

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

RONI ALISSON SILVA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E QUÍMICAS DE
VIDROS FOSFATOS COM ADIÇÃO DE ÓXIDO DE NIÓBIO

Poços de Caldas
2022

RONI ALISSON SILVA

Estudo das Propriedades Mecânicas e Químicas de Vidros Fosfatos com Adição de óxido de Nióbio

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas campus Poços de Caldas.

Área de concentração: Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Gael Yves Poirier

Poços de Caldas
2022

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Silva, Roni Alisson.

Estudo das propriedades mecânicas e químicas de vidros fosfatos com
adição de óxido de nióbio / Roni Alisson Silva. - Poços de Caldas, MG, 2022.
113 f. : il. -

Orientador(a): Gael Yves Poirier.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2022.
Bibliografia.

1. Material vítreo. 2. Fosfato. 3. Óxido de nióbio. I. Poirier, Gael Yves,
orient. II. Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

RONI ALISSON SILVA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E QUÍMICAS DE VIDROS FOSFATOS COM ADIÇÃO DE ÓXIDO DE NÍÓBIO

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 09 de agosto de 2022.

Prof. Dr. Gael Yves Poirier
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena
Instituição: Universidade Estadual de Ponta Grossa



Documento assinado eletronicamente por **Alfeu Saraiva Ramos, Professor do Magistério Superior**, em 09/08/2022, às 11:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gael Yves Poirier, Professor do Magistério Superior**, em 09/08/2022, às 11:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Francisco Carlos Serbena, Usuário Externo**, em 09/08/2022, às 11:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0788619** e o código CRC **686F3FF3**.

AGRADECIMENTOS

Deus pela vida, sabedoria e saúde;

A meus pais e familiares por minha educação e apoio incondicional;

Ao meu orientador Dr. Gael Yves Poirier a quem sou grato, pelos ensinamentos, paciência e bem como por ser exemplo de pessoa e caráter;

Aos professores da UNIFAL, do PPGCEM do Campus Poços de Caldas pelos ensinamentos e a instituição pela oportunidade de cursar o mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais;

Ao grupo de pesquisa em vidros e vitrocerâmicas pela troca de conhecimento;

Aos técnicos da UNIFAL em especial ao Dr. Cristiano Ramos da Cunha, pelos ensinamentos;

A Universidade Estadual de Ponta Grossa-UEPG, em especial ao Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena pela parceria, ensinamentos e disponibilidade em transmitir o seu conhecimento;

Aos técnicos da UEPG, o C LABMU/PROPESP/UEPG ao grupo de pesquisa de Propriedades Mecânicas e Tribológicas de Materiais do doutorado em física da UEPG pela recepção e ensinamentos, em especial ao doutorando Dair Gabriel Ditzel e o graduando em Física Michael Neves.

Ao Instituto de Química da UNESP, em especial ao Prof. Dr. Marcelo Nalin e a Prof(a). Dr(a). Silvia Helena Santagneli pelos ensinamentos e disponibilidade em transmitir o seu conhecimento;

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela bolsa de mestrado;

Ao laboratório de Cristalografia da UNIFAL e a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Eu, um universo de átomos, um átomo no universo”.

Richard Feynman

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados vidros fosfatos com adição de óxido de nióbio no sistema binário $(100-x)\text{KPO}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ em que x variou de 20% a 50% em mol e a partir do vidro precursor na composição de $50\text{KPO}_3-50\text{Nb}_2\text{O}_5$, foi obtida uma vitrocerâmica transparente por tratamento térmico. Os vidros foram preparados pelo método tradicional de fusão/choque térmico. Estudos anteriores do grupo de pesquisa em vidros e vitrocerâmicas da Universidade Federal de Alfenas-UNIFAL apontam esse sistema vítreo como promissor para aplicações em óptica e fotônica, tendo em vista seu baixo custo e interesse estratégico do nióbio no cenário nacional. A fim de caracterizar as amostras obtidas foram realizados ensaios de análise térmica para determinar as temperaturas características de cada composição, sendo observado o aumento da temperatura de transição vítrea com o acréscimo do óxido de nióbio. Ensaios de estabilidade química em meios ácidos, neutros e básicos mostraram que a adição de Nb_2O_5 aumenta significativamente a resistência química dessas composições vítreas. Medidas de espectroscopia Raman e RMN do ^{31}P permitiram identificar as variações estruturais em função do teor de Nb_2O_5 e estado de cristalinidade responsável das propriedades térmicas e químicas observadas. Em particular, as investigações estruturais apontam que as unidades NbO_6 são inseridas nas cadeias fosfatos, aumentando a conectividade da rede vítrea. Para maiores teores de Nb_2O_5 , são formados agregados tridimensionais de unidades NbO_6 entre as cadeias mistas de fosfato de nióbio, os quais agem como núcleos de cristalização para precipitação de fases niobatos. Foi ainda identificado um aumento nos valores de densidade, índice de refração e densidade de empacotamento atômico para maiores teores de Nb_2O_5 . A investigação das propriedades mecânicas mostrou que a incorporação de Nb_2O_5 de 20% para 50% modifica drasticamente o comportamento mecânico dos vidros com aumento significativo do módulo de elasticidade, tenacidade à fratura por indentação, dureza por nanoindentação e dureza Vickers. No caso da vitrocerâmica transparente obtida a partir da composição vítrea $50\text{KPO}_3-50\text{Nb}_2\text{O}_5$, ensaios de microscopia eletrônica de varredura identificaram a formação de cristais em escala nanométrica no diâmetro médio de 66 ± 14 nm, enquanto os resultados de difração de raios-x permitiram identificar a presença de Nb_2O_5 cristalino e outra fase não identificada na amostra tratada por 12h a 771°C . Os resultados obtidos representam uma contribuição aos estudos de vidros e vitrocerâmicas a base de fosfato de nióbio.

Palavras-chave: material vítreo; fosfato; óxido de nióbio.

ABSTRACT

In this work, niobium phosphate glasses were synthesized by melt-quenching in the binary system $(100-x)\text{KPO}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ in which x varied from 20% to 50%. A transparent glass-ceramic was also obtained by heat-treatment from the glass composition $50\text{KPO}_3-50\text{Nb}_2\text{O}_5$. Previous studies by the research group on glass and glass-ceramics at the Federal University of Alfenas-UNIFAL point out this vitreous system as promising for applications in optics and photonics, given its low cost and strategic interest of niobium in the national scenario. Thermal analysis was carried out to determine the characteristic temperatures of each composition, and the increase in the glass transition temperature was observed with the addition of niobium oxide. Chemical stability was evaluated in acidic, neutral and basic media, showing that the addition of Nb_2O_5 significantly increases the chemical resistance of these glassy compositions. Raman spectroscopy and ^{31}P NMR measurements allowed the identification of structural variations as a function of the Nb_2O_5 content and crystallinity state responsible for the thermal and chemical properties. In particular, structural investigations indicate that NbO_6 units are inserted into phosphate chains, increasing the connectivity of the vitreous network. For higher Nb_2O_5 contents, three-dimensional aggregates of NbO_6 units are formed between the mixed niobium phosphate chains, which act as crystallization nuclei for the precipitation of niobate phases. Other physical investigations also identified an increase in density, refractive index and atomic packing density for higher Nb_2O_5 contents. The investigation of the mechanical properties highlighted that the incorporation of Nb_2O_5 from 20% to 50% drastically modifies the mechanical behavior of the glasses with a significant increase in the elastic modulus, indentation fracture toughness, hardness nano-indentation and Vickers hardness. In the case of the transparent glass-ceramic obtained from the $50\text{KPO}_3-50\text{Nb}_2\text{O}_5$ glass composition, scanning electron microscopy identified the formation of crystals on a nanometric scale with an average diameter of 66 ± 14 nm, while the x-ray diffraction results allowed to identify the presence of crystalline Nb_2O_5 and another unidentified phase in the sample treated for 12h at 771°C . These experimental results represent a contribution to the studies of niobium-based glass and glass-ceramics.

Key words: glassy material; phosphate; niobium oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esboço do provável surgimento do vidro pelos povos fenícios no litoral da atual Síria.....	18
Figura 2 - Possíveis estruturas de ligação para os vidros fosfatos, sendo Q0 ortofosfato, Q1 cadeias invertidas á base de pequenos ânions, Q2 cadeias de metafosfato e Q3 rede reticulada de tetraedros	22
Figura 3 - Estrutura amorfa e cristalina	26
Figura 4 - Relação entre volume específico versus temperatura de um vidro e um sólido cristalino.....	26
Figura 5 - Transparência no espectro eletromagnético de vidros em função de sua composição	28
Figura 6 - Influência da adição de determinados óxidos nas propriedades dos vidros	28
Figura 7 - Diagrama do processo de espalhamento Rayleigh e Raman. m é o estado de menor energia vibracional e n o de maior energia vibracional. Desta forma e sabendo que a seta para cima indica um maior nível de energia e para baixo o inverso é possível observar que no espalhamento Raman a molécula parte de um maior nível de energia vibracional e volta para um de menor energia, configurando um espalhamento inelástico ou Raman.....	33
Figura 8 - Alinhamento e movimento de precessão gerada no núcleo atômico causado por um campo magnético externo	35
Figura 9 - Representação básica de um equipamento de RMN em que mostra o posicionamento da amostra em relação ao campo magnético	36
Figura 10 - Demonstração da energia necessária para ocorrer fratura em um material	43
Figura 11 - Esquema de funcionamento de um nanoindentador em que uma determinada carga/força é aplicada sobre uma ponta que gera uma indentação na amostra	47
Figura 12 - Curva de carregamento/descarregamento de um ensaio de nanoindentação.....	48
Figura 13 - Sintetização das amostras vítreas.....	50
Figura 14 - Equipamento de DSC da fabricante Netzsch, modelo STA 449 F3 Júpiter empregado nesta pesquisa.....	51
Figura 15 - Procedimento de ensaio de difração de raios X.....	52
Figura 16 - Sequência de ensaio de perda de massa.....	54
Figura 17 - Equipamento de espectroscopia Raman modelo Lab RAM HR da Horiba Jobin Yvon dotado de laser de 632,8 nm	55

Figura 18 - Ensaio de RMN.....	56
Figura 19 - Procedimento de determinação de densidade	57
Figura 20 - Determinação do índice de refração	59
Figura 21 - Microdureza.....	61
Figura 22 - Indentação.....	62
Figura 23 - Equipamento de indentação instrumentada ASMEC modelo UNAT	64
Figura 24 - Malha de indentação instrumentada 5x5 com distância entre os pontos de 250 µm	64
Figura 25 - Vidros obtidos adicionando 20%, 30%, 40% e 50% de óxido de nióbio a composição e a variação de cor à medida que a concentração de Nb ₂ O ₅ aumenta.	67
Figura 26 - DSC das amostras de vidro no sistema KPO ₃ - Nb ₂ O ₅	67
Figura 27 - Relação entre a T _g através das curvas de DSC e a porcentagem em mol de óxido de nióbio nas amostras vítreas obtidas	68
Figura 28 - Difrátogramas das amostras de vidro na composição de 80KPO ₃ - 20Nb ₂ O ₅ , 70KPO ₃ - 30Nb ₂ O ₅ , 60KPO ₃ - 40Nb ₂ O ₅ e 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅ em % mol	69
Figura 29 - Perda de massa em % das amostras em HCl.	70
Figura 30 - Amostra de composição de 20% de Nb ₂ O ₅ antes e após 110 dias em ambiente ácido.....	70
Figura 31 - Perda de massa em % das amostras em água deionizada.	71
Figura 32 - Perda de massa em % das amostras em NaOH.....	72
Figura 33 - Espectros Raman obtidos dos vidros na composição de 80KPO ₃ - 20Nb ₂ O ₅ , 70KPO ₃ - 30Nb ₂ O ₅ , 60KPO ₃ - 40Nb ₂ O ₅ e 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅	73
Figura 34 - Ressonância magnética nuclear das amostras de vidro nas composições de 80KPO ₃ - 20Nb ₂ O ₅ , 70KPO ₃ - 30Nb ₂ O ₅ , 60KPO ₃ - 40Nb ₂ O ₅ e 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅	75
Figura 35 - Volume molar versus densidade das amostras de vidro nas composições de 80KPO ₃ - 20Nb ₂ O ₅ , 70KPO ₃ - 30Nb ₂ O ₅ , 60KPO ₃ - 40Nb ₂ O ₅ e 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅	76
Figura 36 - Densidade de empacotamento atômico das amostras de vidros em função da adição de óxido de nióbio.	78
Figura 37 - Índice de refração das amostras de vidro em função da adição de Nb ₂ O ₅	80
Figura 38 - Dureza Vickers das amostras de vidros em função da adição de Nb ₂ O ₅	81
Figura 39 - Nanoindentação.	83

Figura 40 - Padrão de indentação das amostras nas composições.....	85
Figura 41 - Tenacidade à fratura das amostras de vidros em função da adição de Nb ₂ O ₅	86
Figura 42 - DSC das amostras de vitrocerâmica tratadas termicamente em diferentes temperaturas durante 12h.....	87
Figura 43 - Vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico de 12h.....	88
Figura 44 - Vitrocerâmica transparente na composição de 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅ obtida após tratamento térmico de 12h na temperatura 771°C	88
Figura 45 - Difratoograma de amostra de vitrocerâmica na composição molar de 50KPO ₃ -50Nb ₂ O ₅ tratada termicamente a 771°C, durante 12h e as possíveis fases formadas Nb ₂ O ₅ hexagonal de acordo com a ficha 28-317 e outra não identificada.	89
Figura 46 - Perda de massa de amostras de vitrocerâmica	90
Figura 47 - Espectros Raman obtidos da vitrocerâmica na composição de 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅ , tratada termicamente a 771°C, durante 12 horas e o seu vidro precursor na composição de 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅	91
Figura 48 - Ressonância magnética nuclear da vitrocerâmica nas temperaturas de tratamento térmico de 771°C, 781°C e 950°C e de seu vidro precursor	93
Figura 49 - Microscopia eletrônica de varredura.	94
Figura 50 - Nanoindentação	97
Figura 51 - Padrão de indentação da amostra de vitrocerâmica.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - As diferentes técnicas de análises térmicas disponíveis e possíveis medidas de se obter	30
Tabela 2 - Escala de dureza Mohs	41
Tabela 3 - Equações de cálculo de Niihara et al (1982) da tenacidade à fratura por indentação e os parâmetros a serem observados para cálculo	45
Tabela 4 - Composições com adição de óxido de nióbio com adição de 20%, 30%, 40%, 50% e a vitrocerâmica.....	66
Tabela 5 - Atribuição de bandas de espectros Raman obtidos dos vidros nas composições de 80KPO ₃ - 20Nb ₂ O ₅ , 70KPO ₃ - 30Nb ₂ O ₅ , 60KPO ₃ - 40Nb ₂ O ₅ e 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅	73
Tabela 6 - Densidade, volume molar e densidade de empacotamento atômico das amostras de vidro	79
Tabela 7 - Índice de refração dos vidros em função da composição	80
Tabela 8 - Dureza Vickers dos vidros em função da adição de Nb ₂ O ₅	82
Tabela 9 - Dureza por nanoindentação e módulo de elasticidade por nanoindentação das amostras de vidro na profundidade máxima de indentação.....	83
Tabela 10 - Tenacidade à fratura das amostras de vidros em função da adição de Nb ₂ O ₅	86
Tabela 11 - Atribuição de espectros Raman obtidos da vitrocerâmica na composição de 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅ , tratada termicamente a 771°C, durante 12 horas e o seu vidro precursor na composição de 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅	92
Tabela 12 - Densidade, volume molar e densidade de empacotamento da amostra de vitrocerâmica e de seu vidro precursor.....	95
Tabela 13 - Índice de refração da vitrocerâmica e seu vidro precursor	96
Tabela 14 - Dureza Vickers da vitrocerâmica e de seu vidro precursor	96
Tabela 15 - Dureza e módulo de elasticidade por nanoindentação da vitrocerâmica na máxima profundidade de indentação.....	98
Tabela 16 - Tenacidade à fratura por indentação de vitrocerâmica na composição de 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅ tratada termicamente durante 12h a 771°C e seu vidro precursor 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais;

a.C – antes de Cristo;

DI – água deionizada;

Tg – Temperatura de transição vítrea;

Tc – Temperatura de início de cristalização;

Tx – Temperatura de cristalização;

Tf – Temperatura de fusão;

d.C – depois de Cristo;

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial;

HV – Dureza Vickers;

RMN – Ressonância Magnética Nuclear;

MEV- FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura por canhão de emissão de campo;

L – Líquido termodinamicamente estável;

LSR – líquido Super-Resfriado;

PR – Paraná;

RJ – Rio de Janeiro;

séc – século;

RF – Radiofrequência Pulsada;

TD – Taxa de Dissolução;

TL – Temperatura Líquida;

TT – Tratamento Térmico;

Tx1 – Temperatura de cristalização um;

Vm – Volume molar;

n° – Número;

hc – profundidade de contato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	O Surgimento do vidro	18
2.2	Definições sobre vidro	19
2.3	Tipologia de vidro quanto à composição	21
2.4	Vidros fosfatos	21
2.5	O Níobio	23
2.6	Vidros niobofosfatos	24
2.7	Vitrocerâmica	25
3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS – FUNDAMENTOS TEÓRICOS	26
3.1	Propriedades térmicas	29
3.2	Calorimetria exploratória diferencial	30
3.3	Difração de raios X	31
3.4	Durabilidade química	32
3.5	Espectroscopia Raman	32
3.6	Microscopia eletrônica de varredura	33
3.7	Ressonância magnética nuclear	34
3.8	Densidade e volume molar	37
3.9	Densidade de empacotamento atômico	37
3.10	Índice de refração	38
3.11	Propriedades mecânicas	38
3.12	Trincas	39
3.13	Dureza	41
3.14	Fratura	42
3.15	Tenacidade à fratura	43
3.16	Tenacidade à fratura por indentação	43
3.17	Módulo de elasticidade	45
3.18	Indentação instrumentada	46
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	Preparação das amostras	49

4.2	Calorimetria exploratória diferencial.....	51
4.3	Difração de raios X.....	52
4.4	Determinação das propriedades químicas	53
4.5	Espectroscopia Raman.....	54
4.6	Microscopia eletrônica de varredura	55
4.7	Ressonância magnética nuclear	55
4.8	Densidade e volume molar	57
4.9	Densidade de empacotamento atômico	58
4.10	Índice de refração	59
4.11	Microindentação.....	60
4.12	Indentação instrumentada.....	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
5.1	Amostras de vidros e vitrocerâmica obtidas.....	66
5.2	Calorimetria exploratória diferencial dos vidros	67
5.3	Difração de raios X dos vidros	69
5.4	Durabilidade química dos vidros	70
5.5	Espectroscopia Raman dos vidros	72
5.6	Ressonância magnética nuclear dos vidros.....	75
5.7	Densidade, volume molar e densidade de empacotamento atômico dos vidros	76
5.8	Índice de refração dos vidros.....	79
5.9	Dureza Vickers dos vidros.....	81
5.10	Dureza por nanoindentação e módulo elástico dos vidros.....	82
5.11	Tenacidade à fratura por indentação dos vidros	84
5.12	Obtenção da vitrocerâmica	87
5.13	Difração de raios X da vitrocerâmica	89
5.14	Durabilidade química da vitrocerâmica.....	90
5.15	Espectroscopia Raman da vitrocerâmica.....	91
5.16	Ressonância magnética nuclear da vitrocerâmica	92
5.17	Microscopia eletrônica de varredura da vitrocerâmica.....	93
5.18	Densidade, volume molar e densidade de empacotamento atômico da vitrocerâmica.....	95
5.19	Índice de refração da vitrocerâmica	95
5.20	Dureza Vickers da vitrocerâmica	96
5.21	Dureza por nanoindentação e módulo elástico da vitrocerâmica	97
5.22	Tenacidade à fratura por indentação da vitrocerâmica	98

6	CONCLUSÕES	101
7	TRABALHOS FUTUROS	103
	REFERÊNCIAS	104

1 INTRODUÇÃO

O vidro é um material com uma infinidade de aplicações, seja de um simples copo para tomar água à janela de uma aeronave. Muitas vezes não percebemos a importância que este material representa em nossa sociedade, de acordo com Alves *et al.* (2001) os materiais vítreos possuem uma característica bastante variada, seja qual for a aplicação, quase sempre temos a opção de vir a utilizá-los.

As excelentes propriedades dos vidros e vitrocerâmicas permitem uma ampla aplicação em ótica, destacando-se principalmente em materiais de relevância tecnológica, com potenciais aplicações em fotônica, em guias de onda de fibras óticas, lasers, amplificadores óticos, sensores, conversores de energia e na produção de energia fotovoltaica. Isso se deve a sua transparência na região do espectro eletromagnético (variando a composição) do visível e do infravermelho próximo.

O surgimento deste material remonta a tempos longínquos da história humana, de acordo com Zanotto e Mauro (2014), a fabricação do vidro é conhecida há mais de 5000 anos, tornando o vidro um dos materiais mais importantes e impactantes em toda a história humana. Desde seu surgimento os materiais vítreos foram destaque em nossa sociedade devido à sua resistência química, ou seja, a capacidade de não reagir em contato com outras substâncias.

O estudo das propriedades e bem como potenciais aplicações do vidro e vitrocerâmicas incluem uma extensa gama, conforme Ali Jabbar *et al.* (2017) com aplicações na indústria automotiva, aeroespacial, elétrica, eletrônica e de telecomunicações. Portanto, pesquisas intensivas têm sido realizadas a fim de melhorar as propriedades dos vidros, reduzir o custo do material e ao mesmo tempo diminuir o custo de fabricação.

Entre os vidros óxidos e desconsiderando os vidros silicatos, os vidros fosfatos são relativamente baratos devido a maior disponibilidade e baixo custo de produção de materiais de partida. De acordo com Santos (2006), materiais vítreos a base de fosfato na forma de P_2O_5 ou Ácido Fosfórico (H_3PO_4) possuem, em sua maioria, baixos valores de temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_f). Estas características evidenciam o seu grande potencial de produção e aplicação. Pode se comentar ainda que os vidros fosfatos apresentam maior solubilidade de íons de terra raras se comparado aos vidros à base de sílica, além de que de acordo Kirkpatrick e Brow (1995) os vidros fosfatos são materiais tecnologicamente importantes, principalmente em aplicações como dispersores óticos e materiais biocompatíveis.

Dessa forma o objetivo desta pesquisa consiste na preparação de vidros e vitrocerâmicas transparentes no sistema $KPO_3-Nb_2O_5$ pelo método de fusão/choque térmico, avaliar as propriedades de resistência químicas e mecânicas desses materiais em função da porcentagem em mol de adição de óxido de nióbio nos vidros e vitrocerâmicas associadas.

A justificativa se deve aos estudos anteriores realizados no grupo de pesquisa de vidros e vitrocerâmicas da Universidade Federal de Alfenas-UNIFAL, apontam os vidros de fosfato com adição de óxido de nióbio materiais promissores à aplicação em ótica, devido principalmente ao baixo custo dos materiais de partida e interesse estratégico nacional uma vez que de acordo com Szczesniak (2021) o Brasil possui 95% das reservas de nióbio do planeta. Nesse sentido, esses materiais aparecem como possíveis substitutos em matrizes luminescentes ou guias de onda aos tradicionais vidros silicatos. Entretanto, eventuais aplicações específicas devem satisfazer requisitos de resistência, tanto química como mecânica para definir a sua viabilidade de aplicação. Desta forma, essa pesquisa busca complementar trabalhos prévios de investigação das propriedades óticas desses materiais no sentido de determinar o comportamento químico e mecânico das amostras em função da composição e crescimento de fases cristalinas na vitrocerâmica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico serão discutidos as principais teorias e conceitos sobre vidros e vitrocerâmicas, através dos principais autores sobre a temática desta pesquisa.

2.1 O Surgimento do vidro

De acordo com Alves *et al.* (2001) o início da fabricação do vidro como todos os materiais ditos antigos é um pouco incerto, mas na enciclopédia História Natural de Plínio naturalista romano, nascido no ano 23 d.C. atribui aos povos fenícios esta descoberta. Conforme o relato, ao desembarcarem no litoral da atual Síria há cerca de 7000 a.C., os fenícios construíram fogões improvisados utilizando blocos de salitre sobre a areia, após algum tempo de aquecimento observaram o escorrimento de uma substância brilhante e líquida que se solidificava rapidamente conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Esboço do provável surgimento do vidro pelos povos fenícios no litoral da atual Síria



Fonte: Akerman (2013, p.7).

Posteriormente, a capacidade de produzir vidro teria se difundido pelo Egito e Mesopotâmia, e se espalhado por todos os continentes. Atkins e Jones (2012) mencionam que

o vidro foi empregado desde a antiguidade. Desta forma, o conhecimento sobre o vidro é milenar.

O aprimoramento da técnica de fazer vidros foi evoluindo ao longo dos séculos após o seu surgimento. Alves *et al.* (2001) cita que o aprimoramento da técnica de fabricação do vidro ocorreu aos poucos. De acordo com os autores, por volta do ano 200 a.C., artesãos sírios da região da Babilônia e Sidon criaram a técnica do sopro; os primeiros vidros incolores tem seu surgimento por volta de 100 d.C., na Alexandria, com a inserção de óxido de manganês e aprimoramento nos fornos; ao Império Romano, se atribui a qualidade e o refinamento das peças de vidro permitindo criar joias e imitações perfeitas de pedras preciosas; na idade média, os vitrais das igrejas, com destaque ao séc. XV; na Renascença, mais precisamente no séc. XVII, houve um declínio da arte em produzir vidros atribuído ao surgimento das técnicas de corte e nos sécs. XVIII, XIX e XX foram marcados por importantes desenvolvimentos na fabricação e aplicação dos vidros e sua popularização como material de produção intensiva.

De acordo com Barros (2010) a indústria do vidro teve seu maior desenvolvimento e/ou aprimoramento após o início do séc. XX com a inserção dos fornos contínuos, a possibilidade de recuperação de calor e máquinas total ou parcialmente automática para obter produção em larga escala. O conhecimento milenar do vidro em grande parte foi obtido por tentativa e erro. Como citado por Zanotto e Mauro (2014) ao longo da maior parte da história, a compreensão do vidro foi estritamente empírica, com base na experimentação.

Atualmente, vivemos um aumento na pesquisa sobre vidro, conforme Zanotto e Mauro (2014) a taxa de publicação aumentou quase exponencialmente desde 1945. Na década mais recente, a China tornou-se o ator dominante na comunidade global de pesquisa de vidro, enquanto a taxa de publicação diminuiu em muitos dos países historicamente mais prolíficos. Os vidros de óxido, vidros metálicos, carbono amorfo e silício amorfo têm chamado a atenção da maioria das pesquisas em geral e ainda recebem o maior foco atualmente. Ainda conforme os mesmos autores de 1837 a 1913, o número de artigos de periódicos relacionados ao vidro publicados oscilou de cerca de um a cinco artigos por ano. Nos 100 anos seguintes (1913–2013), o número de publicações por ano aumentou em mais de três ordens de magnitude.

2.2 Definições sobre vidro

O vidro pode ser entendido e compreendido de várias formas uma vez que é um material muito antigo e o conhecimento do mesmo segue a evolução da tecnologia e da ciência. Na linguagem cotidiana, de acordo com Hasanuzzaman *et al.* (2016), o vidro é

entendido como uma substância transparente, com propriedades de rigidez, dureza e fragilidade. Exceto a transparência, essas são propriedades típicas normalmente associadas a um sólido.

Já do ponto de vista científico conforme Hasanuzzaman *et al.* (2016), os vidros são materiais amorfos, obtidos pelo resfriamento rápido, assim impedindo a sua cristalização, sendo que de acordo com Zhang *et al.* (2021), o estado amorfo consiste na ausência de periodicidade da organização espacial dos átomos constituintes, desta forma não exibe ordem de longo alcance no arranjo atômico.

Segundo Atkins e Jones (2012), os vidros são normalmente obtidos por processo de resfriamento rápido de um líquido que não permite a formação de cristais e têm a maior parte da estrutura formada por um óxido de não metal, em sua maioria a sílica SiO_2 , fundida com óxidos metálicos que são modificadores de rede e alteram o arranjo das ligações do sólido. Já para Barros (2010), o vidro é um material amorfo, ou seja, não apresenta cristalização, durante o seu resfriamento não existindo este patamar, ou seja, o vidro não possui cristais como os metais ou fibras, ele não abandona o estado líquido, somente aumenta a sua viscosidade ao sofrer o resfriamento até a temperatura ambiente. Conforme a norma ASTM C162-05:2015, o vidro é um produto inorgânico da fusão que se resfriou em condições rígidas sem ocorrer o processo de cristalização. Na definição da ASTM é importante comentar que ela considera somente os vidros inorgânicos não fazendo qualquer menção aos orgânicos que representam uma fatia importante de tipologia de vidros.

Os vidros podem ser definidos também como um subgrupo das cerâmicas de acordo com Callister Junior e Rethwisch (2012) os vidros são um grupo familiar às cerâmicas, com aplicações em recipientes, lentes a fibras de vidro, sua maioria compostos por silicatos não cristalinos que podem possuir outros óxidos com CaO , Na_2O , K_2O e Al_2O_3 com a finalidade de modificar as propriedades vítreas. Já para Askeland *et al.* (2014), os vidros são um material amorfo com ordem a curta distância e sem ordenação a grandes distâncias, sendo desta forma um sólido não cristalino. Para Zachariasen (1932), o vidro é um material isotrópico, ou seja, possui propriedades similares em todas as direções.

A definição de vidros mais atual e aceita é:

“Vidro é um estado condensado da matéria, não cristalino, não equilibrado e que exibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é similar à do seu líquido super-resfriado (LSR) precursor, e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado LSR. Seu destino final, em um limite de tempo infinito, é cristalizar.” (ZANOTTO; MAURO, 2017, P.494)

Como discutido existem várias definições sobre o vidro, à medida que a ciência e a tecnologia progredem, ocorre uma evolução e maior compreensão sobre este material peculiar.

2.3 Tipologia de vidro quanto à composição

Existem vários tipos de vidro de acordo com Giacomini (2010), sendo os mais comuns classificados em:

- Borossilicatos: são caracterizados por apresentarem grande resistência ao ataque químico, baixo coeficiente de expansão térmica, resistência ao fogo e a impacto. Esta família de vidros possui um grande número de aplicações que são de utensílios domésticos (Pyrex), de laboratórios, e lâmpadas;
- Vidros de Soda-cal: são os vidros mais comuns, empregados na produção do vidro plano, lâmpadas e recipientes;
- Vidros de Sílica Fundida ou Quartzo: é caracterizado por altas temperaturas de fusão e trabalho, com um coeficiente de expansão térmico baixo e alta resistência ao ataque químico. Sua aplicação transcorre principalmente em laboratórios de alta tecnologia, pois devido ao seu alto ponto de fusão o torna caro e difícil de produzir.
- Vidros de Silicato de Alumínio: possuem mais de 50% de sílica e o alumínio presente nessa tipologia de vidros é dez vezes maior do que nos de soda-cal, apresentado grande durabilidade química;
- Vidros de Chumbo: são vidros com baixas temperaturas de fusão e de trabalho, com alto índice de refratividade e densidade. A quantidade de óxido de chumbo pode variar muito. Vidros com alta concentração de chumbo são usados como protetores de radiação e Bristogianni *et al.* (2018) cita que estão entrando em desuso devido às preocupações ambientais e de saúde relacionadas com a toxicidade do chumbo. Os vidros com chumbo de acordo com Scoullou *et al.* (2001) estão sendo substituído por bário, estrôncio e zircônio, embora alguns dos elementos alternativos no caso o bário em particular também é bastante tóxico, apenas menos do que o chumbo.

2.4 Vidros fosfatos

O P_2O_5 é um clássico formador de vidros. De acordo com Aranha (1994) podem ser obtidos vidros tanto do óxido de fósforo, sozinho, bem como de uma grande faixa de

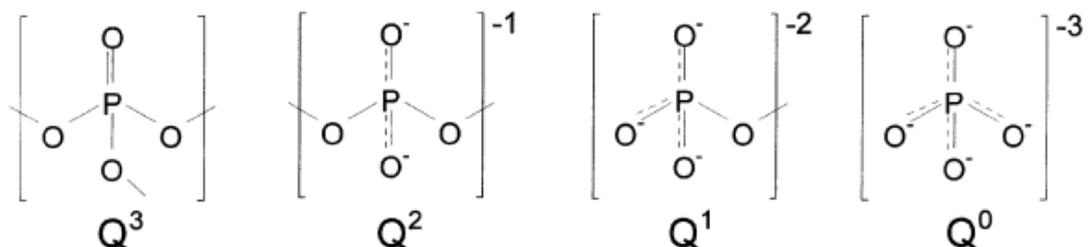
composições sejam elas: binárias, ternárias, ou mais complexas, com a mistura de fosfato com óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e/ou outros cátions que sejam modificadores de rede. De acordo com Marcondes (2019), os vidros fosfatos permitem uma flexibilidade de composição e inserção de diferentes elementos, como álcalis, metais de transição e íons de terra raras sem prejudicar sua capacidade de formação de vidro.

A diferença entre os vidros fosfatos em relação aos vidros silicatos conforme Ghussn (2005) ocorre que nos vidros fosfatos os tetraedros estão ligados entre si através de três vértices em que o tetraedro apresenta três oxigênios (designado de ponte), que se liga a outras unidades PO_4 e um oxigênio ligado ao átomo de fósforo por meio de uma ligação dupla. Já nos silicatos, os tetraedros, são formados por um átomo de Si ao centro e quatro átomos de oxigênio nos vértices que estão ligados entre si pelos quatro vértices.

Conforme citado por Brow (2000), os vidros fosfatos podem ter uma variedade de estruturas, como ilustrado na Figura 2, uma rede reticulada de tetraedros (Q_3), cadeias de metafosfato semelhantes a polímeros de tetraedros (Q_2), cadeias invertidas á base de pequenos ânions (Q_1) e ortofosfato (Q_0). A estrutura formada será em função da razão entre oxigênio (O) e o fósforo (P) de cada composição.

E Ghussn (2005) cita que os tetraedros de fosfato possuem assimetria. Devido a está assimetria, o óxido de fósforo é um excelente formador de rede. De acordo com Stevels (1954), no sistema binário, a ligação $P = O$ deixa a estrutura dos vidros fosfatos muito assimétricos, fazendo com que P_2O_5 seja um bom formador e dificultando a devitrificação.

Figura 2 - Possíveis estruturas de ligação para os vidros fosfatos, sendo Q_0 ortofosfato, Q_1 cadeias invertidas á base de pequenos ânions, Q_2 cadeias de metafosfato e Q_3 rede reticulada de tetraedros



Fonte: Brow (2000, p.2).

Os vidros à base de fosfato, possuem as suas maiores aplicações na indústria tecnológica, por ser um tipo de vidro mais nobre. Conforme Ghussn (2005), em grau de

relevância, os vidros fosfatos são os de maior importância tecnológica entre os vidros a base de óxidos isso se deve por possuírem baixa dispersão ótica, índices de refração relativamente altos, facilidade de obtenção a temperaturas relativamente baixas em torno de 900 a 1200°C, capacidade de imobilizar rejeitos radioativos e, se adicionado elementos alcalinos terrosos, podem apresentar alta transparência na região do espectro ultravioleta, permitindo uma ampla utilização na fabricação de dispositivos ópticos.

As excelentes propriedades dos vidros fosfatos até a década de 80 não era muito explorada devido ao fato, segundo Ghussn (2005), a sua baixa durabilidade química que se deve, conforme Ghussn e Martinelli (2004), a serem pouco resistentes ao ambiente úmido. Realidade esta que mudou após 1980 com a adição de óxidos modificadores e intermediários, que permitiu aumentar a durabilidade química dos vidros fosfatos.

2.5 O Nióbio

O níbio (Nb), conforme Tarselli (2015) é um elemento de número atômico 41 pertencente ao grupo cinco da tabela periódica, sendo um metal de transição, com cinco elétrons em sua camada de valência.

O Brasil é o país que possui as maiores reservas de níbio no mundo, de acordo com Szczesniak (2021) o país possui 95% das reservas deste metal do planeta e Lopes *et al.* (2014) menciona o Brasil como sendo o maior produtor e exportador deste metal.

O seu estudo e emprego se torna relevante como já citado devido a sua abundância no território nacional que conforme o Ministério de Minas e Energia (2010) recomenda a ampliação e uso do níbio no país pelas indústrias siderúrgica, metalúrgica e em setores de equipamentos médicos, metais especiais, óticos e de tecnologias avançadas.

O elemento químico níbio segundo Seer; Moraes (2018) foi oficialmente reconhecido em 1949, no entanto foi descoberto no ano de 1801 pelo químico inglês Charles Hatchett que o nomeou de Colúmbio. A semelhança física e química aliada à dificuldade de distinção e ocorrência intimamente associada entre o tântalo e o níbio fizeram com que o químico William Hyde Wollaston concluísse que se tratava de uma única substância, desta forma de 1809 a 1846 a substância foi considerada como formada por um único elemento o colúmbio. Foi devido aos estudos do químico Heinrich Rose que observou que não se tratava de um mesmo elemento, mas de dois elementos associados o tântalo e o níbio. Somente em 1865 ficou constatado que o níbio era o mesmo colúmbio descoberto por Hatchett e sua denominação oficial como já descrito em 1949.

As excelentes propriedades do nióbio de acordo com Seer e Moraes (2018) podem ser: leveza, sendo entre os metais refratários o mais leve, sua resistência a altas temperaturas, alta resistência à corrosão e possuir propriedades supercondutoras. E de acordo com Tarselli (2015) os óxidos de nióbio dopados, denominados niobatos podem funcionar como capacitores de película fina para células solares o que torna o nióbio um excelente material para as mais diversas aplicações, inclusive para obter propriedades avançadas em vidros e vitrocerâmicas.

2.6 Vidros niobofosfatos

Os vidros niobofosfatos são vidros de fosfato com adição de óxido de nióbio conforme Sene *et al.* (2004) o óxido de nióbio é um formador de vidro e substitui o fosfato tetraédrico por grupos de cadeias O–P–Nb–O–P–O e Nb–O–Nb. Devido a essa substituição por ligações com o nióbio é observado o aumento da temperatura de transição vítrea à medida que a quantidade de Nb₂O₅ aumenta isso ocorre devido às ligações Nb-O-P e Nb-O-Nb serem mais fortes que a ligação O-P.

Essa tipologia de vidros conforme Ghussn (2005) apresenta alta resistência à cristalização e aumento significativo em relação à durabilidade química, associadas à presença de ligações O-Nb-O. Conforme Carbonari (2003), essa melhora na durabilidade química decorrente da incorporação do óxido de nióbio nos vidros fosfatos. Ghussn e Martinelli (2004), em seus estudos observaram que a quantidade de moléculas de água, radicais OH⁻ e CO₂ diminuem conforme a quantidade de Nb₂O₅ aumenta, ou seja, ao inserir o óxido de nióbio na rede de fosfato, as ligações atômicas ficam mais fortes e os vidros niobofosfatos se tornam mais estáveis em relação ao ataque da água e inclusões de radicais.

Além da alta durabilidade química e resistência frente à cristalização é possível evidenciar outras características desses vidros. Segundo Koudelka *et al.* (2017), o índice de refração é relativamente alto. Para Blanquart *et al.* (2012) eles possuem características dielétricas promissoras e conforme Stunda *et al.* (2011), alta resistência mecânica. Por estas propriedades, os vidros niobofosfatos são excelentes candidatos as potenciais aplicações em ótica, em ótica não linear, que segundo Flambard *et al.* (2008), é devido à alta polarizabilidade da ligação Nb–O–Nb. Para Aquino (2013) os vidros niobofosfatos apresentam aplicações em fotônica e telecomunicação, como substitutos ósseos uma vez que são bioativos e de acordo com zerlim (2008) são atóxicos, enquanto que para Rambo *et al.* (2006) podem ser empregados em contenção de resíduos radioativos.

Sene *et al.* (2004) comentam que os vidros niobofosfatos são formados de grupos de estruturas de maior coordenação, com ligações mais fortes, o que promove um aumento do coeficiente de expansão térmica linear, dureza e módulo de elasticidade na medida que é adicionado óxido de nióbio na composição, tornando a estrutura mais resistente e rígida. E ainda segundo o mesmo autor à medida que se incorpora Nb_2O_5 na composição, a densidade aumenta linearmente.

2.7 Vitrocerâmica

Vitrocerâmica é um material relativamente recente, descoberto por acaso por Donald Stookey. De acordo com Stookey (1960), o material foi descoberto em 1950 durante as suas pesquisas com vidros fotocromáticos. Por esquecimento as amostras ficaram mais tempo do que o devido em um forno aquecido, e acidentalmente, retirou e deixou as amostras caírem ao chão, notando que as mesmas apresentaram uma maior resistência do que o esperado, e que este material havia cristalizado, desta forma pelo acaso estava descoberto o material que recebeu o nome de vitrocerâmica e patenteado com a intitulação de “*Method of making ceramics and products thereof*” (Método de obtenção de cerâmica e seus produtos).

A definição de vitrocerâmica de acordo com Rincón (1996) são materiais cerâmicos formados por uma ou mais fases cristalinas incorporadas na matriz vítrea, em que a sintetização consiste na cristalização controlada que nada mais é do que a nucleação e crescimento de cristais controlados termicamente no vidro. Já a definição mais atual de uma vitrocerâmica de acordo com Deubener *et al.* (2018) são materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos por cristalização controlada de vidros por diferentes métodos de processamento. E que deve ter pelo menos um tipo de fase cristalina e uma vítrea, sendo que a fração volumétrica cristalizada pode variar de ppm a quase 100%.

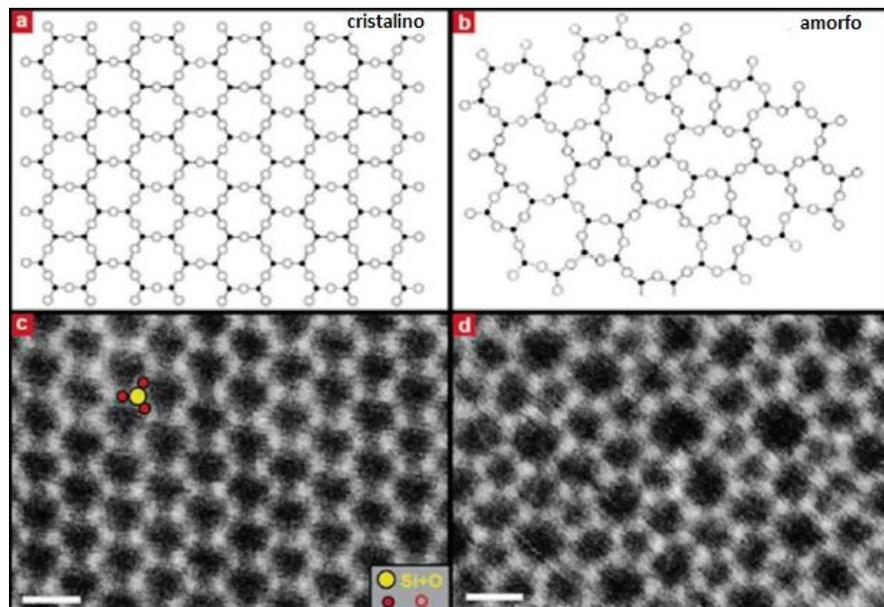
Desta forma, todo vidro pode originar uma vitrocerâmica e existe mais de uma rota de processamento para obter este material, sendo as mais comuns conforme Deubener *et al.* (2018) por deposição de sol-gel ou vapor, cristalização induzida por laser citada por Komatsu *et al.* (2007), e tratamento térmico adequado a partir do vidro que conforme Carter e Norton (2007), que é o mais tradicional.

Carter e Norton (2007) comentam que, uma das principais vantagens da vitrocerâmica é o seu processamento, pois pode seguir as mesmas técnicas aplicadas na sintetização de vidros e obter produtos mais complexos através de métodos mais econômicos.

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Ao se afirmar que o vidro é um material não cristalino conforme Alves *et al.* (2001), isso significa que o material não possui um ordenamento periódico, ou seja, não apresenta uma porção da estrutura que se repete a médias e a longas distâncias. Desta forma, conforme Meyers e Chawla (2009), as estruturas vítreas apresentam um empacotamento menos eficiente dos átomos que a sua estrutura cristalina equivalente, como é apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura amorfa e cristalina



Fonte: Huang *et al.* (2012, p.1082).

Legenda: a) representação hipotética da estrutura cristalina;

b) representação hipotética de estrutura amorfa;

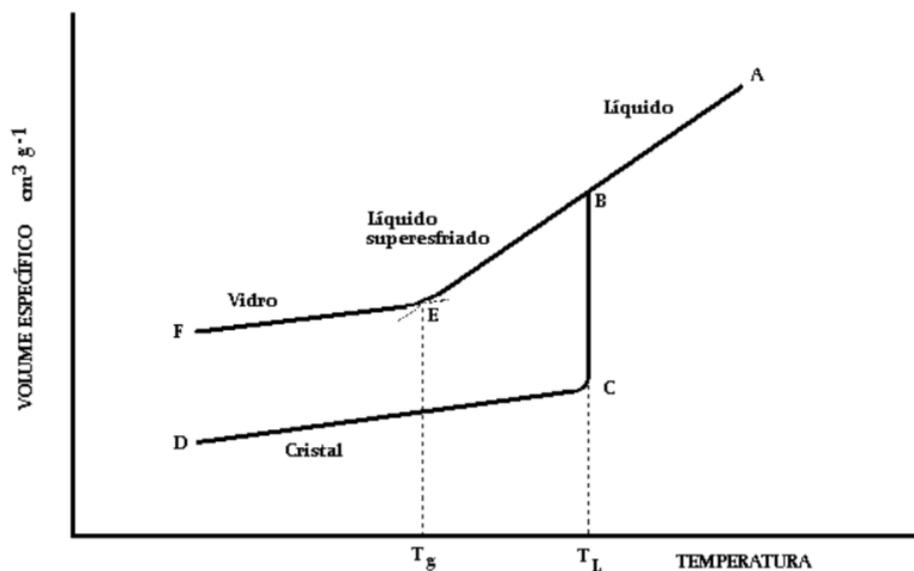
c) imagem de estrutura cristalina por microscopia eletrônica de transmissão de campo escuro anular;

d) estrutura amorfa observada por microscopia eletrônica de transmissão de campo escuro anular.

Para obter um material vítreo algumas propriedades e características se demonstram necessárias, conforme a Figura 4. De acordo com Zanotto e Mauro (2017), em equilíbrio, os líquidos termodinamicamente estáveis (L) só existem acima do ponto de fusão ou temperatura

líquida, T_L , desta forma não se cristalizam; líquidos super-resfriados (LSR) existem entre T_L e a temperatura de transição vítrea, T_g que de acordo com Ghussn (2005), pode ser entendida como a temperatura na qual um líquido super-resfriado passa por mudanças nas taxas de variação das propriedades físicas e termodinâmicas. Zanotto e Mauro (2017) comentam ainda que os vidros são metaestáveis, ou seja, possuem uma barreira termodinâmica a ser superada para que a nucleação do cristal ocorra e eventualmente se cristalizem após certo tempo; os vidros existem abaixo da temperatura de transição vítrea T_g . Eles são termodinamicamente instáveis e relaxam espontaneamente em direção ao estado líquido super-resfriado em qualquer temperatura diferente de zero, sendo que os cristais são verdadeiros sólidos com estruturas atômicas bem organizadas em curto, médio e longo alcance, que são termodinamicamente estáveis abaixo de T_L .

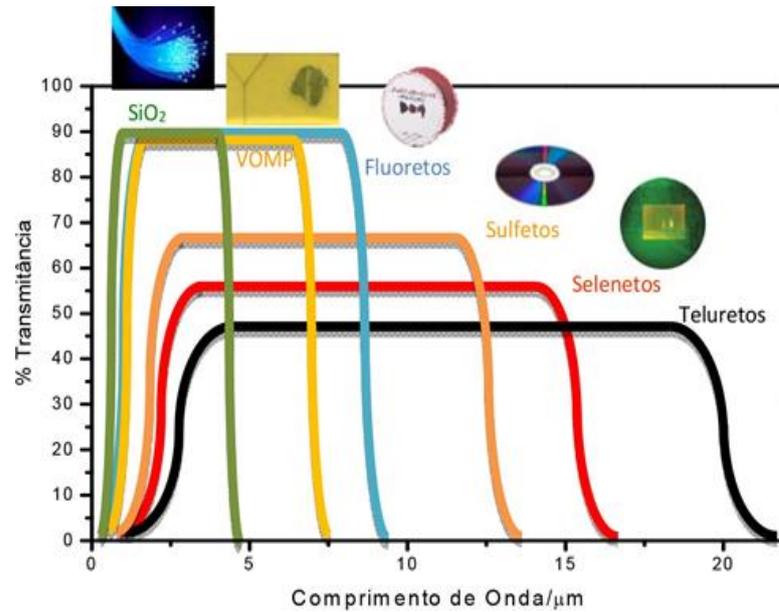
Figura 4 - Relação entre volume específico versus temperatura de um vidro e um sólido cristalino



Fonte: Akerman (2000, p.8).

Os vidros variando a sua composição podem ser transparentes ou não, em determinadas regiões do espectro eletromagnético. Na Figura 5 é apresentada a relação entre a transmitância, ou seja, transparência de diferentes tipos de vidros e seus respectivos comprimentos de onda, variando na região do infravermelho, visível e ultravioleta com as suas respectivas aplicações.

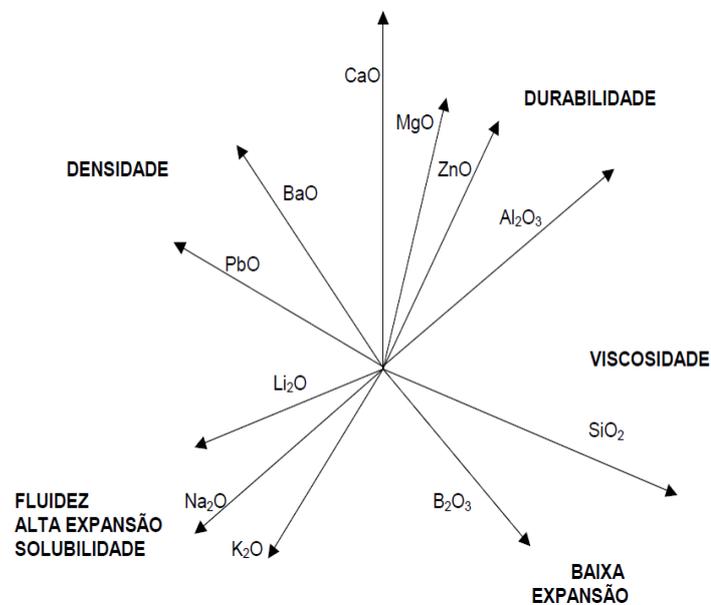
Figura 5 - Transparência no espectro eletromagnético de vidros em função de sua composição



Fonte: Nalin *et al.* (2016, p.329).

A composição que um material vítreo possui influência diretamente em suas propriedades. Na Figura 6 é apresentada a influência que a adição de determinados óxidos tem nas propriedades dos vidros.

Figura 6 - Influência da adição de determinados óxidos nas propriedades dos vidros



Fonte: Akerman (2000, p.23).

3.1 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas são um importante fator para a compreensão e emprego de um material. Conforme Denari e Cavalheiro (2012), essas propriedades podem gerar a melhoria no processo de moldagem, transporte, conservação e aprimoramento de suas aplicações. Os limites de temperatura aos quais os materiais podem ser submetidos sem que se comprometam as suas propriedades, são definidos pela análise térmica e além de que de acordo com Marcondes *et al.* (2019) a estabilidade térmica traduz a tendência de cristalização da rede do vidro.

A análise térmica pode ser entendida de acordo com Mackenzi (1979) como um grupo de técnicas nas quais é possível acompanhar as variações de uma propriedade física de uma amostra ou os seus produtos de reação, enquanto ela é sujeita a uma variação de temperatura. As técnicas disponíveis para a análise térmica são diversas conforme a Tabela 1. O que vai definir qual a mais adequada será qual ou quais parâmetros se quer obter.

Tabela 1 - As diferentes técnicas de análises térmicas disponíveis e possíveis medidas de se obter

Técnica	Abreviatura	Propriedade	Usos
Análise termogravimétrica	TGA	Massa	Decomposição
Termogravimetria Derivada	DTG		Desidratação/ Oxidação
Análise Térmica Diferencial	DTA	Temperatura	Mudança de fase/Reações
Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC	Entalpia	Calor específico/ Capacidade térmica /Mudanças de fase/Reações/Calorimetria
Análise Termomecânica	TMA	Deformação	Mudanças mecânicas/ Expansão
Análise Dinâmico-Mecânica	DMA	Propriedades Mecânicas	Mudanças de fase/ Cura de polímero
Análise de gás envolvido	EGA	Gases	Decomposição/ Catálise/ reação de superfície
Termoptometria	–	Ótica	Mudança de fase/ Reações de superfície/ Mudanças de coloração

Fonte: Adaptado de Denari e Cavalheiro (2012).

3.2 Calorimetria exploratória diferencial

Na Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), as temperaturas características passíveis de serem analisadas são a Temperatura de cristalização (T_c), Temperatura de Transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e Temperatura de fusão (T_f) do material vítreo, a partir das curvas obtidas em ensaios de calorimetria exploratória diferencial.

Dentro da técnica de DSC existem duas técnicas de medição, ou seja, modalidades empregadas para obter os dados de calorimetria exploratória diferencial, conforme Denari e Carvalho (2012) e são descritas a seguir:

- Calorimetria exploratória diferencial por compensação de potência é a que apresenta um arranjo no qual a referência e a amostra são mantidas na mesma temperatura por aquecedores individuais elétricos. Neste caso, a potência dissipada pelos aquecedores está relacionada com a energia envolvida no processo exotérmico ou endotérmico.
- Calorimetria exploratória diferencial por fluxo já possui um arranjo mais simples em que a amostra e a referência são contidas em seus respectivos suportes de amostra, sendo colocadas sobre um disco de metal. A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco.

3.3 Difração de raios X

A difratometria de raios X é uma técnica fundamental para a caracterização dos materiais que segundo Ali *et al.* (2022), pode ser empregada na compreensão da estrutura cristalina, tamanho e orientação da mesma, identificação de fase, quantificação e transformação de fases, informações sobre parâmetros de rede, tensões residual e deformação de materiais.

A difração de raios X pode ser entendida, de acordo com Askeland *et al.* (2010), como a incidência de um feixe de raios X em um material, sendo o feixe espalhado em todas as direções. A maior parte da radiação espalhada por um átomo cancela a radiação espalhada de outro átomo; no entanto, os raios X que atingem certos planos cristalográficos em pontos específicos as fases são reforçadas em vez de aniquiladas. Esse fenômeno é chamado de difração, desta forma os feixes de raios X são difratados, quando satisfeita a lei de Bragg conforme a Equação 1.

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (1)$$

Onde:

θ - ângulos de incidência;

λ - comprimento de onda;

d - distância entre camadas atômicas em um cristal.

3.4 Durabilidade química

Uma propriedade muito importante dos materiais vítreos é a durabilidade química. Conforme citado por Hasanuzzaman *et al.* (2016) é um atributo de um material que é medida através de sua capacidade de resistir à ação corrosiva da água, solução de ácidos, álcalis e sais. A resistência de vidros e vitrocerâmicas ao ataque químico dependem de fatores como o tipo de solução empregada, o tempo de exposição, a temperatura e as condições da superfície do material. Em geral, quase todos os ataques químicos envolve a dissociação da água em íons H^+ ou OH^- . De forma geral, a durabilidade química dos materiais vítreos é superior à da maioria dos metais e polímeros.

A resistência química de vidros fosfatos e vitrocerâmicas com adição de terra raras, conforme citado por Molières *et al.* (2013), são pouco conhecidas, no entanto, presume-se que seja bastante benéfico à adição destes elementos na resistência química contribuindo para:

- O aumento de densidade uma vez que quanto maior a densidade, melhor a durabilidade química;
- Aumento da força iônica de polarização, pois quanto maior a força iônica de polarização, mais resistente é o material vítreo.

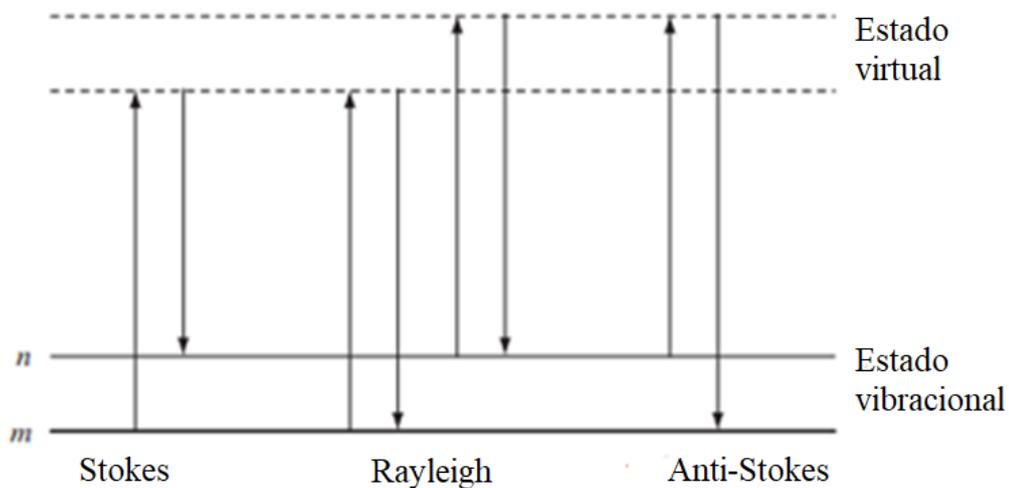
3.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman de acordo com Mitsutake *et al.* (2019) é uma técnica dentro da espectroscopia vibracional, que se baseia no espalhamento inelástico da luz. Após o desenvolvimento do primeiro espectrômetro Raman comercial em 1953, avanços em lasers e detectores e a descoberta de novos fenômenos expandiram o uso desta técnica em diversos campos de pesquisa. Segundo Nicolson *et al.* (2017) é uma técnica analítica promissora, que gera uma impressão digital química única e proporciona uma avaliação precisa da amostra e segundo Smith e Dent (2001) é a principal técnica de espalhamento utilizada para identificar moléculas.

Ainda, conforme Smith e Dent (2001), a espectroscopia Raman emprega uma única frequência de radiação para irradiar uma dada amostra e esta radiação espalhada pela molécula, gera uma vibração por unidade de energia diferente do feixe incidente, que é detectado. Assim, diferentemente da absorção infravermelha, o espalhamento Raman não requer a correspondência da radiação incidente com a diferença de energia entre os estados

fundamental e excitado, ou seja, a energia do fóton espalhado é diferente daquele do fóton incidente por uma unidade de vibração, neste caso caracterizando um espelhamento inelástico, ou a espectroscopia Raman como pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 - Diagrama do processo de espalhamento Rayleigh e Raman. m é o estado de menor energia vibracional e n o de maior energia vibracional. Desta forma e sabendo que a seta para cima indica um maior nível de energia e para baixo o inverso é possível observar que no espalhamento Raman a molécula parte de um maior nível de energia vibracional e volta para um de menor energia, configurando um espalhamento inelástico ou Raman



Fonte: Adaptado de Smith e Dent (2001).

3.6 Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de acordo com Zhou *et al.* (2007) foi desenvolvida substituindo a fonte de luz por um feixe de elétrons de alta energia. Para Kannan (2018), o MEV tem seu funcionamento muito parecido com o microscópio ótico, exceto pelo fato que em vez de empregar a luz, utiliza um feixe de elétrons colimado para obter imagens, ou seja, informações sobre estrutura e composição de uma dada amostra em estudo. E, para Vernon-Parry (2000), a microscópica eletrônica de varredura tem seu princípio de funcionamento devido aos elétrons serem acelerados sob altas energias.

Uma das formas de microscopia eletrônica de varredura é por canhão de emissão de campo (MEG-FEG) que através de um canhão por emissão de campo os elétrons são gerados, conforme Teles *et al.* (2017), em uma ponta fina de tungstênio, em que é aplicado um forte campo elétrico. A emissão deste campo gera um feixe com menor diâmetro e de menor

corrente, permitindo assim uma melhor resolução quando comparado à microscopia eletrônica por varredura convencional.

É uma das grandes vantagens em relação à microscopia ótica de acordo com Maliska (2009) é em relação à resolução que no microscópio ótico é na escala micro e no MEV na escala nano.

3.7 Ressonância magnética nuclear

O conhecimento da estrutura do vidro em comparação a um material cristalino de acordo com Eckert (2018) é um grande desafio, uma vez que este material não possui células unitárias, ou seja, simetria translacional no estado vítreo. Desta forma, o conhecimento da estrutura dos vidros é em função da investigação das distâncias interatômicas através de correlações de pares, que devem ser especificadas para cada par de espécies atômicas.

Ainda de acordo com Eckert (2018), para uma compreensão abrangente sobre a estrutura do vidro, é fundamental descrever a perda de padrões de repetição com o aumento das distâncias interatômicas. Estas distâncias, ou seja, os domínios de escala de comprimento relevantes são os seguintes:

- Ordem de curto alcance envolvendo as primeiras esferas de coordenação atômica (região de distância 0,15 até 0,3 nm);
- Ordem de alcance intermediário, compreendendo a distância da segunda e terceira esferas de coordenação (0,3 até 0,5 nm);
- Ordem de médio alcance (0,5 até 1 nm e além) envolvendo a formação de unidades estruturais maiores, como aglomerados, cadeias e anéis.

Desta forma, a melhor maneira de compreender a estrutura dos vidros e a ordem em função da distância é através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) que, de acordo com Cao *et al.* (2013) e Baugh *et al.* (2007), é uma técnica que fornece informações estruturais abrangentes, de forma não destrutiva. Eckert (2018) comenta que é uma ferramenta experimental ideal de investigação estrutural dos vidros e vitrocerâmicas que permitiu e permite avanços significativos no conhecimento da relação entre a composição e a estrutura e bem como a ordem de médio alcance.

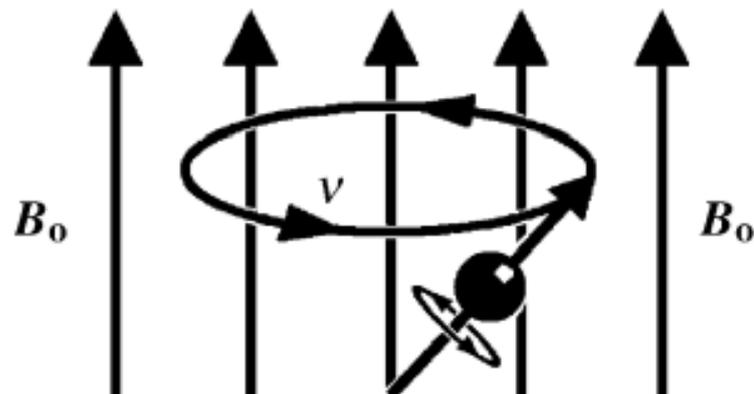
A RMN teve suas origens de acordo com Webb (2008) nos trabalhos de Edward Mills Purcell no Instituto de Massachusetts de Tecnologia e de Felix Bloch da Universidade de Stanford em 1946. E pode ser compreendida, conforme Silva (2005), como sendo uma

interação da matéria com um campo magnético aplicado. Já Eckert (2018) comenta que a RMN do estado sólido é baseada na quantização orientacional de momentos magnéticos nucleares, que dá origem a níveis de energia quantizados em campos magnéticos aplicados, B_0 que produzem sinal espectroscópico através das transições entre esses níveis de energia quantizados estimulados pelo campo magnético aplicado.

Para Jacobsen (2007) a RMN é uma técnica espectroscópica que se baseia nas propriedades magnéticas dos núcleos atômicos. Quando o núcleo é submetido a um campo magnético forte, certos núcleos ressoam em uma dada frequência na faixa de radiofrequência do espectro eletromagnético. De acordo com Fontana e Bernardes Filho (2009), estes núcleos devem apresentar propriedades magnéticas. Isso quer dizer que o valor do spin (I) é em função do número de massa atômica (A) e o número de prótons (Z). Se A e Z forem pares, o valor de I será zero, não sendo possível a obtenção de sinal de RMN, ou seja, o núcleo não ressoa.

Como já comentado, somente alguns núcleos que apresentam spin diferente de zero são passíveis de realizar o ensaio de RMN. Conforme Jacobsen (2007), estes átomos podem ser, por exemplo, ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P que quando colocados em um forte campo magnético externo, o núcleo magnético atômico irá se alinhar. Isso ocorre porque o núcleo entra em rotação gerando um momento angular, sendo o torque exercido pelo campo externo resulta em um movimento circular chamada precessão conforme a Figura 8.

Figura 8 - Alinhamento e movimento de precessão gerada no núcleo atômico causado por um campo magnético externo



Fonte: Adaptado de Jacobsen (2007).

A taxa de precessão é proporcional à força do campo magnético externo e à força do ímã nuclear conforme a Equação 2.

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2)$$

Onde:

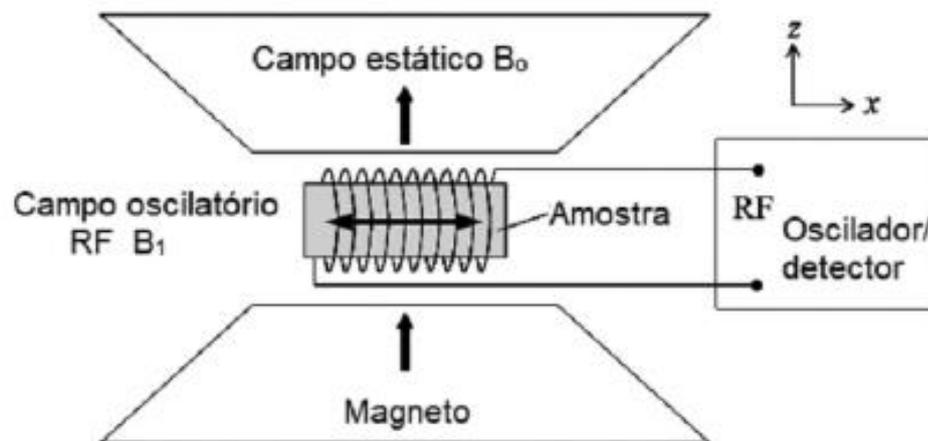
ν_0 - taxa de precessão (Hertz);

γ - força do ímã nuclear;

B_0 - força do campo magnético externo.

O esquema básico de funcionamento de um equipamento de RMN é apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Representação básica de um equipamento de RMN em que mostra o posicionamento da amostra em relação ao campo magnético



Fonte: Sousa e Dartora (2021, p.3).

De acordo com Sousa e Dartora (2021), basicamente o princípio de operação, ou seja, funcionamento de um equipamento de RMN consiste em inserir uma dada amostra entre os campos polares de um ímã dentro de uma bobina, que é ativado por um oscilador de rádio frequência pulsado (RF). O ímã vai gerar um campo magnético estático forte intenso B_0 na direção z, enquanto a bobina produz um campo magnético oscilante pulsado fraco B_1 na direção x. E um detector sensível capta as oscilações da magnetização da amostra após a cessação do pulso de RF.

3.8 Densidade e volume molar

A determinação da densidade de vidros e vitrocerâmicas podem ser feitas pelo princípio de Arquimedes que consiste em determinar o volume de deslocamento do líquido. De acordo com Shelby (2005) a amostra é pesada tanto no ar quanto em suspensão em um líquido de densidade conhecida. A diferença em peso é igual ao peso do líquido deslocado. Uma vez que conhecemos a densidade do líquido, podemos calcular o volume deslocado dividindo o peso da amostra no ar, pelo volume do líquido deslocado, em seguida, obtém a densidade da amostra.

Shelby (2005) comenta ainda que a escolha do líquido de imersão baseia-se na conveniência e na durabilidade química da amostra. A água é geralmente mais empregada, mas querosene ou álcool é frequentemente usado para amostras que reagem com a água. A densidade do vidro conforme Hasanuzzaman *et al.* (2016) é dependente da taxa de resfriamento e principalmente de acordo com Giacomini (2010) de sua composição química.

Uma medida que é inversamente proporcional à densidade é o volume molar que de acordo com Shelby (2005) é o volume ocupado por um mol de um material. Segundo Lunas (2017) o valor de V_m é utilizado para calcular a refração molar, a qual é necessária no cálculo da polarizabilidade molar dos vidros, Silva (2018) menciona o mesmo que o V_m é um parâmetro importante utilizado para caracterizar a polarizabilidade eletrônica dos vidros.

3.9 Densidade de empacotamento atômico

De acordo com Januchta *et al.* (2017) a densidade de empacotamento atômico (C_g) é a razão entre o menor valor teórico do volume ocupado pelos átomos constituintes e o volume molar do vidro. De acordo com Rosales-Sosa *et al.* (2018) o módulo elástico e a dureza aumentam com a densidade de empacotamento. Meyers e Chawla (2009) afirmam que materiais com estruturas vítreas apresentam um empacotamento menos eficiente de átomos ou moléculas do que as estruturas cristalinas equivalentes.

3.10 Índice de refração

O índice de refração de acordo com Callister Jr. e Rethwisch (2012) e Askeland *et al.* (2010) é a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no material e pode ser definida conforme a Equação 3.

$$n = \frac{c}{v} \quad (3)$$

Onde:

n - índice de refração

c - velocidade da luz no vácuo (m/s)

v - velocidade da luz no material (m/s)

O índice de refração possui diversas aplicações que conforme Koohyar (2013) podem ser na identificação de uma substância específica, confirmar a sua pureza e principalmente medir a concentração de um soluto em uma solução aquosa. O mesmo autor afirma ainda que o índice de refração diminui com o aumento da temperatura.

3.11 Propriedades mecânicas

Os vidros são materiais conforme Shelby (2005) frágeis. Como resultado, seu comportamento de fratura é geralmente determinado por fatores ambientais e bem como pela força das ligações que formam a rede vítrea. A resistência dos vidros varia com o tratamento prévio da superfície, do ambiente e do método usado para medir a força. O vidro sendo um material frágil é bastante suscetível à presença de defeitos

De acordo com Shelby (2005) o contato com qualquer material que seja mais duro do que o vidro pode causar uma falha, até mesmo ao tocar o vidro com a ponta do dedo gerará falhas pelo ataque na superfície devido ao NaCl depositado da pele. Sendo que a resistência dos vidros geralmente diminui com o tempo em condições ambientais normais, esse efeito, conhecido como fadiga estática, é devido à interação do vidro com a atmosfera circundante, resultando no crescimento de trincas submetidas a uma carga constante.

De acordo com Hasanuzzaman *et al.* (2016) o vidro possui uma alta resistência estrutural teórica que varia de 1 a 100 GPa, sendo que o valor depende de sua composição como também, defendido Barlet *et al.* (2015), a resposta mecânica do vidro irá depender de sua estrutura, sendo que o vidro é um material que apresenta deformação elástica que, de

acordo com Meyers e Chawla (2009), pode ser entendido como uma tensão que desaparece instantaneamente uma vez que as forças que a causam são removidas.

No entanto, esta alta resistência na prática não pode ser obtida devido à presença de falhas ou defeitos em sua superfície que reduz a resistência à fratura real em muitas ordens de magnitude. Essas falhas podem ser na forma de pequenas trincas que agem como concentradores de tensão. Essas falhas podem ser ocasionadas por contato com outros objetos rígidos ocasionando falhas na superfície, ataques químicos e tensões térmicas introduzidas durante o resfriamento rápido.

A quebra do vidro conforme Akerman (2013) pode ser ocasionada por dois fatores: por um defeito na superfície que pode formar uma trinca e uma força de tração que irá abrir esta trinca. O vidro na presença de defeitos como um risco na extremidade gera uma concentração de tensões que supera a tensão total aplicada à peça de vidro e, desta forma, esta trinca irá se abrir um pouco e a tensão em sua ponta aumenta e abre mais e assim sucessiva e rapidamente ocasionando a separação do vidro, ou seja, a sua quebra. Desta forma, a resistência mecânica do vidro está relacionada ao estado de sua superfície. Há ocorrência de riscos mesmo que em escala microscópica, lascas ou qualquer outra imperfeição restringe e muito a resistência mecânica do vidro.

Griffith (1921) em seus estudos sugeriu que a baixa resistência real dos vidros óxidos é devido a falhas de superfície, pois as tensões se concentram nas pontas das falhas o que levam a uma fratura frágil assim como citado também por Akerman (2013). Rosa (2002) cita que o processo de ruptura do material frágil é devido ao crescimento de uma trinca, sendo a mesma podendo ser um defeito inerente ao material.

Rosales-Sosa *et al.* (2016) afirmaram que para aumentar a resistência a trincas deve promover o fortalecimento químico ou físico da superfície para criar uma camada de tensão compressiva superficial que evita o início e a propagação de trincas.

3.12 Trincas

O estudo sobre a mecânica de fraturas surgiu em 1913 com os estudos de C.E.Inglis. Em materiais vítreos, é um tema de grande complexidade, pois a presença de defeitos e descontinuidades geométricas ocasiona o aumento de tensões e deformações que, conforme Griffith (1920) pode concentrar tensões duas a seis vezes maiores.

Posteriormente aos estudos de Inglis em 1913 temos o estudo de Griffith em 1920 que de acordo com Meyers e Chawla (2009) considera que falhas ocorrem quando a tensão de

tração tangencial a uma cavidade elipsoidal e na superfície da cavidade atingir um nível crítico σ_0 , assim Griffith reconheceu que os materiais frágeis continham falhas e que a falha ocorreria em um nível específico de tensão em sua superfície.

As concentrações de tensão para Wu; Lu (2014) são causadas por uma descontinuidade geométrica ou heterogeneidade na microestrutura, que envolve o aparecimento de tensões. Os mesmos autores citam que ainda que as concentrações de tensão sejam consideradas como a origem de trincas de fadiga ou da instabilidade e rupturas.

Meyers e Clawla (2009) afirmam que a falha de um material está associada à presença de altas tensões locais ou nas proximidades dos defeitos e Bayer (2013) comenta que o valor do módulo elástico representa uma medida da resistência à quebra das ligações interatômicas.

Experimentos feitos por Wu e Lu (2014) introduzindo entalhe/riscos com o objetivo de estudar o processo de fratura demonstram que o campo tensão-deformação plástico no entalhe afeta a taxa de crescimento da fissura por fadiga que inicialmente é alta, mas cai com o aumento do comprimento da trinca. Os autores comentam ainda que a concentração de tensão local e as trincas de fadiga geralmente ocorrem no início do entalhe.

Para ocorrer o processo de formação de trincas de acordo Griffith (1920) como em um corpo constituído por moléculas que se atraem mutuamente, o trabalho para romper estas ligações deve ser exercido contra as forças coesivas das moléculas. Este trabalho aparece como energia potencial superficial, desta forma o aumento da energia de superfície, devido à propagação da trinca, será dado pelo produto do incremento da superfície na tensão superficial do material.

Desta forma, Wilantewicz e Varner (2007) afirmam que a tensão de tração líquida em qualquer ponto aumenta até um nível crítico de tensão. Assim, as trincas se iniciam quando uma tensão atinge um nível crítico constante que é particular para cada material.

Nos sólidos e líquidos existe duas forças intermoleculares que mantêm as moléculas em equilíbrio. Para Griffith (1921) estas forças são exercidas de duas maneiras uma na forma de atração que aumenta rapidamente conforme a distância entre as moléculas, e a outra a repulsão ocasionada pelas vibrações térmicas das moléculas. A somatória destas duas forças mantêm em equilíbrio as forças intermoleculares nas moléculas e se uma carga de ruptura aplicada for superior à soma das forças de atração intermolecular ocorre à formação de trincas e de acordo com Rosa (2002) para que ocorra a propagação da trinca é necessária que a tensão no seu extremo seja superior à tensão coesiva do material, ou seja, a tensão que mantêm os átomos unidos.

Griffith (1921) afirma que a fragilidade dos sólidos isotrópicos como o vidro, é devido à presença de descontinuidades, ou falhas, desta forma a resistência efetiva destes materiais poderia ser aumentada em 10 ou 20 vezes, se essas falhas pudessem ser eliminadas.

3.13 Dureza

A dureza de um material, conforme Broz *et al.* (2006), esta relacionada com a resistência à deformação plástica, que conforme Justo (2014), é a forma mais simples de mensurar a resistência de um material à penetração plástica.

Existem vários métodos para determinar a dureza que pode ser pela dureza ao risco, ao choque ou ressalto e a penetração (Brinell, Meyer, Rockwell, Vickers, Knoop). Estes métodos são discutidos a seguir:

- Risco ou dureza Mohs foi à primeira forma de classificar um material em relação a sua dureza. De acordo com Broz *et al.* (2006), a escala Mohs desenvolvida por Friedrich Mohs classifica qualitativamente dez minerais padrões de acordo com sua resistência crescente a arranhões conforme a Tabela 2. Mohs (1825) definiu a dureza como, sendo a resistência de materiais sólidos ao deslocamento de suas partículas.

Tabela 2 - Escala de dureza Mohs

Escala Mohs
1 - Talco
2 - Gipsita
3 - Calcita
4 - Fluorita
5 - Apatita
6 - Feldspato
7 - Quartzo
8 - Topázio
9 - Safira e Corindo
10 - Diamante

Fonte: Adaptado de Broz *et al.* (2006).

- A dureza ao choque ou ressalto, de acordo com Canale *et al.* (2019) é uma medida de dureza por choque que mede a altura do ressalto de um peso que cai livremente sobre a

superfície de um corpo de prova. Sendo a altura de ressalto a perda de energia cinética do peso, absorvida pelo corpo de prova.

- A dureza a penetração, de acordo com Meyers e Chawla (2009), pode ser dividida em três classes, comumente chamadas de testes de nanodureza, microdureza e macrodureza, a divisão ocorre devido à carga a ser utilizada no ensaio e a ponta. O ensaio de dureza mais comum em materiais vítreos, de acordo com Rosales-Sosa *et al.* (2016), é o de dureza Vickers, que foi introduzido segundo Meyers e Chawla (2009), devido a problemas com o ensaio de dureza Brinell. A dureza Vickers (HV) é determinada através da resistência à penetração de um penetrador piramidal de diamante com base quadrada. O ângulo entre as faces é de 136° . Sendo que conforme Rosales-Sosa *et al.* (2015) a dureza Vickers está diretamente relacionada ao módulo de elasticidade. Para Meyers e Chawla (2009), o ensaio de microdureza HV com uma impressão especialmente rasa, torna a técnica muito útil para testar materiais frágeis. Na verdade, esse foi o objetivo da introdução do teste. Segundo Justo (2014), a utilização de indentadores agudos como a Vickers e a Knoop deixam uma impressão plástica no material, e esse contato é conhecido como elástico-plástico. É importante destacar que a dureza Vickers diminui com o aumento da temperatura, conforme estudos de Michel *et al.* (2004), para vidro soda-cal-sílica a dureza variando de 5,7 GPa na temperatura ambiente para 3,3 GPa a 400°C além da dureza diminuir o tamanho da trinca aumenta.

3.14 Fratura

Fratura, de acordo com Meyers e Clawla (2009) e Rosa (2002), consistem na separação ou fragmentação de um corpo sólido em duas ou mais peças, sob a ação de tensões. O processo de fratura em sua maioria pode ocorrer pelos seguintes casos:

- Acumulação de danos;
- Nucleação de uma ou mais trincas ou vazios;
- Crescimento de trincas ou vazios (Isso pode envolver uma coalescência de trincas ou vazios).

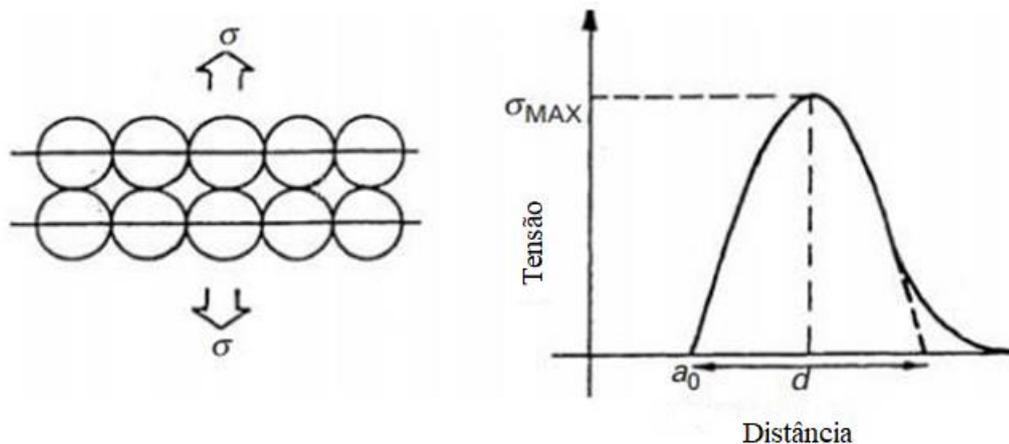
A fratura frágil que ocorre nos materiais vítreos, conforme Meyers e Clawla (2009) são caracterizadas pela propagação de uma ou mais trinca na estrutura, sendo em regime elástico, os mesmos autores afirmam ainda que uma trinca tenderá a seguir o caminho de menor resistência.

3.15 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura para Bayer (2013) é a capacidade de um material em absorver energia até o momento da fratura, desta forma o módulo de tenacidade quantifica a tenacidade de um material, ou seja, a energia absorvida por unidade de volume. O mesmo autor comenta ainda que a tenacidade à fratura ocorre devido ao comportamento frágil do material, sendo certas propriedades mecânicas determinadas a partir da mecânica da fratura que estuda as relações entre as propriedades do material, o nível de tensão, a presença de defeitos formadores de trincas e os mecanismos que causam a propagação de trincas.

A tenacidade à fratura pode ser entendida ainda conforme a Figura 10 como sendo a energia necessária para separar duas camadas atômicas.

Figura 10 - Demonstração da energia necessária para ocorrer fratura em um material



Fonte: Adaptado de Meyers e Chawla (2009).

Em materiais vítreos segundo Soga (1985) a tenacidade à fratura é a propriedade mecânica mais notável em função de sua fragilidade.

3.16 Tenacidade à fratura por indentação

De acordo com Barlet *et al.* (2015), a resistência à fratura por indentação é a resistência do material a falhas, sendo que, de acordo com Oliveira (2013), a resistência de um material frágil é controlada por sua microestrutura e a presença de defeitos como trincas e imperfeições na superfície. Sendo que, conforme Mikowski *et al.* (2006), a determinação

desta propriedade há muito tempo tem sido através da indentação, por ser uma técnica simples que não requer amostras de tamanho grande.

Um dos métodos de estimar a tenacidade à fratura para matérias frágeis de acordo com Justo (2014) é pelo ensaio de tenacidade à fratura por indentação Vickers. Esse é um teste bastante oportuno principalmente pelas suas vantagens que incluem:

- Ser possível realizar em amostras pequenas;
- Preparação das amostras relativamente simples;
- Medição das trincas ser relativamente fácil;
- Teste rápido e barato.

Evans e Charles (1976) alertam que a determinação da tenacidade à fratura por indentação fornece apenas uma aproximação para relacionar a tenacidade e a microestrutura e Quinn e Bradt (2007) mencionam ainda que a tenacidade à fratura por indentação não é uma técnica muito confiável e precisa, apesar de ser bastante popular devido a sua conveniência e facilidade. Uma das possíveis explicações para a imprecisão nos resultados se deve as diferentes técnicas e equipamentos microscópicos empregados, as habilidades e subjetividade do observador, que podem causar consideráveis incertezas, bem como a dificuldade em medir as trincas quando ocorre lascamento sobre a impressão da indentação e por fim as equações empregadas que são derivações empíricas.

Dentre os modelos usados para calcular a tenacidade à fratura por indentação de acordo com Justo (2014) o de maior precisão é o de Niihara *et al.* (1982). O método correlaciona diferentes equações ao comprimento das trincas formadas conforme Tabela 3. De acordo com Niihara *et al.* (1982), a tenacidade à fratura pelo método de indentação depende principalmente do comprimento das trincas e da semi-diagonal da indentação formada, se a razão c/a for menor que 2,5 utiliza a Equação 4 e se a razão c/a for maior que 2,5 emprega a Equação 5.

Tabela 3 - Equações de cálculo de Niihara *et al.* (1982) da tenacidade à fratura por indentação e os parâmetros a serem observados para cálculo

Equações de: Niihara, <i>et al.</i> (1982)	
$\left(\frac{K_C * \Phi}{H * a^{\frac{1}{2}}}\right) * \left(\frac{H}{E * \Phi}\right)^{\frac{2}{5}} = 0,035 \left(\frac{l}{a}\right)^{-\frac{1}{2}}$ (4)	para $0,25 \leq \frac{c}{a} \leq 2,5$
$\left(\frac{K_C * \Phi}{H * a^{\frac{1}{2}}}\right) * \left(\frac{H}{E * \Phi}\right)^{\frac{2}{5}} = 0,129 \left(\frac{c}{a}\right)^{-\frac{3}{2}}$ (5)	para $\frac{c}{a} \geq 2,5$

Fonte: Niihara *et al.* (1982, p.14).

Onde:

K_C - tenacidade à fratura por indentação;

E - módulo de elasticidade (GPa);

a - semi-diagonal da impressão (m);

l - comprimento da trinca(m);

c - l+a (m);

Φ - constante cujo valor é 3;

H - dureza do material (GPa).

3.17 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade transversal dos materiais vítreos E, de acordo com Shelby (2005) é determinado pelas ligações individuais do material e pela estrutura da rede, sendo uma propriedade inerente do material.

A deformação elástica de um corpo expressa pelo módulo de elasticidade pode ser compreendida conforme Zanotto e Migliore Jr. (1991) como o aumento uniforme das distâncias dos planos atômicos, desta forma diretamente relacionado às forças interatômicas.

O valor do módulo de elasticidade de acordo com Rouxel (2007) depende fundamentalmente da temperatura uma vez que as propriedades elásticas são muito sensíveis à mesma, desta espera-se que o E diminua com o aumento da T uma vez que de acordo com Zanotto e Migliore Jr. (1991) a elevação da temperatura ocasiona o crescimento da separação atômica e o decréscimo do E. Além da temperatura outros fatores que influenciam no módulo de Young são empacotamento atômico e o tipo de ligação atômica formada no vidro e na

vitrocerâmica, podendo o E variar de 5 a 180 GPa, mas de acordo com Meyers e Chawla (2009) a presença de microtrincas diminui a energia elástica e o módulo de Young.

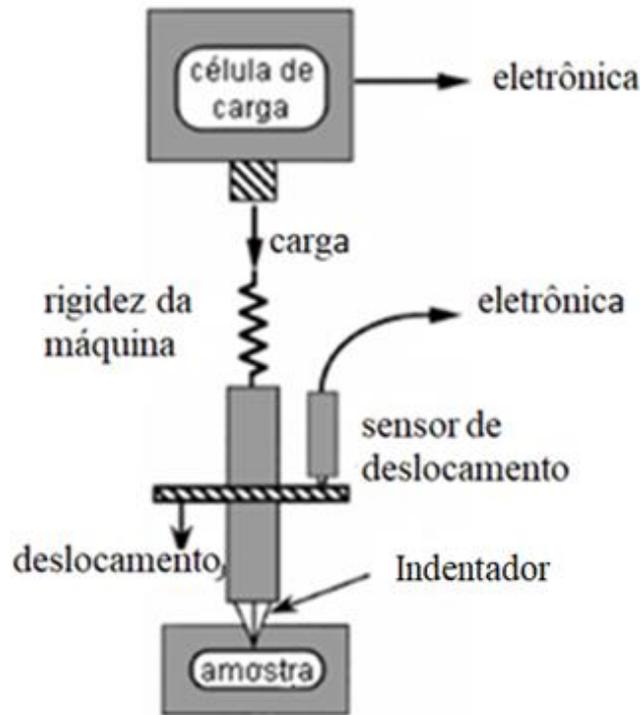
É importante destacar conforme Rouxel (2007) que o tratamento térmico no caso o recozimento em vidros diminui o volume vazio no mesmo, ou seja, aumenta a densidade de empacotamento atômico, assim induzindo um ligeiro aumento do módulo elástico. Segundo Rouxel (2007) sempre houve uma busca para se obter materiais vítreos com elevado módulo elástico, sendo primordial a obtenção de novos vidros mais leves, duráveis e mais rígidos.

O módulo de Young é uma medida direta conforme Odo (2001) da rigidez de um material, uma vez que quanto maior o seu valor, menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão, conseqüentemente mais rígido.

3.18 Indentação instrumentada

O emprego da técnica de indentação instrumentada é recente, de acordo com Meyers e Chawla (2009) foi desenvolvida no final do século XX e conforme citado por Justo (2014) seu avanço ocorreu nas últimas décadas como um método para determinação de propriedades mecânicas em escala submicrométrica. O ensaio de nanoindentação é muito conveniente, conforme citado por Pathak e Kalidindi (2015), é um teste com alta versatilidade e facilidade de uso, sendo a sua viabilidade como teste ocasionado devido ao desenvolvimento de equipamentos capazes de medir continuamente a força e o deslocamento do indentador durante a indentação. Na Figura 11 é apresentado o esquema básico de funcionamento de um nanoindentador.

Figura 11 - Esquema de funcionamento de um nanoindentador em que uma determinada carga/força é aplicada sobre uma ponta que gera uma indentação na amostra



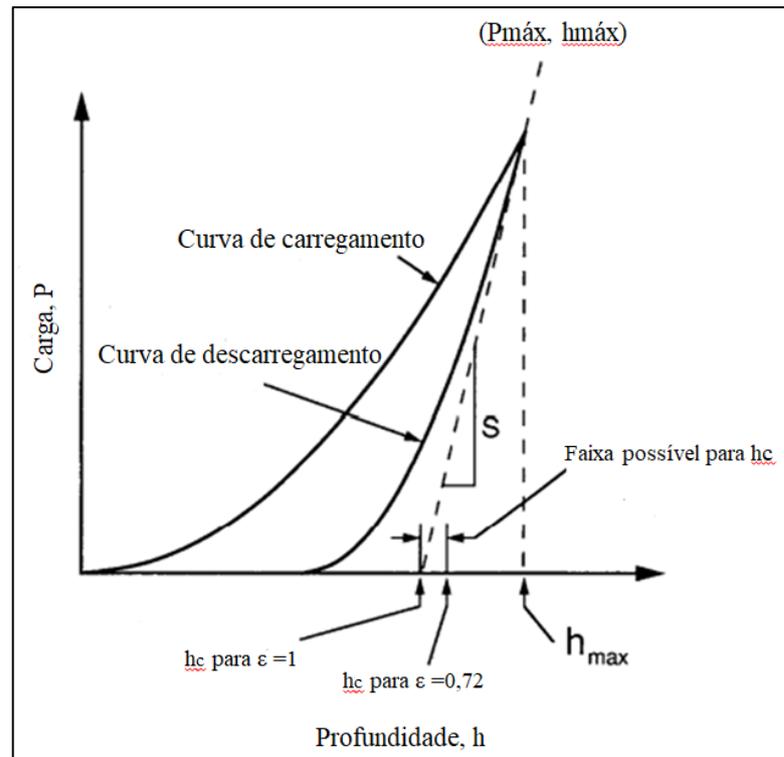
Fonte: Adaptado de Tavares (2002).

Meyers e Chawla (2009) descrevem o instrumento como sendo essencialmente uma indentação de detecção de profundidade controlada por computador, cujo sistema permite que as forças e deslocamentos extremamente pequenos sejam medidos, desta forma permitindo que volumes muito pequenos de um material possam ser estudados e caracterizados como contorno de grão, revestimentos ou interface de reforço/matriz, assim sendo, uma técnica de investigação da microestrutura. Para Odo (2001) é uma técnica que fornece, de uma maneira precisa e rápida, uma grande quantidade de medidas de força, deslocamento e tempo de penetração de uma ponta de diamante com uma determinada forma em uma amostra.

Durante a nanoindentação Barlet *et al.* (2015) cita que ocorrem dois processos devido às altas pressões induzidas pela ponta na amostra: uma resposta reversível (elástica) e uma deformação irreversível (plástica). A deformação plástica é devida principalmente à densificação ou conservação de volume do cisalhamento da amostra.

Os resultados são apresentados em um diagrama carga-profundidade que conforme Valle (2012) é em um gráfico de carregamento (P) versus deslocamento (h) com curvas de carregamento e descarregamento como é possível observar na Figura 12.

Figura 12 - Curva de carregamento/descarregamento de um ensaio de nanoindentação



Fonte: Adaptado de Oliver e Pharr (1992).

No teste de indentação instrumentada de acordo com Oliver e Pharr (1992) as duas propriedades mecânicas frequentemente mais medidas usando a técnica é o módulo de elasticidade, E , e a dureza, H .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa desenvolvida foi à quantitativa laboratorial em que de acordo com Wainer (2007) é uma tipologia de pesquisa que deriva da tradição das ciências naturais, onde as variáveis observadas são poucas, objetivas e medidas em escalas numéricas, em que, observadores distintos obterão os mesmos resultados se reproduzido, nas mesmas condições, o experimento. As medições numéricas são consideradas mais importantes que descrições verbais, pois medições numéricas são passíveis de tratamentos estatísticos.

4.1 Preparação das amostras

Cinco composições distintas de vidros e uma de vitrocerâmica tratada termicamente em diferentes temperaturas foram produzidas no laboratório de preparo de vidros e nanomateriais da Universidade Federal de Alfenas-UNIFAL, campus Poços de Caldas-MG. Os reagentes de partida empregados nesta pesquisa foram o Nb_2O_5 proveniente da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), com pureza de grau ótico e o KH_2PO_4 da fabricante Vetec Química Final LTDA, com pureza de 99%. A reação de decomposição do fosfato monopotássico é apresentada na Equação 6.



A proporção em massa de cada reagente na composição foi determinada através de cálculos estequiométricos. Estes reagentes foram pesados em balança analítica Shimadzu, modelo AY220 com capacidade para 2200g em suas respectivas proporções, por conseguinte homogeneizados em almofariz de ágata durante 30 minutos e levados ao forno em cadinho de platina e fundidos. De acordo com Aranha (1994) o uso deste tipo de cadinho é por ser capaz de suportar longos períodos de fusão sem que suas paredes sejam atacadas quimicamente pelo fundido, o que impede a contaminação do vidro no processo de aquecimento. Depois de fundido o material, em seguida foi retirado o cadinho de platina do forno, com a amostra no estado líquido, com o auxílio de uma pinça com ponta de platina, e rapidamente vertida em molde de aço inoxidável lixado e pré-aquecido em outro forno à temperatura de 500° C, por conseguinte recozidas em temperatura de 40°C abaixo de Tg durante 10h. A fusão ocorreu em fornos elétricos da marca EDG equipamentos. A fusão das composições com 20%, 30%, 40%,

50% em moles de Nb_2O_5 no sistema binário $\text{KPO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e a vitrocerâmica foi a 1200°C . Todo o procedimento de sintetização das amostras vítreas é apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Sintetização das amostras vítreas



Fonte: O autor.

Legenda: a) os reagentes de partida;

- b) balança de precisão para pesar os reagentes de partida;
- c) homogeneização em almofariz de ágata;
- d) material homogeneizado dentro do cadinho de platina;
- e) forno para fusão das amostras;
- f) procedimento de verter o vidro no molde.

A fusão do vidro nas composições de 20%, 30%, 40% e 50% ocorreram durante 30 minutos com rampa de aquecimento do forno de 10°C por minuto.

Desta forma, a técnica utilizada para a fusão de vidro como descrito foi pelo método tradicional de formação de vidros, ou seja, fusão/resfriamento. A proporção de cada constituinte foi calculada conforme a Equação 7.

$$(100 - x)\text{KPO}_3 - x\text{Nb}_2\text{O}_5 \quad (7)$$

Onde:

x - porcentagem de adição de óxido de nióbio.

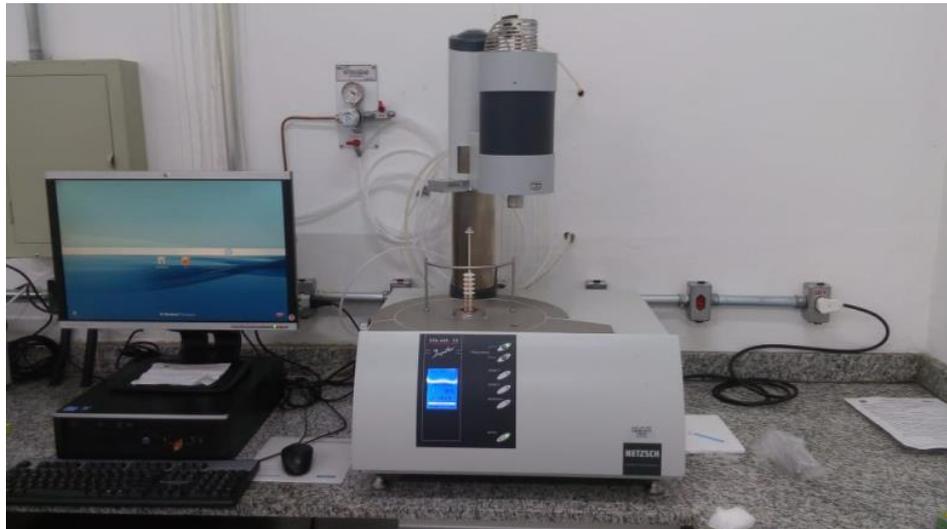
As amostras foram polidas em uma politriz Fortel modelo PLF, utilizando água como solvente e lixas de número de grão 400, 800, 1200, 2400 e polidas em alumina nos diâmetros de 1 μm ; 0,3 μm e 0,05 μm .

Para a vitrocerâmica, foi realizado o mesmo procedimento de sintetização já citado, acrescido do tratamento térmico.

4.2 Calorimetria exploratória diferencial

Os ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das amostras vítreas foram conduzidos utilizando o equipamento da Netzsch, modelo STA 449 F3 Júpiter, com taxa de aquecimento de 10° C/min, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min em cadinho de platina. Na Figura 14, esta apresentada à foto do equipamento.

Figura 14 - Equipamento de DSC da fabricante Netzsch, modelo STA 449 F3 Júpiter empregado nesta pesquisa



Fonte: O autor.

As amostras para ensaio tinham entre 12 e 60 mg, e a temperatura de análise foi até 1200°C devido esta ser a temperatura máxima de fusão do vidro atingida no forno.

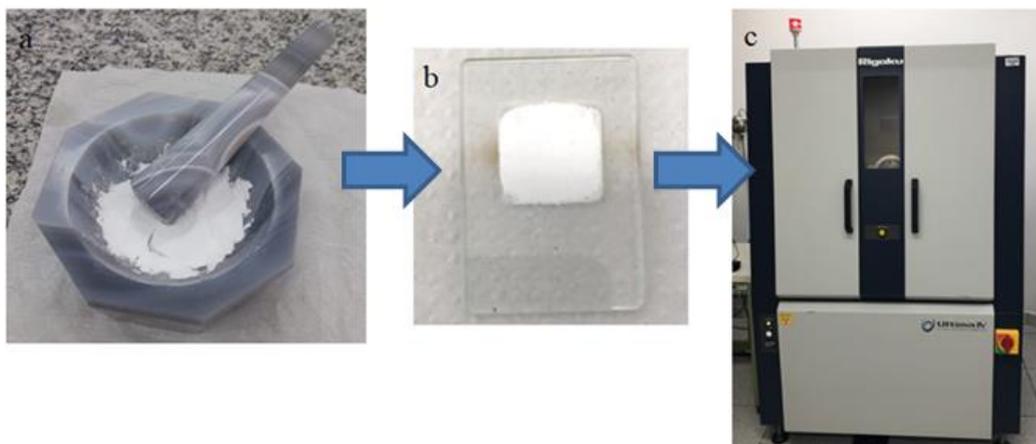
A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada conforme Pastena (2016), traçando duas tangentes à inflexão da linha base. No ponto em que as duas tangentes se cruzaram foi obtido o valor de T_g . O mesmo procedimento foi feito para a temperatura de início de cristalização (T_x) e temperatura de início de fusão (T_{f1}). A temperatura de fusão (T_{f2}) e a temperatura de cristalização (T_c) foram determinadas através do valor da temperatura do

pico de cristalização e fusão e, por fim a, estabilidade térmica frente à cristalização do vidro, sendo esta diferença entre a temperatura de início da primeira cristalização e a temperatura de transição vítrea ($T_{x1}-T_g$).

4.3 Difração de raios X

Os ensaios de difratometria de raios X (DRX) foram realizados no laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas, Campus Santa Clara, na cidade Alfenas-MG. O procedimento para obter as amostras de vidros e vitrocerâmica consistiu em moer as mesmas em almofariz de ágata até a obtenção de um pó e, posteriormente, as amostras foram analisadas no difratômetro Rigaku Ultima IV, conforme a Figura 15.

Figura 15 - Procedimento de ensaio de difração de raios X



Fonte: O autor.

Legenda: a) amostra e moída até atingir a forma de pó em almofariz de ágata;

b) amostra na forma de pó e colocada na cubeta até o seu preenchimento;

c) equipamento de ensaio de difração de raios X.

Os parâmetros utilizados nos ensaios de DRX foram conforme descrito por Cunha (2018), sendo o comprimento de onda da radiação incidente Cu-K α é $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$, com a medição feita em varredura contínua, fenda de 10 nm e passo de $0,02^\circ$ em 2θ , de 10° a 70° ; com tensão de 40 KV e corrente de 30 mA.

As possíveis fases cristalinas formadas na vitrocerâmica foram determinadas pelo software Crystallographica Search-match e banco de dados do centro internacional de dados de difração (ICDD).

4.4 Determinação das propriedades químicas

Os ensaios químicos foram realizados no laboratório de materiais da Universidade Federal de Alfenas-UNIFAL em que foi estudado principalmente a relação entre a composição e resistência ao ataque de diferentes faixas de pH a saber: ácido, neutro e base, correlacionado a consequente perda de massa das amostras de vidros e vitrocerâmica após o ataque.

Os experimentos de perda de massa nas amostras foram conduzidos conforme citado por Massera *et al.* (2013), usando 50 mL de 0,1 mol/L de HCl, 50 mL de água deionizada (DI) e 50 mL de 0,1mol/L de NaOH. O tamanho das amostras após fusão foi variável e, assim como citado por Mascaraque *et al.* (2018), cada composição de vidros e vitrocerâmica de nióbiofosfato foi primeiramente cortadas em formas retangulares e suas faces foram polidas usando papel SiC 4000 grit, posteriormente limpas com água destilada e secas em estufa a 105°C por 10 minutos. O tempo de exposição das amostras ao Ácido Clorídrico foi de 110 dias, e bem com o Hidróxido de Sódio e a água deionizada.

O pH foi medido em função do tempo de dissolução usando um pHmetro de bancada e mantido constante ao longo dos experimentos pela adição de soluções básica, neutra ou ácida. A perda de massa de cada amostra foi determinada conforme citado por Mascaraque *et al.* (2018), medindo-se a partir da perda de massa após a imersão das amostras nas três soluções aquosas à temperatura e pressão ambiente. Na Figura 16 são apresentados, de forma sucinta, os procedimentos realizados para determinar a perda de massa em porcentagem.

Figura 16 - Sequência de ensaio de perda de massa



Fonte: O autor.

Legenda: a) amostras imersas dentro de béqueres em solução ácida, neutra e básica;

b) estufa usada para secar as amostras;

c) pHmetro de bancada empregado na pesquisa;

d) balança de precisão para medir a massa;

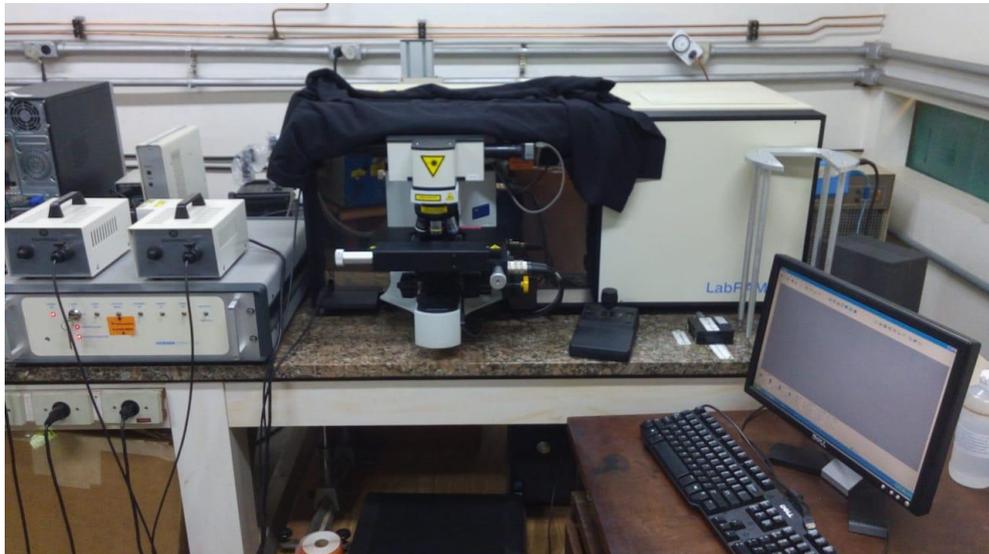
e) amostras novamente imersas na sua respectiva solução.

Vale destacar que a coleta de dados para a durabilidade química foi realizada em vários dias e na sequência de 1°, 2°, 5°, 7°, 9°, 15°, 22°, 57°, 78° e 110° dia após a imersão no ambiente ácido, neutro e básico.

4.5 Espectroscopia Raman

Os ensaios de espectroscopia Raman das amostras de vidros e vitrocerâmica foram realizados no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista-UNESP, na cidade de Araraquara-SP, utilizando o equipamento de modelo Lab RAM HR da Horiba Jobin Yvon dotado de laser de 632,8 nm, sendo possível obter espectros de espalhamento Raman de 50 a 4000 cm^{-1} . Na Figura 17 é possível observar o equipamento.

Figura 17 - Equipamento de espectroscopia Raman modelo Lab RAM HR da Horiba Jobin Yvon dotado de laser de 632,8 nm



Fonte: O autor.

4.6 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura por canhão de emissão de campo (MEG-FEG) foi realizada no complexo de laboratórios multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa-UEPG, utilizando o equipamento modelo Mira 3 da fabricante Tescan, para revelar a microestrutura superficial formada na vitrocerâmica. Previamente, foi realizado um ataque químico com mistura de ácidos com 0,2% de Ácido Clorídrico e 0,3% de Ácido Fluorídrico, durante 65s para evidenciar as fases cristalinas.

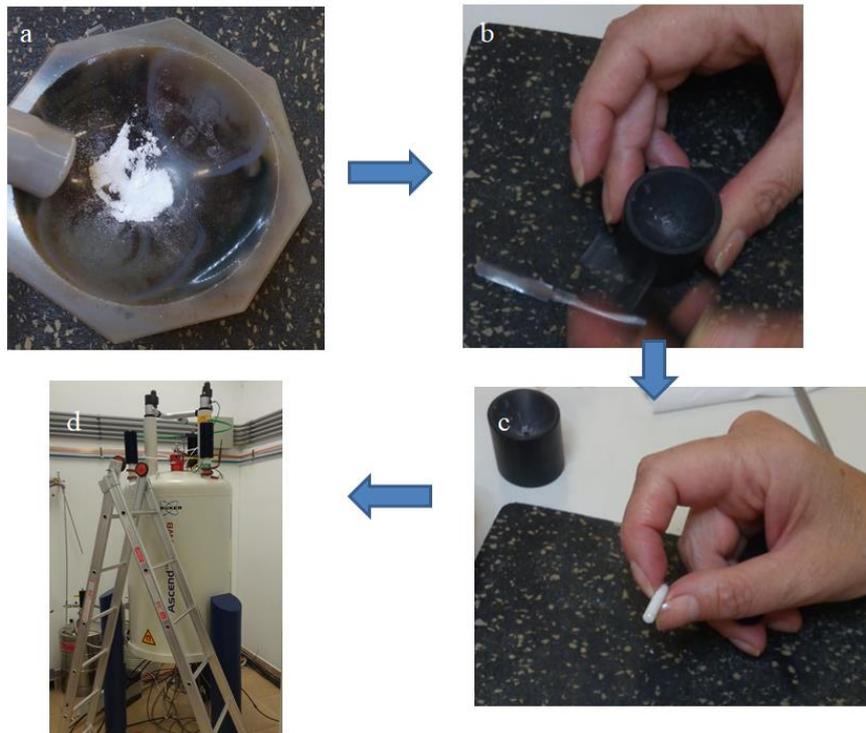
Através das micrografias obtidas e usando o software Imagej foi determinado o tamanho dos cristais da vitrocerâmica através da coleta do diâmetro de 100 cristais, aleatoriamente medidos em duas micrografias, uma com aumento de 140 mil vezes e escala de 200nm e a outra com aumento de 80 mil vezes e escala de 500nm e, por fim, calculado a média e o desvio padrão para definir o tamanho dos cristais formados.

4.7 Ressonância magnética nuclear

Os ensaios de ressonância magnética nuclear nas amostras de vidro e vitrocerâmica foram realizados no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista-UNESP na

cidade de Araraquara-SP, utilizando o Espectrômetro Bruker modelo Avance III HD 400 WB, conforme evidenciado na Figura 18

Figura 18 - Ensaio de RMN



Fonte: O autor.

Legenda: a) amostra é moída até a forma de pó em almofariz de ágata;

b) a amostra é compactada;

c) rotor com a amostra compactada;

d) equipamento empregado para o ensaio de RMN.

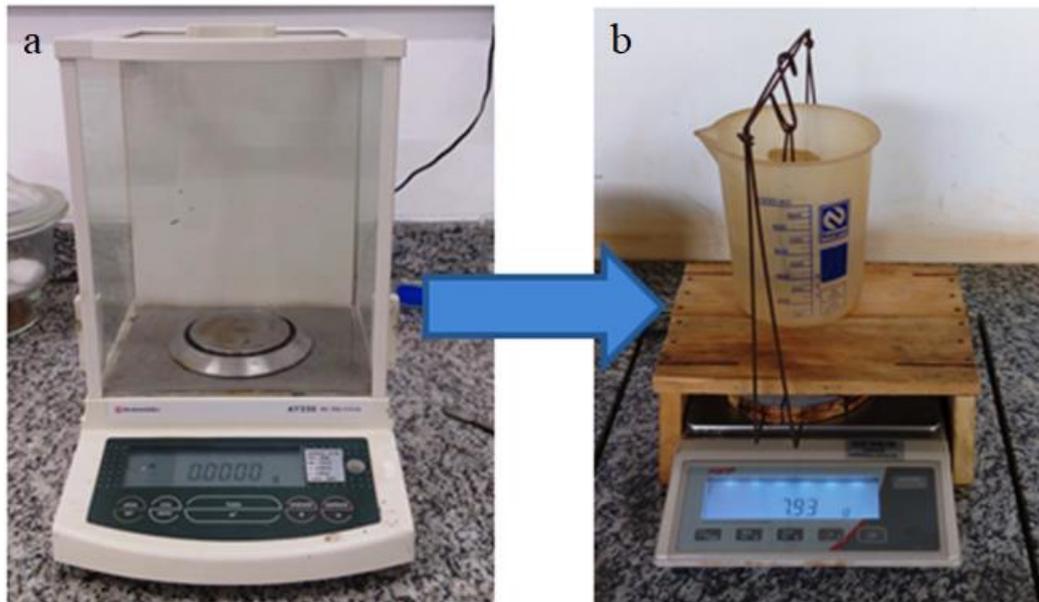
Para estes ensaios, foi usando uma sonda de tripla ressonância de 4 mm. Os espectros foram coletados com rotação de 14 kHz, utilizando pulso de excitação de $\pi/2$ de 3.3us e tempo de relaxação de 400s. Os espectros foram referenciados com 85% H_3PO_4 com padrão externo. O software de aquisição, processamento e visualização de dados foi o topSpin 3.2.

O procedimento experimental conforme a Figura 18 consistiu em triturar as amostras em almofariz de ágata, posteriormente inserir a amostra na forma de pó no rotor, compactar e inserir no equipamento para o ensaio de RMN. O padrão utilizado foi o Ácido Fosfórico.

4.8 Densidade e volume molar

A determinação da densidade dos vidros e da vitrocerâmica foi através do princípio de Arquimedes em que consistiu em imergir as amostras dentro de um cesto até a metade de um recipiente contendo água sobre uma balança. Por conseguinte, tarando a balança e medindo o peso das amostras imersas, conforme a Figura 19.

Figura 19 - Procedimento de determinação de densidade



Fonte: O autor.

Legenda: a) peso sem imersão medido em balança de precisão;

b) peso imerso utilizando suporte adaptado para medir o peso imerso das amostras.

Conhecendo a massa da amostra, a densidade do fluido, no caso, a água, a temperatura ambiente, conforme os dados de densidade em função da temperatura de Lide (2004), determinou-se a densidade das amostras através da Equação 8.

$$\rho_v = \frac{m_a}{m_d} * \rho_a \quad (8)$$

Onde:

ρ_v - Densidade do vidro (g/cm^3);

m_a - massa da amostra (g);

m_d - massa do fluido deslocada pela amostra (g);

ρ_a - Densidade da água a temperatura ambiente (g/cm^3).

O volume molar foi calculado com os dados da densidade obtida e a massa molecular, conforme a Equação 9.

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (9)$$

Onde:

V_m - Volume molar (cm³/mol);

M - Massa molecular (g/mol);

ρ - Densidade (g/cm³).

Sendo a massa molecular calculada conforme a Equação 10.

$$M = \sum x_i * m_i \quad (10)$$

Onde:

x_i - concentração do componente (%);

m_i - massa molecular do componente (g/mol).

4.9 Densidade de empacotamento atômico

A densidade de empacotamento atômico foi calculada conforme método descrito por Rosales *et al.* (2016), pela Equação 11.

$$C_g = \frac{\rho * \sum (x_i * V_i)}{M} \quad (11)$$

Onde:

C_g - densidade de empacotamento atômico (adimensional);

M - Massa molecular (g/mol);

x_i - fração molar do óxido;

ρ - densidade.

Sendo o V_i calculado pela Equação 12.

$$V_i = N_a * \left(\frac{4}{3}\right) * \pi * (M_r^3 A + N_r^3 o) \quad (12)$$

Onde:

V_i - Volume molar (pm³);

Na - Número de Avogadro;

M e N - número de átomos AmOn (adimensional);

ra - raio do cátion (pm);

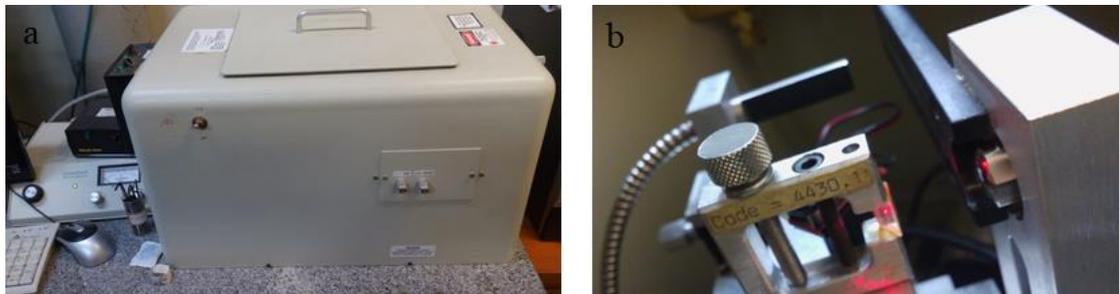
ro - raio iônico do oxigênio (pm).

Os valores do número de coordenação foram retirados dos artigos de Rosales-Sosa et al. (2018) e Inaba *et al.* (1999). Para o oxigênio foi 2, para o nióbio 6, o fósforo 4 e potássio foi também 6. Os raios iônicos foram retirados dos artigos de Dronskowski (2006) e Shannon (1976).

4.10 Índice de refração

A determinação do índice de refração das amostras de vidros e vitrocerâmica foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista-UNESP, na cidade de Araraquara-SP, utilizando o refratômetro da fabricante Metricon, modelo 2010 M prism Coupler evidenciado na Figura 20

Figura 20 - Determinação do índice de refração



Fonte: O autor.

Legenda: a) refratômetro modelo 2010 M prism Coupler da Metricon;

b) prisma utilizado para medir o índice de refração.

O comprimento de onda do laser contínuo no refratômetro foi de 632,8 nm, na cor vermelha e o prisma código 4430.1, conforme a Figura 20b.

Para obter o índice de refração, as amostras foram limpas em álcool etílico puro para eliminar qualquer contaminação superficial e posteriormente colocada em contato com a base do prisma e fixada por meio de um cabeçote acionado pneumaticamente, criando assim um pequeno espaço de ar entre a amostra vítrea e o prisma. Uma vez estando fixada por meio do

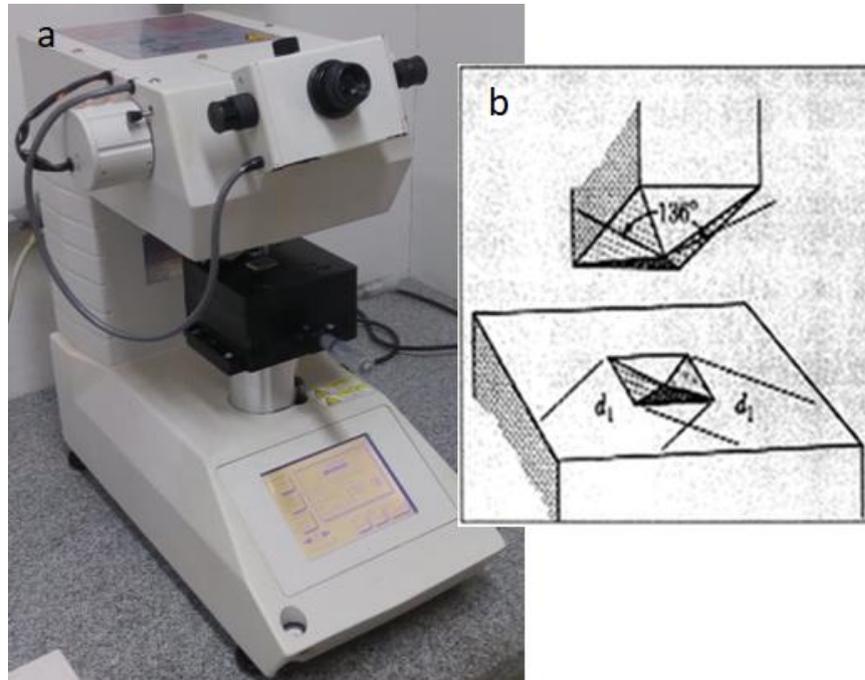
cabeçote, através de uma mesa giratória comandada por computador, alterou o ângulo de incidência do laser sobre o material em análise para determinar o índice de refração linear.

4.11 Microindentação

O ensaio de microindentação teve como objetivo determinar a Dureza Vickers (HV) e a tenacidade á fratura por indentação (K_C). Na Figura 21 é apresentado a metodologia de ensaio de HV e K_C que consiste, de acordo com a norma ASTM-E384:2017, de um penetrador de diamante que conforme Delbianco Filho (2003), e de geometria piramidal com base quadrada. Segundo Canale *et al.* (2019), é formado um ângulo de 136° entre as faces da pirâmide. E Meyers; Chawla (2009) afirmaram que é uma técnica muito útil para testar materiais frágeis. As dimensões das amostras para determinação de HV e K_C foram de aproximadamente 20x18x3mm. O teste de microindentação foi executado com uma ponta Vickers de diamante em que as amostras foram recozidas durante 10h para eliminar tensões residuais, foram realizados cinco indentações em cada amostra com carga de 2 N com um tempo de permanência de 15s e as impressões analisados em microscópio ótico no tempo máximo de 30 minutos.

Na Figura 21 é apresentado o equipamento de marca Shimadzu para medição de dureza Vickers empregado nesta pesquisa.

Figura 21 - Microdureza



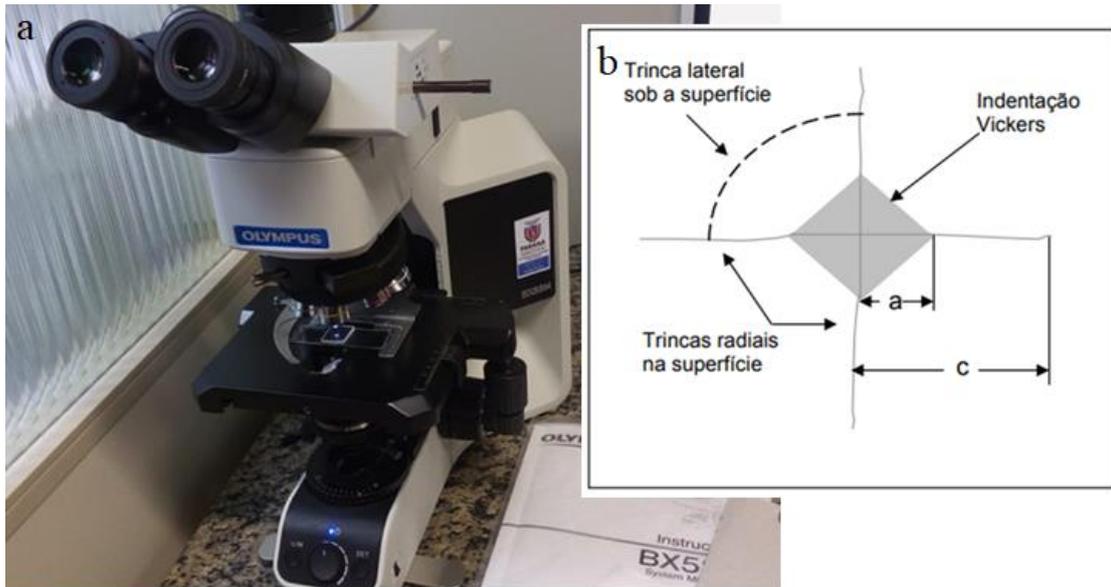
Fonte: a) o autor, b) Adaptado Odo (2001).

Legenda: a) microdurômetro para medida de HV;

b) esquema de indentação produzida por ponta Vickers.

Após as indentações, as amostras foram levadas ao microscópio ótico da fabricante Olympus modelo BX53M, como apresentado na Figura 22, obtendo imagens das indentações e trincas por microscopia de transmissão e reflexão.

Figura 22 - Indentação



Fonte: a) o autor, b) Adaptado moraes (2004).

Legenda: a) microscópio ótico modelo BX53M da Olympus para medição de micrografia de trincas por HV;

b) esquema de formação de trincas por HV para determinar a tenacidade à fratura por indetação.

As diagonais das indentações (d_1 e d_2) e das trincas foram medidas utilizando o programa Image J (programa de domínio público), conforme o esquema da Figura 22. O tempo entre as indentações e as micrografias foi de no máximo 30 min. As indentações cujas trincas não se formavam a partir do fim da indentação foram descartadas.

A dureza Vickers de acordo com a norma ASTM-E384:2017 é determinada através da Equação 13.

$$HV = 1,8544 * \frac{p}{d^2} \quad (13)$$

Onde:

HV - dureza Vickers;

p - força (N);

d - comprimento médio das diagonais das indentações (m), calculado conforme a Equação 14.

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (14)$$

Onde:

d - comprimento médio das diagonais das indentações (m);

d₁ - comprimento da primeira diagonal da indentação (m);

d₂ - comprimento da segunda diagonal da indentação (m).

Já o cálculo de K_C foi realizado pelo método de Niihara *et al.* (1982), conforme a Equação 15, uma vez que o $c > 2,5 * a$.

$$\left(\frac{K_C * \Phi}{H * a^{\frac{1}{2}}}\right) * \left(\frac{H}{E * \Phi}\right)^{\frac{2}{5}} = 0,129 \left(\frac{c}{a}\right)^{-\frac{3}{2}} \quad (15)$$

Onde:

K_C - tenacidade a fratura do material;

E - módulo de elasticidade;

a - semi-diagonal da impressão;

l - comprimento da trinca;

c - l+a;

Φ - constante cujo valor é 3;

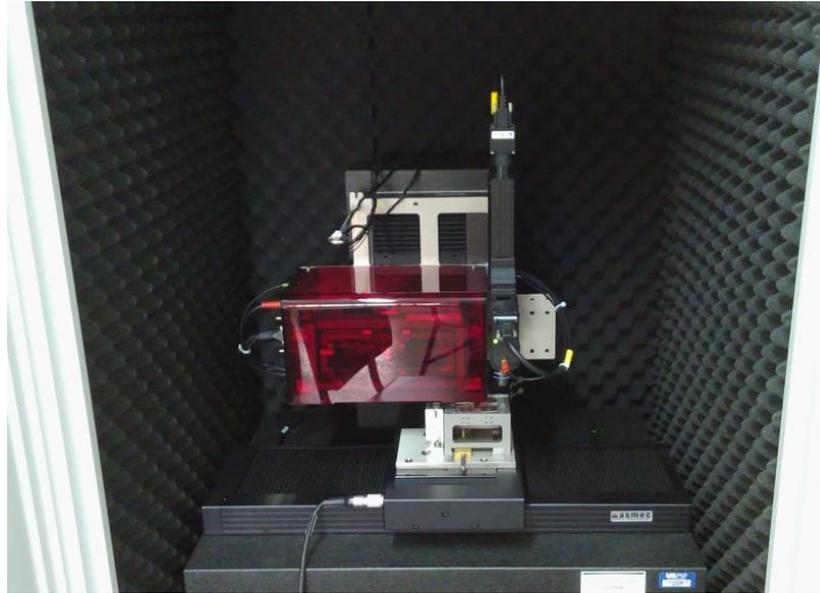
H - dureza do material por nanoindentação.

Os valores de dureza por nanoindentação e módulo elástico, empregados para o cálculo da tenacidade a fratura por indentação foram retirados do ensaio de indentação instrumentada.

4.12 Indentação instrumentada

A indentação instrumentada foi realizada no complexo de laboratórios multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa-UEPG, para determinar a dureza por nanoindentação (H) e módulo elástico (E) das amostras através do método QCSM citado no artigo de Oliver; Pharr (1992). Os ensaios foram realizados em um indentador ASMEC modelo UNAT, que é apresentado na Figura 23.

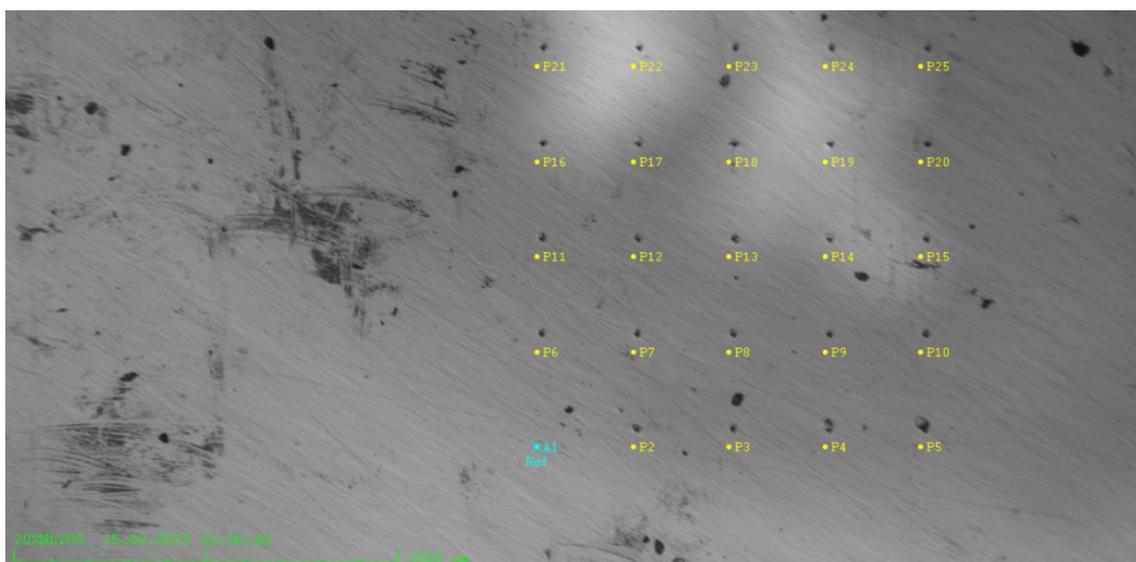
Figura 23 - Equipamento de indentação instrumentada ASMEC modelo UNAT



Fonte: O autor.

A ponta empregada foi a Berkovich de diamante com geometria de uma pirâmide com base triangular. A função da área da ponta foi calibrada em padrão sílica. As indentações foram distribuídas em uma matriz 5x5 com distância entre indentações de 250 μm , conforme está mostrado na Figura 24. A carga máxima aplicada em todos os testes foi de 400 mN com 12 ciclos de carregamento/descarregamento.

Figura 24 - Malha de indentação instrumentada 5x5 com distância entre os pontos de 250 μm



Fonte: O autor.

Os dados de H e E abaixo da profundidade de 294 μm foram desconsiderados, a fim de minimizar os efeitos da ponta Berkovick.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

São apresentados os resultados obtidos das composições com adição de óxido de nióbio em vidros e vitrocerâmica cujo formador de rede é o P_2O_5 variando nas proporções conforme a equação $(100 - x)KPO_3 - xNb_2O_5$ em que o valor de x em porcentagem molar varia nas proporções de 20%, 30%, 40% e 50% e a vitrocerâmica na composição de 50% de óxido de nióbio.

5.1 Amostras de vidros e vitrocerâmica obtidas

Na Tabela 4 são apresentados os dados de temperatura de fusão e temperatura de recozimento das amostras obtidos das composições com adição de óxido de nióbio em vidros e vitrocerâmica cujo formador de rede é o P_2O_5 variando nas proporções conforme a equação $(100 - x)KPO_3 - xNb_2O_5$ em que o valor de x é o óxido de nióbio variando nas proporções de 20%, 30%, 40% e 50%.

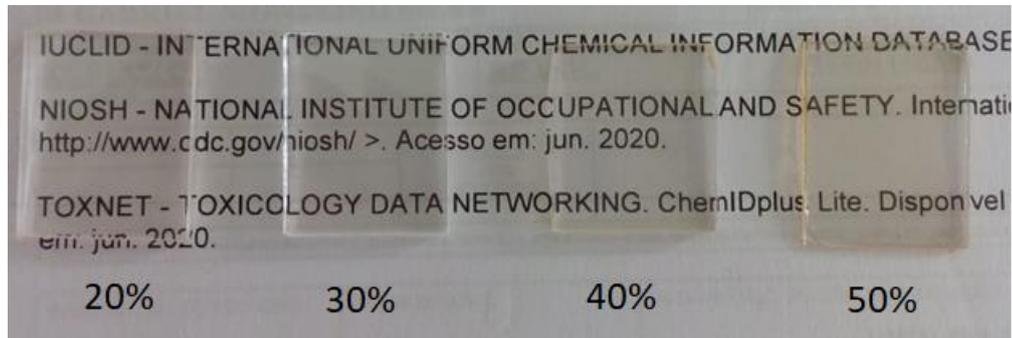
Tabela 4 - Composições com adição de óxido de nióbio com adição de 20%, 30%, 40%, 50% e a vitrocerâmica

Sintetização dos vidros e vitrocerâmica					
Composições	Composição em (mol)		Temperatura de fusão (°C)	Temperatura de recozimento (°C)	Temperatura de tratamento térmico (°C)
	KPO ₃	Nb ₂ O ₅			
80KPO ₃ -20Nb ₂ O ₅	80	20	1200	504	—
70KPO ₃ -30Nb ₂ O ₅	70	30	1200	618	—
60KPO ₃ -40Nb ₂ O ₅	60	40	1200	676	—
50KPO ₃ -50Nb ₂ O ₅	50	50	1200	694	—
vitrocerâmica	50	50	1200	694	771

Fonte: O autor.

Na Figura 25 é possível observar as amostras de vidros obtidas em função da adição de óxido de nióbio. É interessante observar que à medida que aumenta a concentração de Nb_2O_5 na composição, as amostras passam a apresentar um tom amarelado isso ocorre de acordo com Koudelka *et al.* (2008) devido a mudança de levemente claro para levemente amarelado com teor crescente de Nb_2O_5 , já para Poirier *et al.* (2015), este fenômeno ocorre em função da mudança da rede vítrea que com a adição de óxido de nióbio progressivamente passa a ser formada cada vez mais por átomos de nióbio do que de fósforo.

Figura 25 - Vidros obtidos adicionando 20%, 30%, 40% e 50% de óxido de nióbio a composição e a variação de cor à medida que a concentração de Nb_2O_5 aumenta

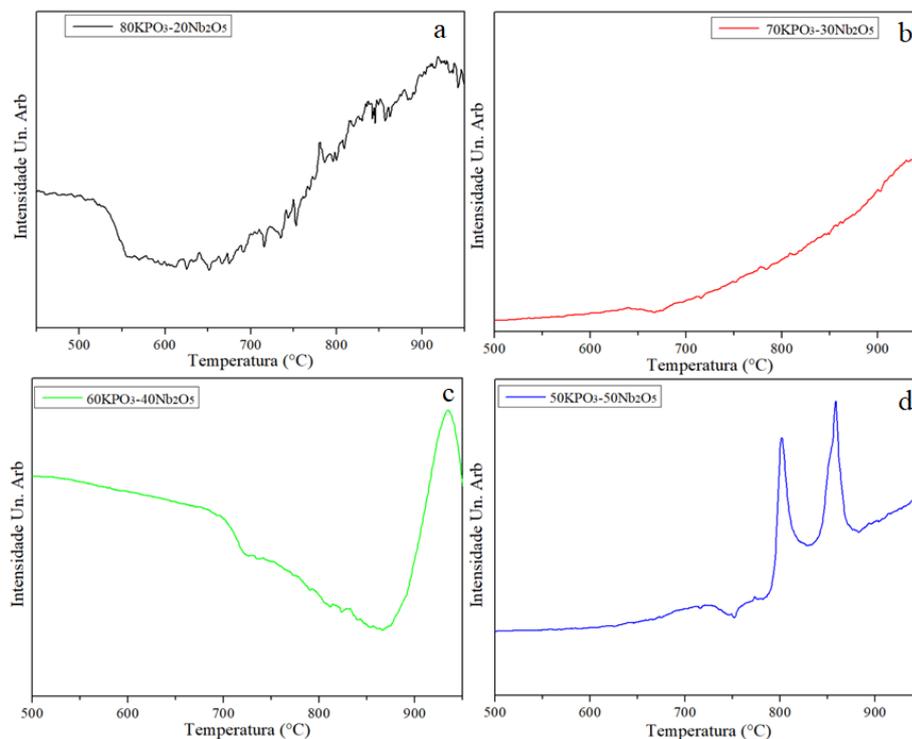


Fonte: O autor.

5.2 Calorimetria exploratória diferencial dos vidros

Foi realizada a análise térmica pela técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das amostras vítreas do sistema KPO_3 - Nb_2O_5 . As curvas são apresentadas na Figura 26.

Figura 26 - DSC das amostras de vidro no sistema KPO_3 - Nb_2O_5



Fonte: O autor.

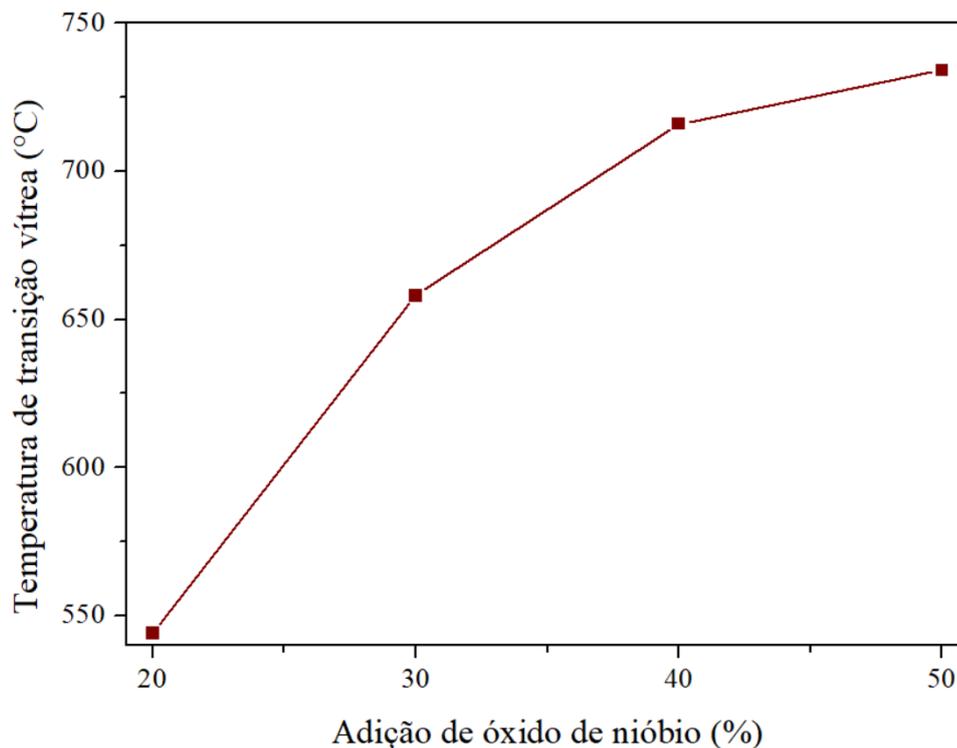
Legenda: a) composição com 20% de Nb_2O_5 ;

- b) composição com 30% de Nb_2O_5 ;
- c) composição com 40% de Nb_2O_5 ;
- d) composição com 50% de Nb_2O_5 .

Pelos dados obtidos das curvas DSC na Figura 26, foi possível determinar as temperaturas características das composições em estudo e na amostra com adição de 50% de Nb_2O_5 , ou seja, na figura 26d é observado a formação de dois picos de cristalização.

O aumento da temperatura de transição vítrea das amostras conforme a Figura 27 foi de 544°C para a composição com 20% de óxido de nióbio para 734°C para a composição com 50% de adição de óxido de nióbio, o que representa um aumento de 19% na Tg.

Figura 27 - Relação entre a Tg através das curvas de DSC e a porcentagem em mol de óxido de nióbio nas amostras vítreas obtidas



Fonte: O autor.

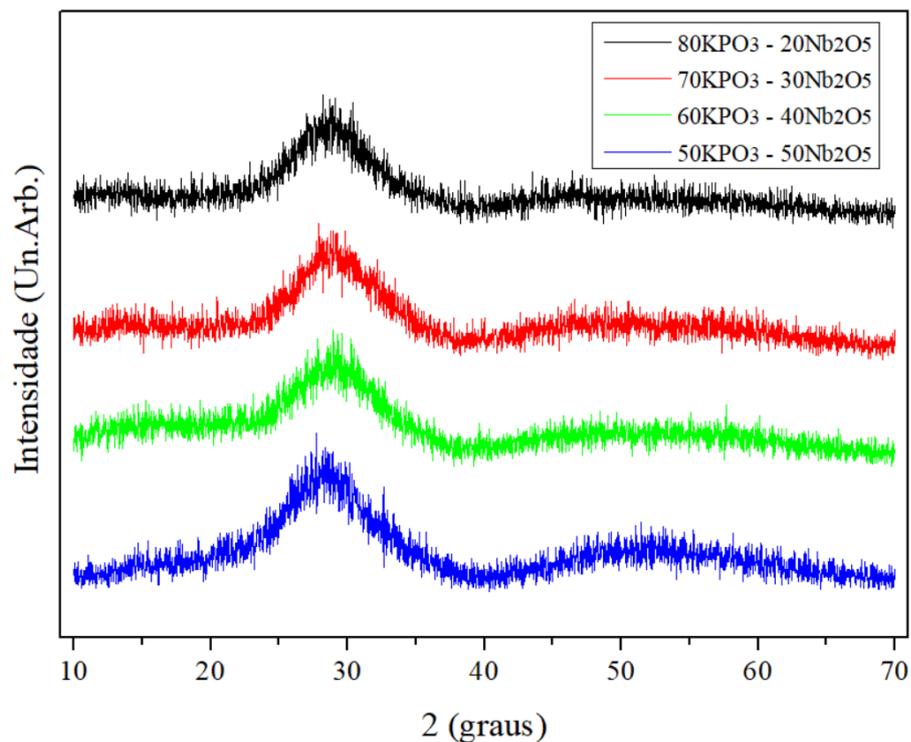
De acordo com Pastena (2016) o aumento da Tg é devido ao incremento do teor de óxido de nióbio nas amostras, que pode ser atribuído ao alto número de coordenação do nióbio, responsável pelo aumento da conectividade da rede vítrea e consequente elevação da temperatura de transição vítrea e fusão das amostras.

Na composição de 50% de adição de óxido de nióbio a estabilidade térmica foi de 57 °C. Segundo Poirier *et al.* (2015) quanto maior o teor de Nb_2O_5 menor a estabilidade térmica do vidro e maior a tendência de desvitrificação.

5.3 Difração de raios X dos vidros

As amostras na composição de 20%, 30%, 40% e 50% de adição de óxido de nióbio foram submetidas ao ensaio de difração de raios X para comprovar o seu caráter vítreo, ou seja, se realmente formou um vidro, com os resultados sendo apresentados na Figura 28.

Figura 28 - Difratomogramas das amostras de vidro na composição de 80KPO₃ - 20Nb₂O₅, 70KPO₃ - 30Nb₂O₅, 60KPO₃ - 40Nb₂O₅ e 50KPO₃ - 50Nb₂O₅ %-mol



Fonte: O autor.

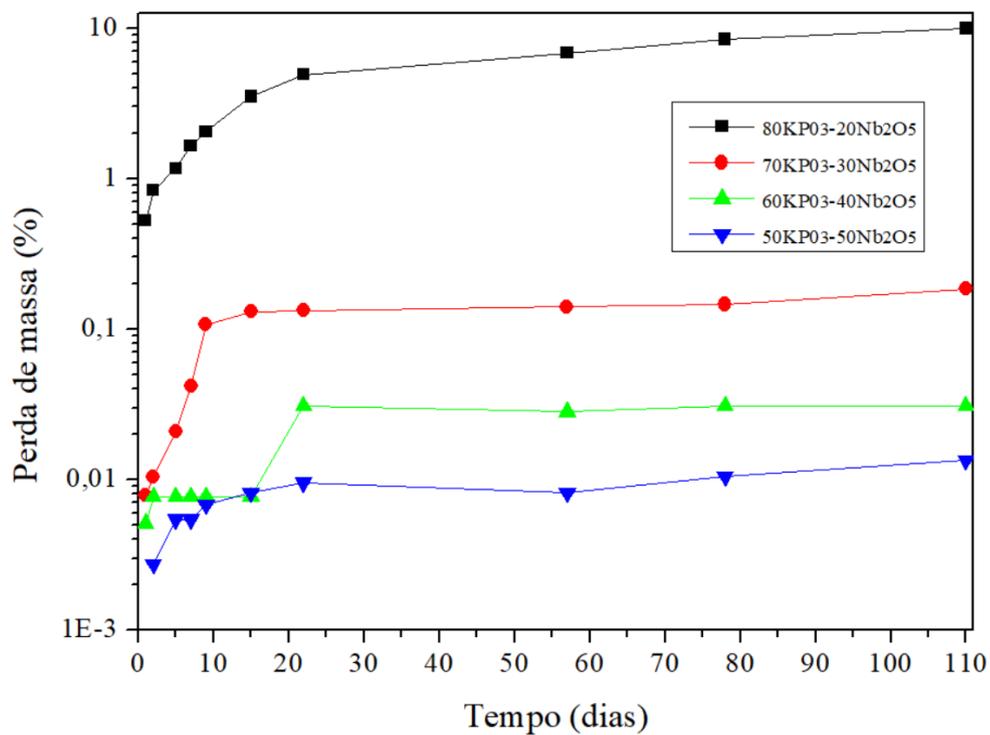
Conforme os dados de difração de raios X apresentados na Figura 28 não foram observados a presença de picos ou padrões de difração, sendo estas características específicas de materiais vítreos, ou seja, amorfos. De acordo com Sousa *et al.* (2020), somente a presença de halo de difração é característico de materiais não cristalinos como por exemplo o vidro.

5.4 Durabilidade química dos vidros

Os resultados obtidos de perda de massa em porcentagem das amostras de vidro em ambiente ácido (HCl), neutro (água deionizada) e básico (NaOH) são apresentados nas Figuras 29, 31, 32.

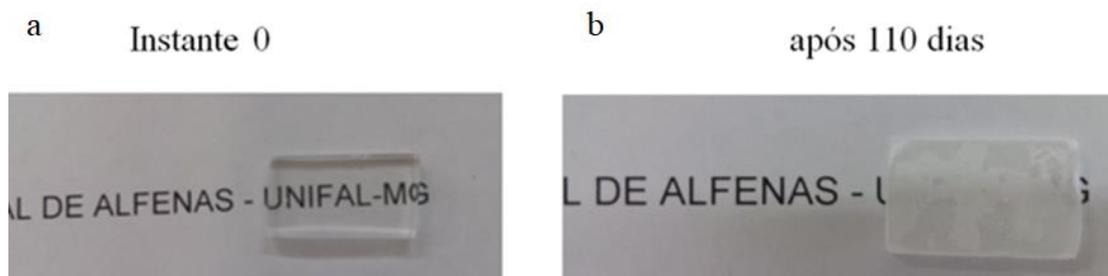
A maior perda de massa foi verificada nas amostras em ambiente ácido, sendo que a composição de 20% apresentou 10% de perda de massa aos 110 dias resultando no estado de opacidade conforme pode ser verificado na Figura 30.

Figura 29 - Perda de massa em % das amostras em HCl



Fonte: O autor.

Figura 30 - Amostra de composição de 20% Nb₂O₅ antes e após 110 dias em ambiente ácido

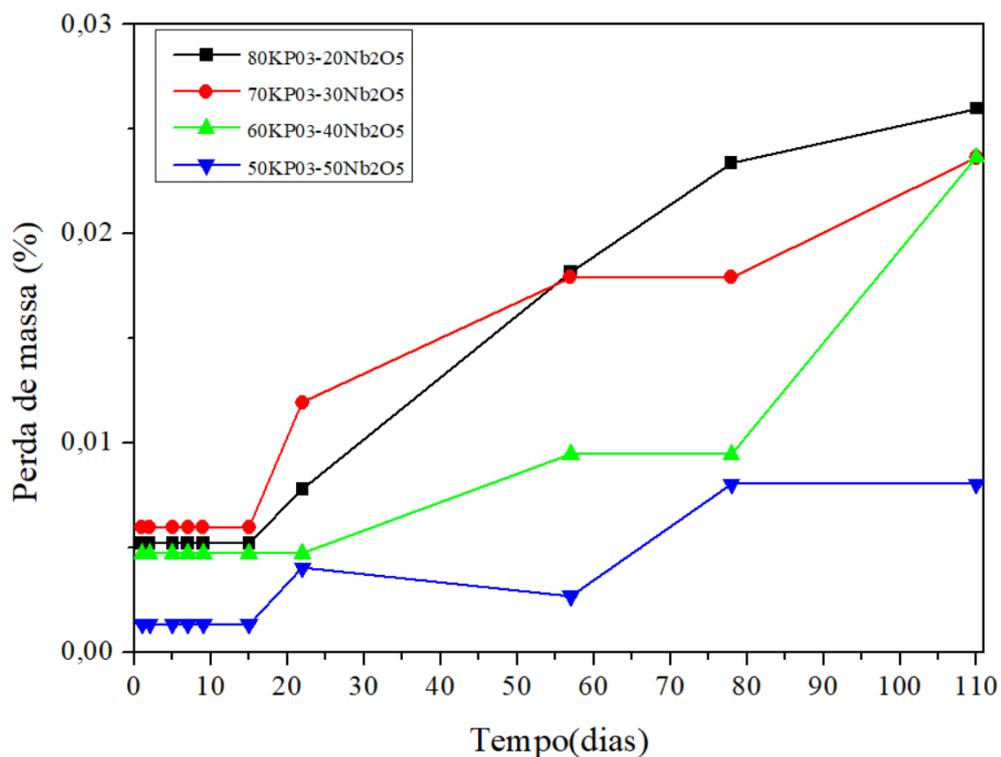


Fonte: O autor.

Esse baixo desempenho em meio ácido em especial a composição de 20%, se justifica pela baixa quantidade de óxido de nióbio em comparação a composição de 50%, ou seja, das ligações conforme Zerlim (2008) do tipo O-Nb-O e O-P-O-Nb-O, que são ligações mais coesas do que do tipo O-P.

No meio neutro, ou seja, em água deionizada os dados obtidos foram de baixa perda de massa, como pode ser observado na Figura 31. A composição de 20%, assim como no meio ácido foi a que apresentou a maior perda, de 0,02%, as composições de 30% e 40% o comportamento foi similar com uma perda de massa de 0,03% e com 50% de óxido de nióbio a perda foi de 0,01%. Desta forma as amostras em ambiente de pH neutro apresentaram ótimos resultados.

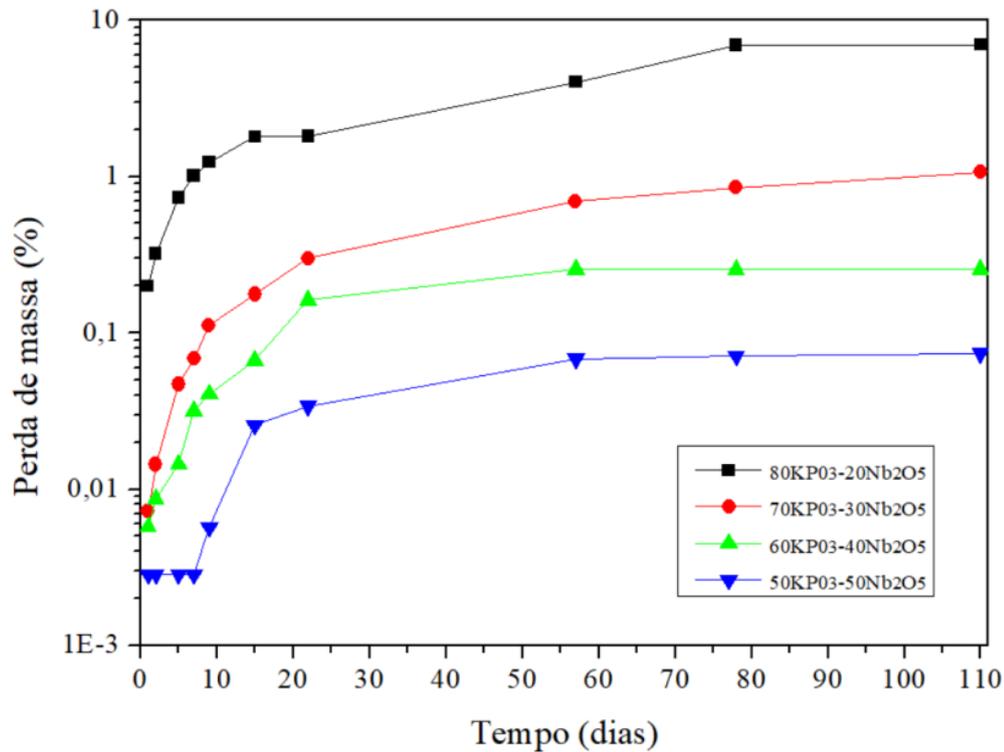
Figura 31 - Perda de massa em % das amostras em água deionizada



Fonte: O autor.

No meio básico novamente a composição de 20% foi a que apresentou os piores resultados chegando aos 110 dias com uma perda de massa de 7%, a composição com 30% 1,0%, com 40% de 0,2% e a com 50% de 0,1% de perda de massa, conforme a Figura 32.

Figura 32 - Perda de massa em % das amostras em NaOH



Fonte: O autor.

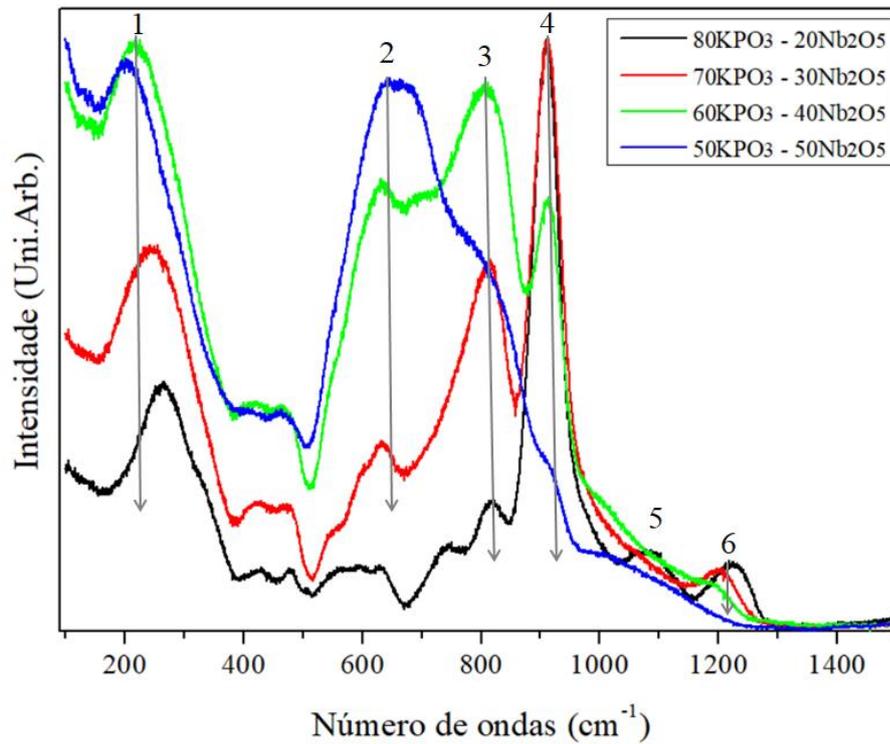
De acordo com os resultados obtidos nas Figuras 29, 31 e 32 á medida que o teor de Nb₂O₅ é acrescido às amostras seja em ambiente ácido, neutro ou básico, as mesmas apresentaram aumento de resistência ao ataque químico. Ghussn e Martinelli (2004) observaram o mesmo evento que a perda de massa diminui à medida que a quantidade de óxido de nióbio aumenta estando de acordo com os dados obtidos nesta pesquisa.

Uma das justificativas conforme Molières (2013) o aumento de densidade provocado pela adição de óxido nióbio, induz o aumento na densidade e da força iônica de polarização e quanto maior a densidade e a força iônica, maior a durabilidade química.

5.5 Espectroscopia Raman dos vidros

Os espectros Raman dos vidros são apresentados na Figura 33 e bem como a atribuição destas bandas na Tabela 5.

Figura 33 - Bandas de espectros Raman obtidos dos vidros na composição de 80KPO₃ - 20Nb₂O₅, 70KPO₃ - 30Nb₂O₅, 60KPO₃ - 40Nb₂O₅ e 50KPO₃ - 50Nb₂O₅



Fonte: O autor.

Tabela 5 - Atribuição de bandas de espectros Raman obtidos dos vidros nas composições de 80KPO₃ - 20Nb₂O₅, 70KPO₃ - 30Nb₂O₅, 60KPO₃ - 40Nb₂O₅ e 50KPO₃ - 50Nb₂O₅

Atribuição de bandas do espectro Raman dos vidros			
Banda	Nº de ondas cm ⁻¹	Atribuição	Referência
1	260	Deformação NbO ₆	
2	620	Rede 3D de NbO ₆	Koudelka <i>et al.</i> (2021);
3	817	Nb-O-Nb em cadeias fosfatos	Flambard <i>et al.</i> (2008);
4	910	Nb-O-P	Conference On Lasers &
5	1130	P-O em Q ² (2Nb)	Electro-Optics (2005).
6	1202	P-O em Q ² (1Nb)	

Fonte: O autor.

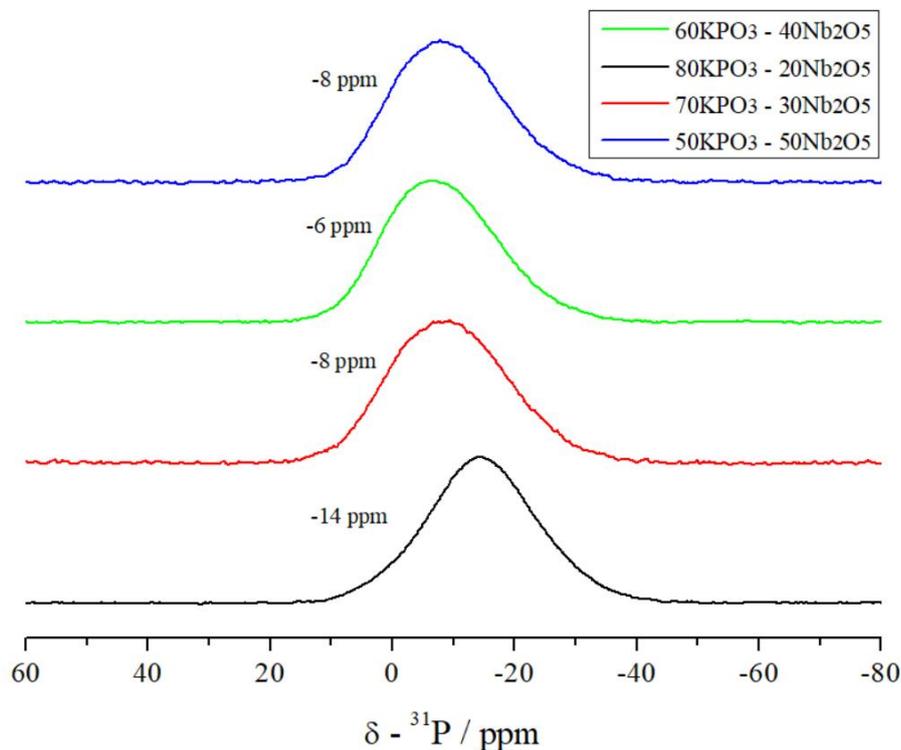
As variações estruturais podem ser claramente acompanhadas pelos espectros Raman apresentados na Figura 33. De fato, a comparação das intensidades relativas das diferentes

bandas designadas de 1 a 6 permite inferir de acordo com Koudelka *et al.* (2021), Flambard *et al.* (2008) e Conference On Lasers & Electro-Optics (2005) que variações na rede vítrea e influenciada pela incorporação de nióbio na rede fosfato. A banda 1 centrada em 260 cm^{-1} desloca para 198 cm^{-1} para o vidro contendo 50% Nb_2O_5 e é característica dos modos de deformação dos octaedros NbO_6 . A análise conjunta das bandas 2, 3 e 4 permite acessar informações sobre o comportamento dos octaedros NbO_6 na rede vítrea em função do teor de Nb_2O_5 . De fato, a banda 4 é referente às vibrações de alongação das ligações Nb-O em octaedros ditos “isolado”, ou seja ligados somente a tetraedros PO_4 . A banda 3 se refere às vibrações de alongação das ligações Nb-O-Nb inseridas na rede mista niobofosfato. Finalmente, a banda 2 é característica das alongações Nb-O-Nb em agregados tridimensionais de unidades NbO_6 . Enquanto a banda 4 diminui em intensidade com aumento da concentração de Nb_2O_5 , a banda 3 aumenta até 40% de Nb_2O_5 e diminui novamente para 50% relativamente à banda 2. Esse comportamento indica que em baixas concentrações de Nb_2O_5 , as unidades NbO_6 se inserem entre os tetraedros PO_4 e formam ligações cruzadas entre as cadeias fosfatos. A banda 3 aumenta em intensidade entre 20 e 40% de Nb_2O_5 , indicando que esses octaedros se ligam em si através de ligações Nb-O-Nb para formar uma rede mista niobofosfato de tipo $\text{PO}_4\text{-NbO}_6\text{-NbO}_6\text{-PO}_4$. Entretanto, para maiores concentrações (50%), o aumento da banda 2 indica que são formados agregados tridimensionais de NbO_6 amorfos entre as cadeias mistas de niobofosfatos. Esses agregados de óxido de nióbio podem se comportar como núcleos de cristalização de fases niobatos, de acordo com a menor estabilidade térmica da composição $50\text{KPO}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$. As bandas 5 e 6 se referem às vibrações de alongação de ligações P-O em tetraedros PO_4 ligados a octaedros NbO_6 . Entretanto, a maior polarizabilidade das unidades NbO_6 em relação a PO_4 impede de obter informações precisas sobre essas unidades PO_4 para maiores concentrações de Nb_2O_5 devido a baixa intensidade de espalhamento Raman dessas unidades.

5.6 Ressonância magnética nuclear dos vidros

Os espectros de ressonância magnética nuclear para as amostras de vidros nas composições de $80\text{KPO}_3 - 20\text{Nb}_2\text{O}_5$, $70\text{KPO}_3 - 30\text{Nb}_2\text{O}_5$, $60\text{KPO}_3 - 40\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $50\text{KPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$ são apresentados na Figura 34.

Figura 34 - Ressonância magnética nuclear das amostras de vidro nas composições de $80\text{KPO}_3 - 20\text{Nb}_2\text{O}_5$, $70\text{KPO}_3 - 30\text{Nb}_2\text{O}_5$, $60\text{KPO}_3 - 40\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $50\text{KPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$



Fonte: O autor.

Os espectros mostram a presença de uma banda larga para todas as concentrações de Nb_2O_5 . Para as amostras até 40% de adição de óxido de nióbio é observado o deslocamento para maiores valores de desvio químico em função da adição de Nb_2O_5 , o que indica que os grupos fosfatos presentes nos vidros estão ligados predominantemente ao nióbio, ou seja, ocorre a quebra das ligações P-O-P e a formação segundo Lee *et al.* (2016) de ligações P-O-Nb durante o processo de formação dos vidros. Para a composição contendo 50% de adição de óxido de nióbio, é observado um deslocamento para menores valores de desvio químico, deslocando-se de -6 ppm ($60\text{KPO}_3-40\text{Nb}_2\text{O}_5$) para -8 ppm ($50\text{KPO}_3-50\text{Nb}_2\text{O}_5$).

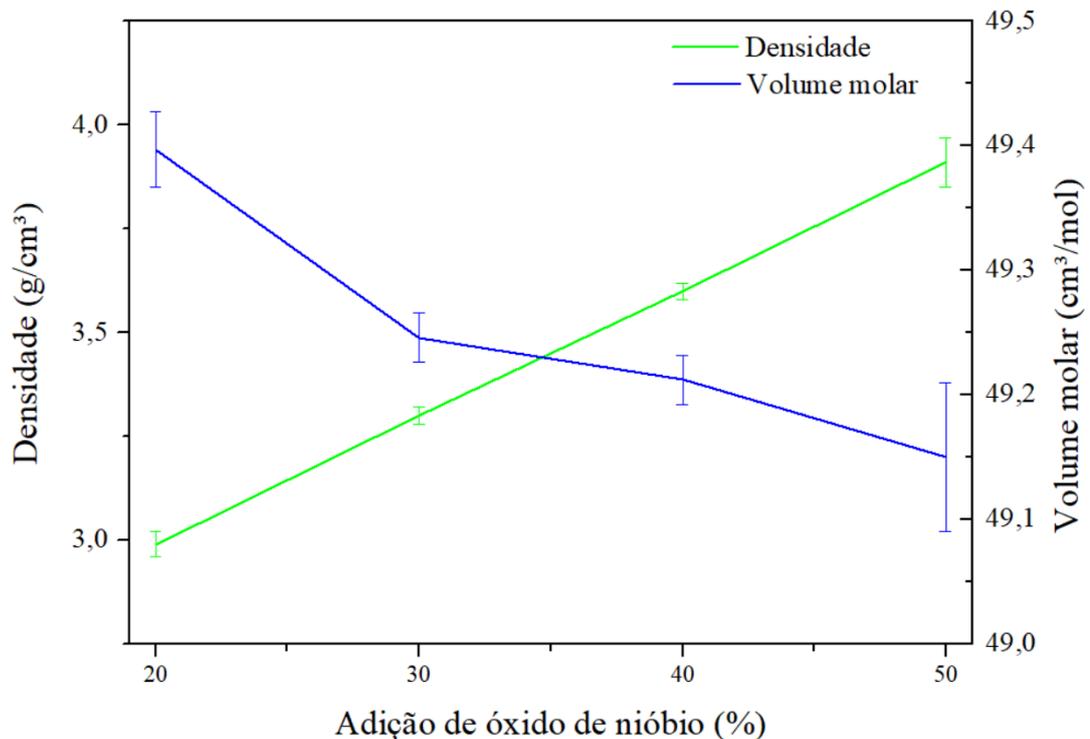
Levando em consideração que o sinal RMN de um tetraedro Q^2 presente no metafosfato de potássio KPO_3 apresenta um deslocamento químico centrado em -20ppm,

esses resultados mostram uma variação importante de vizinhança ao redor dos tetraedros PO_4 . Embora esse sinal largo seja constituído de vários sinais elementares relacionados com cada tipo de PO_4 , a inserção de unidades NbO_6 ao redor das unidades PO_4 promove um deslocamento químico para valores maiores entre 20% e 40% de Nb_2O_5 , confirmando a hipótese de formação de tetraedros PO_4 ligados a um número crescente de unidades NbO_6 passando progressivamente de uma ligação P-O-Nb para duas e/ou três ligações (PO_4 ligado a 3 NbO_6). Entretanto, a inversão dessa tendência para a amostra 50-50 sugere uma estrutura ao redor dos PO_4 similar à amostra 70-30. Nesse sentido, a amostra 50-50 apresenta uma separação de fase em escala nanométrica com formação dos agregados NbO_6 não inseridos na rede fosfato.

5.7 Densidade, volume molar e densidade de empacotamento atômico dos vidros

Os valores de densidade e volume molar obtidos em função da adição de óxido de nióbio são apresentados na Figura 35.

Figura 35 - Volume molar versus densidade das amostras de vidro nas composições de $80\text{KPO}_3 - 20\text{Nb}_2\text{O}_5$, $70\text{KPO}_3 - 30\text{Nb}_2\text{O}_5$, $60\text{KPO}_3 - 40\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $50\text{KPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$



Fonte: O autor.

De acordo com os dados da Figura 35 a densidade do vidro aumentou gradualmente de $2,99 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ para $3,91 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$ representando um aumento de 24% na densidade com o aumento da adição de óxido de nióbio. Zerlim (2008) e Holubová *et al.* (2018) observaram o mesmo fato que ocorre o aumento da densidade do vidro em função do teor crescente de óxido de nióbio á composição.

Os valores de densidade obtidos são superiores, por exemplo, a um vidro de soda-cal de acordo com Giacomini (2010) que é de $2,47 \text{ g/cm}^3$ e sílica fundida $2,20 \text{ g/cm}^3$, mas inferior a vidros com chumbo que possuem densidade entre $3,00 \text{ g/cm}^3$ a $6,00 \text{ g/cm}^3$.

O aumento da densidade pode ser em função da redução do teor de fosfato com massa molar menor ($118,07 \text{ g/mol}$) e aumento da quantidade de Nb_2O_5 que possui massa molar maior ($265,81 \text{ g/mol}$). Outra justificativa se deve as ligações formadas como descrito por Zerlim (2008) se de a inserção de Nb_2O_5 formar ligações do tipo O-Nb-O e O-P-O-Nb-O, que são ligações mais coesas do que do tipo O-P, resultando em uma estrutura mais densa.

Através dos valores obtidos de densidade e a massa molar das amostras foi possível calcular o volume molar das composições que são apresentados na Tabela 6.

Com o aumento do teor de óxido de nióbio, o volume molar calculado diminui de $49,39 \pm 0,03 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para $49,15 \pm 0,06 \text{ cm}^3/\text{mol}$ representando uma perda de 0,5% no volume molar. Está diminuição do V_m já foi observado por Holubová *et al.* (2018) em que o volume molar diminuiu com o aumento do teor de Nb_2O_5 .

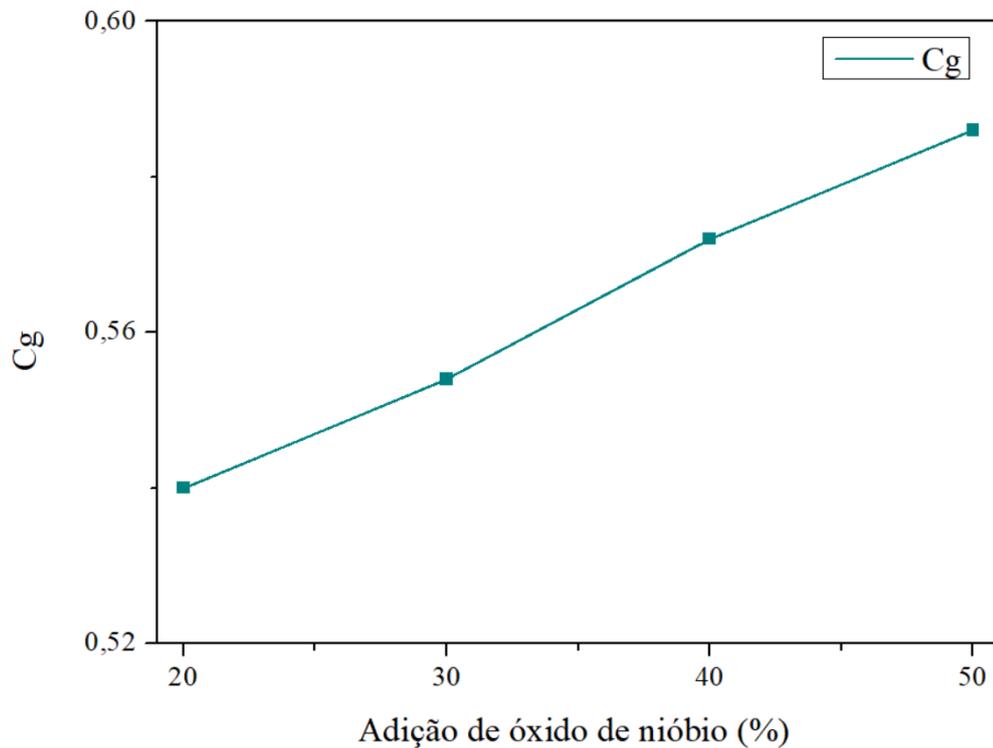
A diminuição do volume molar ocasiona uma maior densificação e melhor empacotamento das amostras conforme Holubová *et al.* (2018) indica que a adição de óxido de nióbio aumenta a compacidade e a reticulação da estrutura vítrea principalmente devido a formação de ligações O-Nb-O.

A relação entre o V_m e a ρ na Figura 35 é passível de observar que a densidade aumenta com a diminuição do volume molar, o que está de acordo com os estudos de Aranha (1994) em que obteve uma maior densidade em função da adição de óxido de nióbio e uma diminuição do V_m com o aumento do Nb_2O_5 .

Desta forma de acordo com os dados de ρ e V_m , quanto maior a concentração de Nb_2O_5 a estrutura mais compacta será, ou seja, mais densa e com menor volume molar.

Assim como a densidade, a densidade de empacotamento atômico aumentou conforme a Figura 36 em função da adição de óxido de nióbio. O incremento da C_g foi de 8%.

Figura 36 - Densidade de empacotamento atômico das amostras de vidros em função da adição de óxido de nióbio



Fonte: O autor.

O incremento na C_g se justifica devido ao aumento das ligações O-Nb-O e a maior massa molar do Nb_2O_5 , além de que devido a maior concentração de nióbio que possui maior raio atômico em relação ao fosfato que conforme Dronskowski (2006) e Shannon (1976), o raio atômico do nióbio é 64 pm e do fósforo 17 pm, assim o nióbio possui um raio 27% maior ao do fósforo.

Se comparar a densidade de empacotamento atômico com os dados obtidos por Rosales-Sosa (2018) sobre vidros aluminatos com adição de terra raras variando a composição $32R_2O_3-68Al_2O_3$, sendo r o elemento de terra raras. Os vidros niobofosfatos possuem valores C_g muito próximos com adição de samário 0,544 a composição de $80KPO_3-20Nb_2O_5$, Gadolínio 0,560, a composição de $70KPO_3-30Nb_2O_5$, Érbio 0,571, a composição de $60KPO_3-40Nb_2O_5$ e a composição de $50KPO_3-50Nb_2O_5$, apresentou C_g bem mais elevada a outras composições comuns de vidros, uma vez que possui um alta C_g .

É importante destacar que o coeficiente de Poisson tem relação direta com a C_g , conforme citado por Rosales-Sosa (2018) em geral, o coeficiente de Poisson aumenta com a densidade de empacotamento atômico.

Na Tabela 6 apresentada os dados de densidade, volume molar e densidade de empacotamento atômico obtidos de forma sucinta de cada composição.

Tabela 6 - Densidade, volume molar e densidade de empacotamento atômico das amostras de vidro

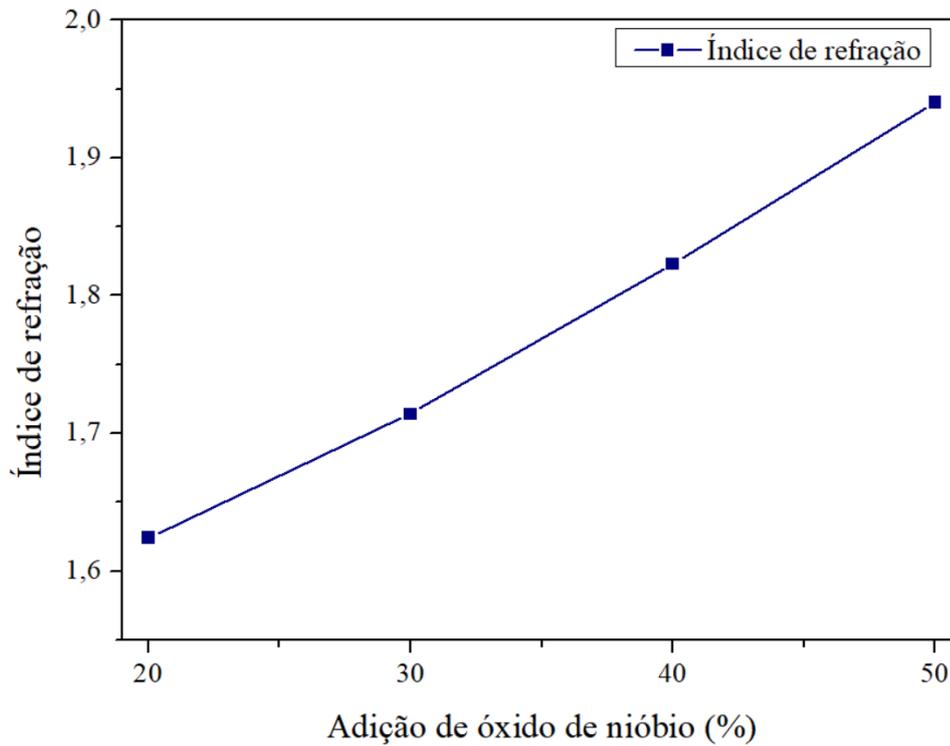
ρ, Vm e Cg das amostras dos vidros			
Composição	Densidades obtidas (g/cm³)	Volume molar (cm³/mol)	Densidade de empacotamento atômico
80KPO ₃ -20Nb ₂ O ₅	2,99±0,03	49,40±0,03	0,54±0,03
70KPO ₃ -30Nb ₂ O ₅	3,30±0,02	49,25±0,02	0,55±0,02
60KPO ₃ -40Nb ₂ O ₅	3,60±0,02	49,21±0,02	0,57±0,02
50KPO ₃ -50Nb ₂ O ₅	3,91±0,06	49,15±0,06	0,59±0,06

Fonte: O autor.

5.8 Índice de refração dos vidros

A Figura 37 apresenta o índice de refração no comprimento de onda de 632,8 nm, incidente nas amostras de vidro em função da adição de óxido de nióbio.

Figura 37 - Índice de refração das amostras de vidro em função da adição de Nb_2O_5



Fonte: O autor.

Tabela 7 - Índice de refração dos vidros em função da composição

Índice de refração	
Composição	Índice de refração
80KPO ₃ -20Nb ₂ O ₅	1,62±0,00
70KPO ₃ -30Nb ₂ O ₅	1,71±0,00
60KPO ₃ -40Nb ₂ O ₅	1,82±0,00
50KPO ₃ -50Nb ₂ O ₅	1,94±0,00

Fonte: O autor.

O índice de refração dos vidros niobofosfatos é apresentado na Tabela 7. Se comparado aos vidros mais comuns de acordo com Callister Jr. e Rethwisch (2012) possuem o índice de refração do vidro de sílica 1,46, vidro borossilicato 1,47 e vidro soda-cal 1,51, os vidros niobofosfatos apresentam valores bem superiores aos mesmos.

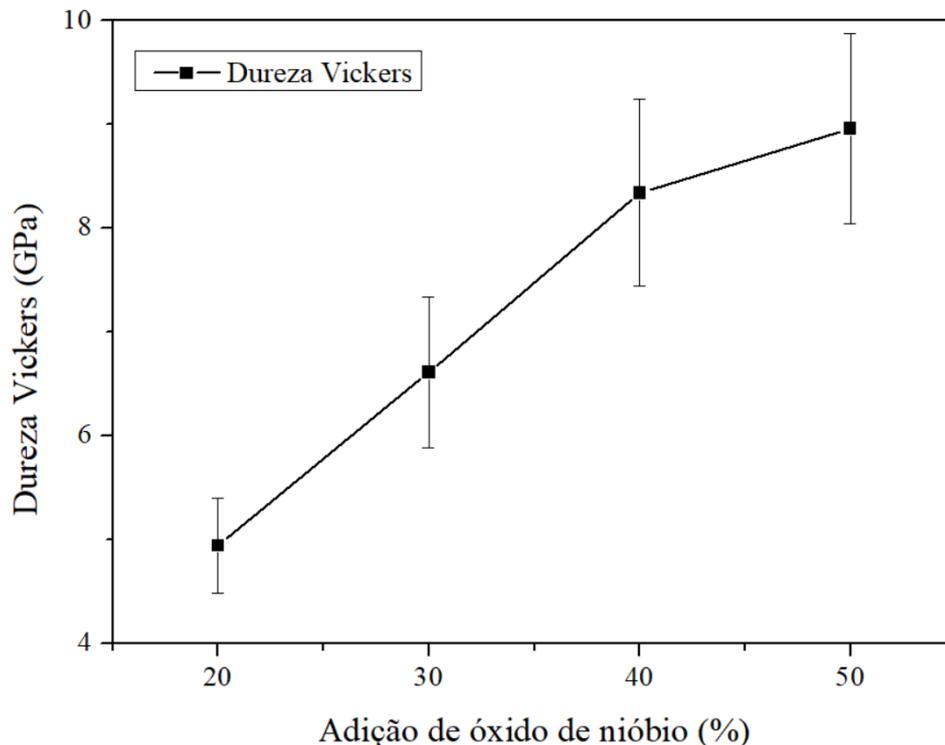
De acordo com a Figura 37 e Tabela 7 constatou-se que o índice de refração teve um aumento linear de 16% em função do teor de óxido de nióbio na composição. Sene *et al.* (2004) observou o mesmo acontecimento que o índice de refração aumenta à medida que se acrescenta Nb_2O_5 . O mesmo autor obteve o índice de refração variando a adição de óxido de nióbio entre 1,70 e 1,85, estando próximo dos valores obtidos nesta pesquisa.

Os possíveis motivos que podem explicar o aumento do índice de refração segundo Shelby (2005) é o aumento da densidade, da densidade eletrônica, da polarizabilidade dos íons causada pela adição de óxido de nióbio.

5.9 Dureza Vickers dos vidros

Os resultados de Dureza Vickers das composições de 20%, 30%, 40% e 50% de adição de óxido de nióbio são apresentados na Figura 38 e Tabela 8.

Figura 38 - Dureza Vickers das amostras de vidros em função da adição de Nb_2O_5



Fonte: O autor.

Tabela 8 - Dureza Vickers dos vidros em função da adição de Nb₂O₅

Dureza Vickers dos vidros	
Composição	HV (GPa)
80KPO ₃ -20Nb ₂ O ₅	4,9±0,5
70KPO ₃ -30Nb ₂ O ₅	6,6±0,7
60KPO ₃ -40Nb ₂ O ₅	8,3±0,9
50KPO ₃ -50Nb ₂ O ₅	9,0±0,9

Fonte: O autor.

É possível observar que a adição de óxido de nióbio promoveu um aumento na HV de 4 GPa, ou seja, 45% se comparado a composição com adição de 20% de óxido de nióbio a de 50%. É justificável este aumento, pois de acordo com Rosales-Sosa *et al.* (2015), a dureza Vickers está diretamente relacionada ao módulo de elasticidade que mede a rigidez de uma material e uma vez que o E conforme Tabela 9 apresentou um aumento de 48% podemos observar uma tendência entre a HV e o módulo de elasticidade, ou seja, se E aumenta a HV também, ou vice-versa em proporções similares.

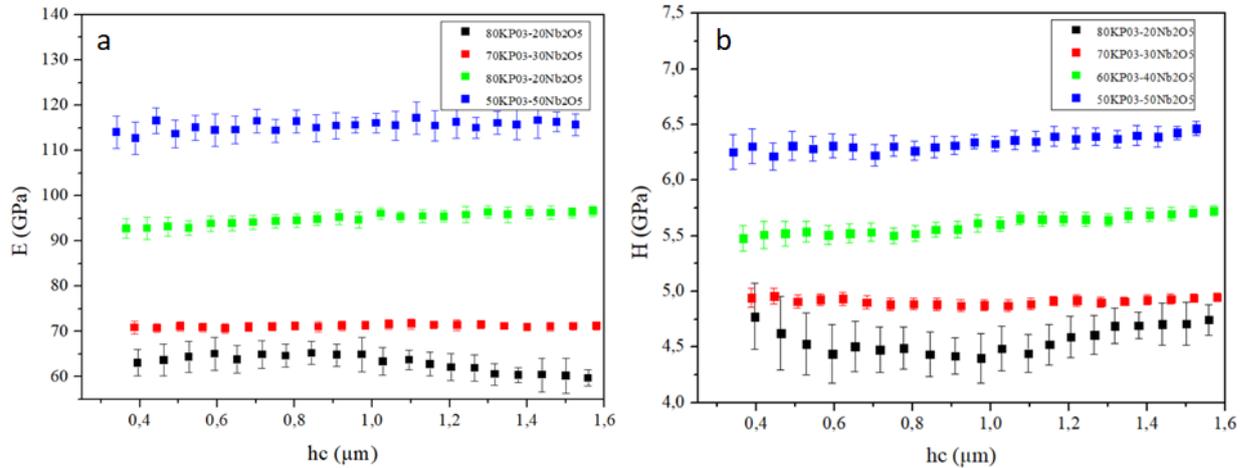
Outra justificativa, conforme Carbonari (2003) e Sene (2002) devido ao aumento do teor de nióbio a estrutura dos vidros fosfatos formam grupos atômicos com maior coordenação e maior força de ligações entre os átomos, provocando uma melhor coesão reticular desta forma promovendo o aumento na HV.

Em geral, de acordo com Shelby (2005) a HV de vidros óxidos varia entre 2 a 8 GPa e para Hand e Tadjiev (2010) a Dureza Vickers de vidros de sílica na composição de 75% SiO₂ -15Na₂O-10% CaO a HV é de 4,91± 0,06 GPa, desta forma todas as composições com adição de óxido de nióbio apresentam valores superiores de HV.

5.10 Dureza por nanoindentação e módulo elástico dos vidros

Os resultados de dureza por nanoindentação e módulo elástico em função da profundidade de contato (h_c) por nanoindentação das amostras de vidros são apresentados na Figura 39.

Figura 39 - Nanoindentação



Fonte: O autor.

Legenda: a) módulo de elasticidade por nanoindentação das amostras de vidro;

b) dureza por nanoindentação das amostras de vidro.

Os valores de dureza por nanoindentação e módulo elástico, considerados foram os de maior profundidade de contato durante a nanoindentação. Os resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Dureza por nanoindentação e módulo de elasticidade por nanoindentação das amostras de vidro na profundidade máxima de indentação

H e E dos vidros		
Composição	H(GPa)	E(GPa)
80KPO ₃ -20Nb ₂ O ₅	4,8±0,1	59,2±2,1
70KPO ₃ -30Nb ₂ O ₅	4,9±0,1	71,3±0,8
60KPO ₃ -40Nb ₂ O ₅	5,7±0,1	96,4±1,5
50KPO ₃ -50Nb ₂ O ₅	6,5±0,1	115,6±2,4

Fonte: O autor.

A adição de óxido de nióbio promoveu o aumento da dureza por nanoindentação dos vidros. A composição com 20% de óxido de nióbio apresentou H de 4,8±0,1 GPa e a com 50% de Nb₂O₅ dureza de 6,5±0,1 GPa representando um aumento de 25% na H. O módulo

elástico da amostra com 20% de Nb_2O_5 foi de $59,2 \pm 2,1$ GPa e para a amostra com 50% de óxido de nióbio $115,6 \pm 2,4$ GPa o que demonstra um acréscimo de 49% no módulo elástico, ou seja, quase o dobro do E da amostra com adição de 20% em comparação a amostra com 50%.

É interessante observar que a profundidade indentada diminui com o aumento da H e do E, conforme a Figura 39. Na amostra com 20% a hc foi de $1,79 \mu\text{m}$ e na composição com 50% $1,53 \mu\text{m}$ uma redução de 12% na profundidade indentada.

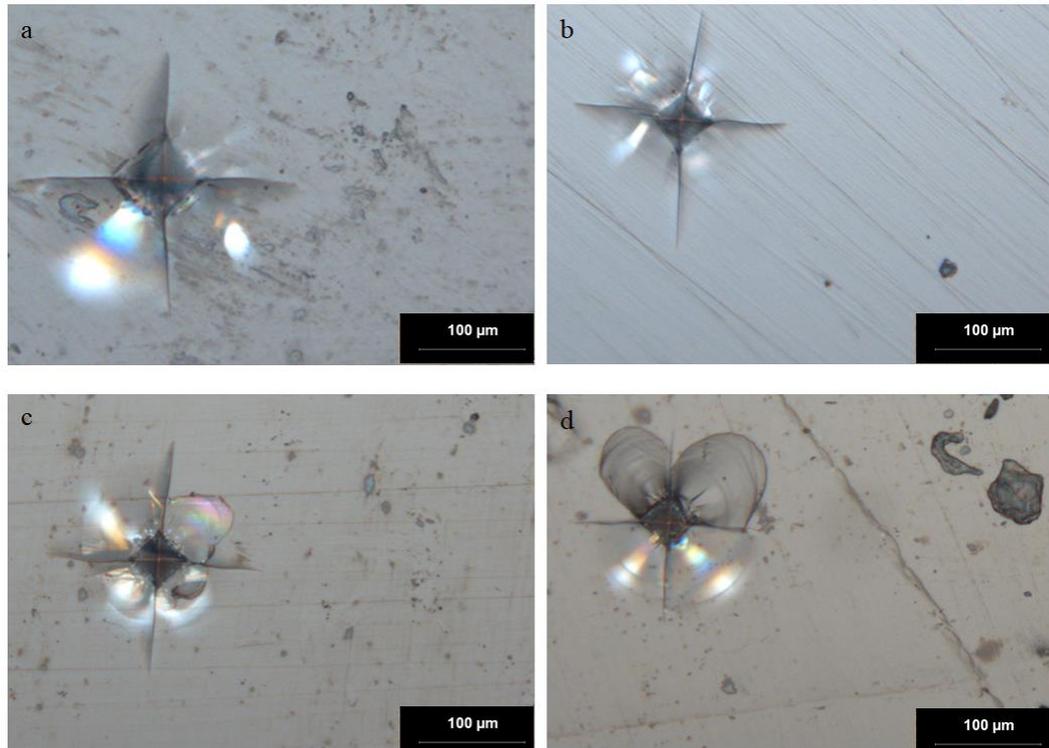
O aumento da incorporação de óxido de nióbio provoca o aumento do módulo elástico. Segundo Rosales-Sosa (2018), esse aumento do E, ocasiona um aumento da resistência ao desgaste, mas os mesmos autores afirmam ainda que a alta H e E deixa os átomos com menos espaço livre para o seu deslocamento/deformação e, portanto, o material fica incapaz de liberar o excesso de tensão gerada, desta forma vidros que são capazes de suportar danos são geralmente de mais baixa dureza e módulo elástico.

Shelby (2005) afirma que com o aumento do E o número de oxigênios ponteantes na estrutura tende a crescer e o mesmo autor afirma ainda que o incremento do módulo elástico causa uma mudança na estrutura que deixa de ser uma estrutura em cadeia para uma estrutura de rede tridimensional totalmente conectada. Desta forma quanto maior a concentração de óxido de nióbio à composição, a estrutura tende a uma rede tridimensional e com maior número de oxigênios pontantes.

5.11 Tenacidade à fratura por indentação dos vidros

O padrão de indentação das amostras de vidros na composição de 20, 30, 40 e 50% de Nb_2O_5 para o cálculo de K_c é apresentado na Figura 40.

Figura 40 - Padrão de indentação das amostras

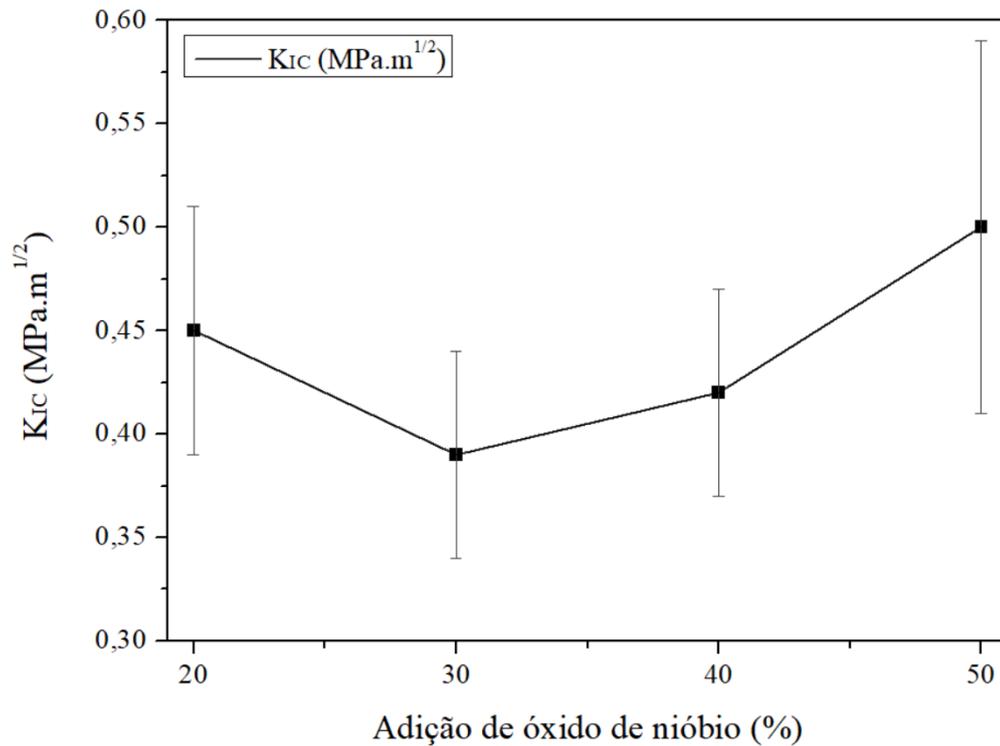


Fonte: O autor.

Legenda: a) $80\text{KPO}_3 - 20\text{Nb}_2\text{O}_5$;
b) $70\text{KPO}_3 - 30\text{Nb}_2\text{O}_5$;
c) $60\text{KPO}_3 - 40\text{Nb}_2\text{O}_5$;
d) $50\text{KPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$.

É possível observar a formação de trincas bem definidas e a presença de trincas radiais que aumenta a sua intensidade à medida que ocorre a incorporação de óxido de nióbio.

Os resultados de tenacidade à fratura por indentação dos vidros são apresentados na Figura 41 e Tabela 10.

Figura 41 - Tenacidade à fratura das amostras de vidros em função da adição de Nb_2O_5 

Fonte: O autor.

Tabela 10 - Tenacidade à fratura das amostras de vidros em função da adição de Nb_2O_5

Tenacidade à fratura por indentação	
Composição	K_C(MPa.m^{1/2})
80KPO3-20Nb2O5	0,45±0,06
70KPO3-30Nb2O5	0,39±0,05
60KPO3-40Nb2O5	0,42±0,05
50KPO3-50Nb2O5	0,50±0,09

Fonte: O autor.

A tenacidade à fratura por indentação K_C das amostras não apresentaram grandes variações em função da adição de óxido de nióbio, tendo sido bastante próximas. Rouxel e Yoshida (2004) encontraram K_C de 0,39 MPa.m^{1/2} para vidros fosfatos com adição de 0,4% em mol de terra raras estando próximo aos encontrados nesta pesquisa conforme a Tabela 10.

Ao comparar a tenacidade à fratura por indentação das amostras de vidros niobofosfatos com vidros borrossilicatos que possuem tenacidade à fratura segundo Vullo e Davis (2004) de 0,71 MPa.m^{1/2} e soda lime sílica conforme Quinn e Swab (2017) de 0,75

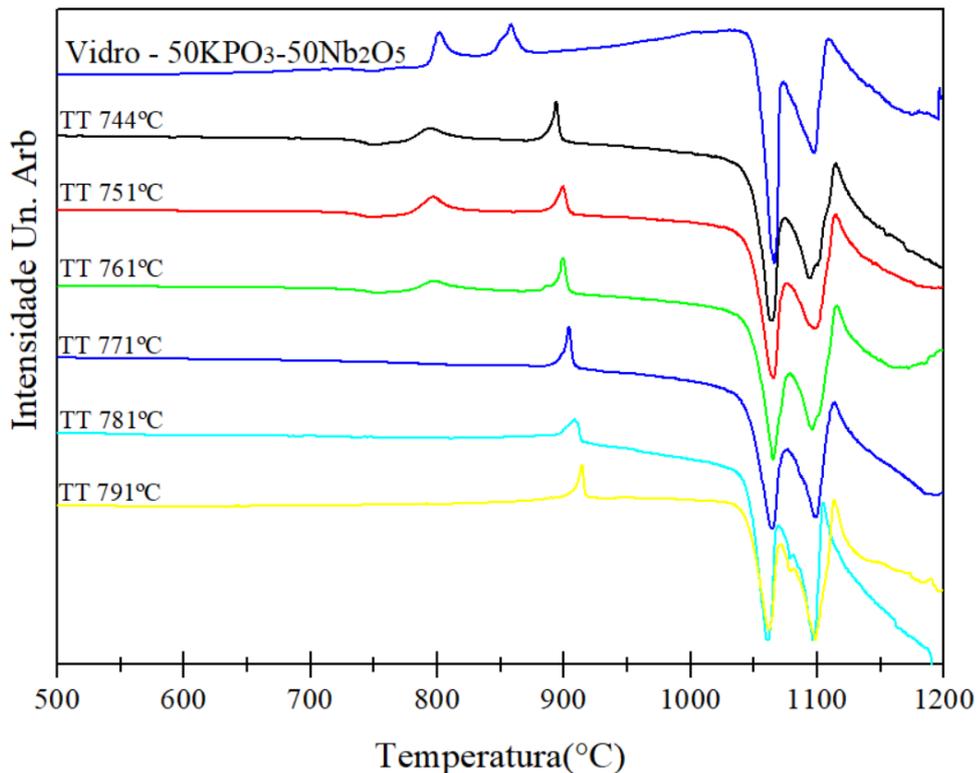
$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, ambos os tipos de vidros apresentaram valores superiores de tenacidade à fratura por indentação aos com adição de óxido de nióbio.

É importante destacar conforme Rouxel e Yoshida (2017) que a tenacidade à fratura por indentação como parâmetro chave é questionável e deve ser usado com cautela, isso devido às inúmeras variáveis que podem influenciar no valor final de K_{IC} .

5.12 Obtenção da vitrocerâmica

Os parâmetros de tratamento térmico para obtenção de vitrocerâmica transparente a partir da composição vítrea $50\text{KPO}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ foram determinadas à partir de medidas de DSC realizadas no vidro precursor e diferentes vitrocerâmicas obtidas por tratamento térmico em diferentes temperaturas. Essas curvas DSC são apresentadas na Figura 42.

Figura 42 - DSC do vidro precursor e vidros tratados termicamente em diferentes temperaturas durante 12h

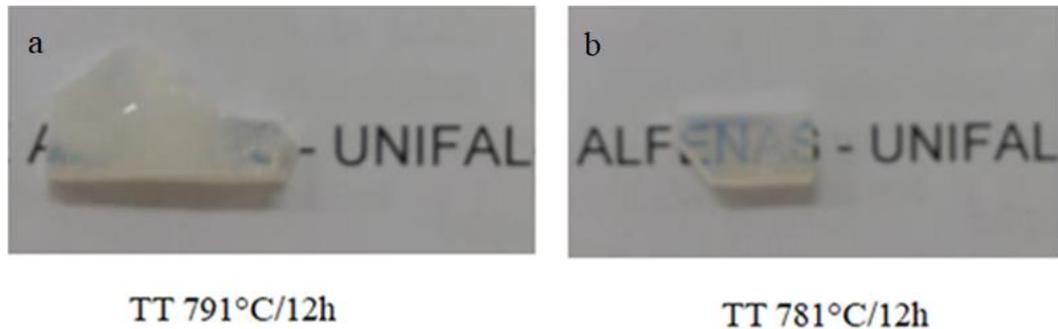


Fonte: O autor.

De acordo com os dados de DSC da Figura 42, nas amostras tratadas durante 12h a 744°C, 751°C e 761°C não houve a precipitação total da primeira fase, pois ainda aparece o

pico de cristalização característico. Já as amostras tratadas termicamente nas temperaturas de 781°C e 791°C no tempo de 12h ocorreu à precipitação total da primeira fase. Entretanto como o objetivo desta pesquisa é obter vitrocerâmica transparente estas temperaturas foram descartadas uma vez que ficaram translúcidas conforme a Figura 43.

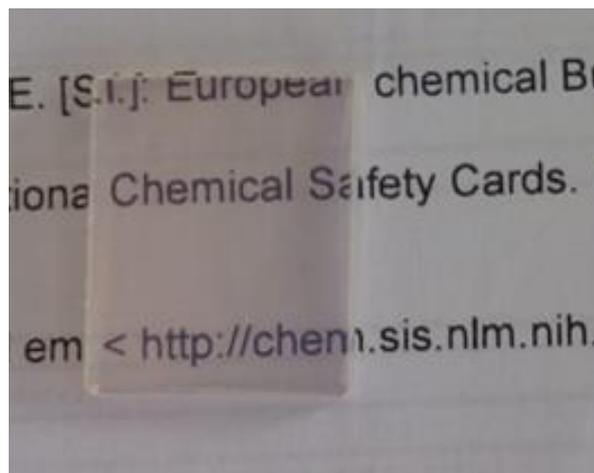
Figura 43 - Vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico de 12h



Fonte: O autor.

Desta forma a temperatura utilizada foi a de 771°C, uma vez que ficou transparente como apresentado na Figura 44 e teve a primeira fase precipitada conforme a Figura 42.

Figura 44 - Vitrocerâmica transparente na composição de 50KPO₃ - 50Nb₂O₅ obtida após tratamento térmico de 12h na temperatura 771°C



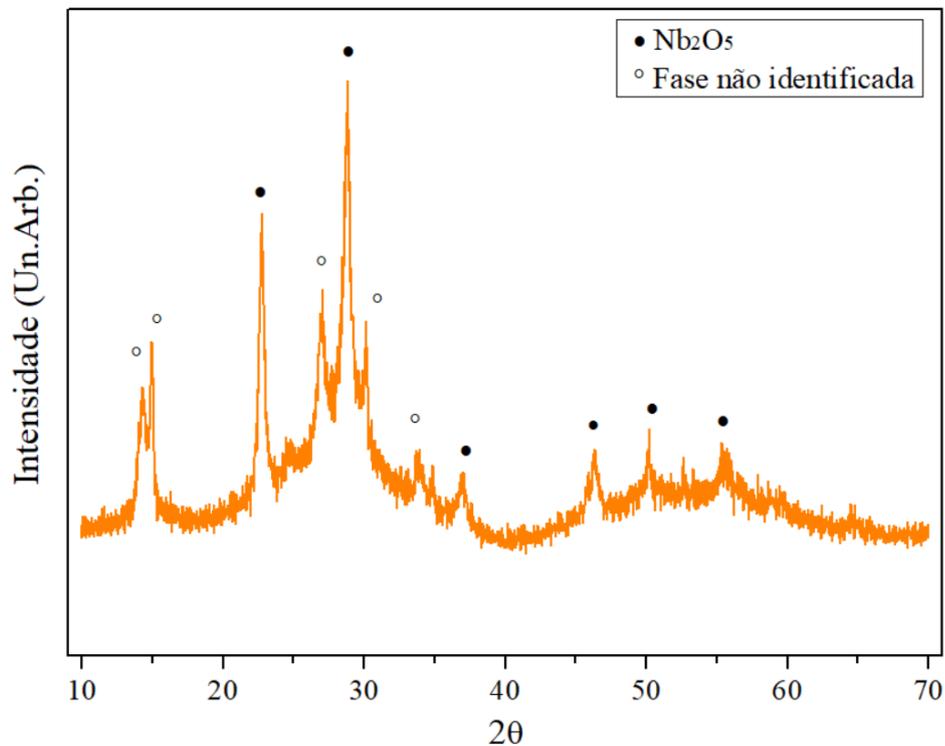
Vitrocerâmica

Fonte: o autor.

5.13 Difração de raios X da vitrocerâmica

Para determinar a fase cristalina formada na vitrocerâmica a partir do vidro precursor na composição de $50\text{KPO}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ a amostra foi submetida a tratamento térmico na temperatura de 771°C durante 12h como já discutido para determinar as fases presentes no primeiro pico de cristalização. O difratograma é apresentado na Figura 45.

Figura 45 - Difratograma de amostra de vitrocerâmica na composição molar de $50\text{KPO}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ tratada termicamente a 771°C , durante 12h e as possíveis fases formadas Nb_2O_5 hexagonal de acordo com a ficha 28-317 e outra não identificada



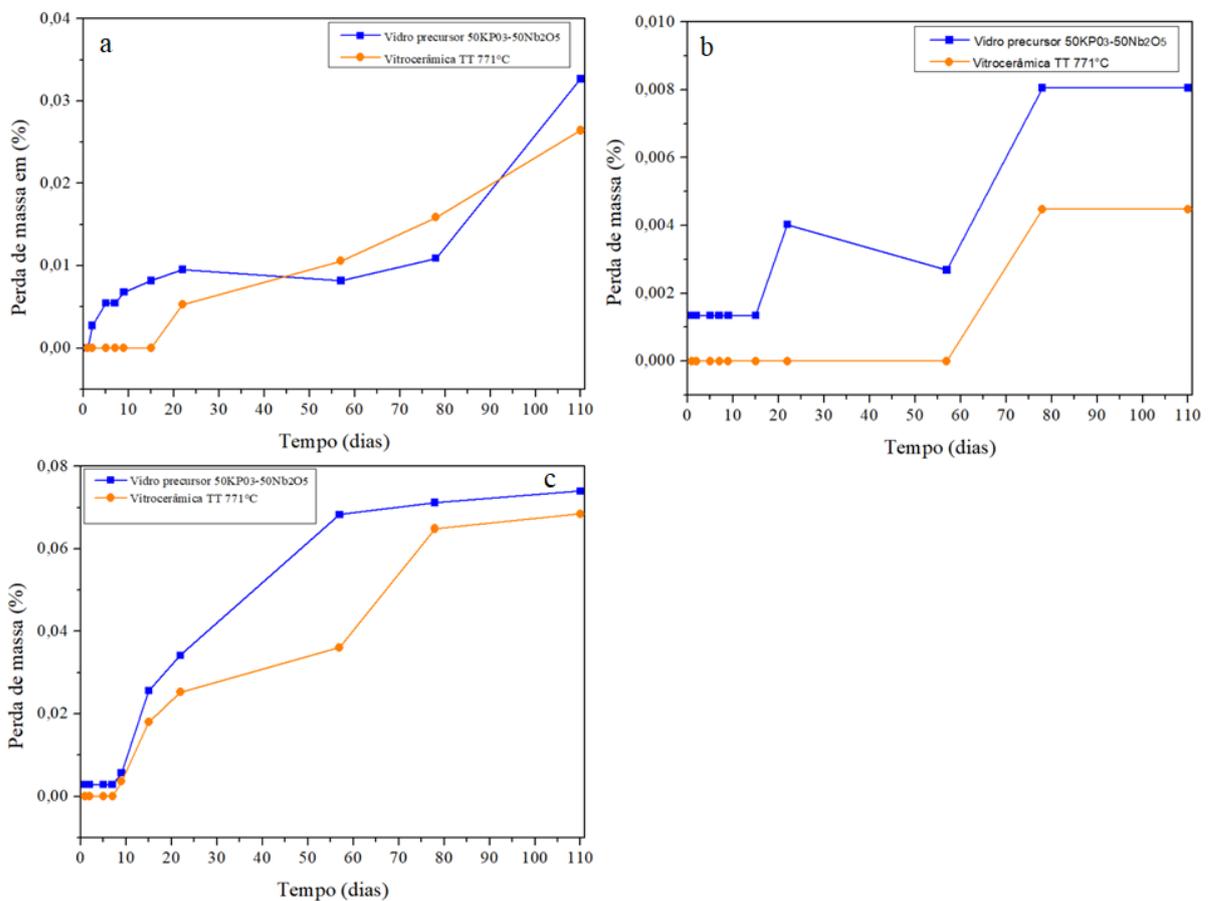
Fonte: O autor.

Utilizando o banco de dados do ICDD foi detectado a formação da fase de óxido de nióbio hexagonal e uma fase não identificada, essa não identificação se deve a ausência desta fase no banco de dados do ICDD. Pastena (2016) em sua pesquisa encontrou a mesma fase cristalina o óxido de nióbio hexagonal, com tratamento térmico a 780°C durante 12 horas. No difratograma também foi observado halos que correspondem a presença da fase vítrea. Marcondes (2019) observou o mesmo em seus difratogramas a presença de halos com picos cristalinos, que são o padrão característico de vitrocerâmicas.

5.14 Durabilidade química da vitrocerâmica

Os resultados obtidos de perda de massa em porcentagem das amostras de vitrocerâmica em relação a seu vidro precursor na composição de $50\text{KPO}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ em ambiente ácido (HCl), neutro (água deionizada) e básico (NaOH) são apresentados na Figura 46.

Figura 46 - Perda de massa de amostras de vitrocerâmica e seu vidro precursor



Fonte: O autor.

Legenda: a) ambiente ácido;

b) ambiente neutro;

c) ambiente básico.

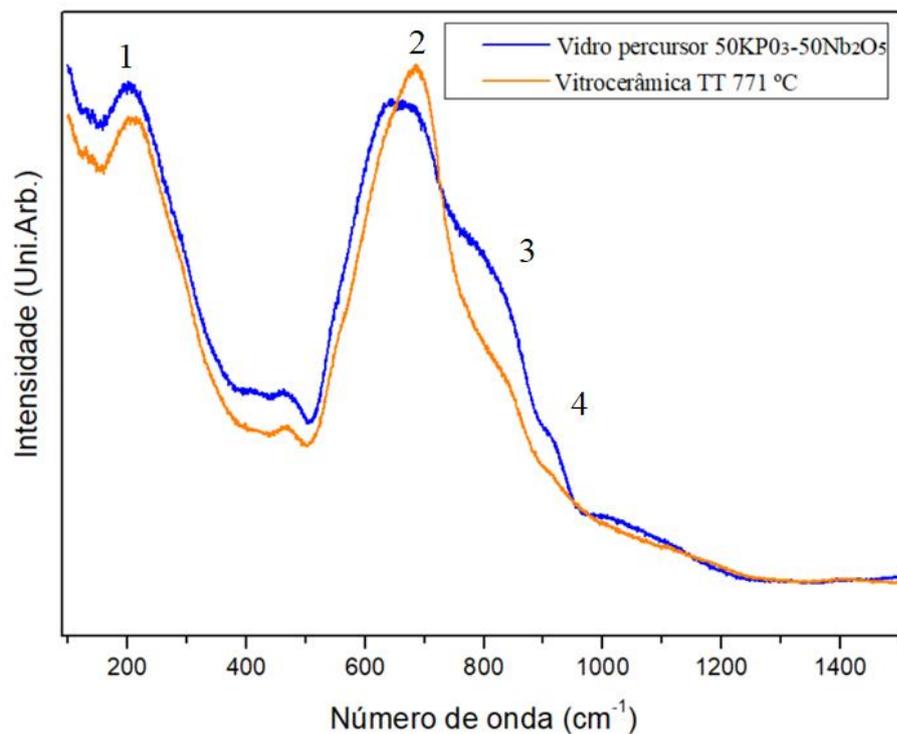
As amostras de vitrocerâmica nos três meios ácido, neutro e básico apresentaram ótimos resultados e um comportamento similar ao seu vidro precursor. A alta resistência química observada na vitrocerâmica de acordo com Campos *et al.* (2002) pode ser

compreendida pela alta concentração do agente nucleante Nb_2O_5 que contribui para uma maior durabilidade química.

5.15 Espectroscopia Raman da vitrocerâmica

Os espectros Raman da vitrocerâmica na composição de $50\text{KPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$, tratada termicamente a 771°C , durante 12 horas e o seu vidro precursor na composição de $50\text{KPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$ são apresentadas na Figura 47 e bem como a atribuição destas bandas na Tabela 11.

Figura 47 - Espectros Raman obtidos da vitrocerâmica na composição de $50\text{KPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$, tratada termicamente a 771°C , durante 12 horas e o seu vidro precursor na composição de $50\text{KPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$



Fonte: O autor.

Tabela 11 - Atribuição de espectros Raman obtidos da vitrocerâmica na composição de $50\text{KPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$, tratada termicamente a 771°C , durante 12 horas e o seu vidro precursor na composição de $50\text{KPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$

Atribuição de bandas do espectro Raman da vitrocerâmica e seu vidro precursor			
Banda	Nº de ondas cm⁻¹	Atribuição	Referência
1	230	Deformação NbO_6	Koudelka <i>et al.</i> (2021);
2	620	Rede 3D de NbO_6	Flambard <i>et al.</i> (2008);
3	817	Nb-O-Nb em cadeias fosfatos	Conference On Lasers &
4	910	Nb-O-P	Electro-Optics (2005).

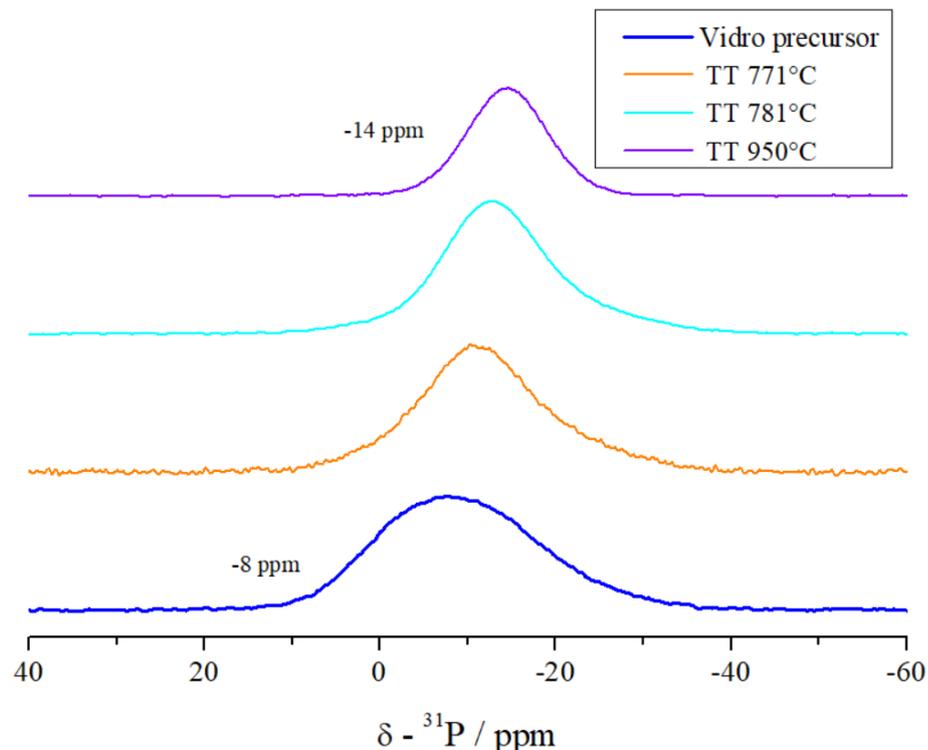
Fonte: O autor.

Os espectros Raman do vidro precursor $50\text{KPO}_3-50\text{Nb}_2\text{O}_5$ e da vitrocerâmica transparente de mesma composição apresentam semelhança com um espectro dominado pelas bandas 1 (deformação NbO_6), 2 (rede tridimensional de NbO_6), 3 (ligações Nb-O-Nb inseridas na rede fosfato) e 4 (NbO_6 isolados dentro da rede fosfato). A banda 2 identificada na vitrocerâmica é referente principalmente ao Nb_2O_5 cristalino detectado por difração de raios X enquanto as bandas 3 e 4 se referem às unidades NbO_6 presentes na rede mista niobofosfato constituindo na fase vítrea da vitrocerâmica. Entretanto, o aumento de intensidade da banda 2 sugere que o tratamento térmico promove uma separação de fase com aumento dos agregados de NbO_6 levando a cristalização do Nb_2O_5 . Nesse sentido, sugere-se que uma parte dos octaedros NbO_6 presentes na rede fosfato migra para os agregados de NbO_6 , levando a uma separação de fase amorfa mais pronunciada e, em uma segunda etapa, cristalização dessas regiões ricas em óxido de nióbio para formar Nb_2O_5 .

5.16 Ressonância magnética nuclear da vitrocerâmica

Os espectros de ressonância magnética nuclear da vitrocerâmica tratada termicamente a 771°C , 781°C e 950°C e bem como o seu vidro precursor são apresentados na Figura 48.

Figura 48 - Ressonância magnética nuclear da vitrocerâmica nas temperaturas de tratamento térmico de 771°C, 781°C e 950°C e de seu vidro precursor



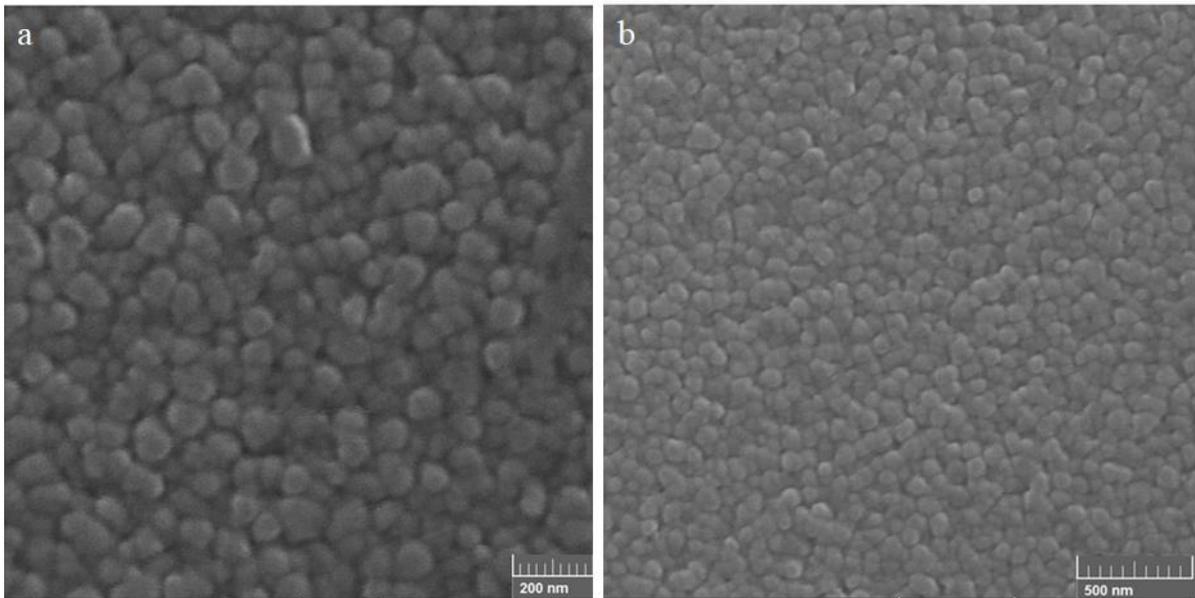
Fonte: O autor.

Os espectros de RMN do ^{31}P apresentam um deslocamento químico progressivo para valores menores com tratamentos térmicos em temperaturas crescentes. Enquanto o sinal está centrado em -8ppm no vidro precursor, o sinal desloca para -11ppm após tratamento em 771°C, -12ppm após tratamento em 781°C e -14ppm após tratamento em 950°C. Esse resultado indica que o tratamento térmico promove uma mudança na vizinhança dos átomos de fósforo. Levando em consideração que o sinal de uma unidade metafosfato Q^2 (PO_4 ligado a dois tetraedros fosfatos) é centrado em -20ppm e que a mudança progressiva de vizinhança do PO_4 com unidades NbO_6 leva ao aumento do deslocamento química, pode-se inferir que o processo de cristalização promove uma maior separação de fase entre a rede de fosfato e os agregados de NbO_6 com migração parcial dessas unidades NbO_6 da rede fosfato para os agregados niobatos.

5.17 Microscopia eletrônica de varredura da vitrocerâmica

A micrografia dos cristais formados na matriz vítrea da vitrocerâmica é apresentado na Figura 49 em que é evidenciado a formação de cristais esféricos.

Figura 49 - Microscopia eletrônica de varredura



Fonte: O autor.

Legenda: a) micrografia de vitrocerâmica atacada quimicamente por ácidos, tratada termicamente a 771°C por microscopia eletrônica de varredura por canhão de emissão de campo (MEV-FEV) por elétrons retroespalhados com aumento de 140 mil vezes e escala de 200 nm;

b) micrografia de vitrocerâmica por microscopia eletrônica de varredura por canhão de emissão de campo (MEV-FEV) por elétrons retroespalhados com aumento de 80 mil vezes e escala de 500nm.

Pela Figura 49 é possível observar a predominância da fase cristalina sobre a fase vítrea, ausência de poros e a formação de cristais em escala nanométrica no diâmetro médio de 66 ± 14 nm. Conforme Daguano *et al.* (2012), quanto maior a taxa de cristalização maior será o ganho nas propriedades mecânicas como dureza e tenacidade à fratura. E conforme Serbena e Zanotto (2012), quanto maior a taxa de cristalização, maior a tensão na fase vítrea e menor as tensões nos cristais.

Além da taxa de cristalização a forma e o tamanho dos cristais influênciam nas propriedades da vitrocerâmica. De acordo com Beall e Pinckney (2004), vitrocerâmicas com microestruturas formadas por cristais em tamanho menor do que 100 nm como é o caso observado, possui grande potencial para novas aplicações, pois de acordo com Karpukhina *et al.* (2014) são cristais menores que o comprimento de onda da luz resultando em materiais com maior transparência.

5.18 Densidade, volume molar e densidade de empacotamento atômico da vitrocerâmica

Os dados de densidade, volume molar e densidade de empacotamento atômico da vitrocerâmica é apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 - Densidade, volume molar e densidade de empacotamento atômico da amostra de vitrocerâmica e de seu vidro precursor

ρ, Vm, Cg da vitrocerâmica			
Composição	ρ (g/cm³)	Vm(cm³/mol)	Cg
Vidro Precursor 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅	3,91±0,06	49,15±0,06	0,59±0,06
Vitrocerâmica 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅	3,91±0,02	49,15±0,02	0,59±0,06

Fonte: O autor.

De acordo com os dados da Tabela 12 não ocorreu variação dos valores da vitrocerâmica em relação ao seu vidro precursor, demonstrando que possivelmente o tratamento térmico não induz a modificação destas propriedades, ou seja, provavelmente a transformação do vidro em uma vitrocerâmica não alterou substancialmente as propriedades de densidade, volume molar e densidade de empacotamento atômico. Isso se deve ao fato que as propriedades destes cristais são bastantes homólogas a fase vítrea. De acordo com Zanotto (1986) as vitrocerâmicas se retraem relativamente pouco quando a densidade dos cristais é análoga a densidade da fase vítrea.

5.19 Índice de refração da vitrocerâmica

A Tabela 13 apresenta o índice de refração no comprimento de onda de 632,8 nm, incidente na amostra de vitrocerâmica em relação ao seu vidro precursor na composição de 50% KPO₃-Nb₂O₅.

Tabela 13 - Índice de refração da vitrocerâmica e seu vidro precursor

Índice de refração da vitrocerâmica e seu vidro precursor	
Amostra	Índice de refração
Vidro Precursor 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅	1,94±0,00
Vitrocera�mica 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅	1,96±0,01

Fonte: O autor.

O aumento do  ndice de refra o da vitrocerâmica em rela o ao seu vidro precursor foi de 0,02±0,01, um valor muito pequeno o que leva a conclusão que o tratamento térmico provavelmente não promove altera es significativas no  ndice de refra o. Liu *et al.* (2022) observou o mesmo em suas pesquisas que em geral o  ndice de refra o da vitrocerâmica   bem próximo ao do vidro precursor.

5.20 Dureza Vickers da vitrocerâmica

Os resultados de Dureza Vickers da vitrocerâmica na composi o de 50KPO₃ - 50Nb₂O₅ e em rela o ao seu vidro precursor são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Dureza Vickers da vitrocerâmica e de seu vidro precursor

HV da vitrocer�mica e seu vidro precursor	
Composi�o	HV (GPa)
Vidro precursor 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅	8,96±0,92
Vitrocera�mica 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅	9,23±0,84

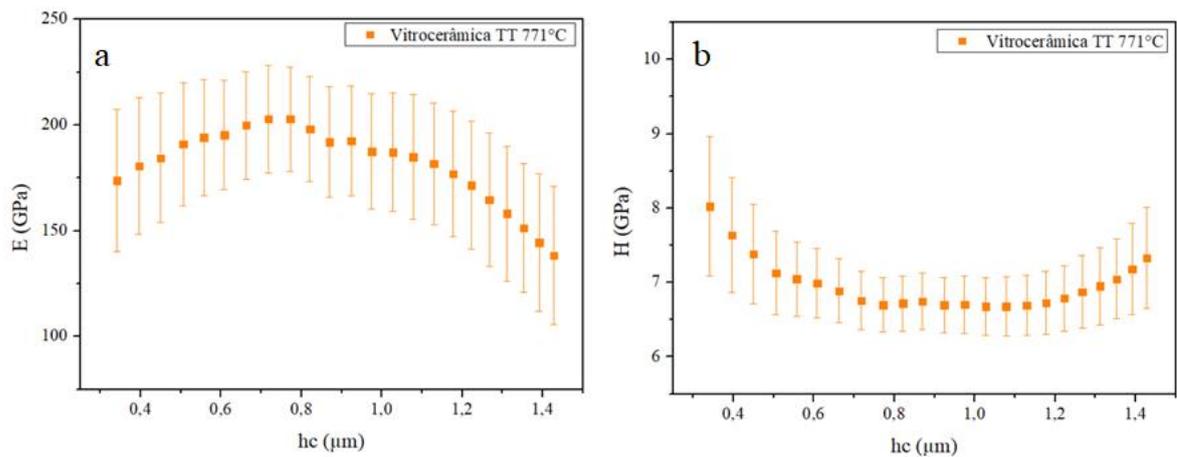
Fonte: O autor.

O aumento da HV da vitrocerâmica em rela o ao seu vidro precursor foi de 3%. O aumento da dureza pode ser explicado de acordo com Braun (2018) devido   cristaliza o ocasionar na superfície da vitrocerâmica o efeito de compressão após resfriamento impedindo assim a propaga o de trincas e bem como conforme Shinozaki *et al.* (2011) a fra o cristalizada na vitrocerâmica causa um aumento na HV, conforme foi observado nesta pesquisa.

5.21 Dureza por nanoindentação e módulo elástico da vitrocerâmica

Os resultados de dureza por nanoindentação e módulo elástico em função da profundidade de contato por nanoindentação da amostra de vitrocerâmica é apresentado na Figura 50.

Figura 50 - Nanoindentação



Fonte: O autor.

Legenda: a) módulo de elasticidade por nanoindentação da vitrocerâmica;
b) dureza por nanoindentação da vitrocerâmica.

Os valores de dureza por nanoindentação e módulo elástico, considerados são os de maior profundidade de contato durante a indentação instrumentada assim como nos vidros. Os resultados de H e E da vitrocerâmica são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Dureza e módulo de elasticidade por nanoindentação da vitrocerâmica na máxima profundidade de indentação

H e E da vitrocerâmica e do seu vidro precursor		
Composição	H(GPa)	E(GPa)
Vidro Precursor 50KPO ₃ -50Nb ₂ O ₅	6,46±0,06	115,65±2,42
Vitrocerâmica 50KPO ₃ - 50Nb ₂ O ₅	7,33±0,68	138,32±32,64

Fonte: O autor.

O aumento da dureza por nanoindentação na vitrocerâmica em relação ao seu vidro precursor com 50% de óxido de nióbio foi de 12%, ou seja, 0,86 GPa, esse fato pode ser explicado em partes segundo Braun (2018) devido à cristalização promover na superfície da vitrocerâmica o efeito de compressão após resfriamento. O mesmo autor comenta ainda que a dureza da vitrocerâmica depende da estrutura formada, da orientação do cristal e das tensões residuais em torno do cristal (tração ou compressão).

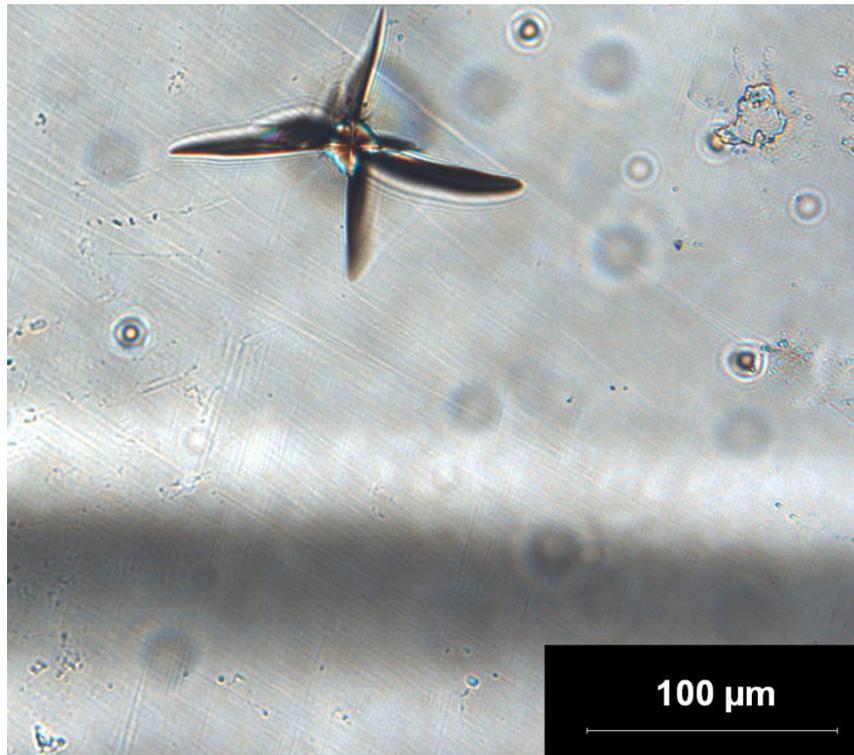
O módulo elástico aumentou 16%, ou seja, 22,67 GPa o que é um acréscimo bastante expressivo. O aumento da H e do E na vitrocerâmica pode ser entendido conforme Serbena (2015) devido ao aumento da fração de volume cristalizado, mas o aumento do E de acordo com Shelby (2005) gera uma diminuição na resistência ao choque térmico.

O incremento no módulo de elasticidade leva a conclusão que conforme citado por Shelby (2005), ocorre um aumento das ligações de oxigênios pontantes, e uma mudança na estrutura que deixa de ser em cadeia para uma estrutura em rede tridimensional totalmente conectada. Além de que para Serbena (2015) um aumento no módulo de elasticidade gera uma diminuição na taxa de liberação de energia de deformação.

5.22 Tenacidade à fratura por indentação da vitrocerâmica

O padrão de indentação da amostra de vitrocerâmica para o cálculo de K_c na composição de 20, 30, 40 e 50% de Nb₂O₅ é apresentado na Figura 51.

Figura 51 - Padrão de indentação da amostra de vitrocerâmica



Fonte: O autor.

É possível observar a formação de trincas bem definidas e ausência de trincas radiais. Os resultados de tenacidade à fratura por indentação da vitrocerâmica na composição de $50\text{KPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$ e o seu vidro precursor são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Tenacidade à fratura por indentação de vitrocerâmica na composição de $50\text{KPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$ tratada termicamente durante 12h a 771°C e seu vidro precursor $50\text{KPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$

Tenacidade à fratura por indentação K_C	
Composição	K_C (Mpa.m^{1/2})
Vidro Precursor $50\text{KPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$	$0,50 \pm 0,09$
Vitrocerâmica $50\text{KPO}_3 - 50\text{Nb}_2\text{O}_5$	$0,41 \pm 0,11$

Fonte: O autor.

O valor de K_C da vitrocerâmica em relação ao seu vidro precursor apresentou valores muito próximos. Apesar de que o esperado era um aumento de K_C assim como descrito por Braun *et al.* (2018) que observou na vitrocerâmica de composição de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$) com 33,3% em mol de Li_2O que a tenacidade à fratura por indentação aumenta com a fração cristalina. Mas a proximidade de K_C do vidro precursor e a vitrocerâmica pode ser entendido conforme Rouxel e Yoshida (2017) que nem sempre o tratamento térmico realizado para formar a vitrocerâmica promove ganhos no K_C em relação ao seu vidro precursor.

6 CONCLUSÕES

- Foram preparados vidros no sistema $KPO_3-Nb_2O_5$ variando a porcentagem de Nb_2O_5 em 20%, 30%, 40% e 50% de acordo com a relação $(100 - x)KPO_3 - Nb_2O_5$.
- À medida que aumenta a concentração de Nb_2O_5 na composição, ocorre uma mudança de tonalidade das amostras que tendem a ser mais amareladas e bem como o aumento da temperatura de transição vítrea.
- Conforme ensaio de espectroscopia Raman a adição de óxido de nióbio promove a formação de ligações P-O-Nb e Nb-O- Nb que são mais coesas que ligações P-O-P.
- A composição de 20% em ataque de HCl foi a que mais perdeu massa e que apresentou a maior taxa de dissolução;
- À medida que aumenta a concentração de óxido de nióbio a resistência química ao ataque seja no ambiente de pH ácido, neutro ou básico é maior, isso se deve ao aumento da força iônica de polarização e densidade dos vidros fosfatos a medida que acrescenta o óxido de nióbio a composição;
- O aumento na ρ e C_g e a diminuição do V_m nos vidros em função do aumento da adição de óxido de nióbio se devem à formação das ligações O-Nb-O e O-P-O-Nb-O e à maior massa molar do nióbio, que contribuiu para a melhora nas propriedades do vidro à medida que aumenta a concentração deste óxido;
- Não foram observadas mudanças de densidade, densidade de empacotamento atômico e volume molar na vitrocerâmica em relação ao vidro precursor, desta forma provavelmente o tratamento térmico a $771^\circ C$ não gera mudanças destas propriedades nesta tipologia de vitrocerâmica.
- A adição de óxido de nióbio ocasionou um aumento linear no índice de refração de 1,62 para 1,94, ou seja, aumento de 0,32 e na vitrocerâmica em relação ao vidro precursor de 1,94 para 1,96, ou seja, 0,02;
- Quanto maior a adição de óxido de nióbio a composição, maior a dureza por nanoindentação, dureza Vickers e o módulo elástico.
- O aumento da dureza por nanoindentação, dureza Vickers e módulo elástico na vitrocerâmica se deve a cristalização formar uma camada de compressão na superfície.
- A adição de óxido de nióbio se comparada à composição de 20% a de 50% não foi constatado ganhos significativos no K_C e também não foi observado aumento da tenacidade à fratura por indentação da vitrocerâmica em relação ao seu vidro precursor.

- A possível fase formada na vitrocerâmica de composição molar de $50\text{KPO}_3\text{-}50\text{Nb}_2\text{O}_5$ tratada termicamente a 771°C , durante 12h foi Nb_2O_5 (A2/m).
- Na vitrocerâmica foi observada a formação de cristais em escala nanométrica no diâmetro médio de $66\pm 14\text{nm}$.
- Foi observado nos espectros de RMN que o deslocamento químico aumenta em função da adição de óxido de nióbio até a amostra com adição de 40% de Nb_2O_5 .
- Os grupos fosfatos presentes nos vidros com adição de 20, 30, 40 e 50% de óxido de nióbio estão ligados predominantemente ao nióbio.
- Tendência até a composição com 40% de adição de óxido de nióbio de formação de tetraedros PO_4 ligados a um número cada vez maior de unidades NbO_6 passando progressivamente de uma ligação P-O-Nb para duas e/ou três ligações (PO_4 ligado a 3 NbO_6). Já na composição com 50% de adição de óxido de nióbio ocorre a inversão dessa tendência o que sugere uma estrutura ao redor dos PO_4 similar à amostra 70-30. Nesse sentido, a amostra 50-50 apresenta uma separação de fase em escala nanométrica com formação dos agregados NbO_6 não inseridos na rede de fosfato.
- À medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta o deslocamento químico na vitrocerâmica tende a valores menores.
- O processo de cristalização promove uma maior separação de fase entre a rede de fosfato e os agregados de NbO_6 com migração parcial dessas unidades NbO_6 da rede fosfato para os agregados niobatos.

7 TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros determinar a fase não identificada na vitrocerâmica e bem como as fases presentes no segundo pico de cristalização, quantificar o coeficiente de expansão térmica das amostras variando a composição de 20%, 30%, 40%, 50% de óxido de nióbio e da vitrocerâmica na composição de adição de 50% de Nb_2O_5 .

REFERÊNCIAS

- A.G. EVANS; CHARLES, E. A.. Fracture Toughness determinations by indentations. **Journal Of The American Ceramic Society**, [s. l.], v. 59, n. 7, p. 371-372, ago. 1976.
- AKERMAN, Mauro. **Introdução ao vidro e sua produção**. São Paulo: Abividro, 2013.
- AKERMAN, Mauro. **Natureza, estrutura e propriedades dos vidros**. São Paulo: Cevet, 2000
- ALI, Asif *et al.* X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: a review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions. **Minerals**, [S.l.], v. 12, n. 2, p. 205, 6 fev. 2022. MDPI AG.
- AL-NIDAWI, Ali Jabbar Abed *et al.* Effect of MnO₂ doped on physical, structure and optical properties of zinc silicate glasses from waste rice husk ash. **Results In Physics**, [S.l.], v. 7, p. 955-961, 2017. Elsevier BV
- ALVES, Oswaldo Luiz *et al.* Cadernos temáticos de química nova na escola: vidros. São Paulo: Sbj, 2001.
- ARANHA, Norberto. **Vidros niobofosfatos: Preparação caracterização e propriedades**. 1994. 141 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.
- ASKELAND, Donald R. *et al.* **The science and engineering of materials**. 6. ed. Stamford: Cengage Learning, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C162-05**: Standard Terminology Of Glass And Glass Products. West Conshohocken: Astm, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM-E384-17**: Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. West Conshohocken: Astm, 2017.
- ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Princípios de Química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. São Paulo: Bookman, 2012.
- BARLET, Marina *et al.* Hardness and toughness of sodium borosilicate glasses via Vickers's indentations. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.l.], v. 417-418, p. 66-79, jun. 2015. Elsevier BV.
- BARROS, Carolina. **Materiais de construção edificações**. Pelotas: Ifsul, 2010.
- BAYER, Paulo Sérgio. **Ensaio dos Materiais**. Joinville: Ifsc, 2013.
- BAUGH, J. *et al.* Quantum information processing using nuclear and electron magnetic resonance: review and prospects. **Arxiv**, [S.l.], v. 64, n. 4, p. 1-26, 2007. ArXiv.

BEALL, George H.; PINCKNEY, Linda R.. Nanophase Glass-Ceramics. **Journal Of The American Ceramic Society**, [S.l.], v. 82, n. 1, p. 5-16, 22 dez. 2004. Wiley.

BRISTOGIANNI, Telesilla *et al.* Cast Glass Components out of Recycled Glass: potential and limitations of upgrading waste to load-bearing structures. **Challenging Glass Conference Proceedings**, [S.L.], v. 6, n. 4, p. 1-24, 6 maio 2018. Challenging Glass Conference Proceedings.

BROZ, Margaret E. *et al.* Microhardness, toughness, and modulus of Mohs scale minerals. **American Mineralogist**, [S.l.], v. 91, n. 1, p. 135-142, jan. 2006. Mineralogical Society of America.

BRAUN, S. E. *et al.* Influence of crystallization on hardness, elastic modulus and fracture toughness in lithium disilicate $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass-ceramics. **Cerâmica**, [S.l.], v. 64, n. 370, p. 301-310, jun. 2018. FapUNIFESP (SciELO).

BROW, Richard K. Review: the structure of simple phosphate glasses. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.l.], v. 263-264, p. 1-28, mar. 2000. Elsevier BV.

CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G.. **Ciência e engenharia de materiais**. 8. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2012.

CANALE, Lauralice *et al.* **Ensaio de dureza e de impacto**. São Paulo: Usp, 2019. 45 p.

CAMPOS, Silvia Denofre de *et al.* Resistência química de vitro-cerâmicos pertencentes a sistemas $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ frente ao tratamento com soluções ácidas e básicas. **Química Nova**, [S.L.], v. 25, n. 2, p. 186-190, maio 2002. FapUNIFESP (SciELO).

CAO, Xiaoyan *et al.* Characterization of kerogen using solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy: a review. **International Journal Of Coal Geology**, [S.l.], v. 108, p. 83-90, mar. 2013. Elsevier BV.

CARBONARI, Marcelo José. **Desenvolvimento de vidros niobofosfato bioativos**. 2003. 136 f. Tese (Doutorado Ciências na Área de Tecnologia Nuclear e Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2003.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials. Science and Engineering**. 2 ed., Springer/Verlag: Nova Iorque, 2013.

CONFERENCE ON LASERS & ELECTRO-OPTICS, 2005, Bordeaux. **Raman Spectroscopy of Niobium-Phosphate Glasses with Large Bandwidth for Raman Gain Applications**. Bordeaux: Ceo, 2005. 3 p.

CUNHA, Cristiano Ramos da. **Vidros e Vitrocerâmicas Luminescentes de Germanato de Tântalo**. 2018. 141 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2018.

DAGUANO, J.K.M.F. *et al.* Effect of partial crystallization on the mechanical properties and cytotoxicity of bioactive glass from the $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ system. **Journal Of The**

Mechanical Behavior Of Biomedical Materials, [S.l.], v. 14, p. 78-88, out. 2012. Elsevier BV.

DENARI, Gabriela Bueno; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: Usp, 2012.

DEUBENER, J. *et al.* Updated definition of glass-ceramics. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 501, p. 3-10, dez. 2018. Elsevier BV.

DRONSKOWSKI, Richard. Computational Chemistry of Solid State Materials: a guide for materials scientists, chemists, physicists and other. **Journal American Chemical Society**, Weinheim, v. 37, n. 128, p. 12349-12350, ago. 2006.

ECKERT, Hellmut. Spying with spins on messy materials: 60 years of glass structure elucidation by nmr spectroscopy. **International Journal Of Applied Glass Science**, [S.l.], v. 9, n. 2, p. 167-187, 5 jan. 2018. Wiley.

FLAMBARD, A. *et al.* Structure and nonlinear optical properties of sodium–niobium phosphate glasses. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 354, n. 30, p. 3540-3547, jul. 2008. Elsevier BV.

FONTANA, Janaina Helena; BERNARDES FILHO, Rubens. **Imagem Por Ressonância Magnética Nuclear: Aplicações em Amostras de Carne**. São Carlos: Embrapa, 2009. 7 p.

GIACOMINI, Eliana. **Material o vidro**. 2010. 27 f. Dissertação (Mestrado em Construções de Edifícios Tecnologias de Fachadas) - Universidade do Porto, Porto, 2010.

GHUSSN, Luciana. **Síntese e caracterização de vidros niobofosfatos e ferrofosfatos utilizados como meio para imobilização de u_{308}** . 2005. 127 f. Tese (Doutorado Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

GHUSSN, L.; MARTINELLI, J. R.. A novel method to produce niobium phosphate glasses by microwave heating. **Journal Of Materials Science**, São Paulo, v. 38, n. 2, p. 1371-1376, maio 2004.

GRIFFITH, A.A.. VI. The phenomena of rupture and flow in solids. **Philosophical Transactions Of The Royal Society Of London. Series A, Containing Papers Of A Mathematical Or Physical Character**, [S.L.], v. 221, n. 582-593, p. 163-198, jan. 1921. The Royal Society.

HAND, Russell J.; TADJIEV, Damir R.. Mechanical properties of silicate glasses as a function of composition. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.l.], v. 356, n. 44-49, p. 2417-2423, out. 2010. Elsevier BV.

HASANUZZAMAN, M. *et al.* Properties of Glass Materials. **Reference Module In Materials Science And Materials Engineering**, Amsterdã, v. 2, n. 3, p. 1-13, mar. 2016. Elsevier.

HOLUBOVÁ, Jana *et al.* The influence of niobium on the structure of Nb₂O₅–ZnO–P₂O₅ glasses. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, S.I, v. 502, n. 9, p. 35-43, dez. 2018. Elsevier BV.

HUANG, Pinshane Y. *et al.* Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene. **Nano Letters**, S.I, v. 12, n. 2, p. 1081-1086, jan. 2012.

INABA, Seiji *et al.* Young's Modulus and Compositional Parameters of Oxide Glasses. **Journal American Ceramic Society**, S.I, v. 82, n. 12, p. 3501-3507, jun. 1999.

JACOBSEN, Neil E.. **NMR Spectroscopy Explained_ Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology**. New Jersey: Wiley Interscience, 2007.

JANUCHTA, Kacper *et al.* Structural origin of high crack resistance in sodium aluminoborate glasses. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 460, p. 54-65, mar. 2017. Elsevier BV.

JUSTO, Virgínia Moreira. **A influência dos mecanismos de deformação plástica na medida de tenacidade pela técnica de microindentação em vidros**. 2014. 100 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2014.

KANNAN, M.. **A Textbook on Fundamentals and Applications of Nanotechnology**. New Delhi: Daya Publishing House, 2018.

KARPUKHINA, N. *et al.* Crystallisation in oxide glasses – a tutorial review. **Chem. Soc. Rev.**, [S.L.], v. 43, n. 7, p. 2174-2186, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC).

KIRKPATRICK, R. James; BROW, Richard K.. Nuclear magnetic resonance investigation of the structures of phosphate and phosphate-containing glasses: a review. **Elsevier Science B.V**, Amsterdã, v. 5, n. 9, p. 9-21, abr. 1995.

KOMATSU, T. *et al.* Patterning of Non-Linear Optical Crystals in Glass by Laser-Induced Crystallization. **Journal Of The American Ceramic Society**, [S.I.], v. 90, n. 3, p. 699-705, mar. 2007. Wiley.

KOOHYAR, Fardad. Refractive Index and Its Applications. **Journal Of Thermodynamics & Catalysis**, [S.I.], v. 04, n. 02, p. 1-1, out. 2013. OMICS Publishing Group. .

KOUDELKA, Ladislav *et al.* Potassium niobato-phosphate glasses and glass-ceramics. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.I.], v. 572, p. 121091, nov. 2021. Elsevier BV.

LEE, Sungho *et al.* Structure and dissolution behavior of orthophosphate MgO–CaO–P₂O₅ – Nb₂O₅ glass and glass-ceramic. **Materials Letters**, [S.I.], v. 175, p. 135-138, jul. 2016. Elsevier BV.

LIDE, David R. (ed.). **Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton: Crc Press, 2004. 1475 p.

LUNAS, Fabrícia Roberta. **Novo sistema vítreo zinco-boro telureto: síntese, caracterização e potencial de aplicações**. 2017. 100 f. Tese (Doutorado Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2017.

LOPES, Osmando F. *et al.* Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 1, p. 106-117, ago. 2014.

LIU, Xu *et al.* Joining transparent spinel ceramics using refractive index–matched glass. **Journal Of The European Ceramic Society**, [S.l.], v. 42, n. 8, p. 3579-3585, jul. 2022. Elsevier BV.

NALIN, Marcelo *et al.* Materiais vítreos e luz: parte 1. **Química Nova**, São Paulo, v. 39, n. 0, p. 1-12, fev. 2016.

NICOLSON, Fay *et al.* Through barrier detection of ethanol using handheld Raman spectroscopy-Conventional Raman versus spatially offset Raman spectroscopy (SORS). **Journal Of Raman Spectroscopy**, [S.l.], v. 48, n. 12, p. 1828-1838, 28 set. 2017. Wiley.

NIIHARA, K. *et al.* Evaluation of 1K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. **Journal Of Materials Science Letters 1**, Blacksburg, v. 13, n. 2, p. 13-16, jun. 1982.

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia eletrônica de varredura**. Florianópolis: Ufsc, 2009.

MASCARAQUE, Nerea *et al.* Structural dependence of chemical durability in modified aluminoborate glasses. **Journal Of The American Ceramic Society**, [S.l.], v. 102, n. 3, p. 1157-1168, 29 ago. 2018. Wiley.

MASSERA, J. *et al.* Effect of the glass composition on the chemical durability of zinc-phosphate-based glasses in aqueous solutions. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, [S.L.], v. 74, n. 1, p. 121-127, jan. 2013. Elsevier BV.

MARCONDES, Lia Mara *et al.* Transparent glass and glass-ceramic in the binary system NaPO₃ -Ta₂ O₅. **Journal Of The American Ceramic Society**, [S.l.], v. 103, n. 3, p. 1647-1655, 12 nov. 2019. Wiley.

MARCONDES, Lia Mara Silva. **Vidros e vitrocerâmicas contendo óxido de nióbio para dispositivos luminescentes**. 2019. 164 f. Tese (Doutorado Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2019.

MEYERS, Marc André; CHAWLA, Krishan Kumar. **Mechanical Behavior of Materials**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 882 p.

MICHEL, M.D. *et al.* High temperature microhardness of soda-lime glass. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.l.], v. 348, p. 131-138, nov. 2004. Elsevier BV.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Relatório técnico 20: perfil da mineração do nióbio**. Brasília: Mme, 2010.

MIKOWSKI, A. *et al.* Statistical analysis of threshold load for radial crack nucleation by Vickers indentation in commercial soda-lime silica glass. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.l.], v. 352, n. 32-35, p. 3544-3549, set. 2006. Elsevier BV.

MITSUTAKE, Hery *et al.* Raman Imaging Spectroscopy: history, fundamentals and current scenario of the technique. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.l.], v. 30, n. 11, p. 1-16, nov. 2019. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

MOHS, F. **Treatise on mineralogy**. Edinburgh: Caledonian Mercury Press, 1825. 458 p.

MOLIÈRES, Estelle *et al.* Chemical Durability of Lanthanum-Enriched Borosilicate Glass. **International Journal Of Applied Glass Science**, [S.l.], v. 4, n. 4, p. 383-394, 9 nov. 2013. Wiley.

MORAES, Maria Cecília Corrêa de Sá e Benevides de. **Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias**. 2004. 256 f. Tese (Doutorado Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.

ODO, Gilberto Yosimasa. **Fundamentos de nanoindentação e aplicações em vidros com superfícies modificadas por migrações iônicas**. 2001. 140 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M.. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Materials Research Society**, [S.l.], v. 7, n. 6, p. 1564-1583, jun. 1992.

OLIVEIRA, Marcela Rego de. **Avaliação da sinterização de SiC via fase líquida com aditivos de Al₂O₃-Dy₂O₃ e Al₂O₃-Yb₂O₃ e Implantação do método SEVNB para medida da tenacidade à fratura**. 2013. 105 f. Dissertação (Mestrado Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

PASTENA, Brenno Luigi de. **Vidros e vitrocerâmicas de fosfato de nióbio**. 2016. 94 f. Dissertação (Mestrado Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2016.

PATHAK, Siddhartha; KALIDINDI, Surya R.. Spherical nanoindentation stress-strain curves. **Materials Science And Engineering: R**, [S.l.], v. 91, p. 1-36, maio 2015. Elsevier BV.

POIRIER, Gael Yves *et al.* Thermal, Structural and Crystallization Study of Niobium Potassium Phosphate Glasses. **Materials Research**, [S.l.], v. 18, n. 2, p. 13-16, 23 out. 2015. FapUNIFESP (SciELO).

QUINN, George D.; BRADT, Richard C.. On the Vickers Indentation Fracture Toughness Test. **Journal Of The American Ceramic Society**, [S.l.], v. 90, n. 3, p. 673-680, mar. 2007.

QUINN, George D.; SWAB, Jeffrey J.. Fracture toughness of glasses as measured by the SCF and SEPB methods. **Journal Of The European Ceramic Society**, [S.l.], v. 37, n. 14, p. 4243-4257, nov. 2017. Elsevier BV.

RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. **Los materiales vitrocerámicos em la construcción. Materiales de construcción**, v. 46, p. 242-243, 1996.

ROSA, Edison da. **Análise de resistência mecânica: mecânica da fratura e fadiga**. Florianópolis: Ufsc, 2002.

ROSALES-SOSA, Gustavo A. *et al.* Crack-resistant Al₂O₃-SiO₂ glasses. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 1-7, 7 abr. 2016. Springer Science and Business Media LLC.

ROSALES-SOSA, Gustavo A. *et al.* Effect of rare-earth ion size on elasticity and crack initiation in rare-earth aluminate glasses. **Journal Of The American Ceramic Society**, [S.L.], v. 101, n. 11, p. 5030-5036, 23 maio 2018. Wiley.

ROSALES-SOSA, Gustavo A. *et al.* High Elastic Moduli of a 54Al₂O₃-46Ta₂O₅ Glass Fabricated via Containerless Processing. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 1-8, 15 out. 2015. Springer Science and Business Media LLC.

ROUXEL, Tanguy. Elastic Properties and Short-to Medium-Range Order in Glasses. **Journal Of The American Ceramic Society**, [S.L.], v. 90, n. 10, p. 3019-3039, out. 2007. Wiley.

ROUXEL, Tanguy; YOSHIDA, Satoshi. The fracture toughness of inorganic glasses. **Journal Of The American Ceramic Society**, [S.L.], v. 100, n. 10, p. 4374-4396, 4 set. 2017. Wiley.

SANTOS, Jaime Vitalino. **Estudo de Vidros Fosfatos Dopados com Terra Raras para Aplicação em Fibras Óticas e Guias de Ondas Planares**. 2006. 99 f. Dissertação (Mestrado Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

SEER, Hildor José; MORAES, Lucia Castanheira de. **NIÓBIO**. Belo Horizonte: Recursos Minerais de Minas Gerais, 2018.

SERBENA, F.C. *et al.* Crystallization toughening of a model glass-ceramic. **Acta Materialia**, [S.L.], v. 86, p. 216-228, mar. 2015. Elsevier BV.

SERBENA, Francisco C.; ZANOTTO, Edgar D.. Internal residual stresses in glass-ceramics: a review. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 358, n. 6-7, p. 975-984, abr. 2012. Elsevier BV.

SENE, Frank Ferrer. **Síntese e caracterização de vidros niobofosfato de bário e potássio para aplicações como matriz hospedeira de íons de terra raras**. 2002. 155 f. Tese (Doutorado Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2002.

SENE, F.F. *et al.* Optical and structural characterization of rare earth doped niobium phosphate glasses. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 348, p. 63-71, nov. 2004. Elsevier BV.

SILVA, André Luis Bonfim Bathista e. **Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido**. São Carlos: Ufscar, 2005. 49 p.

SILVA, Rachel de Andrade Avelar da. **Síntese e caracterização de vidros cálcio-boroteluretos codopados com Er³⁺ e Yb³⁺**. 2018. 92 f. Dissertação (Mestrado Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2018.

SOGA, Naohiro. Elastic moduli and fracture toughness of glass. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.l.], v. 73, n. 1-3, p. 305-313, ago. 1985. Elsevier BV.

SOUSA, Bianca Paula de *et al.* Phosphate glasses with high tantalum oxide contents: thermal, structural and optical properties. **Materials Chemistry And Physics**, [S.L.], v. 239, p. 121996, jan. 2020. Elsevier BV

SOUSA, J. Ricardo de; DARTORA, C. A.. Um estudo didático da dinâmica de spins. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [S.l.], v. 43, n. 1, p. 1-19, maio 2021. FapUNIFESP (SciELO).

SCOULLOS, M.J. *et al.* **Mercury — Cadmium — Lead Handbook for Sustainable Heavy Metals Policy and Regulation**. Dordrecht: Springer, 2001.

SHANNON, R. D.. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, [S.l.], v. 32, n. 5, p. 751-767, set. 1976.

SHELBY, James E.. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2. ed. Cambridge: The Royal Society Of Chemistry, 2005.

SHINOZAKI, Kenji *et al.* Elastic properties and Vickers hardness of optically transparent glass–ceramics with fresnoite Ba₂TiSi₂O₈ nanocrystals. **Materials Research Bulletin**, [S.L.], v. 46, n. 6, p. 922-928, jun. 2011. Elsevier BV.

SMITH, Ewen; DENT, Geoffrey. **Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2001.

STEVENS, J.M. Glass considered as a polymer. **Glass Ind.** v. 35, p. 69-72. 1954.

STOOKEY, S.D.; **Method of making ceramics and products thereof**. United States Patente Office, jan. 1960.

SZCZESNIAK, Philip A.. **The Mineral Industry of Brazil**. Reston: United States Geological Survey, 2021

TARSELLI, Michael A.. Subtle niobium. **Nature Chemistry**, [S.l.], v. 7, n. 2, p. 180-180, 23 jan. 2015. Springer Science and Business Media LLC.

TAVARES, Carlos José Macedo. **Produção e caracterização de revestimentos nanoestruturados em multicamadas de tialn/Mo**. 2002. 201 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade do Minho, Braga, 2002.

TELES, Valérya Carneiro *et al.* Uso de Microscopia de Luz e Eletrônica como Técnicas de Análise Morfológica. **Embrapa**, Brasília, v. 7, n. 4, p. 1-9, out. 2017.

VALLE, Luísa Vicari do. **Avaliação da tenacidade à fratura em vidro pela técnica de microindentação instrumentada**. 2012. 56 f. TCC (Graduação Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

VERNON-PARRY, K.D.. Scanning electron microscopy: an introduction. **III-Vs Review**, [S.l.], v. 13, n. 4, p. 40-44, jul. 2000. Elsevier BV.

VULLO, Paula; DAVIS, Mark J.. Comparative study of micro-indentation and Chevron notch fracture toughness measurements of silicate and phosphate glasses. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.l.], v. 349, p. 180-184, dez. 2004. Elsevier BV.

ZACHARIASEN, W. H.. **The atomic arrangement in glass**. Journal Of The American Chemical Society, [S.l.], v. 54, n. 10, p. 3841-3851, out. 1932. American Chemical Society (ACS).

ZHANG, Shuangshuang *et al.* Discovery of carbon-based strongest and hardest amorphous material. **National Science Review**, Oxford, v. 8, n. 8, p. 1-25, 5 ago. 2021. Oxford University Press (OUP).

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate **J. Non-Cryst. Solids**, v. 471, p. 490-495, 2017.

ZANOTTO, Edgar Dutra. **Vitrocerâmica**. São Carlos: Ufscar, 1986. 14 p. Disponível em: <http://www.lamav.ufscar.br/artpdf/1enca.pdf>. Acesso em: 28 fev. 2022.

ZANOTTO, Edgar D.; MAURO, John C.. Two centuries of glass research: Historical trends, current status, and grand challenges for the future. **International Journal Of Applied Glass Science**. São Paulo, p. 313-327. jul. 2014.

ZANOTTO, Edgar Dutra; MIGLIORE JUNIOR, Angelo Rubens. Propriedades Mecânicas de materiais cerâmicos: Uma introdução. **Cerâmica**, São Carlos, v. 37, n. 247, p. 7-16, jan. 1991.

ZERLIM, Anelisa. **Estudo da dissolução de vidros niobofosfato em água e em solução simuladora de fluido fisiológico**. 2008. 91 f. Dissertação (Mestrado Ciências de Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

ZHOU, Weilie *et al.* Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). New York: Springer, 2007.

WAINER, J.. Métodos de pesquisa quantitativa e qualitativa para a ciência computação. **Sociedade Brasileira de Computação**, Rio de Janeiro, v. 7, n. 3, p. 221-262, jul. 2007.

WILANTEWICZ, Trevor E.; VARNER, James R.. Vickers Indentation Fracture in Optical Glass Compositions. **Ceramic Transactions Series**, [S.L.], p. 129-151, 28 jun. 2011. John Wiley & Sons, Inc..

WEBB, Richard. New resonance. **Nature Physics**, [S.l.], v. 4, n. 1, p. 10-10, fev. 2008. Springer Science and Business Media LLC.

WU, Hao; LU, Qiuying. Analysis on the Behavior of Nonpropagating Fatigue Cracks under Steep Stress Gradients. **Advances In Materials Science And Engineering**, [S.l.], v. 2014, p. 1-7, 2014. Hindawi Limited.