

VITROCERÂMICAS PARA APLICAÇÕES BALÍSTICAS OBTIDAS A PARTIR DA CRISTALIZAÇÃO DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ COM ADIÇÃO DE ZrO_2

M. P. Souza Filho¹, E. Campos¹, J. P. Moreira², C. M. A. Lopes², F. C. L. Melo²

¹Departamento de Materiais e Tecnologia DMT/FEG - UNESP

Campus de Guaratinguetá, SP, Brasil

²Divisão de Materiais – Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE/DCTA

São José dos Campos, SP, Brasil

frademelo@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho estuda-se as vitrocerâmicas obtidas a partir de vidro base do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ com inserção de ZrO_2 , como agente nucleante. Para obtenção dos vidros utilizou-se uma temperatura de fusão de 1650 °C. Os vidros fundidos foram vertidos em molde de grafite para obtenção das amostras monolíticas e em água, para se obter material particulado. Para obtenção das vitrocerâmicas foram realizados tratamentos térmicos em duas condições diferentes. Na primeira as amostras foram aquecidas até 1100 °C, com taxa de 10 °C/min, e, na segunda, aquecimento inicial até a temperatura de 780 °C, com taxa de 10 °C/min e, em seguida, aquecimento até 1100 °C, com taxa de 1°C/min. Sobre os vidros foram feitas análises de dureza indicando valores em torno de 7,0 GPa. Com relação às vitrocerâmicas, os maiores valores de dureza, $9,2 \pm 0,5$ GPa, foram verificados nas amostras que estiveram sob tratamento térmico com duas taxas de aquecimento.

Palavras-chave: vitrocerâmicas, dureza, sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, vidro.

INTRODUÇÃO

Os materiais vitrocerâmicos oferecem um desempenho balístico semelhante à alumina, com massa específica equivalente ao carbetto de boro, além do custo ser aproximadamente metade do da alumina⁽¹⁾. Além disso, os materiais vitrocerâmicos são utilizados em uma série de aplicações industriais e tecnológicas devido as propriedades que apresentam, tais como: resistência ao desgaste, ao ataque químico, a oxidação e a altas temperaturas; baixa condutividade elétrica; dilatação térmica próxima do zero, boas propriedades ópticas e em alguns casos biocompatibilidade⁽²⁻⁵⁾. Alguns vitrocerâmicos apresentam características biocompatíveis podendo ser utilizados em próteses dentárias e ortopédicas. Na área residencial, devido a resistência a altas temperaturas, desgaste e ataque químico e boa condutividade térmica é utilizado na fabricação de fogões “cooktop”. Placas de vitrocerâmicas também substituem mármore e granitos⁽²⁻⁵⁾.

Materiais vitrocerâmicos são materiais policristalinos obtidos a partir da cristalização controlada de vidros^(1,2,6). Segundo a definição de Navarro⁽⁷⁾, os vidros são substâncias termodinamicamente instáveis, estruturalmente desordenadas, quimicamente complexas e heterogêneas, tecnologicamente de propriedades e aplicações diversas. Diferem dos cristais por apresentarem irregularidades nos arranjos de suas moléculas constituintes e não periodicidade a longo alcance⁽⁸⁾. A existência de vazios neste tipo de reticulado permite a localização de átomos de tamanhos variados, originando vidros com diferentes composições e propriedades. De acordo com a função que exercem os materiais empregados para a formação dos vidros são classificados em: formadores de reticulados, modificadores, intermediários e componentes secundários^(7,9-11). Denominam-se formadores ou vitrificantes, os compostos que fazem parte da estrutura fundamental dos vidros, lhes proporcionando as características principais e a denominação genérica, como por exemplo, vidros de silicatos, de borossilicatos, entre outros^(7,11). A tendência covalente das ligações do tipo Si-O, Ge-O, P-O, B-O, As-O e Sb-O, faz com que os óxidos desses elementos formem vidros⁽⁶⁾.

O processo de cristalização das vitrocerâmicas é realizado por meio de tratamentos térmico e envolve duas etapas: o processo de nucleação e de crescimento cristalino. Na nucleação alguns sistemas vítreos necessitam da adição de agentes nucleantes para os núcleos serem formados^(2,3). O processo de

tratamento térmico converte um vidro em um material vitrocerâmico com propriedades diferentes do vidro original^(2,3).

A nucleação é a formação de uma nova fase dentro de uma fase já existente e separada desta por uma superfície bem definida que serve de início para o desenvolvimento de regiões ordenadas. Inicialmente formam-se embriões de uma nova fase que podem servir como centro de nucleação, esses embriões aumentam ou diminuem de tamanho devido à agitação térmica⁽²⁾. A nucleação pode ser classificada como homogênea ou heterogênea^(4,12).

Em alguns vidros, para ocorrer a nucleação, é necessário que se adicione na composição elementos que funcionam como agentes nucleantes, como por exemplo: prata, ouro e cobre^(1,13).

Após a formação de núcleos estáveis na matriz vítrea, a cristalização começa a ocorrer através do crescimento da nova fase. A quantidade de núcleos e a fração cristalina formados em um material dependem da temperatura e do tempo em que são efetuados os tratamentos térmicos⁽¹⁴⁾.

Enfim, a cristalização controlada de vidros envolve a separação da fase cristalina da vítrea na forma de minúsculos cristais, onde o número de cristais, sua taxa de crescimento e seu tamanho final são controlados por tratamento térmico apropriado^(1,15,16).

Um sistema típico utilizado para obtenção do vidro base é o $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, que vem despertando especial interesse para a sua aplicação em blindagem balística, tendo como referências trabalhos como os Horsfall⁽¹⁷⁾ e de Bell e Duke⁽¹⁸⁾. Horsfall⁽¹⁷⁾ analisou as propriedades mecânicas de placas composta de aramida, vitrocerâmica do sistema $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ e um polímero reforçado com fibra de vidro para serem utilizadas na blindagem balística, especificamente para um Hércules RAF C-130. Bell e Duke⁽¹⁸⁾ analisaram a cristalização de uma composição contendo 74% de SiO_2 , 19,5% de Al_2O_3 , 4,5% de MgO e 2% de Li_2O , acrescido de 4% de ZrO_2 , como agente nucleante.

Massardo⁽²⁾ demonstrou em sua tese que o vidro dissilicato de lítio apresentou valores de dureza e módulo de elasticidade de $5,8 \pm 0,5$ GPa e $78 \pm 2,0$ GPa, respectivamente. Mas, a dureza e o módulo de elasticidade para os materiais totalmente cristalinos (100%), nucleados por 5 e 10 horas e cristalizados por 30 minutos, foi de $8,1 \pm 0,8$ GPa com $119 \pm 8,0$ GPa, e $8,0 \pm 0,8$ GPa com $114 \pm 6,0$ GPa, respectivamente.

Para a realização deste trabalho serão produzidas vitrocerâmicas obtidas a partir do vidro base do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, porém, com a inserção de ZrO_2 , como agente nucleante.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais precursores

Para obtenção dos vidros bases, as composições foram formuladas tendo como referencia o sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$. Para tal utilizou-se: areia Jundu, alumina A-1000 SG, óxido de magnésio, carbonato de lítio e zirconita, destes dois últimos foram obtidos os óxidos de lítio e zircônio, respectivamente.

Na Tabela 1 são apresentadas as composições definidas para a obtenção dos vidros, a principal diferença está na maior quantidade de fundente - óxido de lítio - utilizado e, por consequência na redução quantidade de óxido de silício. O aumento da quantidade de lítio, da primeira para a segunda amostra, tem com motivo a diminuição da viscosidade das amostras.

Tabela 1. Composição dos vidros

Amostras	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Li_2O (%)	MgO (%)	ZrO_2 (%)
SALMZ-1	74,0	19,5	2,0	4,5	4,0
SALMZ-2	71,0	19,5	5,0	4,5	4,0

Com a adição de zircônia nas amostras visa-se obter a fase tetragonal, o que tende a melhorar a tenacidade do material. Vale ressaltar que a zircônia entra no sistema como excesso, ou seja, o sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ já totaliza a carga completa de material sólido (100%).

Obtenção dos vidros

Para preparação dos vidros, as matérias-primas, juntamente com água destilada, foram misturadas em moinho planetário por 15 minutos. Após esta mistura, a suspensão foi colocada em estufa, a temperatura de 100 °C, para secagem e, em seguida, o material agregado seco foi peneirado e colocado em cadinhos de mulita-zircônia. Estes cadinhos foram colocados em fornos da marca Nabertherm, com

mesa elevatória acionada eletricamente, e submetidos a temperatura de 1650 °C, sob um patamar de 3 h e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os vidros fundidos foram então vertidos em molde de grafite para obtenção das amostras monolíticas e em água, a fim de se obter material particulado (frita). Este último passou por processo de moagem e prensagem uniaxial (40MPa) antes da sinterização.

Tratamentos Térmicos

Para obtenção das vitrocêramicas parte das amostras passou por uma análise calorimétrica exploratória diferencial, nas Figuras 1 e 2 são apresentadas as curvas obtidas após esta análise. Nesse tipo de análise em vidro é possível esboçar três tipos distintos de transições: uma transição de segunda ordem (T_g , temperatura de transição vítrea) que corresponde a uma mudança na linha de base, um pico exotérmico causado pela cristalização (T_c ou T_x , temperatura de início da cristalização) e um pico endotérmico devido a fusão do material (T_f ou T_m , temperatura de fusão). Para a determinação de T_g extrapola-se um segmento de reta para o patamar superior da curva e outro segmento tangente ao ponto de inflexão da curva. A intersecção dos dois segmentos de reta determina a temperatura de transição vítrea (T_g). A temperatura de início da cristalização (T_x ou T_c) é determinada de forma análoga, porém para o pico exotérmico correspondente à transição. A temperatura de fusão (T_f) também pode ser determinada de forma análoga à temperatura de início da cristalização, porém desta vez para um pico endotérmico⁽¹⁹⁾.

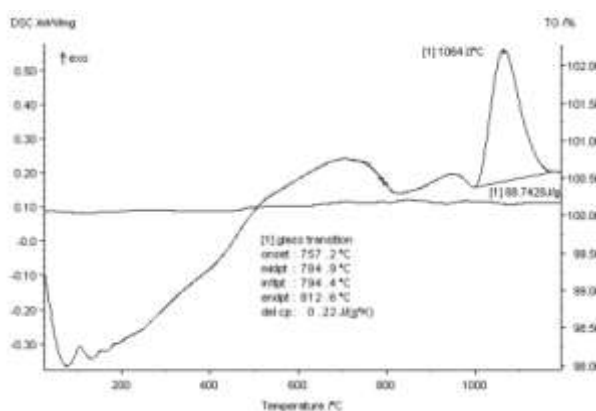


Figura 1. Curva de DSC de SALMZ-1

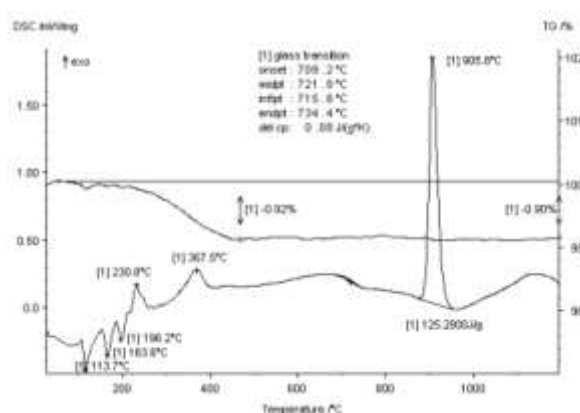


Figura 2. Curva de DSC de SALMZ-2

Nas Figuras 1 e 2 pode ser determinar as temperaturas de transição vítrea sendo em torno 757°C e 709°C, respectivamente para SALMZ-1 e SALMZ-2. A temperatura do pico da cristalização da amostra SALMZ-1 foi definido como sendo 1064°C, e no caso da amostra SLAMZ-2 esta temperatura é de 905°C.

Portanto, com base nestes dados, foi possível definir que os vidros bases, em duas condições – monolíticos e particulados/prensados, passariam por dois tratamentos térmicos distintos. Esses tratamentos térmicos seriam realizados em função da temperatura de transição vítrea e a temperatura de cristalização. No primeiro caso, as mostras seriam aquecidas até a temperatura de 1100°C, segundo uma taxa de 10 °C/min, com um patamar de 1 h. No segundo caso seriam, inicialmente, aquecidas até 780°C, com uma taxa de 10 °C/min, permanecendo neste patamar por 5 min, e, em seguida, aquecimento até 1100 °C, com taxa de 1 °C/min, permanecendo por 1h.

A partir deste ponto temos 4 amostras de vitrocerâmicas que passam a ser denominadas: SALMZ1-mono, SALMAZ1-prensado, SALMZ2-mono e SALMZ2-prensado.

Caracterização das cerâmicas

A porosidade das amostras foi determinada por meio do ensaio baseado no Princípio de Arquimedes, no qual também se realizaram medidas de absorção de água, porosidade e densidade aparente, segundo norma ASTM C20-00⁽²⁰⁾ baseada no princípio de Arquimedes e aplicada a amostras não atacadas por água.

Para o estudo das propriedades mecânicas é importante destacar que as vitrocerâmicas são materiais frágeis e, portanto uma das propriedades mecânicas que deve ser bem analisada é a tensão de ruptura a flexão. Essa propriedade está relacionada com a estrutura do material, com as tensões residuais geradas e com a presença de microtrincas.

Neste trabalho foram realizados ensaios de microdureza Vickers com carga de 1,0 kgf.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Densidade e porosidade e aparente

Na Tabela 2 estão apresentados os valores de densidade e porosidade aparente das amostras monolíticas e prensadas. Observa-se nos resultados que as amostras monolíticas, em todas as situações, apresentaram maior densificação quando comparadas as prensadas.

Tabela 2. Porosidade e densidade aparentes das vitrocerâmicas obtidas

Amostra	Temperatura de tratamento – taxa aquecimento	Parâmetros	
		Porosidade Aparente (%)	Densidade (g/cm ³)
SALMZ1	780°C - 10°C/min	25,83 ± 0,43	1,95 ± 0,01
	1100°C - 1°C/min		
SALMZ1(mono)	780°C - 10°C/min	1,62 ± 0,57	2,48 ± 0,03
	1100°C - 1°C/min		
SALMZ1	1100°C -10°C/min	17,25 ± 0,22	2,14 ± 0,01
SALMZ1(mono)	1100°C -10°C/min	4,03 ± 3,65	2,32 ± 0,09
SALMZ2	780°C - 10°C/min	25,38 ± 0,68	1,88 ± 0,01
	1100°C - 1°C/min		
SALMZ2(mono)	780°C - 10°C/min	4,95 ± 4,07	2,30 ± 0,12
	1100°C - 1°C/min		
SALMZ2	1100°C -10°C/min	23,33 ± 0,41	1,95 ± 0,01
SALMZ2(mono)	1100°C -10°C/min	2,43 ± 1,85	2,38 ± 0,05

Na Tabela 3 são apresentados os valores de dureza, tendo como referência os valores de dureza do vidro. Os valores obtidos nesta tabela ratificam o que já fora observada na Tabela 2. Os valores de dureza das vitrocerâmicas obtidas pela sinterização do material prensado, que não apresentaram uma eficiente compactação, apresentaram os menores valores de dureza, chegando a valores inferiores aos do vidro base. Os maiores valores de dureza, 8,7 e 9,2 GPa, foram obtidas para as amostras que passaram pelo tratamento térmico com duas taxas de aquecimento.

Tabela 3. Resultados da dureza do vidro base e das vitrocerâmicas obtidas

Amostra	Temperatura – taxa aquecimento.	Dureza (GPa)
SALMZ-1 (vidro)	1650°C – 10°C/min	7,2 ± 0,4
SALMZ-2 (vidro)	1650°C – 10°C/min	6,7 ± 0,1
SALMZ1	780°C – 10°C/min	1,8 ± 0,1
	1100°C – 1°C/min	
SALMZ1(mono)	780°C – 10°C/min	9,2 ± 0,5
	1100°C – 1°C/min	
SALMZ1	1100°C – 10°C/min	4,7 ± 0,1
SALMZ1(mono)	1100°C – 10°C/min	6,9 ± 0,1
SALMZ2	780°C – 10°C/min	1,5 ± 0,1
	1100°C – 1°C/min	
SALMZ2(mono)	780°C – 10°C/min	8,7 ± 0,5
	1100°C – 1°C/min	
SALMZ2	1100°C – 10°C/min	1,9 ± 0,1
SALMZ2(mono)	1100°C – 10°C/min	7,1 ± 0,2

CONCLUSÃO

A inclusão de óxido de zircônio no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$, associado a um tratamento térmico com duas taxas de aquecimento. Sendo que o segundo aquecimento, com uma taxa menor, acontece em uma temperatura próxima ao início da transição vítrea do sistema, permite o aumento da dureza da vitrocerâmica. Esse aumento é atribuído provavelmente a formação da fase tetragonal da zircônia, que tende a melhorar a tenacidade do material. A presença desta fase e a análise da nucleação

AGRADECIMENTO

Os autores deste trabalho agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) Moreira, J. P. Vitro-cerâmicas utilizadas em blindagem balística. **Dissertação de Mestrado em Ciência no Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica**. Instituto de Aeronáutica e Espaço. 2004

- (2) Massardo, S. B. Nanoindentação em Vitrocerâmicas de Dissilicato de Lítio – Fractografia e Propriedades Mecânicas. **Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais**, Universidade Federal do Paraná. 2011
- (3) Partridge, G. An overview of glass ceramics. Part 1. Development and principal bulk applications. *Glass technology*, v. 35, 1994, pp. 116 -127.
- (4) Mcmillan, P. W. **Glass-Ceramics**. Volume 1, 2ª Edição, 1979.
- (5) Cadioli, L.P.; Baitelo, L. G. Materiais cerâmicos: um estudo sobre vitrocerâmico. *Revista de Ciência e Tecnologia*. 2009, v. 4, nr. 4, p. 147 – 161.
- (6) Norton, F. H. Vidros. In: _____. **Introdução a tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973. p. 211-227.
- (7) Navarro, J. M. F. El estado vítreo y la estructura de los vidrios. In: _____. **El vidrio**. Madri: Artegraf, 3 ed., 2003, p. 49-103.
- (8) Doremus, R. H. Introduction. In: _____. **Glass science**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1994, capítulo 1, p. 1-12.
- (9) Santana, J. G. A. Desenvolvimento de cerâmicas multicamadas de carbetto de silício destinadas a aplicações térmicas. **Tese de Doutorado**. UNESP Guaratinguetá. 2010
- (10) Sene, F. F. Síntese e caracterização de vidros niobofosfato de bário e potássio para aplicação como matriz hospedeira de íons de terras raras. **Tese de Doutorado**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), SP, 2002.
- (11) VIEIRA, H. Avaliação da cristalização e durabilidade química de vidros niobofosfatos visando a imobilização de rejeitos radioativos. **Dissertação de Mestrado**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), SP, 2008.
- (12) Fokin, V. M., Yuritsyn, N. S. and Zannotto, E. D. Nucleation Theory and Applications, Chapter 4. **Nucleation and Crystallization Kinetics in Silicate Glasses: Theory and Experiment**. 2005, p. 74 – 125.
- (13) Hu, A. M.; Li. M.; Mao, D. L. Growth behavior, morphology and properties of lithium aluminosilicate glass ceramics with different amount of CaO, MgO and TiO₂ additive. *Ceramic International*, 34, p. 1393 – 1397. 2008
- (14) James P. F. Kinetics of crystal nucleation in lithium silicate glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**. V. 15, nr.4, pp. 95-105. 1974.
- (15) James, P. F. E.; Jones, R. W. High Performance Glasses. Ed. M. Cable and J. M. Parker. Blackie, Glasgow, 1992.

- (16) Strnad, Z. Glass-Ceramic Materials, Glass Sciene and Technology. V. 8, Elsevier, New York. 1986.
- (17) Horsfall, I.; Austin, S. J.; Bishop, W. Structural Ballistic Armour for Transport Aircraft. *Materials and Design*, 21. p. 19-25. 2000.
- (18) Bell, G. H. E.; Duke, D. A. Transparent Glass-Ceramics. *Journal Materials Science*. p. 340-352. 1969
- (19) Idalgo Júnior, E. Estudo da cinética de cristalização de vidros teluretos 20Li₂O-80TeO₂. **Dissertação de Mestrado**. Unesp. Campus de Ilha Solteira. 2005
- (20) ASTM C20-00, *Apparent Porosity, Water Absortion, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water*, 2000

GLASS-CERAMICS FOR BALLISTIC APPLICATIONS OBTAINED FROM CRYSTALLIZATION OF THE SiO₂-Al₂O₃-MgO-Li₂O SYSTEM WITH ADDITION OF ZrO₂

ABSTRACT

This paper presents the results of the study with glass-ceramics obtained from base glass of the MgO-Al₂O₃-SiO₂-Li₂O system with addition of ZrO₂ as nucleating agent. The glass was produced at 1650 °C for 3 hours and at heat rate of 10 °C/min. The molten glass was poured into a graphite mold to obtain the monolithic samples and also in water in order to obtain particulate material. Such material was grinded and then pressed by the uniaxial pressing method before being sintered. Both the monolithic and pressed samples were performed under two different conditions of heat treatment for their nucleation and crystallization. In the first one the samples were heated to 1100 °C with a heating rate of 10 °C/min. In the second one there was an initial heating rate of 10 °C/min until reaching 780 °C. Such temperature was kept for 5 minutes. After that, the samples were heated to 1100 °C at a rate of 1 °C/min. Microhardness analysis showed that base glass presented values around 7.0 GPa. The glass-ceramics obtained from the sintering powder had microhardness values smaller than those obtained from the monolithic samples. The highest hardness values were obtained in samples that were treated with two heating rates, which reached values around 9.2 ± 0.5 GPa. Moreover, the glass-ceramics which were obtained in a single rate, presented values around 7.1 ± 0.2 GPa, very close to those observed in the base glass.

Keywords: glass-ceramics; hardness; glass; SiO₂-Al₂O₃-MgO-Li₂O system.