Segunda lei de Fick |
| LZS 470 °C / 15 min | 0,6 ± 0,1 | 3,9 x10 ⁻⁴ | 7,4 x10 ⁻⁴ |
| LZS 470 °C / 1 h | 0,9 ± 0,1 | 1,2 x10 ⁻⁴ | 0,1 x10 ⁻⁴ |
| LZS 470 °C / 3 h | 1,0 ± 0,3 | 0,5 x10 ⁻⁴ | 0,3 x10 ⁻⁴ |
| LZS 500 °C / 15 min | 0,6 ± 0,2 | 2,9 x10 ⁻⁴ | 5,1 x10 ⁻⁴ |
| LZS 500 °C / 1 h | 0,5 ± 0,2 | 1,0 x10 ⁻⁴ | 0,1 x10 ⁻⁴ |
| LZS 500 °C / 3 h | 1,3 ± 0,3 | 1,18 x10 ⁻⁴ | 1,2 x10 ⁻⁴ |
| LZSA 430 °C / 15 min | 0,4 ± 0,2 | 12,9 x10 ⁻⁵ | 0,1 x10 ⁻³ |
| LZSA 430 °C / 1 h | 0,9 ± 0,3 | 7,5 x10 ⁻⁵ | 0,1 x10 ⁻³ |
| LZSA 430 °C / 3 h | 1,1 ± 0,3 | 3,6 x10 ⁻⁵ | 0,7 x10 ⁻³ |
| LZSA 450 °C / 15 min | 0,2 ± 0,1 | 8,1 x10 ⁻⁵ | 0,1 x10 ⁻³ |
| LZSA 450 °C / 1 h | A amostra quebrou | | |
| LZSA 450 °C / 3 h | 0,8 ± 0,2 | 3,4 x10 ⁻⁵ | 1,2 x10 ⁻³ |

Posteriormente, os precursores vitrocerâmicos de ambos sistemas foram submetidos ao processo de nucleação/cristalização em forno mufla laboratorial (JUNG 0213, Brasil). As temperaturas e tempos de patamares aplicados foram aquelas que promoviam as maiores camadas cristalinas, conforme estudo realizado por Teixeira *et al.* (2019). A temperatura aplicada para o sistema LZS foi de 775 °C e 540 min de patamar, resultando em camada cristalizada de 6,74 μm de profundidade. Para o sistema LZSA, a temperatura utilizada foi de 700 °C com 720 min de patamar, resultando em camada cristalizada com 6,02 μm de profundidade.

Os ciclos de troca iônica aplicados seguiram os mesmos parâmetros descritos no item 3.3.1 – Troca iônica por banho de sal de NaNO_3 e a determinação do perfil de concentração de sódio foi realizada conforme procedimento descrito nos itens 2.4.2 – Métodos do perfil de concentração e 3.4.4 – Caracterizações químicas. Os valores dos coeficientes de difusão foram calculados conforme Equação de Boltzmann – Matano (Equação 11) e segunda lei de Fick (Equação 6).

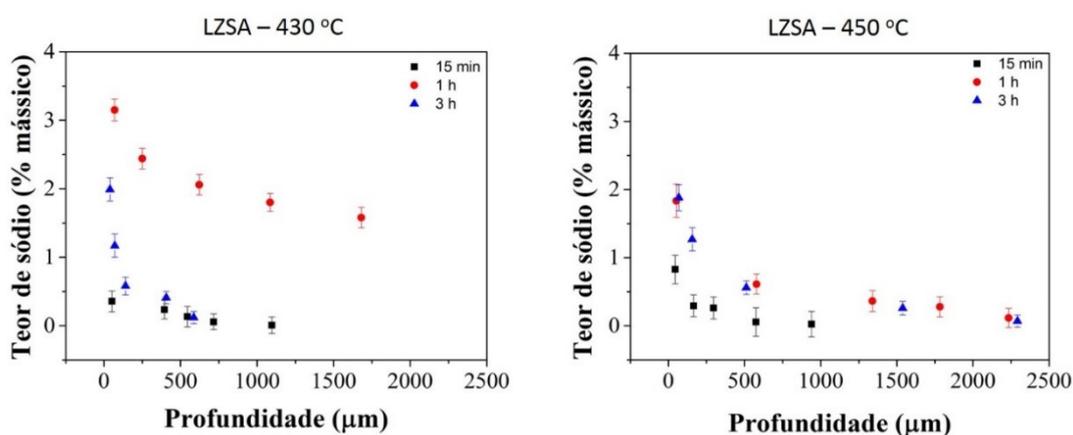
A Figura A3 apresenta a fotografia das vitrocerâmicas monolíticas dos sistemas LZS e LZSA, sendo possível observar que àquelas do sistema LZS apresentaram quebras em diversas condições de processamento, o que dificultou a obtenção da quantidade necessária dos corpos de prova para caracterização, sendo que esta não foi realizada

Figura A3 – Fotografia mostrando corpos de prova das vitrocerâmicas monolíticas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições.



A Figura A4 mostra o perfil de concentração de sódio obtido após as trocas iônicas das vitrocerâmicas monolíticas do sistema LZSA. Com a temperatura de 430 °C foram obtidas profundidades de até 1200 µm com o patamar de 15 min, diminuindo para 600 µm com o tempo de 1 h e aumentando para 1700 µm com o patamar de 3 h. Os teores de sódio nas superfícies das vitrocerâmicas monolíticas foram de 0,5% (em massa), 3,1% (em massa) e 2% (em massa) com os tempos de ciclo de 15 min, 1 e 3 h, respectivamente. Ao utilizar a temperatura de ciclo de 450 °C, com o patamar de 15 min foram verificados os menores teores de sódio na superfície e menor profundidade de camada de troca iônica, com valores de 0,9% (em massa) e 900 µm. Com os tempos de ciclo de 1 h e 3 h foram obtidos resultados semelhantes, com teor de sódio na superfície de 1,8% (em massa) e profundidade da camada de troca iônica de 2300 µm.

Figura A4 – Perfil de concentração de sódio das vitrocerâmicas monolíticas do sistema LZSA após troca iônica com banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições.



Ao comparar estes resultados com o das vitrocerâmicas sinterizadas do sistema LZSA (Figura 18), foram observadas camadas de troca semelhantes com a vitrocerâmica monolítica na temperatura de troca iônica de 450 °C. Contudo, os teores de sódio obtidos com as vitrocerâmicas monolíticas foram superiores aos obtidos com as vitrocerâmicas sinterizadas.

A Tabela A6 apresenta os teores de sódio médio obtidos com os ciclos de troca iônica das vitrocerâmicas monolíticas do sistema LZSA, bem como os valores dos coeficientes de difusão das mesmas. Os teores médios de sódio ficaram entre 0,2 e 2,2% (em massa) em que os maiores valores foram verificados nas temperaturas de 430 C e 1 h além da condição de 450 °C por 3 h. Com as vitrocerâmicas do sistema LZSA sinterizadas, após a realização de ciclos de troca iônica em condições de processamento semelhantes (Tabela 6), os valores ficaram entre 0,2 e 1,0% (em massa).

Os valores dos coeficientes de difusão apresentaram ordens diferentes quando determinados pelas duas equações aplicadas, sendo maiores (da ordem de 10^{-3}) quando utilizada a segunda lei de Fick e menores (da ordem de 10^{-5}) quando determinados pela equação de Boltzmann-Matano. A Tabela 6 apresenta valores entre 0,5 e $158,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ após os ciclos de troca iônica por banho de sal de NaNO_3 em vitrocerâmicas sinterizadas do sistema LZSA, ou seja, foram obtidos valores de coeficiente de troca iônica mais significativos para este tipo de vitrocerâmica.

Tabela A6 – Teor de sódio e valores do coeficiente de difusão obtidos pela equação de Boltzmann-Matano e pela segunda lei de Fick para as vitrocerâmicas monolíticas LZSA após troca iônica com banho de sal de NaNO_3 em diferentes condições.

| Condição | Teor de sódio (% mássico) | Coeficiente de difusão | |
|-----------------------------|------------------------------|---|---|
| | | Calculado de acordo com a Equação de Boltzmann-Matano ($\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) | Calculado de acordo com a Segunda lei de Fick ($\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$) |
| LZSA 430 °C / 15 min | 0,2 ± 0,1 | 3,2 | 0,1 |
| LZSA 430 °C / 1 h | 2,2 ± 0,3 | 70,0 | 4,7 |
| LZSA 430 °C / 3 h | 0,9 ± 0,2 | 17,8 | 1,2 |
| LZSA 450 °C / 15 min | 0,3 ± 0,1 | 7,7 | 0,1 |
| LZSA 450 °C / 1 h | 0,7 ± 0,2 | 9,9 | 1,5 |
| LZSA 450 °C / 3 h | 0,8 ± 0,1 | 3,5 | 2,9 |

Ao comparar os resultados gerais de perfil de concentração de sódio, teores médio de sódio e coeficientes de difusão das vitrocerâmicas do sistema LZSA nas formas monolíticas e sinterizadas, verificaram-se que aqueles obtidos com as vitrocerâmicas monolíticas foram mais elevados. Contudo, com algumas condições de troca iônica, foi possível obter resultados até mais significativos com as vitrocerâmicas na forma sinterizada. Em decorrência desta constatação, e da maior dificuldade para obtenção das vitrocerâmicas na forma monolítica, o estudo ficou mais centrado nas caracterizações da forma sinterizada de ambos sistemas vitrocerâmicos. A autora deixa como sugestão para trabalhos futuros do grupo de pesquisa a caracterização das vitrocerâmicas monolíticas após os processos de troca iônica.

A3 – AMOSTRAS MONOLÍTICAS DOS PRECURSORES E VITROCERÂMICAS SUBMETIDAS AO PROCESSO DE TROCA IÔNICA EM BANHO DE SAL DE KNO_3

Os precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA, bem como das vitrocerâmicas monolíticas dos sistemas LZS e LZSA, foram obtidos conforme procedimento descrito no item A2 – Amostras monolíticas dos precursores e vitrocerâmicas submetidas ao processo de troca iônica por banho de sal de NaNO_3 . As mesmas foram submetidas ao banho de sal de KNO_3 conforme procedimento descrito no item 3.3.2 – Troca iônica por banho de sal de KNO_3 .

Em função da limitação do número de amostras a ser enviada para o laboratório parceiro, apenas uma temperatura foi selecionada para a realização dos ciclos termoquímicos. Para o sistema LZS, a temperatura aplicada foi de 470 °C e para o sistema LZSA foi a de 450 °C.

Devido ao tempo de transporte das amostras e da dificuldade de obtenção do número de amostras necessárias para a caracterização, não foi possível realizar nenhuma análise com tais peças vitrocerâmicas. A autora deixa como sugestão para trabalhos futuros do grupo de pesquisa a realização destas caracterizações.

A Figura A5 ilustra os precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA após os ciclos de troca iônica e a Figura A6 apresenta as vitrocerâmicas monolíticas submetidas após os diferentes ciclos termoquímicos. Verificou-se, em diversas condições de processamento, a quebra das amostras que pode ter sido decorrente do excesso das tensões superficiais obtidas com a têmpera química ou uma decorrência do transporte das amostras entre um laboratório e outro. Contudo, observou-se que os precursores vitrocerâmicos não perderam sua transparência, fato que não limita as aplicações de tal material vítreo. As vitrocerâmicas monolíticas do sistema LZS apresentaram coloração branca e as do sistema LZSA resultaram em coloração mais escura.

Figura A5 – Fotografia mostrando corpos de prova dos precursores vitrocerâmicos dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de KNO_3 em diferentes condições.

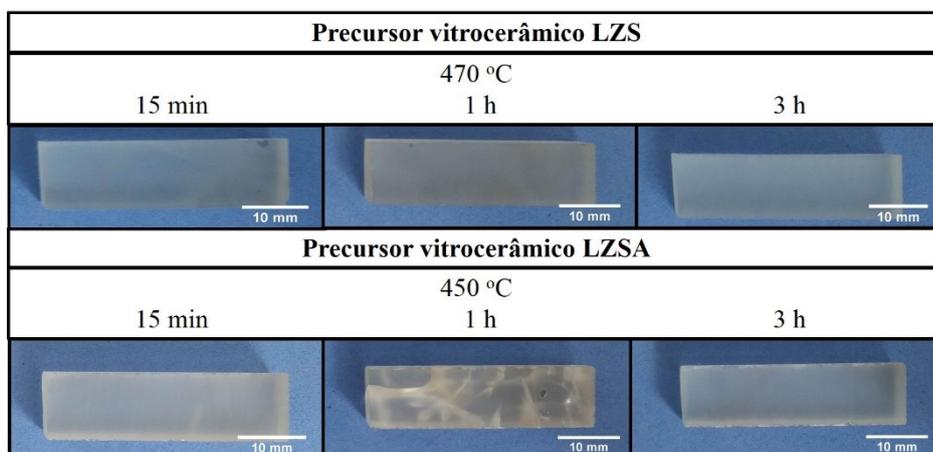
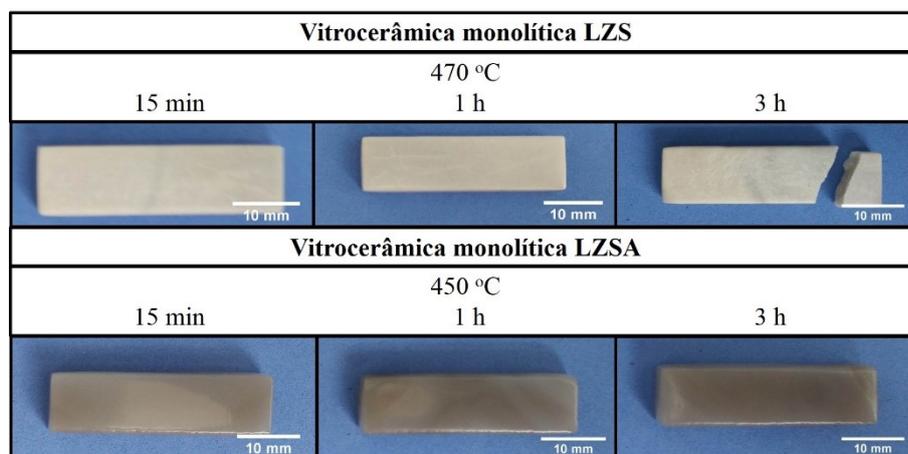


Figura A6 – Fotografia mostrando corpos de prova das vitrocerâmicas monolíticas dos sistemas LZS e LZSA após troca iônica em banho de sal de KNO_3 em diferentes condições.



APÊNDICE B – ATIVIDADES REFERENTES AO DESEMPENHO ACADÊMICO

B.1 – ARTIGOS PUBLICADOS REFERENTES À DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TEIXEIRA, L.B.; MAIA, B.G.O.; ARCARO, S.; SELIN, N.; OLIVEIRA, A.P.N. Produção e caracterização de espumas vitrocrystalinas a partir de resíduos sólidos. **Matéria**, v. 22, n. 4, 2017. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170004.0218>. Fator de impacto: 0,248.

TEIXEIRA, L.B.; FERNANDES, V.K.; MAIA, B.G.O.; ARCARO, S.; OLIVEIRA, A.P.N. Vitrocrystalline foams produced from glass and oyster shell wastes. **Ceramics international**, v. 43, n. 9, p. 6730 – 6737, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.078>. Fator de impacto: 3,830.

B.2 – ARTIGOS REFERENTES A OUTRAS PESQUISAS

IVANOVA, Y.A.; MONTEIRO, J.F.; TEIXEIRA, L.B.; VITORINO, N.; KOVALEVSKY, A.V.; FRADE, J.R. Designed porous microstructures for electrochemical reduction of bulk hematite ceramics. **Materials and Design**, v. 122, p. 307 – 314, 2017. Fator de impacto: 6,289.

SOUZA, M.T.; MAIA, B.G.O.; TEIXEIRA, L.B.; OLIVERIA, K.G.; TEIXEIRA, A.H.B.; OLIVEIRA, A.P.N. Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 60 – 64, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.06.011>. Fator de impacto: 4,966.

PICCOLO, P.O.; ZACCARON, A.; TEIXEIRA, L.B.; MORAES, E.G., MONTEDO, O.R.K.; OLIVEIRA, A.P.N. Development of translucent ceramic tiles from modified porcelain stoneware tile paste. **Journal of Building Engineering**, v. 45, 103543. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.103543>. Fator de impacto: 5,318.

B.3 – ARTIGOS PUBLICADOS E RELATÓRIOS REFERENTES AO TEMA DE TESE INICIALMENTE PROPOSTO

FALK, G.; SHINHE, G.P.; TEIXEIRA, L.B.; MORAES, E.G.; OLIVEIRA, A.P.N. Synthesis of sílica nanoparticles from sugarcane bagasse ash and nano-silicon via magnesiothermic reactions. **Ceramics International**, v. 45, n. 17, p. 21618 – 21624, 2019. [10.1016/j.ceramint.2019.07.157](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.157). Fator de impacto: 3,830.

TEIXEIRA, L.B.; MORAES, E.G.; SHINHE, G.P.; FALK, G.; OLIVEIRA, A.P.N. Obtaining biogenic sílica from sugarcane bagasse and leaf ash. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, p. 3205 – 3221, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01230-y>. Fator de impacto: 2,890.

Relatório Parcial do Programa de Iniciação Científica. Período: 12/09/2016 a 31/08/2017. Giovanna Paolinelli Shinhe. Título do plano de atividades do bolsista: Obtenção de SiO₂ a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar.

Apresentação no 27º Seminário de Iniciação Científica – UFSC (2017): https://www.youtube.com/watch?v=U4sdfh_ZRX8.

Relatório de Estágio Curricular III. Período 11/09/2017 a 22/12//2017. Cristiane Kuntz Maykot. Título da pesquisa: Obtenção do silício poroso-preparado através da sílica amorfa- por meio de uma reação denominada redução magnesiotérmica a partir das cinzas do bagaço da cana de açúcar.

B.4 – ARTIGOS PROPOSTOS E RELATÓRIOS REFERENTES AO TEMA DE TESE APRESENTADO

Tesi di laurea magistrale. Erica Vivi. Il sistema LZSA: caratterizzazione del vetro, di provini vetroceramici sinterizzati e valutazione degli effetti dello scambio ionico con NaNO₃. Dipartimento di Ingegneria "Enzo Ferrari". Ingegneria Civile. Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia. 2019.

Artigo 1 – L.B. Teixeira, E.G. Moraes, A.P.N. Oliveira, Influence of single-side ion exchange parameters in LZS and LZSA sintered glass-ceramics, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.06.006> (referente aos resultados obtidos com as trocas iônicas pelo método da pasta de sal de NaNO₃) (In press).

Artigo 2 – L.B. Teixeira, E.G. Moraes, A.P.N. Oliveira, Chemical strengthening of LZS and LZSA sintered glass-ceramics (referente aos resultados obtidos com as trocas iônicas com banho de NaNO₃) (em processo publicação).

Artigo 3 – Ion exchange in LZS and LZSA sintered glass-ceramics using sodium nitrate salt bath (referente aos resultados obtidos com as trocas iônicas pelo método do banho de sal de KNO₃) (em processo de revisão pelos autores).

B.5 – CITAÇÕES

A Figura B1 ilustra o número de citações (Fonte: Scopus, última atualização em dezembro de 2021) dos artigos desenvolvidos desde 2016 (início do doutorado) até outubro de 2021 (final do doutorado), onde a ordem dos artigos corresponde a:

Artigo 1 – Produção e caracterização de espumas vitrocrystalinas a partir de resíduos sólidos.

Artigo 2 – Vitrocrystalline foams produced from glass and oyster shell wastes.

Artigo 3 – Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes.

Artigo 4 – Designed porous microstructures for electrochemical reduction of bulk hematite ceramics.

Artigo 5 – Synthesis of silica nanoparticles from sugarcane bagasse ash and nano-silicon via magnesiothermic reactions.

Artigo 6 – Obtaining biogenic silica from sugarcane bagasse and leaf ash.

Figura B1 – Número de citações correspondentes aos artigos publicados durante o período de doutorado.

