

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO
TECNOLÓGICO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA –
MESTRADO PROFISSIONAL

PROCESSAMENTO E DESEMPENHO MECÂNICO DE VITROCERÂMICOS
OBTIDOS A PARTIR DO BASALTO DA SERRA GAÚCHA

ÂNGELO PRADELLA TITTON

Caxias do Sul, março de 2019

ÂNGELO PRADELLA TITTON

**PROCESSAMENTO E DESEMPENHO MECÂNICO DE VITROCERÂMICOS
OBTIDOS A PARTIR DO BASALTO DA SERRA GAÚCHA**

Dissertação apresentada como requisito para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Mecânica pela Universidade de Caxias do Sul.
Área de concentração: Projeto e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Robinson C. D. Cruz

CAXIAS DO SUL

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

T622p Titton, Ângelo Pradella

Processamento e desempenho mecânico de vitrocerâmicos obtidos a partir do basalto da Serra Gaúcha / Ângelo Pradella Titton. – 2019.

106 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2019.

Orientação: Robinson Carlos Dudley Cruz.

1. Basalto. 2. Vidro - Tratamento térmico. 3. Microestrutura. I. Cruz, Robinson Carlos Dudley, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 666.193

Catálogo na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Michele Fernanda Silveira da Silveira - CRB 10/2334

**“PROCESSAMENTO E DESEMPENHO MECÂNICO DE VITROCERÂMICOS
OBTIDOS A PARTIR DO BASALTO DA SERRA GAÚCHA.”**

Ângelo Pradella Titton

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, Área de Concentração: Projeto e Fabricação.

Caxias do Sul, 26 de março de 2019.

Banca Examinadora:

Dr.-Ing. Robinson Carlos Dudley Cruz
Orientador
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Alexandre Fassini Michels
Universidade de Caxias do Sul

Dra. Janete Eunice Zorzi
Universidade de Caxias do Sul

Dra. Maria Cristina Moré Farias
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Pedro Manuel de Quintanilha Mantas
Universidade de Aveiro - Portugal

Dedico este trabalho aos meus pais Adelino e Iracema e a minha namorada Fernanda por terem me acompanhado nessa jornada e terem me ajudado a vencer mais uma etapa em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Adelino e Iracema, por não medirem esforços para me propiciar uma ótima educação, acreditarem em minhas escolhas e terem me apoiado em mais uma conquista.

A minha irmã Angélica pelas inúmeras discussões.

A minha namorada Fernanda pelo apoio e compreensão durante todo o período da pós-graduação, por estar o tempo todo me incentivando e abrindo mão do nosso tempo livre para que este trabalho pudesse ser concluído.

Ao Prof. Pedro Mantas pela dedicação em suas orientações nos períodos em que ele esteve no Brasil, no período em que eu estive na Universidade de Aveiro, Portugal, e via internet, e mesmo estando do outro lado do Oceano Atlântico, sempre esteve me incentivando e colaborando para que eu pudesse crescer tanto profissionalmente quanto pessoalmente.

Ao Prof. Robinson C. D. Cruz por ter me orientado desde a época da graduação em Eng. Mecânica, e agora na pós-graduação, sempre me incentivando e colaborando para o meu crescimento e desenvolvimento pessoal e profissional e por ter fornecido todo suporte para que este trabalho pudesse ser concluído da melhor forma.

A Profa. Ana, Profa. Janete, Prof. Cláudio, Dr. José Emiliano e Dr. Sérgio por me auxiliarem a sanar diferentes dúvidas.

A Universidade de Caxias do Sul e especialmente ao Instituto de Materiais Cerâmicos por terem disponibilizado a infraestrutura de primeiro mundo para o desenvolvimento tecnológico deste trabalho.

Aos meus colegas de trabalho, em especial ao Matheus, Luciano e Antônio do LAMEC, que me auxiliaram na confecção dos moldes.

Aos meus colegas de mestrado, aos professores que tive aula durante a pós-graduação e demais pessoas que de qualquer forma auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Uma das principais formações de rochas ígneas dos países ocidentais, denominada Formação Serra Geral (FSG), está localizada no sul do Brasil e se estende sobre parte significativa do território do Estado do Rio Grande do Sul, formando o Planalto Gaúcho. Essas rochas, como basaltos e dacitos, são utilizadas há séculos como pavimento, elemento estrutural em edificações, rochas ornamentais, entre outros. A possibilidade de fundir essas rochas e transformá-las em materiais vitrocerâmicos as tornam materiais tecnológicos de alto valor agregado, porém ainda não são fabricados no Brasil. Os basaltos podem ser fundidos em temperaturas próximas de 1200 °C e, se resfriados a uma taxa suficientemente alta, formam vidros. Tratamentos térmicos com controle de temperatura e tempo transformam os vidros em vitrocerâmicos com microestrutura definida, que irá influenciar diretamente as propriedades do produto final. Neste trabalho, foram avaliadas as propriedades mecânicas dos vitrocerâmicos do basalto da FSG em função da microestrutura. A rocha basáltica, sem adição de agentes nucleantes foi fundida e resfriada bruscamente em moldes metálicos. Tratamentos térmicos foram conduzidos à temperatura de 1070 °C por 40 min, 6 h e 36 h. A caracterização microestrutural indicou que o tempo de tratamento térmico na temperatura de cristalização do vidro controla o índice de cristalinidade, IC, e o tamanho dos cristais do vitrocerâmico. Fases como magnetita ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), labradorita (anortita sódica) $((\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_8)$ e piroxênio (augita) $((\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6)$ foram identificadas por difração de raios x (DRX). Tanto a densidade aparente quanto a tenacidade à fratura do vitrocerâmico aumentaram e são linearmente dependentes do IC. O tratamento térmico de 36 h resultou no maior IC, 64%, na maior densidade aparente 2,90 g/cm³, e na maior K_{IC} , 1,33 MPa.m^{1/2}. Já para a dureza, o maior valor encontrado foi para o tratamento térmico de 6 h, 7,34 GPa. Assim, pode-se concluir que para tempos de tratamento térmico mais prolongados, tanto o IC quanto o tamanho dos cristais aumentaram e influenciaram diretamente na propagação das trincas através do material e, portanto, que a produção de vitrocerâmicos com microestrutura controlada a partir do basalto da serra gaúcha é tecnicamente viável.

Palavras-chave: basalto, vitrocerâmico, tratamento térmico, microestrutura, dureza e tenacidade à fratura.

ABSTRACT

One of the main formations of igneous rocks of the western countries, denominated Serra Geral Formation (FSG), is located in the south of Brazil and extends over a significant part of the territory of the State of Rio Grande do Sul, forming the Gaúcho Plateau. These rocks, like basalts and dacites, have been used for centuries as pavement, structural elements in buildings, ornamental rocks, among others. The possibility of melting these rocks and turning them into glass-ceramic materials makes them high-value technological materials, but they are not yet manufactured in Brazil. The basalts may be melted at temperatures close to 1200 °C and if cooled to a sufficiently high rate, form glasses. Heat treatments with temperature and time control transform the glasses into glass-ceramics with defined microstructures, which will directly influence the properties of the final product. In this work, the mechanical properties of the FSG basalt glass ceramics were evaluated as a function of the microstructure. The basaltic rock, without addition of nucleating agents was fused and quenched in metallic molds. Thermal treatments were conducted at 1070 °C for 40 min, 6 h and 36 h. The microstructural characterization indicated that the time of heat treatment at the crystallization temperature of the glass controls the crystallinity index and the size of the crystals of the glass ceramic. Phase like magnetite ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), labradorite (sodium anorthite) $((\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8)$ and pyroxene (augite) $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti}), \text{Al})_2\text{O}_6$ were identified by XRD. Both the bulk density and K_{IC} of the glass ceramic increased and were linearly dependent on the IC. The heat treatment of 36 h resulted in the highest CI, 64%, the highest apparent density 2.90 g/cm³, and the highest K_{IC} , 1.33 MPa.m^{1/2}. As for hardness, the highest value was found for the heat treatment of 6 h, 7.34 GPa. Thus, it can be concluded that for longer treatment times, both CI and crystal size increased and influenced directly the propagation of cracks through the material and, therefore, the production of glass-ceramics with controlled microstructure from basalt of the Rio Grande do Sul is technically feasible.

Keywords: basalt, glass-ceramic, heat treatment, microstructure, hardness and fracture toughness.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produtos de uso industrial à base de basalto fundido	17
Figura 2 - Piso de BASALTICE.....	17
Figura 3 - BASALTICE (a) 8x8 polido (b) 8x8 como fundido (c) 10x8 polido (d) 10x8 como fundido e (e) nervura da parte de trás	18
Figura 4 - Formação Serra Geral. O traço delimita o Planalto Gaúcho/Serra Gaúcha.....	18
Figura 5 - Corte transversal de tubo de aço revestido internamente com basalto	19
Figura 6 - Representação esquemática de uma (a) estrutura cristalina e (b) estrutura amorfa.	21
Figura 7 - Diagrama de volume <i>versus</i> temperatura.....	23
Figura 8 - Representação esquemática da formação da estrutura de um vitrocerâmico: (a) formação de núcleos, (b) crescimento cristalino a partir dos núcleos e (c) estrutura vitrocerâmica formada	26
Figura 9 - Curvas de nucleação e crescimento cristalino. I designa a nucleação e U designa o crescimento	27
Figura 10 - Processo de produção de vitrocerâmicos em duas etapas e em uma etapa.....	28
Figura 11 - Diagrama TAS	32
Figura 12 - Séries de Bowen: sequência de cristalização dos minerais que formam as rochas ígneas	32
Figura 13 - Ilustração da fratura por clivagem	34
Figura 14 - Ilustração da fratura intergranular.....	34
Figura 15 - Representação de uma placa contendo uma cavidade elíptica de semi-eixos b e c, sob a ação de uma tensão de tração externa uniforme aplicada, σ_A , e uma tensão máxima $\sigma_{m\acute{a}x}$ dada na borda da cavidade elíptica	35
Figura 16 - Sistema estático de trinca plana mostrando um aumento do comprimento da trinca c, sem interrupção, dc: B, corpo elástico; S, superfície da trinca; A, carga externa aplicada	37
Figura 17 - Representação gráfica do balanço de energia de Griffith. Energia de superfície, U_S , energia de deformação mecânica, U_M , e energia total, U	37
Figura 18 - Secções isométricas das morfologias de trincas mais comumente observadas em materiais após indentação.	40
Figura 19 - Trincas mais comuns geradas por indentador Vickers: (a) trincas semicirculares, <i>half-penny</i> e (b) trincas radiais, Palmqvist.....	41
Figura 20 - Modos de propagação de trinca.	42

Figura 21 - Representação da impressão residual deixada pelo penetrador de ponta piramidal de base quadrada (Vickers).....	43
Figura 22 - Representação esquemática da curva típica de carga <i>versus</i> profundidade de penetração (carregamento-descarregamento).	44
Figura 23 - (a) forno para fusão do basalto, (b) e (c) moldes metálicos e (d) molde de grafite.	50
Figura 24 - (a) cadinhos de ZAS e (b) cadinhos de ZAS descartados depois de utilizados.	50
Figura 25 - Preparação das amostras para DRX (a) desenho técnico do procedimento e (b) acessório percussor.	53
Figura 26 - (a) gabarito, frasco de polipropileno e elementos de ágata e (b) moinho McCRONE, USA.....	53
Figura 27 - Área global e área reduzida para cálculo do IC.	54
Figura 28 - Dispositivo de medição de Arquimedes para obtenção da massa submersa.	56
Figura 29 - Molde de grafite com amostra do basalto fundido	58
Figura 30 - (a) Molde metálico bipartido com o basalto fundido, (b) mufla + cilindro de basalto pronto para o alívio de tensões a 654 °C e (c) vidro do basalto estilhaçado dentro do forno.....	59
Figura 31 - Identificação do basalto utilizado em diferentes trabalhos de acordo com o diagrama TAS.	61
Figura 32 - DSC/STA da rocha natural em atmosfera oxidante.....	64
Figura 33 - Difratoograma da rocha basáltica e do vidro da rocha basáltica.	64
Figura 34 - Dilatometria do vidro de basalto.....	65
Figura 35 - Curva típica de viscosidade-temperatura de um vidro, com indicação dos principais pontos fixos e intervalos de viscosidade.	66
Figura 36 - DSC/STA do vidro de basalto.	66
Figura 37 - Amostras de basalto após serem fundidas (a) amostra <i>N</i> e (b) amostra <i>C+A</i>	67
Figura 38 - Difratoogramas de amostras vitrificadas e tratadas termicamente descritas na Tabela 2. As curvas de difração foram deslocadas verticalmente para facilitar a interpretação. Os picos foram atribuídos a □ quartzo, ○ magnetita, ◇ labradorita (anortita sódica) e ☆ piroxênio (augita).	68
Figura 39 - Variação do índice de cristalinidade com o tempo de cristalização à temperatura de 1070 °C para as amostras com o mesmo tempo de recozimento (40 min), <i>C+A</i> , <i>C+A+6h</i> e <i>C+A+36h</i> , e para a amostra sem recozimento, <i>N</i>	69

Figura 40 - Densidade aparente das amostras <i>N</i> , <i>C+A</i> , <i>C+A+6h</i> , <i>C+A+36h</i> e da rocha de basalto da FSG.....	70
Figura 41 - Imagens de microscopia óptica das amostras (a) <i>C+A</i> , (b) <i>C+A+6h</i> e (c) <i>C+A+36h</i> . Todas as imagens foram obtidas na ampliação de 1500x.	71
Figura 42 - Distribuição do tamanho dos cristais nas amostras cristalizadas.....	73
Figura 43 - Dureza Vickers, HV, com cargas de 4,9 N (0,5 kg) e 9,8 N (1 kg) em função do índice de cristalinidade, IC, para amostras do vidro de basalto tratadas termicamente.....	74
Figura 44 - Variação de HV em função da carga aplicada em um vidro alcalino.....	75
Figura 45 - Indentação Vickers (a) HV0,5/10 e (b) HV1/10 da amostra <i>N</i> . As duas imagens estão apresentadas com ampliação de 400x.....	76
Figura 46 - Indentação Vickers HV1/10 da amostra a) e b) <i>C+A</i> , c) e d) <i>C+A+6h</i> e e) e f) <i>C+A+36h</i> . As imagens estão apresentadas com ampliação de 400x.	77
Figura 47 - Tenacidade à fratura do vitrocerâmico em função do IC.....	78
Figura 48 - Amostra <i>C+A+36h</i> visualizada no MEV com ampliação de a) 100x, b) 1000x, c) 2000x, e d) 10000x. A região demarcada por um quadrado branco referencia o local da ampliação da imagem seguinte.	80
Figura 49 - Dependência do comprimento de trinca em função do IC.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo entre módulo elástico, E, dureza, H, e tenacidade à fratura, K_{IC} , de vitrocerâmico e vidros encontrados no mercado	25
Tabela 2 - Temperaturas e tempos de tratamentos térmicos.	52
Tabela 3 - Resultado de FRX da amostra 0080-14 e de rochas basálticas de outros locais do planeta. Os valores são em % de massa. Todo Fe detectado está expresso em Fe_2O_3	60
Tabela 4 - Localização e identificação da rocha de acordo com o diagrama TAS.....	61
Tabela 5 - Comparativo entre basalto do Brasil x Egito.	62
Tabela 6 - Composição química da rocha basáltica da Formação Serra Geral e de estudo da literatura apresentado em %m. de óxidos após normalização	62
Tabela 7 - Índice de cristalinidade.....	68
Tabela 8 - Quantificação dos cristais da Figura 41.	72

LISTA DE SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
DRX	Difração de raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura)
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray Spectroscopy</i> (Espectroscopia de raios X por dispersão de energia)
FRX	Fluorescência de raios X
FSG	Formação Serra Geral
IC	Índice de cristalinidade
IMC	Instituto de Materiais Cerâmicos
LAMIR	Laboratório de análises de minerais e rochas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
STA	<i>Simultaneous Thermal Analysis</i> (Análise Térmica Simultânea)
TAS	<i>Total-Alkalis versus Sílica</i> (Total-Alcalino versus Sílica)
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise termogravimétrica)
UCS	Universidade de Caxias do Sul
ZAS	Zircônio-alumina-sílica

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
1.2	JUSTIFICATIVA.....	18
1.3	OBJETIVOS.....	20
1.3.1	Objetivo Geral	20
1.3.2	Objetivos Específicos.....	20
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	MATERIAIS CRISTALINOS E AMORFOS	21
2.2	VIDROS	21
2.3.1	Mecanismo de Cristalização	25
2.3.1.1	Nucleação	25
2.3.1.2	Crescimento Cristalino	26
2.3.2	Temperatura de nucleação e de cristalização	27
2.3.3	Vitrocerâmico de Basalto.....	28
2.3.3.1	Rochas basálticas.....	30
2.4	MECÂNICA DA FRATURA.....	33
2.4.1	Fratura	33
2.4.1.1	Fratura Dúctil e Fratura Frágil.....	33
2.4.2	Fratura em Materiais Frágeis	34
2.4.2.1	Fator de Concentração de Tensão	35
2.4.2.2	Balanço de energia de Griffith	36
2.4.4	Características das trincas.....	39
2.4.5	Modos de propagação de trincas e fator de intensificação de tensão	41
2.5	ENSAIOS MECÂNICOS EM MATERIAIS FRÁGEIS	42
2.5.1	Dureza.....	43
2.5.1.1	Indentação Instrumentada e o Método de Oliver e Pharr	44
2.5.2	Módulo de Elasticidade.....	45
2.5.2.3	Módulo de elasticidade e a indentação instrumentada	45
2.5.3	Tenacidade à Fratura.....	46
2.5.3.1	Tenacidade à fratura pela Medida do Comprimento de Trincas	46

3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1	PREPARAÇÃO DO VIDRO	49
3.2	ANÁLISES TÉRMICAS.....	51
3.2.1	Análise Térmica Simultânea (STA)	51
3.2.2	Dilatometria	51
3.3	TRATAMENTOS TÉRMICOS	51
3.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	52
3.4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	52
3.4.2	Microscopia Óptica (MO).....	54
3.4.2.1	Preparação de amostra para microscopia óptica.....	55
3.4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	55
3.4.4	Densidade Aparente	56
3.5	ENSAIOS MECÂNICOS	56
3.5.1	Módulo de elasticidade.....	56
3.5.2	Dureza (HV).....	57
3.5.3	Tenacidade à fratura (K_{IC})	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	PROCESSAMENTO DO VIDRO DA ROCHA BASÁLTICA	58
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA ROCHA	60
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO VIDRO	65
4.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO VITROCERÂMICO	70
4.5	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DO VITROCERÂMICO.....	73
5.	CONCLUSÕES	82
	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	84
	REFERÊNCIAS	85
	ANEXOS.....	94

1. INTRODUÇÃO

Vidros são definidos como sólidos amorfos, não cristalinos, obtidos a partir de líquidos resfriados bruscamente. Quando submetidos a tratamentos térmicos adequados os vidros podem sofrer uma cristalização parcial ou total, sendo chamados então de vitrocerâmicos. O controle da cristalização envolve dois estágios de tratamento conhecidos como estágio de nucleação e estágio de cristalização. No estágio de nucleação, um núcleo é formado na matriz vítrea. Após a formação do núcleo estável, a cristalização ocorre por crescimento dessas fases cristalinas. É importante determinar os parâmetros de nucleação e cristalização na preparação do vitrocerâmico para obter a desejada microestrutura e com as melhores propriedades mecânicas, químicas e térmicas (CALLISTER, 2006).

Os vidros são considerados materiais frágeis e defeitos superficiais existentes são precursores de trincas, o que resulta em materiais de baixa resistência mecânica (LAWN, 1995). Os tratamentos térmicos que promovem a cristalização parcial de um material vítreo constituem-se, portanto, métodos poderosos para aumentar a resistência mecânica desses materiais frágeis. O tratamento térmico de cristalização pode deixar a superfície do vitrocerâmico sob compressão após resfriamento, se o coeficiente de expansão térmica da camada cristalina for menor que o da matriz vítrea, conseguindo-se propriedades mecânicas superiores à dos vidros convencionais. No tratamento térmico para cristalização, podem atuar também mecanismos de aprisionamento e eliminação de trincas superficiais, em consequência da alteração da superfície e dos defeitos gerados pelo crescimento dos cristais. Na maioria dos casos, o cristal possui dureza maior que o da camada vítrea e, assim, o material cristalino é menos susceptível ao aparecimento de defeitos durante seu uso, obtendo-se um acréscimo no tempo de vida útil do material vitrocerâmico (CALLISTER, 2006).

Rochas ígneas, como basalto e granito, são utilizadas há séculos como pavimento, elemento estrutural em edificações, suporte para cubas e pias em cozinhas e banheiros e como rochas ornamentais. Mais recentemente, em razão do esgotamento de fontes tradicionais de matérias-primas e das questões ambientais associadas à geração de resíduos no seu beneficiamento, essa classe de rochas, particularmente as basálticas, foi objeto de considerável atenção por parte de pesquisadores europeus. Como matéria-prima para a fabricação de produtos de engenharia, a literatura mostra diferentes estudos para a produção de vidros à base de rochas vulcânicas (PELINO, 2009) (KARAMANOV, 2007).

A indústria utiliza revestimentos de basalto *in natura* há mais de um século, particularmente devido à sua resistência à abrasão e ao ataque químico (CBP Engineering).

Mais recentemente, em países asiáticos e europeus, fibras, tecidos, varões e fios produzidos a partir de basalto fundido tornaram-se produtos com demanda crescente na indústria química, petroquímica e construção civil (Figura 1).

Figura 1 - Produtos de uso industrial à base de basalto fundido.



Fonte: adaptado de www.cbpengeering.com, www.basaltnet.it e www.technobasalt.com.

Segundo a empresa CBP Engineering (EUA), foi desenvolvido um piso de basalto fundido em 1979 em colaboração conjunta da Greenback Engineering Ltd. e da Motor Industry Research Association (M.I.R.A). O objetivo era fornecer um piso com uma superfície específica para a indústria automotiva testar pneus e sistemas de frenagem. O piso de basalto fundido, chamado de BASALTICE, apresentado na Figura 2, possui três características principais:

- alta resistência à compressão, de modo que oferece alta resistência à abrasão contra o atrito;
- fácil controle da rugosidade da superfície (Figura 3) usando equipamento de polimento de diamante para atingir o coeficiente de atrito exigido;
- repetibilidade de condições de teste.

Figura 2 - Piso de BASALTICE.



Fonte: adaptado de www.cbpengeering.com/products/cast-basalt-skid-pan-tiles/.

Figura 3 - BASALTICE (a) 8x8 polido (b) 8x8 como fundido (c) 10x8 polido (d) 10x8 como fundido e (e) nervura da parte de trás.



Fonte: adaptado de www.cbpengeering.com/wp-content/uploads/2014/07/CBP-Cast-Basalt-Skid-Pan-Tile.pdf.

1.2 JUSTIFICATIVA

Independentemente do tipo de rocha, se basalto, dacito ou riodacito, o fator crítico para a utilização dessas rochas na fabricação de produtos de alto valor agregado é o da possibilidade de fundi-las e realizar tratamentos térmicos pós-resfriamento para desenvolver propriedades especiais. Essa capacidade de processamento está diretamente relacionada com o teor equivalente de óxidos fundentes, ou seja, óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O), alcalino terrosos (CaO e MgO) e óxidos de ferro (Fe_3O_4 e Fe_2O_3). Porém, a tecnologia de processamento do basalto é dominada por um número muito reduzido de empresas europeias e asiáticas.

Uma das principais formações de rochas ígneas do ocidente, denominada Formação Serra Geral (MILANI *et al.*, 2007), está localizada no sul do Brasil e se estende sobre parte significativa do território do Estado do Rio Grande do Sul (Figura 4), formando o Planalto Gaúcho. Essa região também é conhecida como Serra Gaúcha.

Figura 4 - Formação Serra Geral. O traço delimita o Planalto Gaúcho/Serra Gaúcha.



Fonte: Adaptado de Milani *et al.*, 2007.

A motivação para esta pesquisa está baseada no fato de que, apesar de ser detentor de reservas gigantescas de rochas basálticas, o Brasil, e particularmente o Estado do Rio Grande do Sul, não desenvolveu um ramo industrial dedicado à transformação dessas rochas em produtos tecnológicos de alto valor agregado, limitando-se ao seu aproveitamento apenas como brita para concreto e pavimentação. Em decorrência da falta de oferta no mercado nacional desses produtos à base de rocha, a indústria química e petroquímica importa, por exemplo, tubulações revestidas com basalto e outros produtos constituídos por esta rocha. A Figura 5 ilustra um exemplo de tubulação com revestimento vitrocerâmico.

Para que essas rochas possam ser utilizadas como produtos tecnológicos é necessário um desenvolvimento científico e tecnológico para transformação das rochas naturais em produtos vitrocerâmicos onde possam apresentar propriedades controladas de acordo com a microestrutura engenheirada.

Figura 5 - Corte transversal de tubo de aço revestido internamente com basalto.



Fonte: adaptado de www.cbpenengineering.com/products/abrasion-resistant-products/.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Obtenção de vitrocerâmicos de rocha basáltica e determinação de suas propriedades mecânicas.

1.3.2 Objetivos Específicos

- i. Caracterizar a rocha basáltica a fim de obter vidros adequados ao processamento cerâmico;
- ii. Caracterizar o vidro obtido a partir da rocha basáltica para a produção de vitrocerâmicos;
- iii. Analisar efeitos dos tratamentos térmicos na cristalização do vidro de basalto;
- iv. Avaliar a dureza e tenacidade à fratura do vitrocerâmico em função da microestrutura resultante dos tratamentos térmicos.

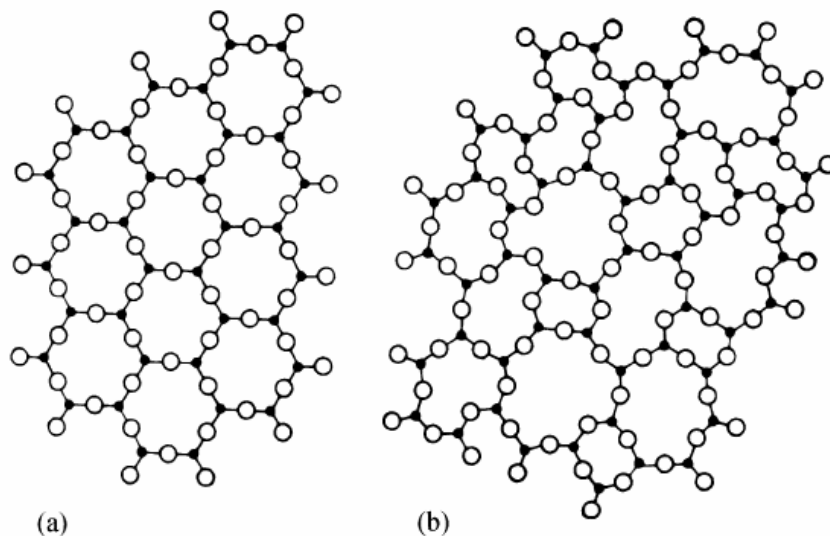
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS CRISTALINOS E AMORFOS

Os materiais podem ser classificados de acordo com a sua ordenação atômica, podendo ser amorfos ou cristalinos. Os materiais cristalinos possuem os átomos distribuídos em sua estrutura atômica de uma forma ordenada e de longo alcance (Figura 6(a)) e são anisotrópicos, ou seja, suas propriedades dependem da direção cristalográfica (CALLISTER, 2006 e McMILLAN, 1979).

Os materiais amorfos, também chamados de vítreos, possuem um conjunto de átomos distribuídos aleatoriamente no espaço (Figura 6 (b)). São isotrópicos, ou seja, suas propriedades independem da sua orientação cristalográfica. Um exemplo típico de material amorfo são os vidros (CALLISTER, 2006 e McMILLAN, 1979). A Figura 6 (b) representa uma estrutura amorfa.

Figura 6 - Representação esquemática de uma (a) estrutura cristalina e (b) estrutura amorfa.



Fonte: Callister, 2006.

2.2 VIDROS

O vidro é um material de grande interesse desde a antiguidade, pois possui uma grande versatilidade composicional, adaptando-se assim a diversas aplicações. Pode ser formado a

partir de alguns óxidos, sendo, os compostos de sílica os mais comuns (ZACHARIASEN, 1932).

Estruturalmente, os vidros apresentam uma distribuição atômica como a de um líquido, não tendo forma definida, possuindo apenas uma organização atômica de curto alcance. Ao mesmo tempo apresentam rigidez mecânica e elasticidade semelhante a um sólido (NAVARRO, 2003) (PAUL, 1982) (ZARZYCKI, 1991).

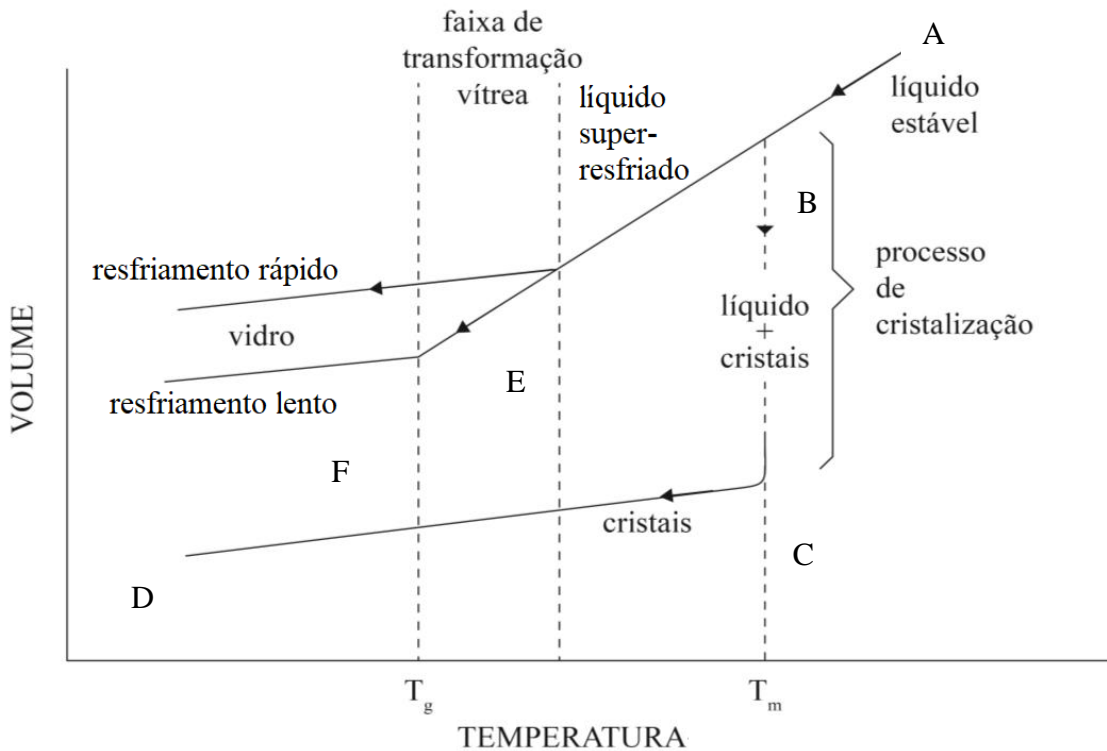
A dificuldade em enquadrar inequivocamente os vidros num dos três estados de agregação da matéria conduziu à criação de um novo conceito – o de *estado vítreo*, também chamado de quarto estado de agregação da matéria. Porém, esse conceito não foi generalizadamente aceito. Atualmente, as designações *sólido não-cristalino* ou *líquidos subresfriados* (por vezes também referidos como líquidos sobrearreferidos ou super-resfriados) são indistintamente adotados para definir os materiais vítreos (FERNANDES, 1999).

O resfriamento de líquidos formadores de vidro, com velocidade controlada, permite a manutenção da estrutura amorfa. Isso acontece porque os líquidos, quando estão próximos da faixa de temperatura de solidificação, apresentam alta viscosidade, ou acomodação atômica, também chamada de relaxação estrutural, que ocorre no intervalo de temperatura chamado de região de transição vítrea, ou região de transformação vítrea, T_g (PAUL, 1982) (SCHERER, 1991).

Para uma melhor definição da estrutura presente no vidro, o diagrama volume em função da temperatura, conforme Figura 7, mostra os possíveis comportamentos da variação volumétrica em relação à velocidade de resfriamento de um líquido. À medida que o líquido é resfriado partindo de altas temperaturas, dois fenômenos podem acontecer no ponto de solidificação, ou seja, na sua temperatura de fusão, T_m (DOREMUS, 1994). No primeiro, ocorre a cristalização do líquido, de modo que a estrutura se rearranja de forma ordenada, formando cristais. Esse rearranjo é observado pela descontinuidade no volume específico e mudança abrupta na inclinação da curva de resfriamento associada ao calor de cristalização (CARTER; NORTON, 2013). No segundo, não ocorre cristalização. O líquido passa por um estado super-resfriado, de modo que a sua estrutura continua se reorganizando com a diminuição da temperatura, mas não ocorre uma mudança abrupta na inclinação da curva. À medida que o líquido é resfriado, a sua viscosidade aumenta. Esse aumento de viscosidade, eventualmente, se torna tão significativo que os átomos da estrutura não têm mais capacidade de se movimentar e ficam fixos em suas posições, formando a estrutura amorfa, característica

dos vidros. Na região da T_g , a viscosidade é muito alta, atingindo valores de aproximadamente 10^{13} dPa.s (SHELBY, 2005).

Figura 7 - Diagrama de volume *versus* temperatura.



Fonte: Adaptado de Varshneya, 1994.

O resfriamento do vidro deve ser analisado sob o ponto de vista termodinâmico e da cinética de formação. No primeiro, devido a uma diminuição brusca de temperatura do sistema, a solidificação ocorre durante o super-resfriamento. No segundo, ao longo do super-resfriamento, o gradiente de viscosidade é muito acentuado para um tempo muito curto, o que impede o reordenamento atômico necessário para o processo de formação de núcleos estáveis e de crescimento de fases cristalinas (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

Acompanhando o resfriamento, no diagrama da Figura 7, nota-se que, no ponto A, o material é um líquido estável que, ao ser resfriado, pela diminuição da agitação das moléculas, ocorre uma redução volumétrica com determinada inclinação no segmento AB. Quando a taxa de resfriamento for suficientemente baixa, em T_m ocorrerá uma acentuada redução volumétrica no material, a temperatura irá manter-se durante o processo de mudança de estado (segmento BC), onde irá ocorrer a organização da rede. Essa organização ocorre pela formação estável de núcleos cristalinos no material nessa temperatura. Em seguida, prosseguindo o resfriamento, ponto C, a redução volumétrica se mantém, porém com uma

inclinação do segmento CD menor que a inclinação AB. Isso porque no estado sólido a mobilidade e o espaço para acomodação cristalina é menor do que no estado líquido.

Se a taxa de arrefecimento for elevada, partindo do ponto A, pode não haver tempo suficiente para que haja a organização da rede cristalina, obtendo-se então uma estrutura de líquido subarrefecido, um vidro.

2.3 VITROCERÂMICOS

Os materiais vitrocerâmicos foram descobertos por acaso. Em meados de 1950, o pesquisador norte-americano Dr. Stookey, da empresa Corning Glass, tentava precipitar partículas de prata em um vidro de silicato de lítio. Para tal, ele aqueceu o vidro logo acima da temperatura de transição vítrea, em torno de 450 °C. Em uma noite, observando os registros de temperaturas do forno, Dr. Stookey percebeu que o forno havia superaquecido a temperatura próxima de 850 °C e, ele esperava encontrar o vidro fundido. Porém, quando o forno foi aberto, havia um material branco que não tinha mudado de forma e, imediatamente ele percebeu que se tratava de uma cerâmica. Em um segundo evento, Dr. Stookey acidentalmente derrubou o vidro de silicato de lítio que havia atingido a temperatura de 850 °C e, quando atingiu o chão, o som parecia mais com o de um metal do que de um vidro. Logo, a cerâmica que havia produzido tinha uma tenacidade incomum, que ele acabou chamando de vitrocerâmica (HOLAND; BEALL, 2012).

Materiais vitrocerâmicos são materiais policristalinos obtidos a partir da cristalização controlada de vidros. O processo de cristalização envolve duas etapas: nucleação e crescimento cristalino. O processo de tratamento térmico converte um vidro base em um material vitrocerâmico (HOLAND; BEALL, 2012). Este tipo de material é adequado a diversas aplicações, em especial em que são necessárias propriedades mecânicas (módulo elástico, dureza e tenacidade à fratura) e químicas (ataque químico) de elevado desempenho. São utilizados em produtos de tecnologia avançada, como na eletrônica e na medicina, por exemplo (KHARTER *et al.*, 2012).

A Tabela 1 apresenta um comparativo entre as propriedades mecânicas de um vitrocerâmico e de um vidro amorfo.

Tabela 1 - Comparativo entre módulo elástico, E, dureza, H, e tenacidade à fratura, K_{IC} , de vitrocerâmico e vidros encontrados no mercado.

Material	Caracterização	E (GPa)	H (GPa)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
Vitrocerâmico (C9606) ^a	vitrocerâmico	108	8,4	2,5
Vidro soda-cal ^b	amorfo	70	5,5	0,74
Vidro soda-cal ^c	amorfo	73	5,6	0,75
Vidro de aluminossilicato ^c	amorfo	89	6,6	0,91
Vidro borossilicato ^c	amorfo	65	4,9	0,68

^a Pyroceram, Corning Glass Works, Corning, N. Y. ^b Vidro laminado comercial. ^c Departamento nacional de padrões, Washington, D. C.

Fonte: adaptado de Anstis *et al.*, 1981.

2.3.1 Mecanismo de Cristalização

A nucleação e a cristalização são definidas como os processos termodinâmicos e cinéticos pelos quais, a partir de uma fase estruturalmente desordenada, se forma uma fase sólida estável com uma ordenação geométrica regular.

2.3.1.1 Nucleação

A nucleação é a formação de uma nova fase dentro de uma fase já existente e separada desta por uma superfície bem definida que serve de início ao desenvolvimento de regiões ordenadas. Dependendo de como os núcleos se formam e se distribuem na matriz vítrea, a nucleação se divide em duas: homogênea e heterogênea (ZANOTTO, 2005) (McMILLAN, 1979).

Na nucleação homogênea ocorre a formação de núcleos de maneira aleatória no volume do material, sem sítios preferenciais para a formação dos mesmos. O volume inteiro da fase amorfa deve ser quimicamente homogêneo para ocorrer a nucleação homogênea (ZANOTTO, 2005) (McMILLAN, 1979).

Discordâncias, bolhas ou partículas de impurezas no volume ou na superfície do vidro, podem favorecer a nucleação heterogênea, agindo como agentes nucleantes e formando núcleos em centros de nucleação preferencial (ZANOTTO, 2005) (McMILLAN, 1979). As superfícies estranhas também podem funcionar como agentes nucleantes. Os agentes nucleantes reduzem a barreira termodinâmica crítica de energia livre para formar o núcleo, ocorre o decréscimo da energia de superfície do núcleo formado e a taxa de nucleação é maior (JACKSON, 1993).

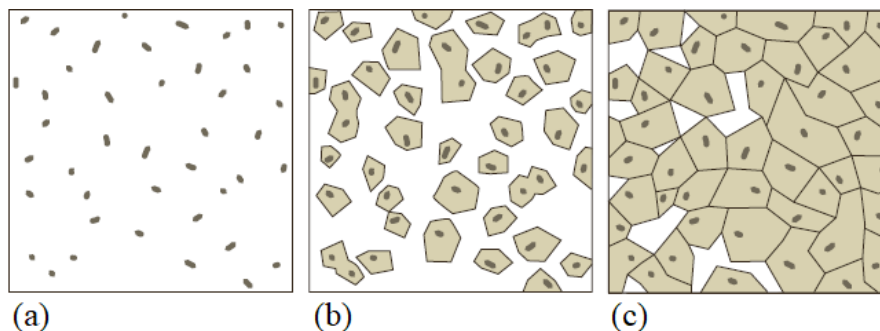
A nucleação na superfície de uma amostra é sempre heterogênea e a nucleação volumétrica (do núcleo para a superfície) pode ser homogênea e/ou heterogênea, dependendo da constituição do material. Em alguns vidros, para ocorrer a nucleação, é necessário que seja adicionado na composição elementos que funcionem como agentes nucleantes (WITTMAN; ZANOTTO, 2000). Os agentes nucleantes mais utilizados são os óxidos e os metais coloidais. Os óxidos atuam por meio de mecanismos de mudança de valência (óxidos metálicos - TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , MnO_2 , MoO_3 , WO_3 ou V_2O_5) ou de desbalanceamento de carga (óxidos não-metálicos - P_2O_5) (VOGEL, 1985). Os metais coloidais, por sua vez, podem ser incorporados na composição do vidro-base na forma de óxidos ou cloretos e precipitam espécies metálicas por oxi-redução ou por reações fotossensíveis (ex: Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Pb, Ir, Pt). Outro agente nucleante empregado com frequência na produção de vitrocerâmicos é o íon fluoreto (F^-), o qual possui raio iônico similar ao do oxigênio e pode ser introduzido na estrutura do vidro para segregar cristais de CaF_2 como pontos de nucleação (HOLAND; BEALL, 2012).

2.3.1.2 Crescimento Cristalino

Após a fusão do vidro, pela rota de processamento de cristalização volumétrica, e a formação de núcleos estáveis na matriz vítrea, a cristalização começa a ocorrer através do crescimento da nova fase. A quantidade de núcleos e a fração cristalina formadas em um material dependem da temperatura e do tempo em que são efetuados os tratamentos térmicos (JAMES, 1974).

A Figura 8 ilustra o processo de cristalização volumétrica na qual em (a) está representada a formação de núcleos, em (b) o crescimento cristalino, a partir dos núcleos e, em (c), a estrutura vitrocerâmica formada (HOLAND; BEALL, 2012).

Figura 8 - Representação esquemática da formação da estrutura de um vitrocerâmico: (a) formação de núcleos, (b) crescimento cristalino a partir dos núcleos e (c) estrutura vitrocerâmica formada.



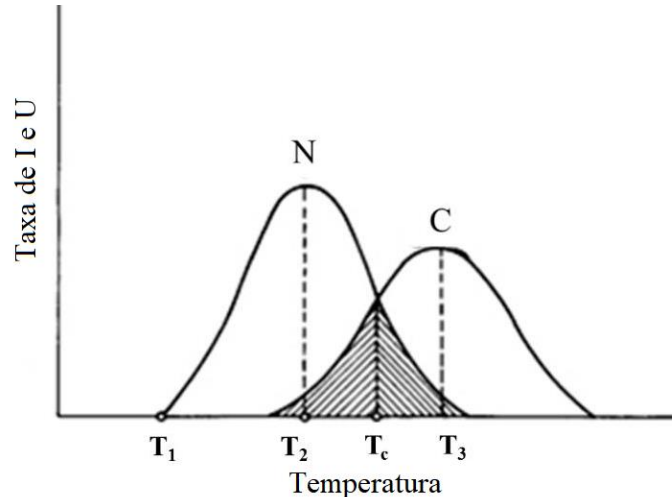
Fonte: Holand e Beall, 2012.

2.3.2 Temperatura de nucleação e de cristalização

O número de núcleos e a fração cristalina do material policristalino dependem da temperatura de nucleação e de cristalização (JAMES, 1974). Existem temperaturas em que a taxa de nucleação e de crescimento são maiores do que em outras. Portanto, controlando o tempo à temperatura de nucleação, pode-se controlar o número de núcleos e controlando o tempo à temperatura de crescimento cristalino, pode-se controlar o tamanho dos cristais e a fração cristalina (PARTRIDGE, 1994).

A Figura 9 ilustra as taxas de nucleação e crescimento cristalino, as quais são representadas por duas curvas distintas, I e U, respectivamente, em função da temperatura. Em certas temperaturas, as curvas de nucleação e cristalização se sobrepõem, até certo intervalo, como mostrado na Figura 9. A taxa de crescimento cristalino irá depender tanto da facilidade com que os átomos se movem ao longo da estrutura quanto da temperatura (RINCÓN; ROMERO, 1996).

Figura 9 - Curvas de nucleação e crescimento cristalino. I designa a nucleação e U designa o crescimento.

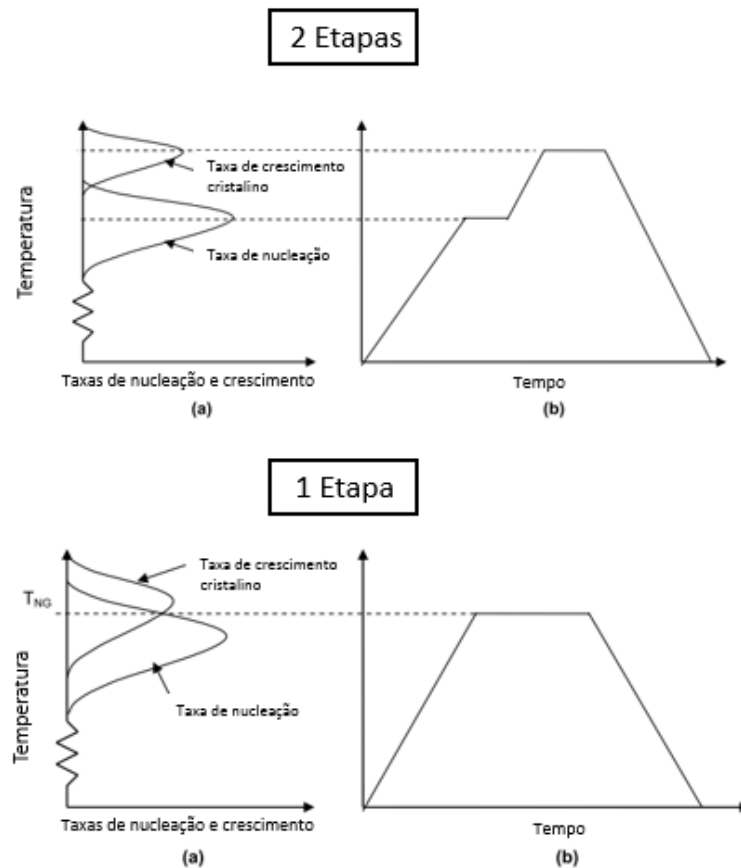


Fonte: Rincón, 2006.

Na Figura 9, a temperatura T_c corresponde ao ponto de intersecção da curva de nucleação (I) e cristalização (U). T_1 representa a temperatura de início da nucleação e T_2 e T_3 representam à temperatura as quais as taxas de nucleação e de cristalização são máximas. Se T_2 e T_3 são distantes de T_c a nucleação e cristalização ocorre em duas etapas. Caso contrário, se T_2 e T_3 são próximos de T_c , e as curvas se sobrepõem, conforme representado na Figura 9 na região destacada, os processos de nucleação e cristalização podem ser realizados em uma

única etapa (RINCÓN, 2006). A Figura 10 ilustra os processos de produção de vitrocerâmicos em duas etapas e em uma etapa, respectivamente.

Figura 10 - Processo de produção de vitrocerâmicos em duas etapas e em uma etapa.



Fonte: Adaptado de Rawlings, Wu e Boccaccini , 2006.

O tamanho e o número de cristais obtidos podem, contudo, ser controlados variando as taxas de nucleação e de crescimento. Assim, se for preciso obter poucos cristais, mas de tamanhos maiores, deve-se favorecer a taxa de crescimento, enquanto que, se for preciso obter muitos cristais, porém pequenos, deve-se favorecer a taxa de nucleação (RINCÓN 1992).

2.3.3 Vitrocerâmico de Basalto

As rochas vulcânicas têm sido vistas como matérias-primas adequadas para a produção de materiais do tipo vitrocerâmico. O emprego de rochas ígneas como basalto, dacito ou riólito na fabricação de produtos de alto valor agregado depende da possibilidade de (re)fundir-las e tratá-las termicamente após o resfriamento, com o objetivo de desenvolver materiais a partir da combinação de microcristais dispersos em uma matriz vítrea. Esses

materiais, conhecidos como vitrocerâmicos, possuem desempenho térmico, químico e mecânico superior aos materiais cerâmicos convencionais equivalentes obtidos pela queima (sinterização) de misturas de silicatos (NAVARRO, 1991). Além de um controle adequado do processo de desvitrificação, que promova a nucleação e o crescimento das fases cristalinas desejadas, a composição química das rochas, expressa pela relação entre os óxidos formadores de vidro (SiO_2 e Al_2O_3) e os óxidos fundentes [alcalinos (Na_2O e K_2O), alcalinos terrosos (CaO e MgO), óxido de ferro (FeO , Fe_2O_3 e Fe_3O_4)], também deve receber atenção especial.

Existem diferentes sistemas vitrocerâmicos, entre os quais se encontra o sistema cálcia-magnésia-alumina-sílica, que podem ser obtidos a partir de matérias-primas naturais de tipo basáltico (ZANOTTO, 1986). Esse sistema é obtido então por fusão e recristalização controlada de rochas basálticas. O basalto encontrado no Brasil é muito rico nesses quatro óxidos metálicos e, além disso, possui intrinsecamente agentes nucleantes como o ferro.

A presença de ferro altera significativamente as propriedades mecânicas dos vitrocerâmicos em virtude da sua influência nos processos de cristalização, oxidação e modificação de superfície e subsuperfície (KARAMANOV *et al.*, 2000; KARAMANOV; PELINO, 2001; KHATER *et al.*, 2012). A presença de elevados teores de óxido de ferro e o seu estado de oxidação são temas centrais na nucleação das fases vitrocerâmicas (EL-SHENNAWI *et al.*, 1999; YILMAZ *et al.*, 2006). A combinação entre a atmosfera dominante (oxidante) e as diferentes temperaturas dos tratamentos térmicos favorece a difusão de íons promotores de desvitrificação da matriz amorfa das rochas fundidas (KARAMANOV; PISCIELLA; PELINO, 2000; BURKHARD, 2001; MANGIEN *et al.*, 2008).

Yilmaz, Ozkan, Gunay, (1995), a partir de rochas de basalto vulcânico da Turquia, estudaram o comportamento de cristalização do vidro fundido revelando as fases que se formaram após os tratamentos térmicos. A temperatura utilizada para a fusão da rocha foi de 1450 °C. Após a vitrificação o material foi levado ao forno à temperatura de 600 °C por 1 h para recozimento. O tratamento térmico para cristalização foi feito para várias temperaturas, entre 800 °C e 1100 °C, durante 1 h. Para o tratamento de menor temperatura, as fases formadas foram diopsídio [$(\text{Ca},\text{Mg})(\text{SiO}_3)_2$] e augita [$(\text{Ca},\text{Fe},\text{Mg})\text{SiO}_3$], enquanto somente a augita foi encontrada para o tratamento a temperaturas acima de 900 °C.

Adylov e colaboradores, (2002), utilizaram pedaços de piroxênio do campo de minério de Koitshskoe para produção de vitrocerâmicos. A dolomita, $\text{CaMg}[(\text{CO})]_3$, foi utilizada como aditivo em uma proporção de 17,31 %m. a cada 100 g dos pedaços de piroxênio. Após a fusão e obtenção do vidro, o material super-resfriado foi submetido ao recozimento em fornos

a temperaturas de 700 a 1050 °C por 1 – 3 h. Independentemente da temperatura de recozimento, a difração de raios X (DRX) detectou fases cristalinas como piroxênios, diopsídio e augita. Os estudos indicaram que a resistência ao ataque ácido nas amostras de vidro recozidas a 1050 °C é suficientemente alta e equivale a 99,8 e 99,3%, respectivamente. A maior resistência à flexão encontrada foi de 82 MPa para os vitrocerâmicos com um índice de cristalinidade de 85-90%. Os autores concluíram que esse grau de cristalização do vitrocerâmico produz uma ótima combinação de propriedades de resistência à flexão e ao ataque ácido.

Matovic, Boskovic, Logar, (2003), usaram o basalto de Vrelo, na Sérvia, que possui um teor de SiO₂ inferior a 50%, facilitando a fusão devido à baixa viscosidade do fundido. O basalto foi moído a uma fração de 0,1 – 0,4 mm. A composição química e mineralógica do basalto permitiu a sua fusão a temperatura mais baixa (1250 – 1300 °C), onde foi obtida uma fusão homogênea e sem aditivos. Para o tratamento térmico usaram temperaturas de cristalização de 950 °C, 1000 °C e 1050°C e um patamar de 3 e 8 h. A análise de DRX identificou duas fases: diopsídio, CaMg(SiO₃)₂ e hiperstênio ((Mg,Fe)SiO₃). Na temperatura mais baixa e menor tempo (950 °C por 3 h), formaram-se 9400 cristais/mm² enquanto a uma temperatura mais elevada e maior tempo (1050 °C por 8 h) apresentou uma densidade menor de cristais, 288 cristais/mm². Os cristais desenvolvidos na estrutura são dendríticos. O tratamento térmico a 950 °C por 8 h favoreceu maiores valores de dureza, 7,5 Mohs e resistência ao desgaste, 0,10 g/cm.

Cocic e colaboradores (2010) usaram um basalto também da localidade de Vrelo, na Sérvia. A rocha foi fundida a temperatura de 1250 – 1300 °C e usada temperatura de 950 °C por 3 h, para a cristalização. Foi obtido um vitrocerâmico com duas fases, piroxênio e fase vítrea residual em uma proporção aproximada de 69:31. Foi obtido um módulo de elasticidade de 55 GPa e uma tensão de compressão de 550 MPa, cerca de 10 vezes maior que o valor comum para o vidro.

2.3.3.1 Rochas basálticas

Rochas basálticas *in natura* são utilizadas pelo setor industrial há mais de um século como revestimento, particularmente devido a sua resistência à abrasão e ao ataque químico (PACURARIU; LAZAU, 2012).

O basalto é considerado uma rocha ígnea (ou magmática). As rochas ígneas constituem 25% da superfície do globo e são formadas a partir do derrame, resfriamento e

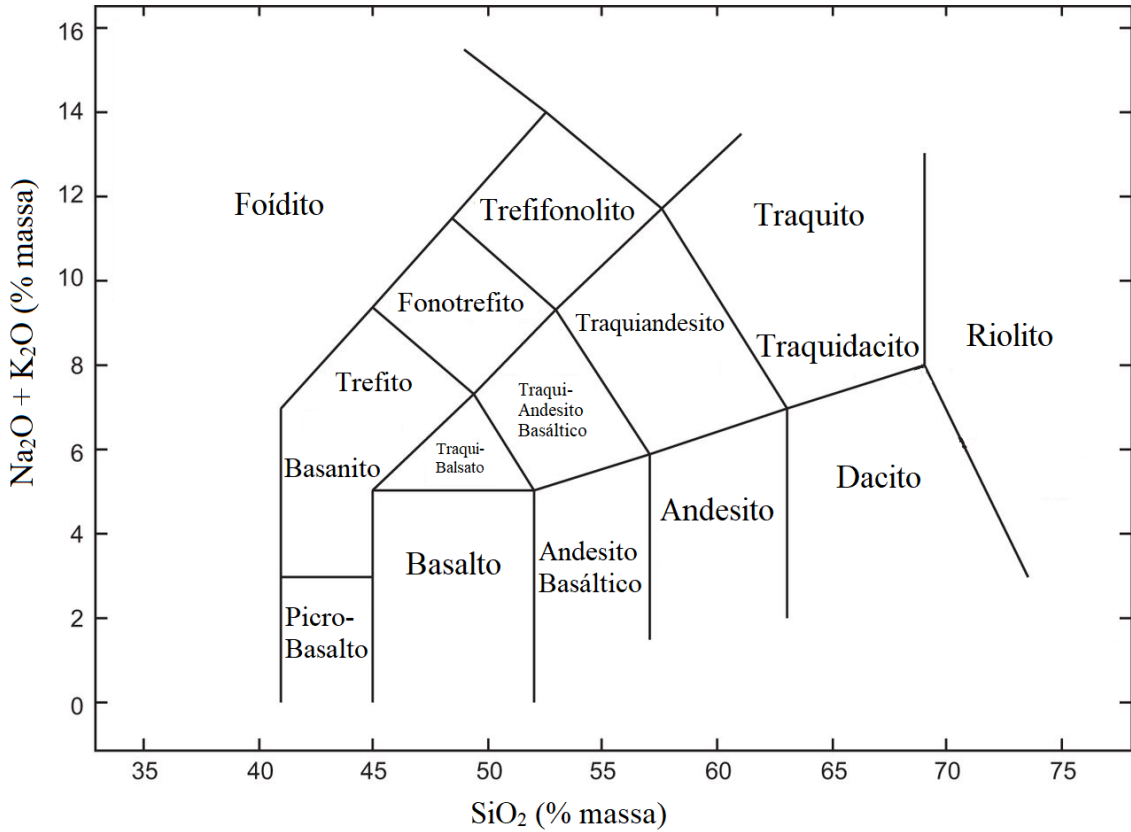
cristalização do magma no planeta (MINCATO, 2008). O termo ígneo relaciona-se com a formação do magma em grandes profundidades e sob elevadas temperaturas. O magma pode ser definido como uma solução complexa originada no interior da crosta terrestre, cuja composição química pode variar de acordo com a sua evolução até o local de resfriamento. O magma é constituído predominantemente por compostos voláteis (ex: água), silicatos fundidos e óxidos, os quais permitem a formação de rochas ácidas (riólitos e dacitos) e básicas (basalto) (TEIXEIRA *et al.*, 2001). O basalto é a rocha ígnea extrusiva mais comum e o granito é a rocha ígnea intrusiva mais comum. Quando resfriado lentamente, cristaliza formando diversos minerais.

Os basaltos são predominantemente afaníticos, de coloração escura (presença de minerais ferromagnesianos) e podem apresentar estrutura vesículo-amigdaloidal (IBGE, 1986). São constituídos principalmente por plagioclásios e piroxênios. Os plagioclásios são labradoritas, que por vezes alteram-se para micas (sericita) e epidoto. Os piroxênios são representados pelas variações augita-pigeonita, com possibilidade de serem transformados para anfibólios (hornblenda) ou clorita (CORRÊA, 2003; PEDRON, 2007).

A composição mineralógica do basalto pode ser definida pela quantidade de SiO_2 em função do seu teor alcalino, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$. A Figura 11 ilustra esta relação mediante diagrama “*total-alkalis versus silica*” (TAS), no qual na abcissa está o percentual em massa de SiO_2 e, na ordenada está a soma dos percentuais em massa de Na_2O e K_2O (GILL, 2010). De acordo com o teor de sílica, as rochas ígneas são classificadas como: básicas ($52\% < \text{SiO}_2 < 45\%$), intermediárias ($66\% < \text{SiO}_2 < 52\%$) e ácidas ($\text{SiO}_2 > 66\%$). Por se tratar de uma rocha básica, a composição do basalto deve, por este método de classificação, conter entre 45 a 52% de SiO_2 .

O ambiente de resfriamento do magma associado à sua composição química determina o tipo de rocha a ser formada. Na Figura 12, pode-se observar que diferentes minerais são formados durante o resfriamento do magma de acordo com a disponibilidade de elementos químicos no meio. Observa-se que magmas de composição básica (basaltos) formam rochas com predomínio de minerais como a olivina, piroxênios, anfibólios e plagioclásios cálcicos, enquanto que magmas ácidos geram rochas com maior quantidade de feldspatos potássicos, mica muscovita e quartzo.

Figura 11 - Diagrama TAS.



Fonte: Adaptado de Gill, 2010.

Figura 12 - Séries de Bowen: sequência de cristalização dos minerais que formam as rochas ígneas.



Fonte: Pedron, F. A., 2007.

2.4 MECÂNICA DA FRATURA

A mecânica da fratura trata do comportamento à fratura de componentes contendo defeitos ou trincas sob condições semelhantes às encontradas na prática. Os conceitos tradicionais de resistência dos materiais baseados em propriedades como resistência ao escoamento ou resistência à ruptura não levam em conta a tenacidade à fratura do material, a qual é definida pela mecânica da fratura como a propriedade que quantifica a resistência à propagação de uma trinca (LAWN, 1995).

A Mecânica da Fratura Linear Elástica (MFLE) resolve as limitações dos conceitos tradicionais de resistência dos materiais quanto à presença de descontinuidades tipo trinca em estruturas relativamente frágeis. A Mecânica da Fratura Elasto-Plástica (MFEP) estende a aplicação dos critérios da MFLE para materiais dúcteis, nos quais uma zona plástica de tamanho significativo em relação às dimensões da peça invalida as considerações de tensões elásticas na ponta da trinca controlando o processo de fratura (LAWN, 1995).

2.4.1 Fratura

Fratura pode ser definida como o processo de separação de um corpo sólido, em duas ou mais partes, sujeito a uma tensão mecânica (constante ou variando lentamente com o tempo) e pode ter características frágeis ou dúcteis (LAWN, 1995).

Qualquer processo de fratura envolve a formação e propagação da trinca em resposta a uma tensão imposta. O modo de propagação da fratura depende muito do modo em que a tensão externa é aplicada (McMILLAN, 1979).

2.4.1.1 Fratura Dúctil e Fratura Frágil

A fratura dúctil se caracteriza por uma extensa deformação plástica e grande absorção de energia antes de um material fraturar. O processo ocorre de forma relativamente lenta com o movimento de discordâncias à medida que a trinca se propaga. Alguns exemplos de materiais onde ocorre fratura dúctil são o ouro, a prata, o cobre e o alumínio (MEYERS; CHAWLA, 1982 e LAWN, 1995).

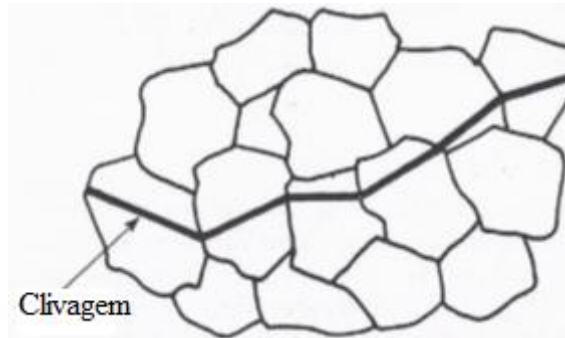
A fratura frágil ocorre com pouca ou nenhuma deformação plástica acompanhada pela rápida propagação da trinca perpendicular à direção da tensão aplicada. Vidros, cerâmicas e

materiais vitrocerâmicos são considerados frágeis (MEYERS; CHAWLA, 1982 e LAWN, 1995).

2.4.2 Fratura em Materiais Frágeis

Nos materiais como vidros e vitrocerâmicos, a fratura ocorre de maneira frágil. A microestrutura do material tem grande influência na propagação da trinca. Uma das maneiras de ocorrência dessa fratura é a chamada clivagem (ou fratura intragranular), dada pelo rompimento das ligações atômicas nos planos cristalográficos (LAWN, 1995) (MEYERS; CHAWLA, 1982). Em um material policristalino, na fratura por clivagem, a trinca se propaga, portanto, pelo interior do grão, como ilustrado na Figura 13.

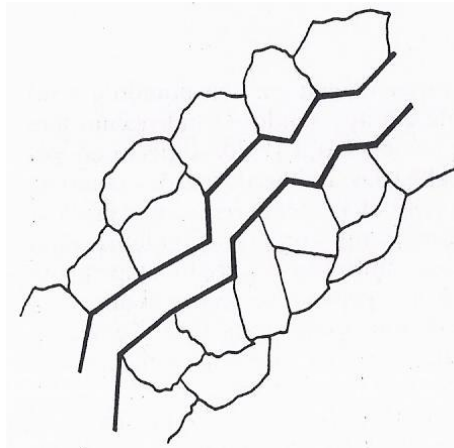
Figura 13 - Ilustração da fratura por clivagem.



Fonte: MEYERS; CHAWLA, 1982.

Quando os contornos de grão de um material policristalinos são mais frágeis do que as ligações atômicas nos planos cristalográficos, a fratura tende a ocorrer de forma intergranular, como ilustra a Figura 14, ou seja, ao longo dos contornos de grão (LAWN, 1995) (MEYERS; CHAWLA, 1982).

Figura 14 - Ilustração da fratura intergranular.



Fonte: MEYERS; CHAWLA, 1982.

2.4.2.1 Fator de Concentração de Tensão

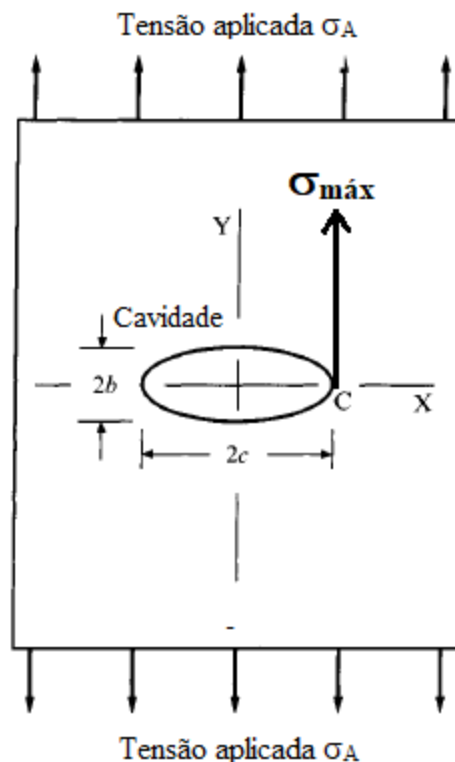
Uma importante precursora do estudo de Griffith (1921) foi a análise de tensão por Inglis (1913) de uma cavidade elíptica em uma placa sob tensão de tração uniformemente aplicada. Tornou-se assim evidente que mesmo os defeitos submicrométricos podem ser fontes potenciais de falha nos sólidos. As equações de Inglis forneceram a primeira percepção real da mecânica da fratura (LAWN, 1995).

A Figura 15 apresenta uma cavidade elíptica em uma placa sob tensão de tração externa, σ_A , uniformemente aplicada. O campo de tensões é máximo na ponta da cavidade elíptica. A tensão máxima, a qual ocorre no ponto C da Figura 15, é dada pela Equação 1 (LAWN, 1995):

$$\sigma_{m\acute{a}x} = \sigma_A \left(1 + \frac{2c}{b} \right), \quad (1)$$

onde $\sigma_{m\acute{a}x}$ é a tensão máxima na extremidade do eixo maior da cavidade e c e b são os semi-eixos maior e menor, respectivamente.

Figura 15 - Representação de uma placa contendo uma cavidade elíptica de semi-eixos b e c , sob a ação de uma tensão de tração externa uniforme aplicada, σ_A , e uma tensão máxima $\sigma_{m\acute{a}x}$ dada na borda da cavidade elíptica.



Fonte: adaptado de LAWN, 1995.

O caso extremo quando $b \ll c$ representa uma trinca e a razão entre a tensão na ponta da trinca e a tensão externa aplicada é chamada fator de concentração de tensão, dado pela Equação 2 (LAWN, 1995).

$$\frac{\sigma_{m\acute{a}x}}{\sigma_A} \approx \left[\frac{2c}{b} \right] = 2 \sqrt{\frac{c}{\rho}}, \quad (2)$$

onde $\sigma_{m\acute{a}x}$ é a tensão na ponta da trinca, σ_A é a tensão externa aplicada, ρ é o raio de curvatura na ponta da trinca e c é o semi-eixo da cavidade elíptica. O termo $2 \sqrt{\frac{c}{\rho}}$ é definido como fator de concentração de tensão K_t . Este fator expressa os efeitos da geometria da trinca representado pela Equação 3 (LAWN, 1995),

$$K_t = 2 \sqrt{\frac{c}{\rho}}. \quad (3)$$

2.4.2.2 Balanço de energia de Griffith

O modelo de Griffith (1921) para formular a teoria da fratura parte dos princípios fundamentais da termodinâmica e da mecânica clássica e estuda a fratura em função da energia total do sistema onde estabeleceu uma relação entre tensão de fratura e tamanho da trinca. Foi utilizado o modelo de uma trinca estática isolada como um sistema termodinâmico reversível. Os elementos do sistema estão definidos na Figura 16, onde um corpo estático B contendo uma trinca plana de superfície S e de comprimento c é sujeito a uma carga aplicada nos pontos externos A (LAWN, 1995).

A energia potencial total do sistema, (U), associada com a formação da trinca pode ser separada em termos da energia mecânica, (U_M), e da energia de superfície, (U_S), durante a fratura, indicada pela Equação 4:

$$U = U_M + U_S \quad (4)$$

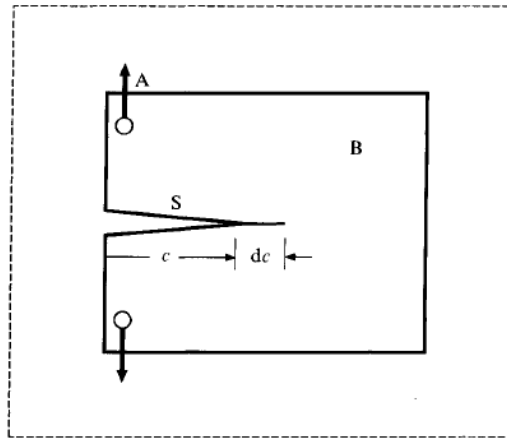
A energia mecânica consiste na soma de dois termos, $U_M = U_E + U_A$, onde U_E é a energia potencial de deformação armazenada no meio elástico e U_A é a energia potencial do

sistema de aplicação de carga externa. O conceito de energia de Griffith é dado pela exigência de equilíbrio, Equação 5:

$$\frac{dU}{dc} = \frac{d(U_M + U_S)}{dc} = \frac{dU_M}{dc} + \frac{dU_S}{dc} = -G + 2\gamma = 0 \quad (5)$$

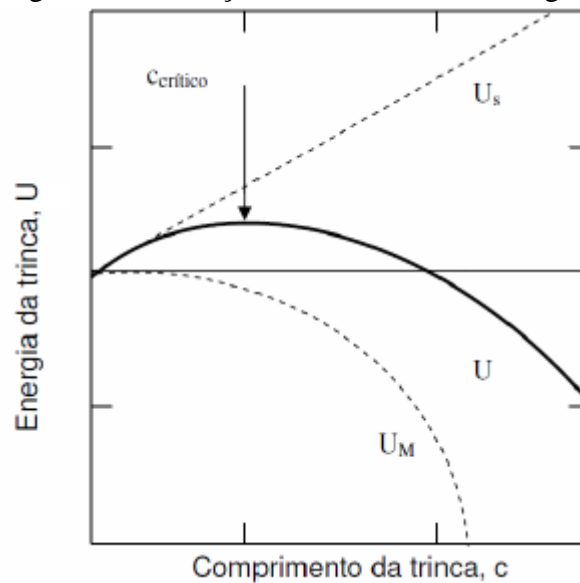
onde dU_M/dc (G) é a taxa de liberação de energia mecânica e γ é a energia de superfície. A Figura 17 mostra a variação da energia total (U) com o comprimento de trinca, c .

Figura 16 - Sistema estático de trinca plana mostrando um aumento do comprimento da trinca c , sem interrupção, dc : B, corpo elástico; S, superfície da trinca; A, carga externa aplicada.



Fonte: adaptado de Lawn, 1995.

Figura 17 - Representação gráfica do balanço de energia de Griffith. Energia de superfície, U_S , energia de deformação mecânica, U_M , e energia total, U .



Fonte: adaptado de LAWN, 1995.

De acordo com a Equação 4 e a Figura 17 a energia mecânica diminuirá com a extensão da trinca ($(dU_M / dc) < 0$) enquanto que a energia de superfície aumentará com a extensão da trinca ($(dU_S / dc) > 0$). Para um comprimento de trinca crítico, representado na Figura 17 como o ponto de equilíbrio, tem-se um ponto de instabilidade na energia total. A energia total é reduzida quando a trinca cresce (LAWN, 1995).

Na avaliação da energia mecânica do modelo para um sistema de trinca, Griffith mostrou que para qualquer corpo sob a condição de tensão aplicada constantemente durante a formação da trinca, ocorre que $U_A = -2U_E$ de tal modo que $U_M = -U_E$.

Griffith, a partir da solução de Inglis, dos campos de tensão para uma trinca elíptica muito estreita, mostrou que a energia de deformação liberada por uma trinca de comprimento $2c$, contida em uma chapa infinita de largura unitária e sob tensão uniformemente aplicada, σ_A , é dada pela Equação 6:

$$U_E = \frac{\pi c^2 \sigma_A^2}{E}, \quad (6)$$

onde E é o módulo de elasticidade do material.

Para a energia de superfície da trinca, Griffith mostrou para uma largura unitária em frente da trinca que, Equação 7,

$$U_S = 4c\gamma_S, \quad (7)$$

sendo γ_S a energia necessária para a criação de uma nova superfície. Assim, a energia total do sistema (Equação 4), torna-se a Equação 8:

$$U(c) = \frac{-\pi c^2 \sigma_A^2}{E} + 4c\gamma_S. \quad (8)$$

Com a condição de equilíbrio de Griffith a partir da Equação 5, a Equação 8 resulta na Equação 9:

$$\frac{\pi c \sigma_A^2}{E} = 2\gamma_S. \quad (9)$$

O fator 2 é devido à derivada da Equação 8, resultando na tensão de fratura, σ_c , para uma trinca de comprimento c dada pela Equação 10:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma_S}{\pi c}}, \quad (10)$$

onde c é a metade do comprimento de uma trinca inteira.

A Equação 10 descreve a tensão necessária para a propagação da trinca e é aplicada somente em casos onde não existe deformação plástica permanente (LAWN, 1995).

O lado esquerdo da Equação 9 é a energia por unidade de comprimento da trinca, e é definida como a taxa de deformação de energia liberada, representada através de G pela Equação 11 (LAWN, 1995):

$$G = -\frac{dU_M}{dc} = \frac{\pi c \sigma_A^2}{E}. \quad (11)$$

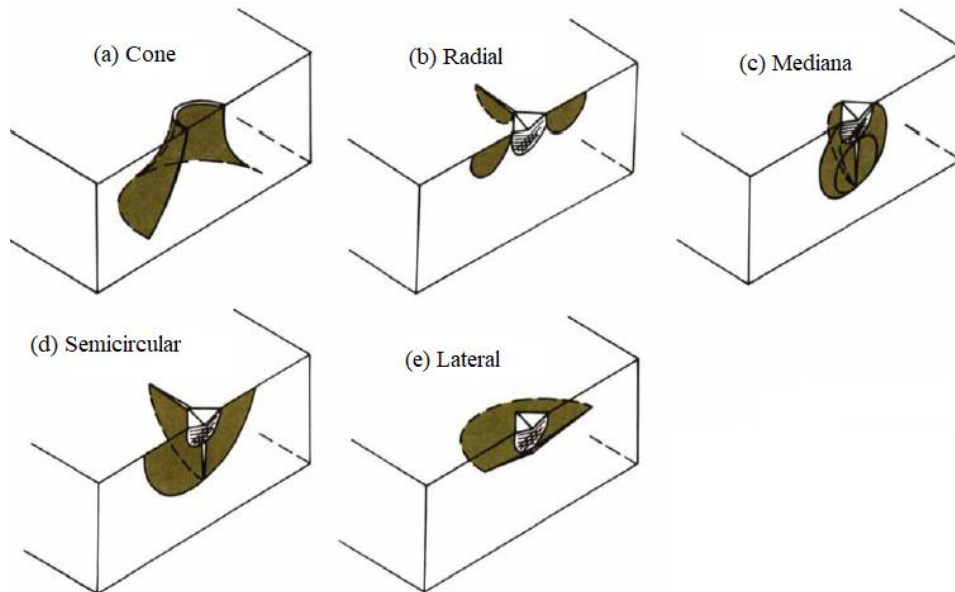
2.4.4 Características das trincas

Uma diversidade de defeitos pode ser gerada na superfície de um material frágil devido a danos por contato mecânico com outros materiais. Uma das maneiras de analisar o comportamento devido à existência dessas falhas é a indentação instrumentada, na qual um indentador pontiagudo entra em contato com a superfície produzindo trincas. A geometria das trincas depende da configuração da ponta do indentador, da carga aplicada e das propriedades do material a ser analisado (LAWN, 1995) (MEYERS; CHAWLA, 1982) (COOK; PHARR, 1990).

Materiais frágeis como os vidros e vitrocerâmicas são suscetíveis a pré-existência de trincas e defeitos, os quais atuam como concentradores de tensões. Trincas podem ser nucleadas pela existência de falhas pré-existentes (microtrincas), defeitos superficiais e internos que agem como trincas pré-existentes ou através da concentração de tensão gerada pela pressão de contato em um ensaio de indentação. Os mecanismos de nucleação de trincas variam conforme o material seja frágil ou dúctil (LAWN, 1995) (MEYERS; CHAWLA, 1982).

Cook e Pharr classificaram cinco tipos de morfologias de trincas, as quais estão ilustradas na Figura 18.

Figura 18 - Secções isométricas das morfologias de trincas mais comumente observadas em materiais após indentação.



Fonte: adaptado de Cook e Pahr, 1990.

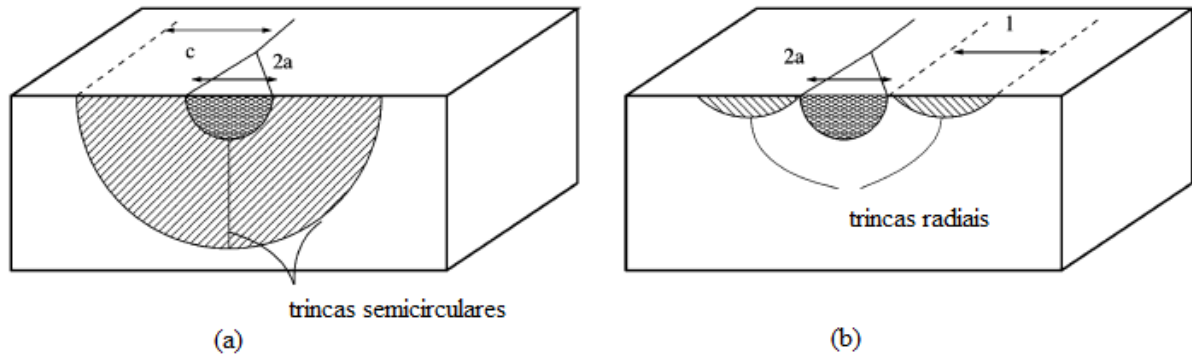
A trinca cônica (Figura 18 (a)) é nucleada pela formação de uma trinca em forma de anel, formada ao redor da zona plástica, e que se estende para o interior do material. As trincas radiais primárias, também chamadas de Palmqvist (Figura 18 (b)), se propagam dos cantos da impressão deixada pelo indentador e têm a direção perpendicular à aplicação da carga. A trinca mediana (Figura 18 (c)) também se propaga a partir dos cantos da impressão para o interior do material, porém na direção paralela à aplicação da carga. A trinca semicircular, também chamada de *half-penny* (Figura 18 (d)) é uma combinação da trinca radial com a mediana. As trincas laterais (Figura 18 (e)) são paralelas à superfície do material e perpendiculares à direção de aplicação da carga. Existem também as trincas radiais secundárias, que são variações dos cinco tipos de trincas principais, nucleadas no canto da impressão e não são alinhadas com as diagonais da impressão de contato (COOK; PHARR, 1990).

A compreensão de um determinado sistema de trincas pode ser obtida considerando três aspectos de seu comportamento: (i) a morfologia, (ii) o ponto de início do ciclo de contato (a sequência carga-descarga), e (iii) o tamanho em função da carga de contato (COOK; PHARR, 1990).

Quando é gerada uma indentação na superfície de um material é produzida uma zona plástica central e tensões imediatamente abaixo da área de contato. Quando as trincas são visíveis na superfície elas geralmente são do tipo *half-penny* ou Palmqvist (KERYVIN, HOANG, SHEN, 2007).

A Figura 19 compara as geometrias das trincas ao redor de uma impressão Vickers vistas em seção transversal.

Figura 19 - Trincas mais comuns geradas por indentador Vickers: (a) trincas semicirculares, *half-penny* e (b) trincas radiais, Palmqvist.



Fonte: adaptado de KERYVIN, HOANG, SHEN, 2007.

2.4.5 Modos de propagação de trincas e fator de intensificação de tensão

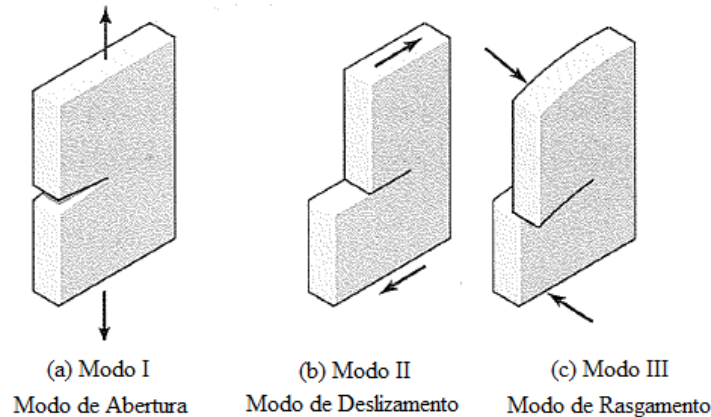
De acordo com Irwin (Irwin, 1957) existem três modos distintos de ensaios de propagação de trinca, como mostrado na Figura 20. O campo de tensão de tração dá origem ao modo I, o modo de propagação da trinca aberta (as superfícies da trinca são tracionadas à parte), como mostrado na Figura 20 (a). O modo II é o modo de deslizamento, que é devido ao cisalhamento no plano (as superfícies da trinca deslizam uma sobre a outra) e pode ser visto na Figura 20 (b). O modo III é o modo de rasgamento, que surge a partir do cisalhamento fora do plano e gera um campo de tensão de torção (as superfícies da trinca se movem paralelamente à frente da trinca e uma em relação à outra), como mostrado na Figura 20 (c). Uma combinação desses modos pode também ocorrer. O modo I é o mais comum e importante na prática (SHIGLEY, MISCHKE, BUDYNAS, 2005).

A distribuição de tensões em torno de qualquer trinca em uma estrutura é similar. A diferença entre um componente trincado e outro está na grandeza do parâmetro K do campo de tensões, definido como fator de intensificação de tensão. O fator de intensificação de tensão deve ser definido para os três modos de propagação de trincas. No caso onde existe o modo I, K é dado pela Equação 12 (SHIGLEY, MISCHKE, BUDYNAS, 2005).

$$K_I = \sigma_A \sqrt{\pi c} , \quad (12)$$

onde σ_A é a tensão aplicada externamente e c é o comprimento da trinca.

Figura 20 - Modos de propagação de trinca.



Fonte: adaptado de SHIGLEY, MISCHKE, BUDYNAS, 2005.

O fator de intensidade de tensão é uma função da geometria, do tamanho e da forma da trinca e do tipo de carregamento. Para várias cargas e configurações geométricas, a Equação 5 pode ser reescrita de acordo com a Equação 13:

$$K_I = \beta \sigma_A \sqrt{\pi c}, \quad (13)$$

em que β é o fator de modificação da intensidade de tensão. Tabelas para β estão disponíveis na literatura para configurações básicas¹.

2.5 ENSAIOS MECÂNICOS EM MATERIAIS FRÁGEIS

O comportamento mecânico dos materiais é caracterizado pelas respostas que eles apresentam quando sujeitos a esforços externos, os quais podem resultar em deformações reversíveis, irreversíveis ou até mesmo a fratura. As propriedades mecânicas dos materiais indicam dependência entre tensão e deformação que podem ser avaliadas por meio de diferentes ensaios.

¹ As tabelas β podem ser encontradas nas fontes seguintes:

H. Tada e P. C. Paris, *The Stress Analysis of Cracks Handbook*, 2nd ed., Paris Productions, St. Louis, 1985.

G. C. Sibson, *Handbook of Stress Intensity Factors for Researchers and Engineers*, Institute of Fracture and Solid Mechanics, Lehigh University, Bethlehem, Pa., 1973.

Y. Murakami, ed., *Stress Intensity Factors Handbook*, Pergamon Press, Oxford, U.K., 1987.

W. D. Pilkey, *Formulas for Stress, Strain, and Structural Matrices*. John Wiley & Sons, New York, 1994.

2.5.1 Dureza

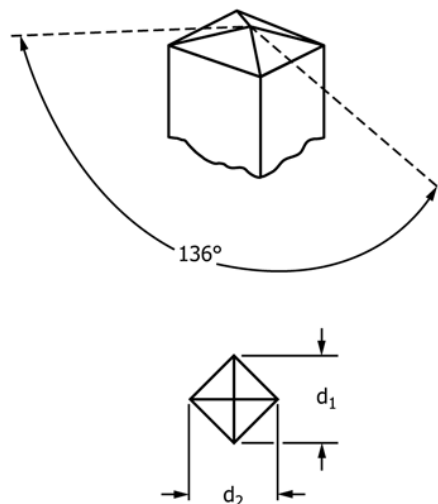
Dureza é uma propriedade que expressa a resistência de um material à deformação plástica. A primeira definição de dureza foi realizada pelo alemão Friedrich Vilar Mohs em 1812, a partir da capacidade de um material riscar ou não outro material. Assim, foi elaborada a escala de Mohs, que é uma tabela arbitrada de 1 a 10 na qual estão listados alguns materiais em escala crescente a partir do talco, valor 1 na escala, até o diamante, valor 10 na escala (SAMSONOV, G., V., 1968).

É possível definir também a dureza como a resistência dos materiais à deformação pela penetração de uma ponta rígida. As pontas utilizadas para obtenção dos valores de dureza podem ser esféricas, piramidais ou cônicas. Mede-se a área da impressão, A , deixada pela ponta utilizada e a carga aplicada, P . A dureza é calculada pela Equação 14 (MARSHALL, LAWN, 1986):

$$H = \frac{P}{A}. \quad (14)$$

O indentador pode ter geometria piramidal de base quadrada (Vickers) ou de base triangular (Berkovich). O ensaio Vickers (H_v) utiliza penetrador de diamante e ângulo entre faces de 136° , Figura 21.

Figura 21 - Representação da impressão residual deixada pelo penetrador de ponta piramidal de base quadrada (Vickers).



Fonte: ASTM C1327, 2015.

Conhecendo o comprimento das diagonais de impressão, d_1 e d_2 , é possível calcular a dureza Vickers, pela Equação 15 (ASTM C1327 – 15):

$$HV = 0,0018544 \left(\frac{P}{d^2} \right), \quad (15)$$

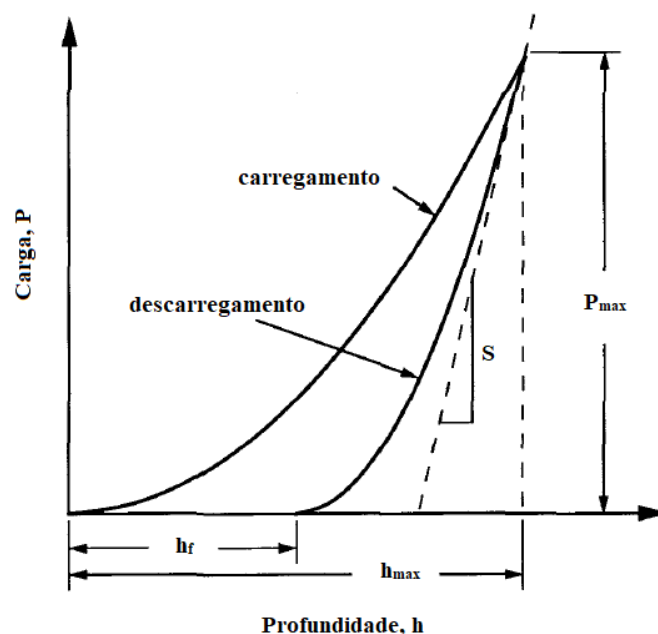
onde, P , é a força, em newton (N) e d é o comprimento médio das diagonais da indentação, em milímetros (mm). As unidades estão de acordo com as recomendações do IEEE/ASTM SI 10.

2.5.1.1 Indentação Instrumentada e o Método de Oliver e Pharr

A técnica da indentação instrumentada é uma ferramenta muito útil para determinar propriedades mecânicas (elásticas e plásticas) em materiais com dimensões muito pequenas ou superfícies modificadas, filmes finos, revestimentos e materiais em geral na escala de força ou de profundidade muito pequena (micrométrica). A técnica consiste em penetrar uma ponta de diamante no material controlando a carga aplicada, a profundidade de penetração e o tempo da indentação. De modo geral, as propriedades mecânicas são analisadas a partir da curva força-deslocamento utilizando o método desenvolvido por Oliver e Pharr (OLIVER; PHARR; 1992).

Para utilização da técnica é necessário medir a rigidez de contato e a área de contato projetada num ciclo completo de carregamento-d Descarregamento. A Figura 22 apresenta uma curva de carregamento-d Descarregamento de um ensaio de indentação instrumentada.

Figura 22 - Representação esquemática da curva típica de carga *versus* profundidade de penetração (carregamento-d Descarregamento).



Fonte: adaptada de OLIVER; PHARR; 1992.

Os principais parâmetros de um ciclo de indentação instrumentada são: a carga de indentação máxima (P_{\max}) a profundidade de penetração máxima (h_{\max}) a profundidade final da impressão de contato após o descarregamento (h_f) e a rigidez de contato (S).

2.5.2 Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade (E) ou também conhecido como módulo de Young representa a resistência de um material à deformação elástica. Por exemplo, se hastes de seção transversal e peso idêntico são colocadas em dois suportes amplamente espaçados e aplicada uma carga em seus centros, eles se dobram elasticamente em quantidades diferentes, dependendo do material em que são feitos: madeira ou nylon defletem muito mais do que aço ou vidro. Materiais com baixo módulo de elasticidade são deformáveis e defletem muito quando são carregados (ASHBY, JONES, 1996).

O comportamento elástico na curva tensão-deformação para materiais cerâmicos medido em ensaios de flexão transversal (de 3 ou 4 pontos) é similar ao comportamento verificado nos ensaios de tração para metais: existe uma relação linear entre tensão e deformação (lei de Hooke) (CARTER; NORTON, 2013).

Os métodos mais convencionais utilizados para medida do módulo de elasticidade dos materiais cerâmicos são o de indentação instrumentada e de excitação por impulso sonoro.

2.5.2.3 Módulo de elasticidade e a indentação instrumentada

O método é aquele proposto por Oliver e Pharr, ver tópico 2.5.1.1. Quanto mais rígido for o material, menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão e maior será o módulo de elasticidade do material, que pode ser determinado mediante a Equação 16 (OLIVER; PHARR; 1992) (SHIMADZU, 2010):

$$E = \frac{1-\nu^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i}}, \quad (16)$$

em que E e ν são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson do material, E_i e ν_i são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson do indentador e E_r é o módulo de elasticidade reduzido do conjunto penetrador-amostra, o qual pode ser determinado a partir da derivada da

curva de descarregamento durante o ensaio de indentação instrumentada. O módulo reduzido é dado pela Equação 17 (OLIVER; PHARR, 1992):

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S_{max}}{2\beta_i \sqrt{A}}, \quad (17)$$

onde S_{max} é a rigidez de contato, β_i é o fator de correção da geometria do indentador e A é a área de contato projetada.

2.5.3 Tenacidade à Fratura

A tenacidade à fratura é uma medida da capacidade de um material em absorver energia até que uma fratura venha a ocorrer. Se em um material existir uma trinca, o fator de intensidade de tensão na ponta de uma trinca pode variar com o nível de carregamento aplicado e com o comprimento de trinca. Quando o nível crítico de intensidade de tensão é atingido ocorre à fratura (MARSHALL; LAWN; 1986).

2.5.3.1 Tenacidade à fratura pela Medida do Comprimento de Trincas

Evans e Charles durante a década de 70 do século passado desenvolveram o método de determinação da tenacidade à fratura por meio de medidas de trincas geradas por indentação (EVANS; CHARLES; 1976). Esse procedimento experimental consiste na preparação de uma superfície polida, que em seguida é indentada por penetrador Vickers. A carga utilizada depende do material analisado, devendo ser alta o suficiente para permitir a geração de trincas a partir dos cantos da indentação formada, mas não tão alta a ponto de gerar fragmentação da indentação residual. O contato com o indentador pode gerar diferentes geometrias de trincas, Figura 18, que dependem da carga utilizada e da dureza do material. Na maior parte dos casos o tipo das trincas geradas pelo indentador Vickers são *half-penny* (Figura 19 (a)) ou Palmqvist (Figura 19 (b)) (COOK; PHARR; 1990 e KERYVIN, HOANG, SHEN, 2007).

A partir de observações empíricas, Lawn e Fuller (1975) estabeleceram que a evolução de trincas mediana/radial deve obedecer à expressão $P/c^{3/2}$ e que há uma intensidade do campo de tensão concentrado na extremidade da trinca, K_C , dado pela Equação 18.

$$K_C = \chi \cdot \frac{P}{c^2}, \quad (18)$$

onde c é o comprimento da trinca radial e χ é um parâmetro adimensional relacionado com a geometria do penetrador e com o fator $(E/H)^{1/2}$, dado pela Equação 19:

$$\chi = \xi_0 \cdot \cot g(\phi) \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (19)$$

onde ϕ é a metade do ângulo entre as faces do indentador e ξ_0 é uma constante adimensional, E é o módulo elástico e H é a dureza (MARSHALL; LAWN, 1986). Relacionando as Equações 19 e 20 tem-se a Equação 20:

$$K = \xi_0 \cdot \cot g(\phi) \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}}, \quad (20)$$

Para que um material possa resistir à propagação de uma trinca, K_C deve ser menor que a tenacidade à fratura, K_{IC} , do mesmo (LAWN; FULLER, 1975; MARSHALL; LAWN, 1986).

Por meio do comprimento do raio de uma trinca radial c produzida é possível estimar o valor da tenacidade à fratura, K_{IC} , dado pela Equação 21 (ANSTIS, *et al.*, 1981) e Equação 22 (NIIHARA *et al.*, 1982). (LAWN, 1995, COOK; PHARR, 1990. LAWN; FULLER, 1975. MARSHALL; LAWN, 1986, CARTER; NORTON, 2013, QUINN, 2006 e KERYVIN *et al.*, 2007). Os comprimentos a , c e l são ilustrados na Figura 19:

$$K_{IC} = \xi \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \quad \text{para } c/a > 2,5 \quad (21)$$

$$K_{IC} = 0,035 \frac{H\sqrt{a}}{\phi} \left(\frac{E\phi}{H}\right)^{2,5} \left(\frac{l}{a}\right)^{-0,5} \quad \text{para } c/a < 2,5 \quad (22)$$

na qual $\xi_0 = \xi_0 \cdot \cot g(\phi)$ é uma constante adimensional que depende da geometria do indentador. Para materiais cerâmicos, utilizando-se um indentador Vickers, ξ tem o valor médio de $0,016 \pm 0,004$ (CARTER; NORTON, 2013), l é o comprimento da trinca e ϕ é um fator de restrição quando se usa a dureza Vickers ao invés da dureza Meyer (KERYVIN, HOANG, SHEN, 2007) e é igual a 3,55.

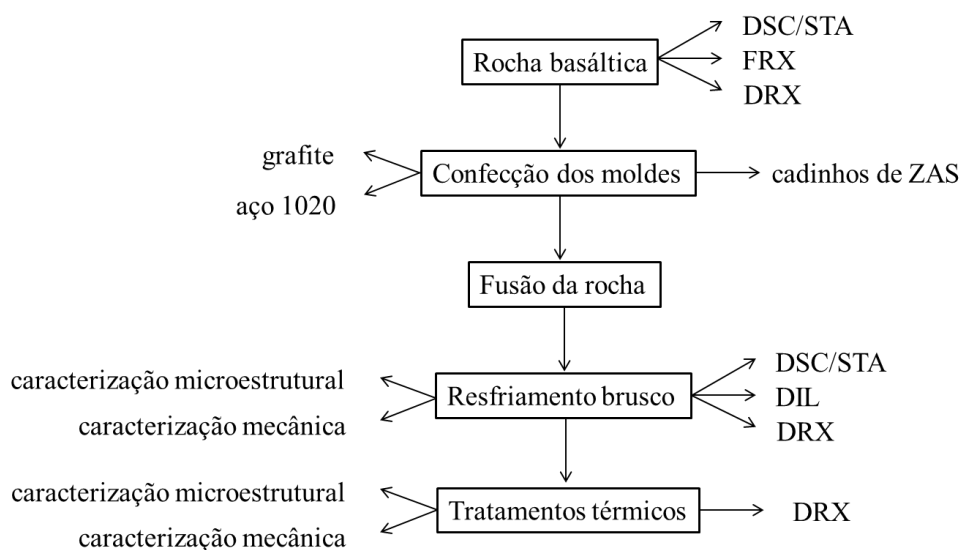
Deve-se ter atenção com os sistemas de unidade e também com a escolha de dureza nas equações de tenacidade à fratura pelo método do comprimento de trincas. A convenção mais usual na comunidade especializada em dureza, e aquela que é adotada em todos os padrões formais de dureza do mundo, é definir a dureza Vickers (HV) como a carga aplicada dividida pela área de contato das quatro faces da indentação, Equação 15. Por outro lado, muitos defensores da fratura por indentação definiram dureza como a carga aplicada dividida pela área de superfície projetada na indentação, Equação 23 (QUINN, G. D., 2006):

$$H = 0,002 \frac{P}{d^2} . \quad (23)$$

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A proposta deste trabalho fundamenta-se na determinação do desempenho mecânico de vitrocerâmicos obtidos a partir de rocha basáltica.

O fluxograma abaixo descreve resumidamente o procedimento experimental utilizado tanto para o processamento do material quanto para sua caracterização.



3.1 PREPARAÇÃO DO VIDRO

Os materiais utilizados neste trabalho foram obtidos a partir do basalto da Formação Serra Geral (FSG) identificada pelo IMC como amostra 0080-14. A análise química elementar e foi obtida por fluorescência de raios X (FRX) e foi realizada no LAMIR – Laboratório de Análise de Minerais e Rochas, UFPR, Curitiba – PR.

O forno elétrico utilizado para a fusão da rocha é do tipo *bottom load*, da marca Nabertherm, Figura 23 (a).

Foram fabricados moldes com o formato de disco/cilindro em grafite e aço 1020, Figura 23 (b), (c) e (d). O basalto foi fundido à temperatura de 1550 °C e vertido tanto no molde de grafite quanto no molde metálico de aço 1020, no qual se encontrava à temperatura ambiente de 23 °C, proporcionando o resfriamento brusco da rocha e favorecendo a obtenção de um corpo vítreo.

Figura 23 – (a) forno para fusão do basalto, (b) e (c) moldes metálicos e (d) molde de grafite.



Fonte: Autor.

Os cadinhos utilizados para a fusão da rocha foram fabricados no IMC em aluminossilicato de zircônio (ZAS), uma vez que suportam altas temperaturas e a sua resistência ao choque térmico é mais elevada quando comparada com os fabricados em alumina. Os cadinhos de ZAS após o resfriamento não resistiram ao choque térmico, tendo sido descartados após cada fusão.

Figura 24 - (a) cadinhos de ZAS e (b) cadinhos de ZAS descartados depois de utilizados.



Fonte: Autor.

3.2 ANÁLISES TÉRMICAS

3.2.1 Análise Térmica Simultânea (STA)

A análise térmica simultânea possibilita a medição de propriedades termofísicas dos materiais em função de ciclos de temperatura ou em função de tempos a uma temperatura constante.

O vidro de basalto foi submetido à análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC - *Differential Scanning Calorimeter*), em equipamento modelo STA 449 F3 Jupiter da marca Netzsch, Alemanha. O vidro de basalto foi moído em almofariz e pistilo de ágata. 35 mg de vidro de basalto moído foram pesados em cadinho de platina em uma balança analítica marca Shimadzu, resolução de 1.10^{-5} g, e submetido a temperaturas entre 25 e 1300 °C, a uma taxa de aquecimento e resfriamento e de 10 °C/min em atmosfera oxidante. O ensaio foi realizado seguindo a norma DIN 51006, no Laboratório Thomas Netzsch de Análise Térmica I, no IMC.

3.2.2 Dilatometria

A dilatometria é uma técnica termoanalítica utilizada para medir a expansão e contração de sólidos, pós e pastas quando submetidos à temperatura e tempos controlados. É possível obter informações sobre processos de queima, influência de aditivos, densificação e retração das amostras, transição de fases, etc.

O pó de basalto vítreo foi prensado em forma de disco com diâmetro de 12 mm e altura de 5 mm em uma prensa hidráulica da marca Nowak, Brasil. Foi aplicada pressão de 23 MPa (230 bar) em ambos os lados do molde metálico por 60 s. A amostra foi ensaiada no dilatômetro modelo DIL 402 PC da marca Netzsch, Alemanha, com taxa de aquecimento de 5 °C/min da temperatura de 25 a 800 °C em atmosfera oxidante (fluxo de ar sintético), para obtenção da temperatura de transição de fases (T_g). O ensaio foi realizado no Laboratório Thomas Netzsch de Análise Térmica I, no IMC, de acordo com a norma DIN 51045.

3.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

O vidro de basalto foi submetido à temperatura de recozimento (*annealing*) na temperatura de transição vítrea, T_g , identificada pela análise de dilatometria. A temperatura de

recozimento identificada é próxima da temperatura da maior taxa de nucleação encontrada para esse tipo de vidro de basalto, 650 °C (KLEIN, *et al.*, 2019). O recozimento e a nucleação foram realizados na mesma etapa (temperatura e tempo) e, daqui em diante, o tratamento térmico será chamado de recozimento. Os tratamentos térmicos para a cristalização do vidro de basalto deste trabalho foram conduzidos na temperatura 1070 °C. As temperaturas e tempos utilizados para o recozimento e para a cristalização são apresentados na Tabela 2. Os tratamentos térmicos foram realizados em forno gradiente da marca Termolab, Portugal.

Tabela 2 - Temperaturas e tempos de tratamentos térmicos.

Amostra	Recozimento T = 654 °C	Cristalização T = 1070 °C
	TEMPO	
<i>N</i>	0	0
<i>C+A</i>	40 min	40 min
<i>C+A+6h</i>	40 min	6 h
<i>C+A+36h</i>	40 min	36 h

Fonte: Autor.

As amostras foram codificadas de acordo com os tratamentos térmicos aplicados. A amostra *N* foi obtida por fusão e resfriamento brusco do vidro de basalto, ou seja, nenhum tratamento térmico após resfriamento foi realizado. Diferentes amostras *N* com 20 mm de diâmetro e 3 mm espessura, aproximadamente, foram submetidas a tratamentos térmicos de recozimento (*A*) a 654 °C por 2400 s (40 min) e cristalização (*C*) a 1070 °C em tempos de 2400 s (40 min), 21600 s (6 h) e 129600 s (36 h) e receberam os códigos *C+A*, *C+A+6h* e *C+A+36h*, respectivamente.

3.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

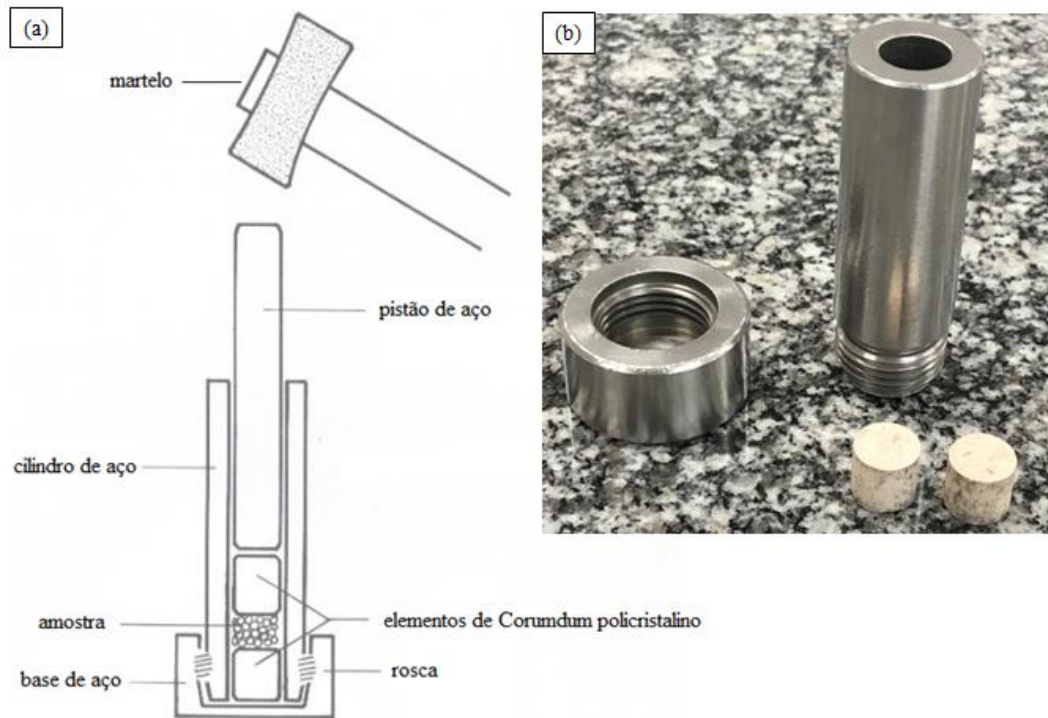
Os vidros com diferentes tratamentos térmicos foram submetidos à análise de DRX, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o objetivo de analisar a estrutura do vidro, o índice de cristalinidade e as fases cristalinas desenvolvidas.

3.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X foi realizada para identificar as fases cristalinas presentes após os diferentes tratamentos térmicos do vidro de basalto e da rocha natural. As amostras foram previamente moídas em um percussor, Figura 25, e peneiradas em granulometria abaixo de 0,5 mm. Foram separados 5 cm³ de material peneirado abaixo de 0,5 mm e colocados em

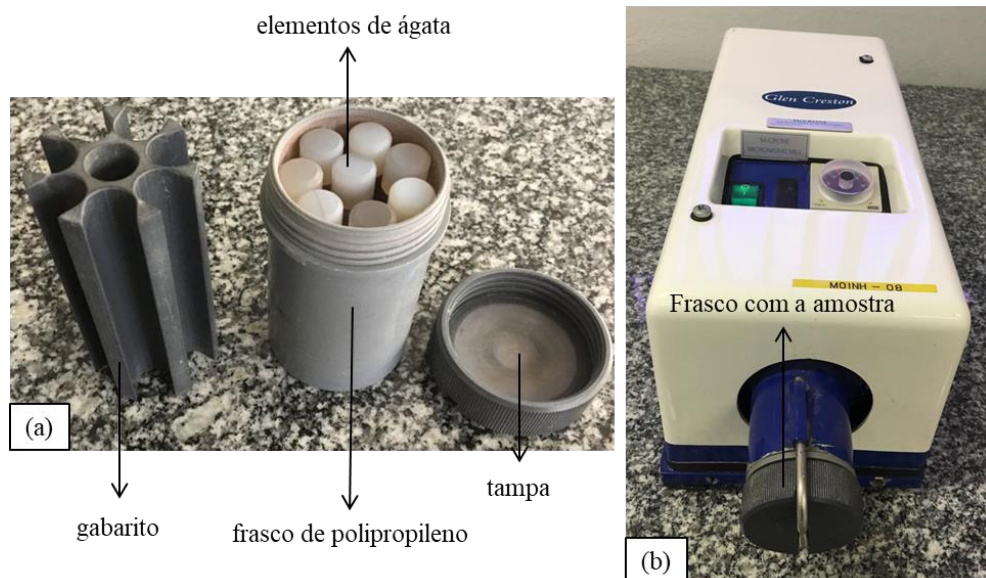
frasco de polipropileno juntamente com 48 elementos de ágata pré dispostos por um gabarito, Figura 26. O frasco foi posicionado em moinho de alta energia McCRONE, USA, onde permaneceu em agitação de 50 Hz por 5 min.

Figura 25 - Preparação das amostras para DRX (a) desenho técnico do procedimento e (b) acessório percussor.



Fonte: Adaptado de McCrone, User Manual, Glen Creston, Inglaterra.

Figura 26 – (a) gabarito, frasco de polipropileno e elementos de ágata e (b) moinho McCRONE, USA.



Fonte: Autor.

O difratômetro utilizado é da marca Bruker, Alemanha, modelo Advance D8. Os parâmetros empregados para a análise foram: radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) a 40 kV e 30 mA, varredura $10 < 2\theta < 100^\circ$, passo de $0,05^\circ$ e tempo de aquisição de 4 s.

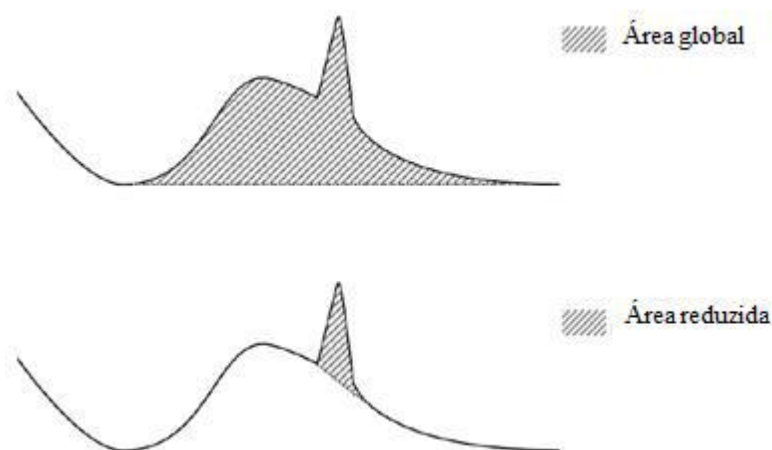
A quantidade de fase cristalina e amorfa foi estimada semi-quantitativamente com o auxílio do programa computacional DIFRAC.EVA versão 4.0, da Bruker, Alemanha. O índice de cristalinidade, IC , de cada amostra foi avaliado levando em conta a proporção da área dos picos de Bragg para a área global no modelo de difração de raios X correspondente. O IC foi calculado a partir das Equações 24 e 25:

$$\% \text{fase amorfa} = \frac{\text{área global} - \text{área reduzida}}{\text{área global}} \times 100 \quad (24)$$

$$IC = 100 - \% \text{fase amorfa} \quad (25)$$

A Figura 27 ilustra as área global e área reduzida utilizada para cálculo do IC .

Figura 27 - Área global e área reduzida para cálculo do IC .



Fonte: DRIFRACT.EVA User Manual, Bruker, Alemanha (2014).

3.4.2 Microscopia Óptica (MO)

Com o auxílio do *software* AxioVision acoplado a um microscópio de luz refletida modelo Axio Vision MAT1, da marca Zeiss, Alemanha, foi possível estimar a quantidade de cristais desenvolvidos nas amostras de vidro de basalto após os diferentes tratamentos térmicos. As imagens das amostras para os diferentes tratamentos térmicos foram comparadas

na ampliação de 1500x, com o objetivo de revelar o crescimento e a quantidade de cristais desenvolvidos.

3.4.2.1 Preparação de amostra para microscopia óptica

As amostras foram cortadas em uma cortadeira modelo Techcut 5 da marca Allied High Tech Products, USA. Utilizou-se um disco diamantado Allied 6" x 0,02" x 0,5", com velocidade de 4500 rpm, avanço de 1,25 mm/mim e fluido lubrificante-refrigerante.

As amostras foram secas em estufa da marca Tecnal TE-394/2, Brasil, a 110 °C por aproximadamente 20 h. As amostras foram embutidas a frio em resina poliéster, onde permaneceram por 24 h à temperatura ambiente para cura da resina.

Uma politriz modelo Tegramin 20 da marca Struers, Dinamarca, com porta amostra para quatro amostras foi utilizada para o lixamento e o polimento das amostras. Lixas com diamante impregnado do sistema padrão europeu, Grana FEPA P, P220 (68 µm), P500 (30 µm), P1200 (15 µm) e P4000 (5 µm) foram utilizadas para desbaste e polimento. Panos com suspensão de partículas de diamante de 3 µm e 1 µm, da marca Struers, foram utilizados para o polimento final.

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo S-4100 da Hitachi, Japão, do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, Portugal, foi utilizado para avaliar a superfície, a microestrutura e propagação das trincas geradas nas amostras de vidro. A voltagem de aceleração utilizada foi de 25 kV e os aumentos utilizados variaram entre 100 e 10.000 vezes.

3.4.3.1 Preparação de amostra para MEV

Os procedimentos para o corte, embutimento, lixamento e polimento das amostras foram os mesmo utilizados para as análises em MO.

Complementarmente, as amostras foram submetidas a ataque químico a 25 °C em soluções 2% (v/v) de HF (ácido fluorídrico) por 1 min. O objetivo do ataque é revelar a microestrutura dos vitrocerâmicos produzidos nos diferentes tratamentos térmicos.

3.4.4 Densidade Aparente

A densidade foi medida seguindo os procedimentos estabelecidos pela norma ASTM C373-88 (2006). As amostras foram secas a temperatura de 110°C em estufa e medidas suas massas a seco em balança da marca Shimadzu, modelo AUX220 com precisão de 0,1 mg. Com o dispositivo para medição de Arquimedes (Figura 28) foi medida a massa submersa.

Figura 28 - Dispositivo de medição de Arquimedes para obtenção da massa submersa.



Fonte: Autor.

3.5 ENSAIOS MECÂNICOS

3.5.1 Módulo de elasticidade

Ensaios de indentação instrumentados foram empregados para avaliar o módulo de elasticidade. As medições foram feitas usando um ultramicrodurômetro instrumentado modelo DUH-211S da Shimadzu Corporation, Japão. Dez (10) indentações foram feitas sob carga máxima aplicada de 2 N, utilizando uma ponteira de diamante Berkovich.

O módulo de elasticidade foi calculado a partir dos dados de carga e descarga e profundidade de contato, de acordo com o método de Oliver e Pharr, 1992, assumindo um coeficiente de Poisson estimado de 0,25, ver Equação 17.

A superfície das amostras foi polida conforme descrito no tópico 3.4.2.1.

3.5.2 Dureza (HV)

Os testes de dureza foram realizados utilizando-se um microdurômetro modelo HMV-G da marca Shimadzu, Japão, com um indentador Vickers e carga aplicada de 4,9 N (0,5 kgf) e 9,81 N (1 kgf) mantidas por 10 s para cada uma das 30 indentações. A dureza foi calculada de acordo com a Equação 15 e Equação 23.

As medidas de dureza seguiram a norma ASTM C1327-15 que especifica os padrões e métodos que devem ser utilizados para os ensaios (ASTM, 2015).

Um material de referência padrão (SRM 2831) foi utilizado para verificar a calibração do microdurômetro. O material consiste em uma amostra de carbetto de tungstênio prensado isostaticamente a quente com dimensões de 25 mm de diâmetro e 9,5 mm de altura. O tamanho médio dos grãos de carbetto é aproximadamente 0,5 μm . A amostra padrão é retificada e polida. A dureza, HV, é uniforme a superfície polida, 15 GPa. O microdurômetro estava calibrado e não foi necessário ajustar a calibração.

3.5.3 Tenacidade à fratura (K_{IC})

A tenacidade à fratura do vitrocerâmico foi determinada utilizando-se um microdurômetro modelo HMV-G da marca Shimadzu, Japão, com um indentador Vickers com carga aplicada de 9,81 N mantida por 10 s para cada uma das 30 indentações. A equação utilizada para as amostras está de acordo com a relação c/a para cada uma das medidas, ANEXO A. Quando $c/a > 2,5$, a tenacidade à fratura das amostras foi calculada pela Equação 21 como sugerido por Anstis *et al.*, 1981. Quando $c/a < 2,5$, a tenacidade à fratura das amostras foi calculada pela Equação 22, como sugerido por Niihara *et al.*, 1982.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Processamento do vidro da rocha basáltica

Para a fusão da rocha foram inicialmente utilizados cadinhos de alumina. Porém estes não suportaram o choque térmico imediatamente após remoção das amostras do forno. Os cadinhos de ZAS fabricados no IMC foram essenciais na utilização da fusão das rochas, uma vez que a faixa de variação do coeficiente de dilatação térmica do ZAS é menor que a da alumina, $4,0-5,5 \times 10^{-6}/K$ e $4,5-10,9 \times 10^{-6}/K$, aproximadamente, para o ZAS (MEDVEDOVSKI, 2006) e alumina (AZOM, 2019), respectivamente. Com os experimentos das fusões percebeu-se que os cadinhos deveriam ter pelo menos 3 mm de espessura para suportar as tensões geradas no resfriamento.

Algumas amostras de vidro, quando vertidas em superfície metálica à temperatura ambiente, não resistiram à redução brusca da temperatura e acabaram estilhaçadas devido às tensões internas ocasionadas pelo choque térmico. O recozimento à temperatura de 654 °C por 40 min tornou-se necessário logo após o vidro fundido ser resfriado no molde.

Com o objetivo de obter amostras de vidro do basalto com geometria definida foi fabricado um molde de grafite. O grafite possui uma condutividade térmica menor que a do aço de 14,3 W/mK para 51,9 W/mK. Deste modo, o material fundido poderia resfriar mais lentamente e, possivelmente, livre de tensões catastróficas. A Figura 29 mostra o molde de grafite com amostra do basalto fundido.

Figura 29 - Molde de grafite com amostra do basalto fundido.



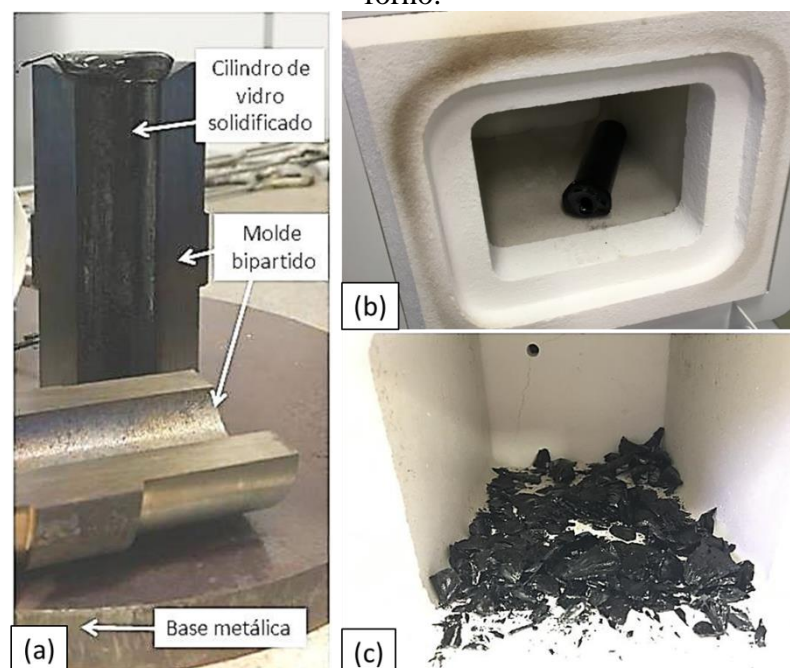
Fonte: Autor.

Na Figura 29, observa-se pela diferença de cor que a parte mais próxima da superfície resfriou rapidamente (área escura da amostra), mas a taxa de resfriamento mais próxima do centro foi menor (área vermelha da amostra). Isso provocou um elevado gradiente de temperatura entre a superfície e o núcleo da amostra, deixando o material tensionado que ao ser removido do molde, estilhaçou.

Posterior ao molde de grafite foi fabricado um molde metálico bipartido, Figura 30 (a), no formato cilíndrico. Com o molde em geometria cilíndrica seria possível o corte no sentido da seção transversal da amostra, obtendo-se corpos de prova em formato de disco delgado e permitindo assim que o módulo de elasticidade fosse medido seguindo as recomendações da norma ASTM C1259-15.

O basalto fundido foi vertido no molde metálico bipartido. Após a fusão, o molde metálico foi aberto, Figura 30 (a), o cilindro de vidro obtido retirado e levado para tratamento térmico em mufla, Figura 30 (b), para alívio de tensões. A mufla estava pré-aquecida na temperatura de 654 °C (equivalente a Tg do material). Tendo em consideração as dimensões e a massa do material fundido (20 x 80 mm e 70 gramas), constatou-se que o tempo necessário para que o material atingisse e estabilizasse a temperatura de 654 °C não havia sido suficiente e o cilindro de vidro novamente não suportou as tensões internas, estilhaçando dentro do forno, Figura 30 (c).

Figura 30 – (a) Molde metálico bipartido com o basalto fundido, (b) mufla + cilindro de basalto pronto para o alívio de tensões a 654 °C e (c) vidro do basalto estilhaçado dentro do forno.



Fonte: Autor.

Só foi possível a obtenção da geometria definida cilíndrica para o vidro quando, após a fusão, tanto o cilindro quanto a amostra do vidro foram diretamente para o forno, a 654 °C, evitando o choque térmico no trajeto de aproximadamente três metros entre a bancada do forno de fusão e a mufla para o alívio de tensões.

4.2 Caracterização da rocha

A Tabela 3 apresenta os óxidos encontrados por FRX para o basalto da Formação Serra Geral comparada com outros basaltos da literatura.

Tabela 3 - Resultado de FRX da amostra 0080-14 e de rochas basálticas de outros locais do planeta. Os valores são em % de massa. Todo Fe detectado está expresso em Fe₂O₃.

Fonte	Óxidos									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₆
Brasil, o Autor	50,57	13,83	13,39	10,13	6,11	0,70	2,45	1,33	0,20	0,15
Turquia, Yilmaz <i>et al.</i> , 1996	45,91	12,16	10,74	9,12	12,16	4,25*		2,93	-	-
Sérvia, Matovic <i>et al.</i> , 2003	49,33	16,13	6,49	8,87	6,48	2,70	3,30	1,94	0,14	-
Rússia, Manylov, <i>et al.</i> , 2013	56,00	15,50	9,90	8,70	4,00	2,40	2,30	1,10	-	-
Sérvia, Cocic, <i>et al.</i> , 2010	47,92	16,84	9,54	11,31	8,01	3,18	2,08	1,46	-	-
Dinamarca, Jensen, <i>et al.</i> , 2009	42,10	17,50	6,80	20,40	9,00	1,00	1,40	0,80	0,10	0,50
Egito, Hassaan, <i>et al.</i> , 2015	48,39	13,98	12,63	9,16	6,92	0,79	2,50	-	-	-
Eslovênia, Vlase, <i>et al.</i> , 2007	50,82	12,05	9,28	15,48	11,08	1,14*		0,15	-	-

*valores apresentados na forma de Na₂O+K₂O.

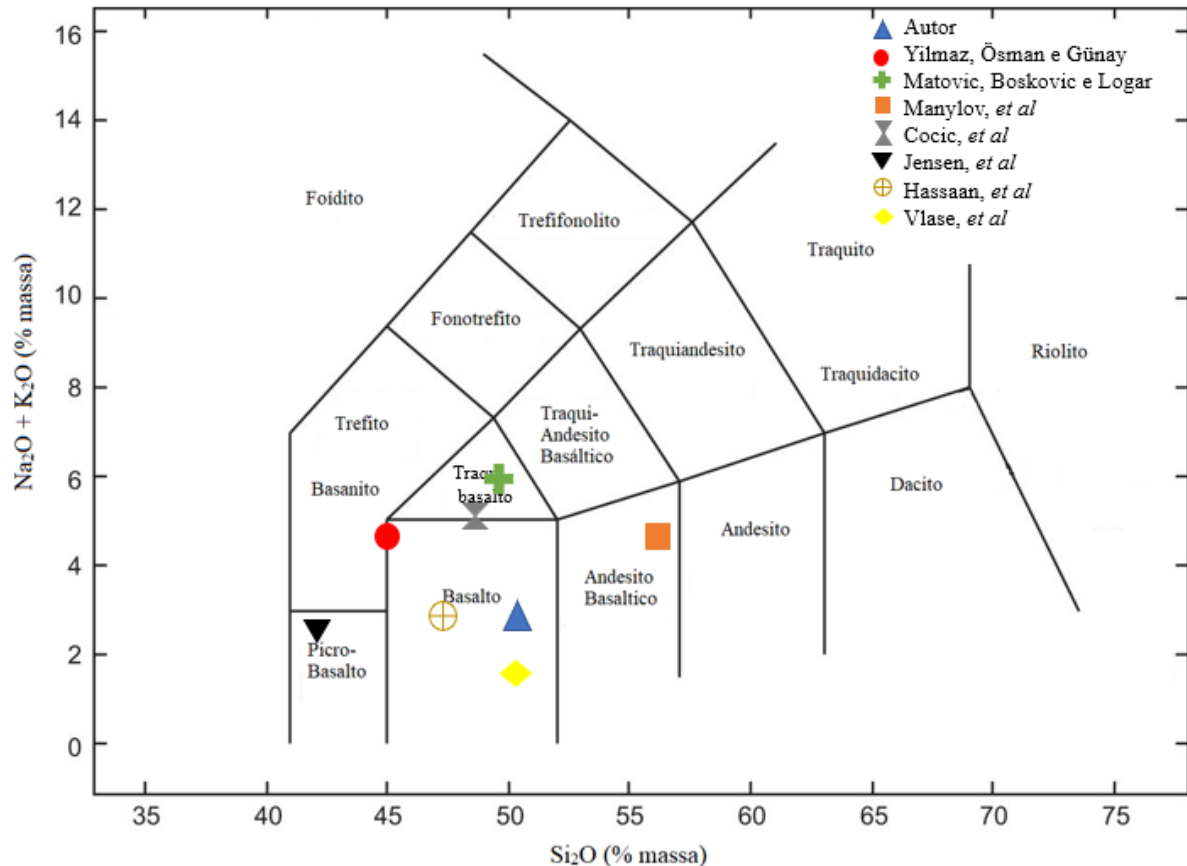
Fonte: Autor.

De acordo com a Tabela 3, e por se tratar de uma rocha natural, nota-se a diferença na quantidade dos óxidos encontrados para as diferentes rochas basálticas. A maior diferença é para o basalto descrito por Jensen e colaboradores por se tratar de um produto sintético (fibras de basalto), onde o material apresenta teor de CaO de 20,40 %m.

Os percentuais de SiO₂, Na₂O e K₂O foram utilizados para identificar o tipo de rocha utilizado por diferentes autores de acordo com o diagrama TAS (Figura 31).

A Tabela 4 apresenta a localização do basalto estudado por diferentes autores e com a identificação de acordo com o diagrama TAS.

Figura 31 – Identificação do basalto utilizado em diferentes trabalhos de acordo com o diagrama TAS.



Fonte: Autor.

Tabela 4 - Localização e identificação da rocha de acordo com o diagrama TAS.

Fonte	Localização	Identificação diagrama TAS
Autor	Rio Grande do Sul, Brasil	Basalto
Yilmaz <i>et al.</i> , 1996	Trácia, Turquia	Basalto
Matovic <i>et al.</i> , 2003	Vrelo, Sérvia	Traqui-basalto
Manylov, <i>et al.</i> , 2013	Moscou, Rússia	Andesito Basáltico
Cocic, <i>et al.</i> , 2010	Vrelo, Sérvia	Traqui-basalto
Jensen, <i>et al.</i> , 2009	Rockwool [®] , Dinamarca	Picro-basalto
Hassaan, <i>et al.</i> , 2015	Egito	Basalto
Vlase, <i>et al.</i> , 2007	Sanovita, Romênia	Basalto

Fonte: Autor.

Com o auxílio do diagrama TAS, as rochas identificadas como basalto pelos autores da região da Sérvia, Rússia e Dinamarca (Tabela 4), seriam identificadas e classificadas como traqui-basalto, andesito basáltico e picro-basalto. Vale lembrar que a classificação TAS é restrita a somente três óxidos e que o vidro base resultante de cada rocha tem suas propriedades fortemente dependentes da complexa interação entre todos os demais óxidos

presentes. Digno de nota é a composição química do basalto descrito por Hassaan e colaboradores, a qual é muito semelhante à deste trabalho, Tabela 5, tendo em conta a localização no Egito no nordeste da África (WIKIBOOKS, 2019).

Tabela 5 - Comparativo entre basalto do Brasil x Egito.

Fonte	Óxidos									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₆
Brasil, o Autor	50,57	13,83	13,39	10,13	6,11	0,70	2,45	1,33	0,20	0,15
Egito, Hassaan <i>et al.</i> , 2015	48,39	13,98	12,63	9,16	6,92	0,79	2,50	-	-	-
Média	49,48	13,91	13,01	9,65	6,52	0,75	2,48	-	-	-
Desvio da media	1,09	0,08	0,38	0,49	0,41	0,05	0,02	-	-	-

Fonte: Autor.

A análise de FRX fornece apenas a quantidade de ferro expressa na forma de Fe₂O₃, ou seja, a quantidade de ferro total, não havendo a separação de íons ferro nos seus diferentes estados de oxidação. O trabalho descrito por Zorzi e colaboradores, 2019, determinou a partir do ferro total (análise de fluorescência de raios X) e o aumento da massa de uma amostra de rocha ao se mudar o gás de purga de inerte para oxidante, em alta temperatura, numa análise termogravimétrica. Os percentuais de ferro encontrados em dois estados de oxidação, Fe²⁺ e Fe³⁺, foram expressos em FeO e Fe₂O₃ para o mesmo basalto desse estudo. A Tabela 6 apresenta os valores da composição química normalizados para o basalto da FSG, apresentado por Zorzi e colaboradores, 2019, que correspondem aos mesmos valores para a rocha em estudo deste trabalho, e para o estudo apresentado por Matovic *et al.*, 2003, que apresentaram os valores dos íons de óxido de ferro em separado. Os demais resultados mostrados na Tabela 3 não apresentam os percentuais de óxido de ferro II (FeO) e óxido de ferro III (Fe₂O₃) em separado.

Tabela 6 - Composição química da rocha basáltica da Formação Serra Geral e de estudo da literatura apresentado em %m. de óxidos após normalização.

Fonte	Óxidos										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₆
Zorzi, <i>et al.</i> , 2019	51,30	14,10	7,40	5,80	10,50	6,53	0,70	2,26	1,34	0,20	0,15
Matovic, <i>et al.</i> , 2003	49,33	16,13	3,81	2,68	8,87	6,48	2,70	3,30	1,94	0,14	-

Fonte: Autor.

Com a normalização da rocha basáltica da FSG, Tabela 6, e utilizando o diagrama TAS, Figura 31, percebe-se que pela nova quantidade de SiO₂, a rocha deste estudo é considerada uma rocha andesito basáltica, como também descrito por Zorzi e colaboradores, 2019.

Os valores da composição química do basalto da FSG, apresentado na Tabela 3, também foram normalizados após a separação dos íons de ferro por Echeverrigaray, 2016 (Fe₂O₃ = 7,60% e FeO = 5,80) e Lima, 2017 (Fe₂O₃ = 7,36% e FeO = 5,83). Os valores apresentados estão próximos do descrito neste trabalho. Segundo Echeverrigaray, 2016, os valores de FeO e Fe₂O₃ estão de acordo com valores encontrados na literatura para essa rocha (ECHEVERRIGARAY, 2016 e LIMA, 2017).

Segundo Holand e Beall, 2012, se a razão entre os óxidos de ferro (Fe₂O₃/FeO) for maior ou igual a 0,50, o basalto, quando tratado termicamente após fusão, irá favorecer a formação de uma estrutura vitrocerâmica do vidro de rocha. Para a rocha natural utilizada neste estudo o valor é de 1,28, indicando que irá transformar em material vitrocerâmico o vidro da rocha quando este for adequadamente tratado termicamente.

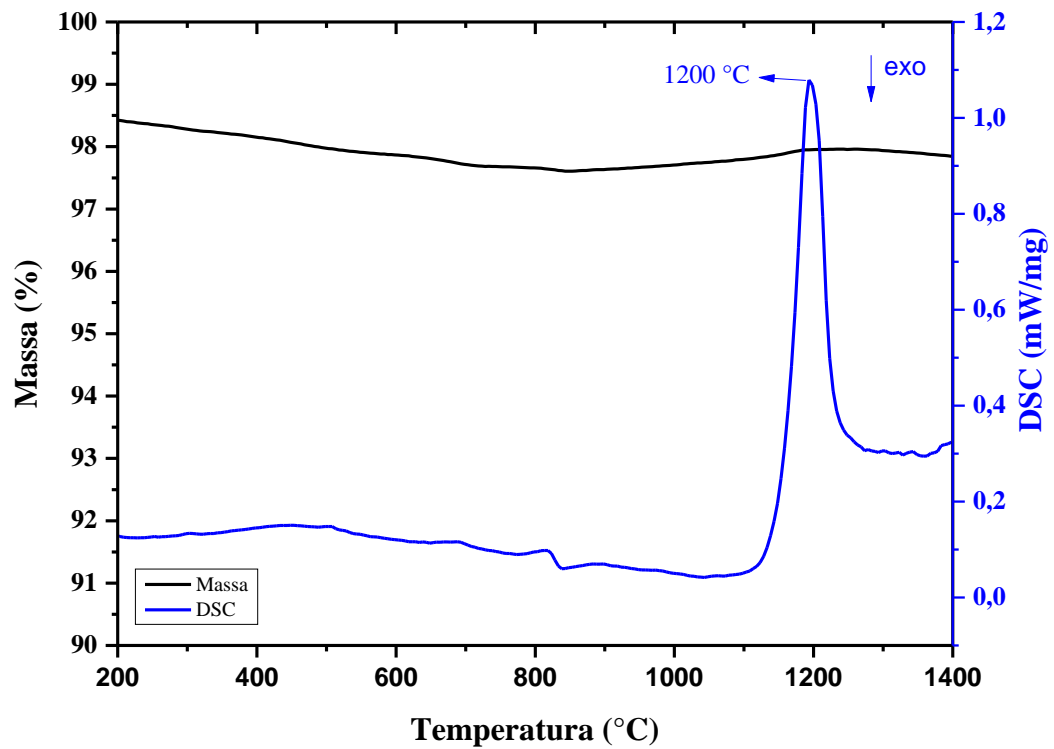
O agente de nucleação para o início da cristalização é atribuído ao agrupamento do Fe³⁺ na estrutura do vidro que, mediante aquecimento entre 650 e 800 °C reage com o oxigênio e forma a magnetita (FeO·Fe₂O₃) (HOLAND; BEALL, 2012). Mesmo os autores descritos na Tabela 3 terem apresentado só os %m. de ferro total, percebe-se que os %m. são menores que os encontrados na rocha da FSG.

A partir dos ensaios de STA foi possível avaliar o comportamento térmico da rocha natural. A Figura 32 apresenta os eventos térmicos da rocha basáltica natural em atmosfera oxidante. A curva de DSC apresenta apenas um evento endotérmico a 1200 °C relacionado com a fusão das fases cristalinas da rocha, identificadas por DRX, Figura 33.

Por meio da técnica de DRX, foi possível observar o padrão de difração da amostra de rocha basáltica natural e do vidro obtido, Figura 33. Os percentuais semi-quantitativos para o índice de cristalinidade (IC) calculados, Equação 25, foram de 80%, para a rocha natural e 1%, para o vidro de basalto.

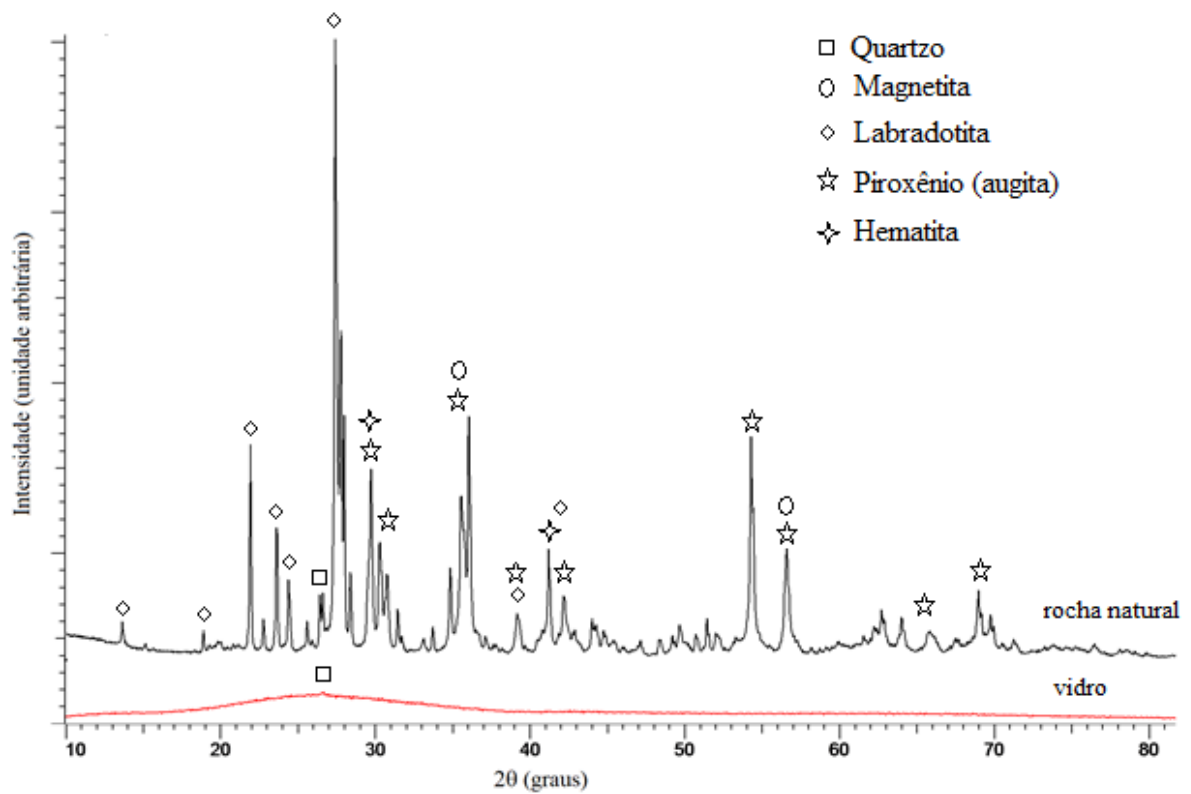
Conforme apresentado na Figura 32, em que a rocha não apresenta picos exotérmicos e, na Figura 33, em que não se observam picos de fases cristalinas no vidro, fica evidenciada a vitrificação do material.

Figura 32 – DSC/STA da rocha natural em atmosfera oxidante.



Fonte: Autor.

Figura 33 - Difratoograma da rocha basáltica e do vidro da rocha basáltica.

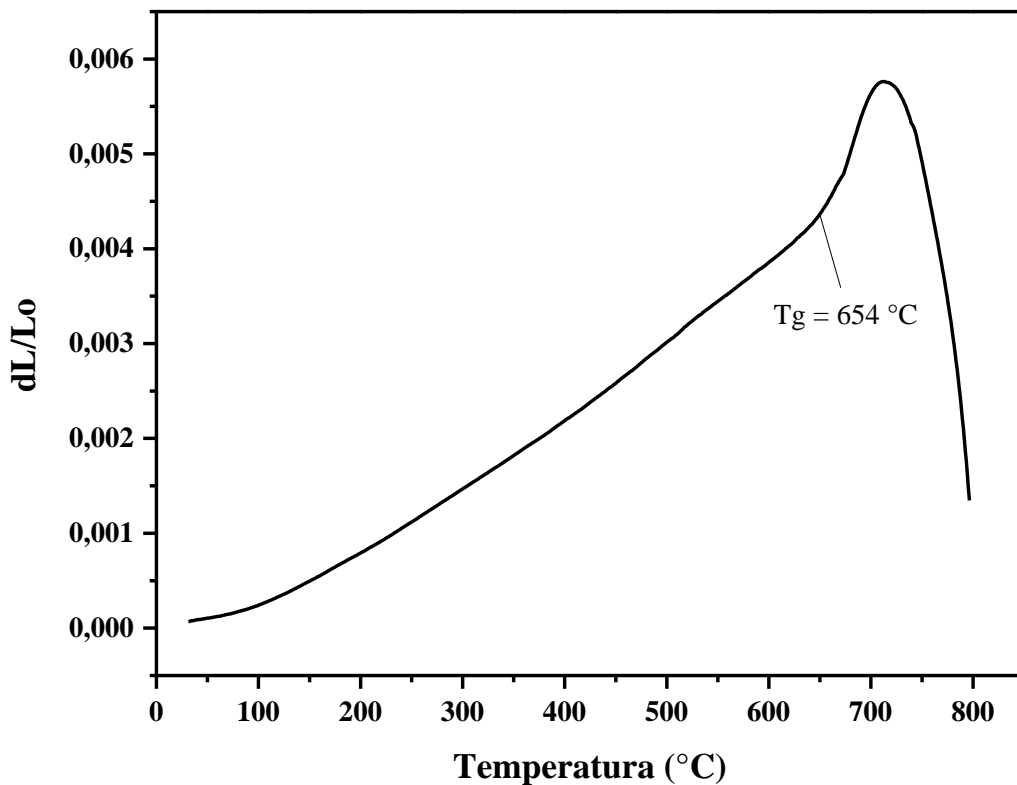


Fonte: Autor.

4.3 Caracterização do vidro

Com auxílio da dilatométrica do vidro de basalto, Figura 34, foi identificado o ponto de transição vítrea, $T_g = 654 \text{ }^\circ\text{C}$, que está relacionado com o início da movimentação da estrutura amorfa e, conseqüentemente, com a viscosidade do vidro formado. Este resultado foi utilizado para definir a temperatura de recozimento com o uso do gráfico da Figura 35.

Figura 34 - Dilatometria do vidro de basalto.



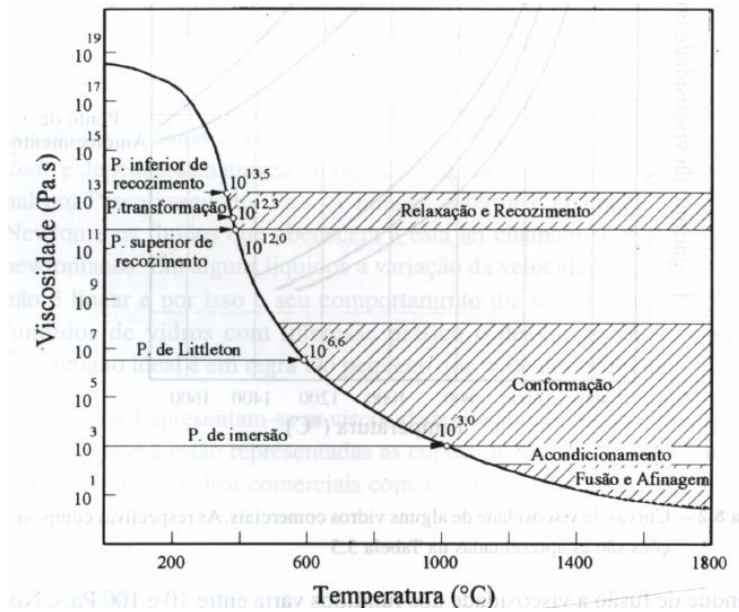
Fonte: Autor.

A curva apresentada na Figura 35 apresenta a viscosidade do vidro em função da temperatura. As áreas demarcadas indicam o intervalo de viscosidade associados aos processos de relaxação e recozimento, conformação, acondicionamento, fusão e afinagem de vidros. A viscosidade do vidro entre 10^{12} e $10^{13,5}$ Pa.s indica que o vidro está sendo submetido ao alívio de tensão. Essa viscosidade tem correspondência com a T_g encontrada na análise dilatométrica.

O vidro de basalto foi analisado por calorimetria diferencial de varredura (DSC), onde foram identificados três picos exotérmicos, Figura 36. As temperaturas de cristalização identificadas foram de $764 \text{ }^\circ\text{C}$, $917 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1070 \text{ }^\circ\text{C}$. Os tratamentos térmicos para a cristalização do vidro de basalto deste trabalho foram conduzidos na temperatura de 3º pico exotérmico,

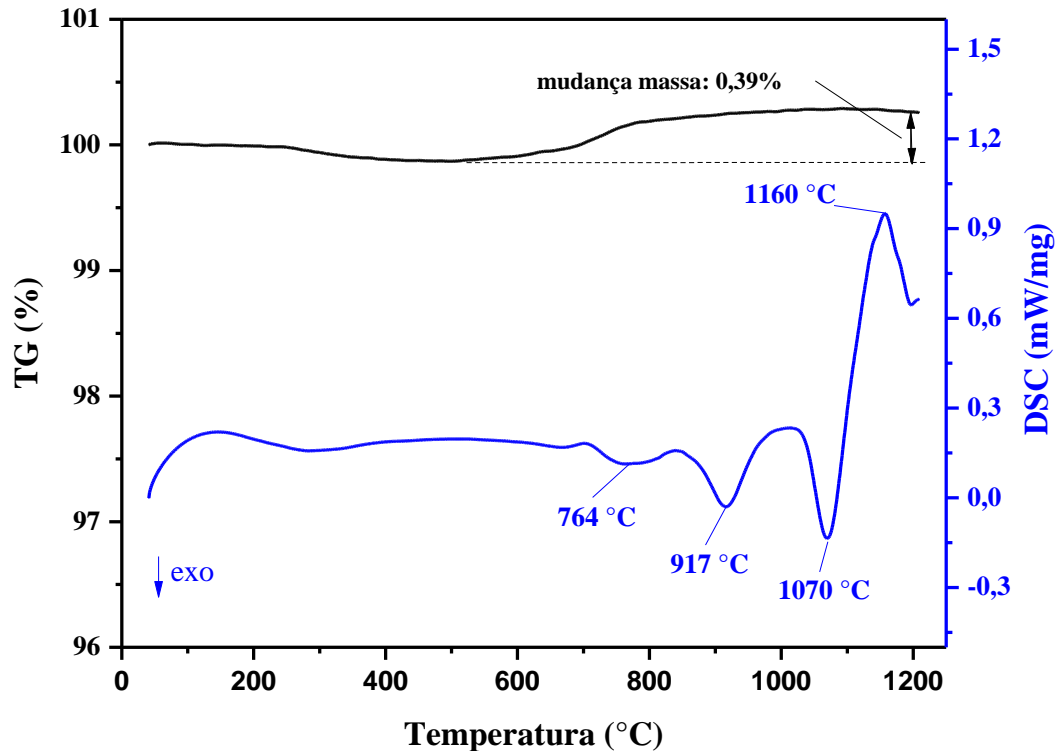
1070 °C, onde, de acordo com as análises de DRX do basalto encontrado na literatura (KLEIN, *et al.*, 2019 e LIMA, 2016), apresentam mais fases e picos com maiores intensidades.

Figura 35 - Curva típica de viscosidade-temperatura de um vidro, com indicação dos principais pontos fixos e intervalos de viscosidade.



Fonte: FERNANDES, 1999.

Figura 36 – DSC/STA do vidro de basalto.

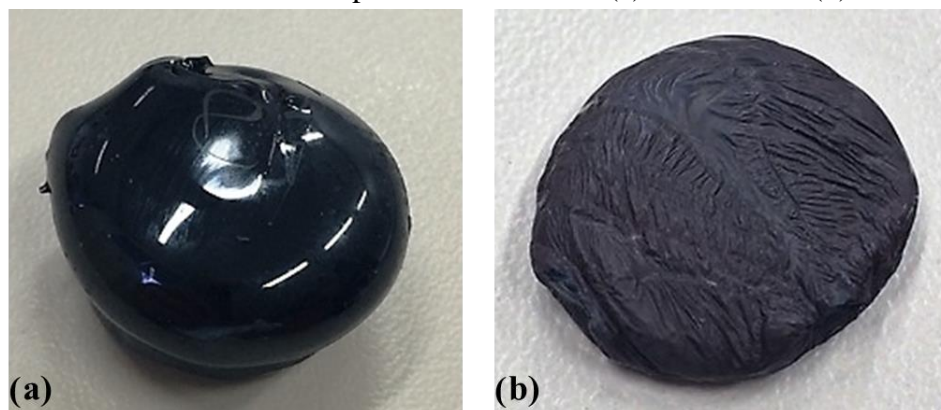


Fonte: Autor.

Na Figura 36, a curva de DSC apresenta um pico endotérmico de 1160 °C o qual representa a temperatura de fusão das fases cristalinas desenvolvidas no aquecimento do vidro de rocha. O ganho de 0,39% de massa, segundo a literatura, está relacionado com a oxidação do Fe^{+2} e Fe^{+3} nessa temperatura (KARAMANOV *et al.*, 2000). Segundo Zorzi e colaboradores, 2019, o ganho de massa identificado na análise de DSC foi utilizado para quantificar o Fe^{+2} e o Fe^{+3} .

A Figura 37 apresenta corpos de prova após a vitrificação e devitrificação. Percebe-se que a amostra N, Figura 37 (a), possui brilho típico de vidros, como foi identificado no difratograma da Figura 33. Já para a amostra após o tratamento térmico para cristalização, Figura 37 (b), nota-se a superfície opaca, com tons cinza avermelhados devido à cristalização e oxidação parcial do ferro superficial. Essa diferença na cristalização pode ser comprovada no difratograma da Figura 38.

Figura 37 - Amostras de basalto após serem fundidas (a) amostra N e (b) amostra C+A.



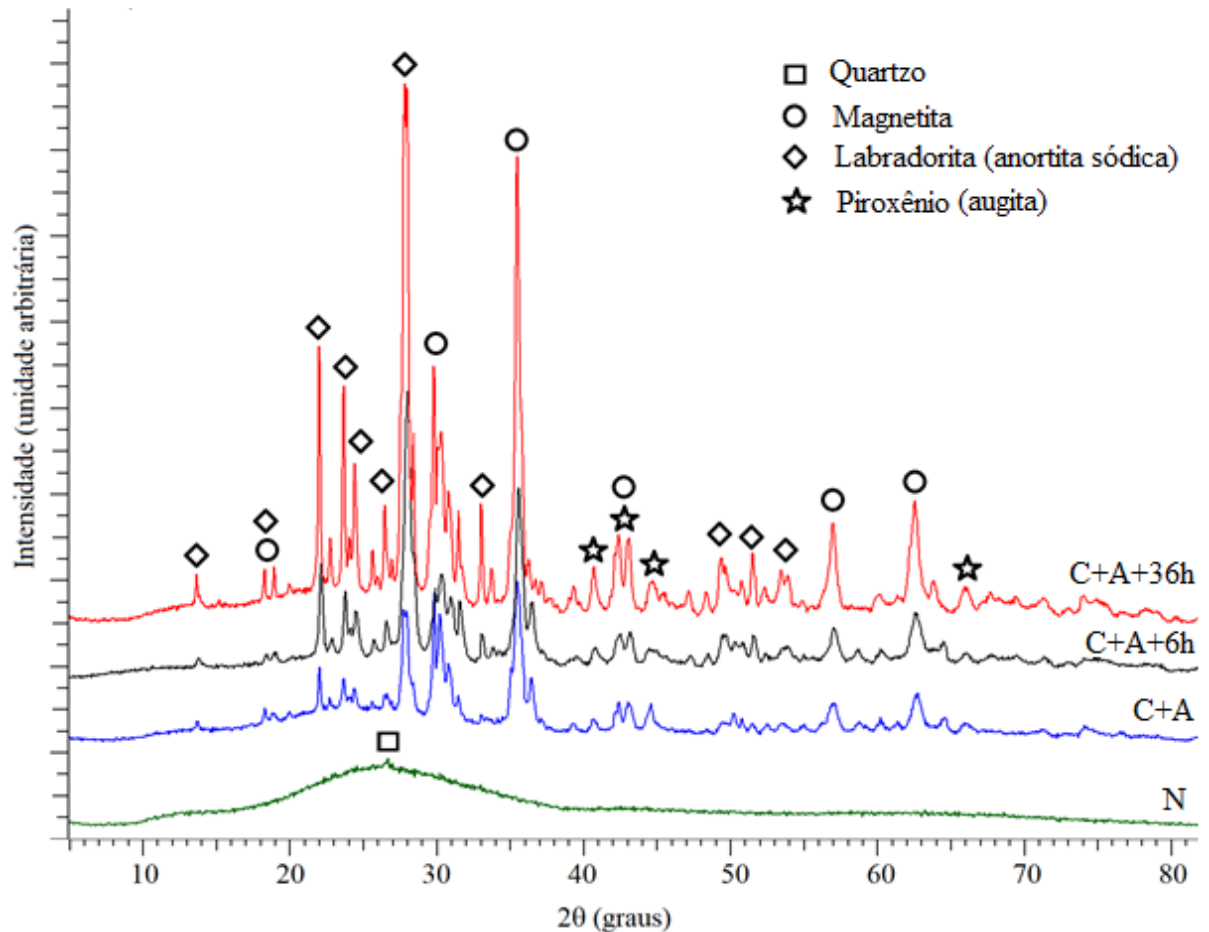
Fonte: Autor.

A Figura 38 apresenta os difratogramas do vidro de basalto e das amostras submetidas a temperaturas e tempos de cristalização (Tabela 2).

A amostra N, que representa o vidro do basalto sem tratamento térmico para alívio de tensões e cristalização, apresenta um pico de baixa intensidade em 2θ , 26,5°, aproximadamente, que foi identificado como quartzo. A análise semi-quantitativa, de acordo com a Figura 26, identificou 1% de fase cristalina para esse material.

Nos tratamentos térmicos realizados a 1070 °C por 0,7, 6 e 36 h foram identificados (Figura 38) a cristalização de magnetita ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), labradorita (anortita sódica) $((\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_8)$ e piroxênio (augita) $((\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Ti})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6)$. À medida que o tempo de tratamento térmico aumentou, assim também, a quantidade de fase cristalina.

Figura 38 – Difratomogramas de amostras vitrificadas e tratadas termicamente descritas na Tabela 2. As curvas de difração foram deslocadas verticalmente para facilitar a interpretação. Os picos foram atribuídos a □ quartzo, ○ magnetita, ◇ labradorita (anortita sódica) e ☆ piroxênio (augita).



Fonte: Autor.

Os percentuais do índice de cristalinidade (IC) calculados com o auxílio do *software* da Bruker, Equação 24 e 25, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Índice de cristalinidade.

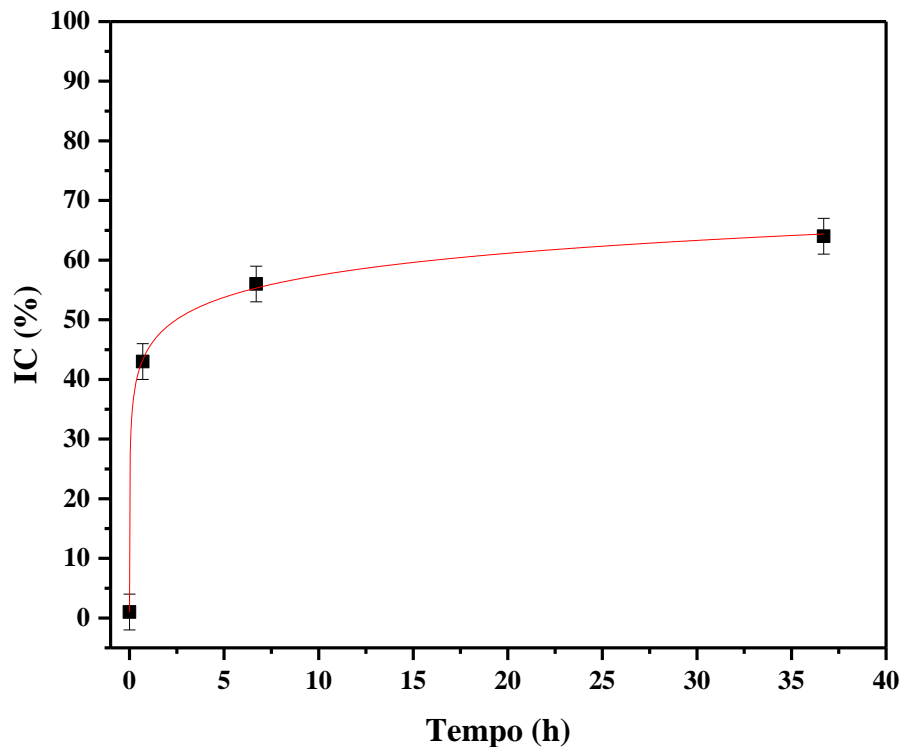
Amostra	% fase amorfa	% fase cristalina
N	99	1
C+A	57	43
C+A+6h	44	56
C+A+36h	36	64

Fonte: Autor.

A Figura 39 apresenta a evolução da cristalização do vidro de basalto com o tempo na temperatura de cristalização. O melhor ajuste de curva para o índice de cristalinidade (IC),

em %, em função do tempo de permanência na temperatura de cristalização é a função logarítmica.

Figura 39 – Variação do índice de cristalinidade com o tempo de cristalização à temperatura de 1070 °C para as amostras com o mesmo tempo de recozimento (40 min), C+A, C+A+6h e C+A+36h, e para a amostra sem recozimento, N.



Fonte: Autor.

Observa-se que, para um tratamento térmico de 40 min, partindo-se da amostra vítrea, N, na temperatura de 1070 °C, tem-se um aumento de 42% de fase cristalina.

Para o vidro de rocha da FSG sem adição de agentes nucleantes, com um tratamento térmico de 36 h à temperatura de 1070 °C, foi possível obter um IC de 64%. Seguindo a linha de tendência representada pela função logarítmica, o percentual máximo de IC obtido está muito próximo do percentual encontrado que a rocha da FSG sem tratamento térmico pode apresentar, IC = 80%. Jensen e colaboradores, 2009, consideraram que o valor de IC máximo encontrado para o vidro a base de rocha basáltica é de 80%.

Levando em consideração a equação que foi ajustada ao comportamento de cristalização observado foi possível calcular o tempo que seria necessário na temperatura de 1070 °C para que o material atingisse 80% de fase cristalina, Equação 26.

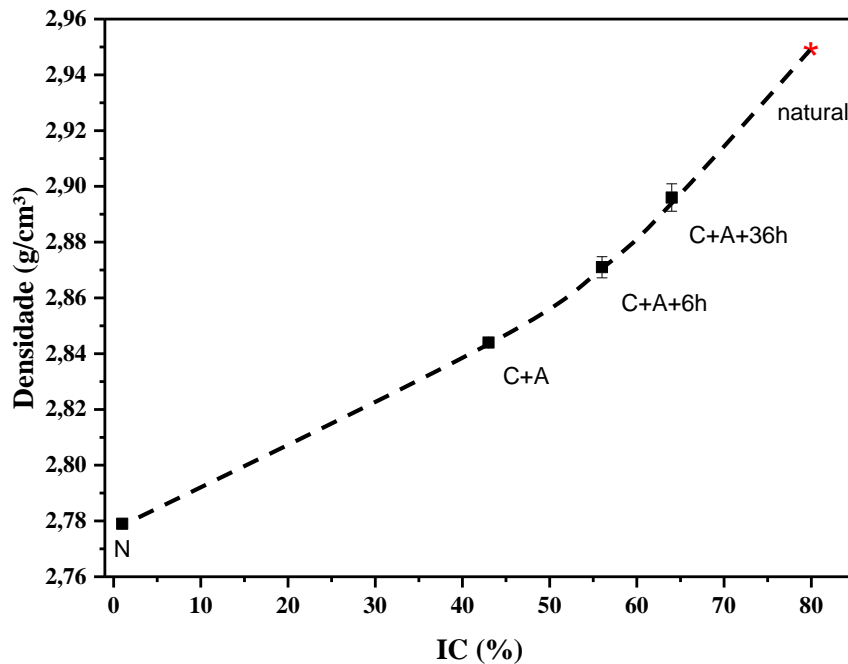
$$IC = 45,2 + 5,33 \ln(t + 2,4 \times 10^{-4}) \quad (26)$$

Sem a adição de agentes nucleantes, o tempo necessário para que o material devitrificado atinja o percentual cristalino da rocha como encontrado na natureza, a 1070 °C seria de aproximadamente 29 dias, considerando o comportamento do ajuste além do intervalo observado. Ou seja, o tempo necessário para que o IC aumente de 64% para 80% é aproximadamente 20 vezes maior.

4.4 Caracterização microestrutural do vitrocerâmico

Por meio da densidade aparente encontrada para as amostras, Figura 40, sugere-se que a cristalização não tenha chegado ao seu ponto máximo. Conforme o IC aumentou, a retração volumétrica das amostras aumentou e conseqüentemente a densidade aparente também aumentou.

Figura 40 - Densidade aparente das amostras *N*, *C+A*, *C+A+6h*, *C+A+36h* e da rocha de basalto da FSG.

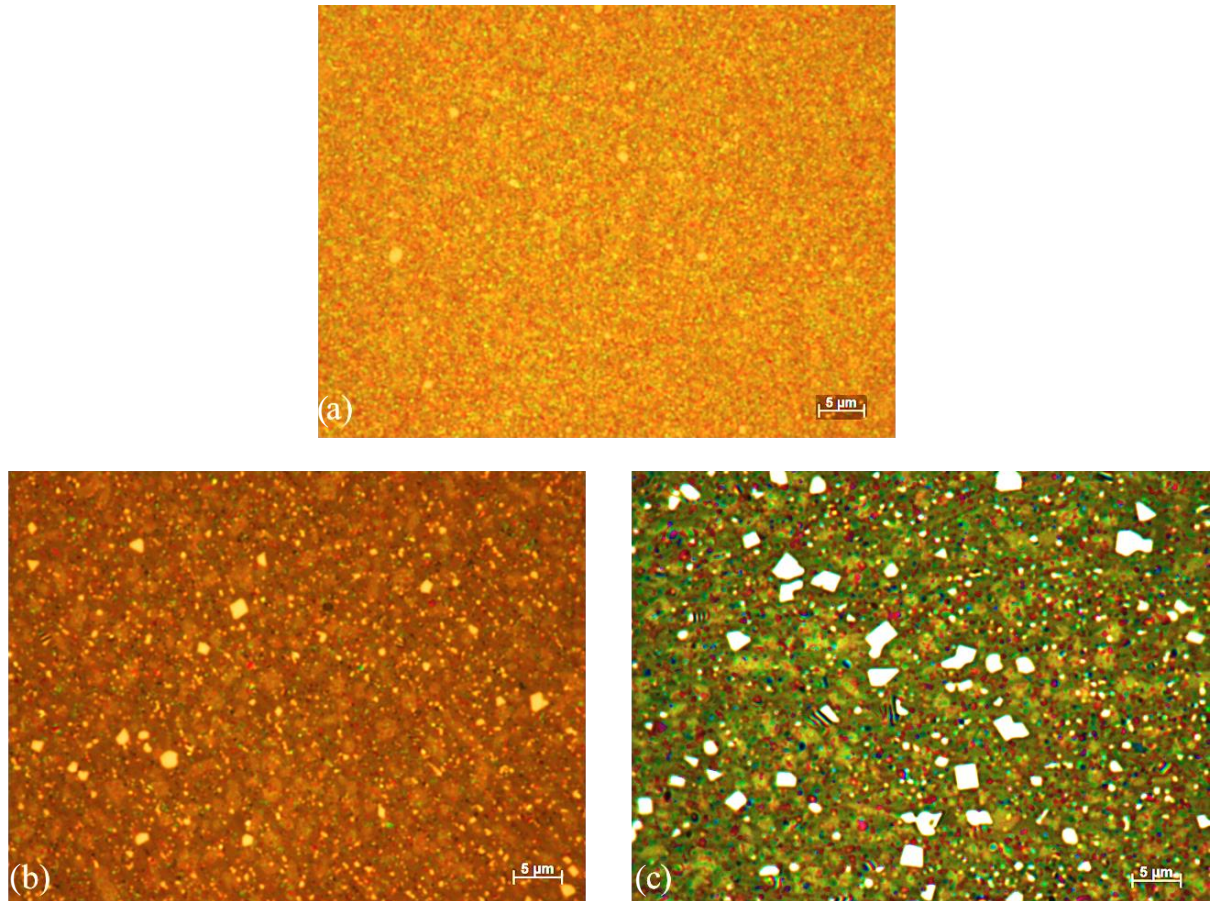


Fonte: Autor.

Levando em consideração a densidade aparente da rocha natural e o IC calculado para os vitrocerâmicos, poder-se-ia aumentar a quantidade de fase cristalina do vidro obtido a partir da rocha aumentando-se o tempo, conforme Equação 26, ou mesmo a temperatura de tratamento de cristalização, o que exigirá estudos complementares.

Por meio da análise de microscopia óptica (MO) foi possível visualizar e avaliar a evolução da microestrutura do vitrocerâmico, Figura 41. Para a amostra *N* não foi possível observar cristais na ampliação máxima do MO (1500x).

Figura 41 – Imagens de microscopia óptica das amostras (a) *C+A*, (b) *C+A+6h* e (c) *C+A+36h*. Todas as imagens foram obtidas na ampliação de 1500x.



Fonte: Autor.

Para uma mesma temperatura de cristalização e diferentes tempos, notou-se um aumento significativo na quantidade de fase cristalina e no tamanho de cristais, como pode ser observado pelo aumento da intensidade dos picos de difração apresentados na Figura 38, pelo aumento do IC (Tabela 7) e pelas imagens de microscopia óptica apresentadas na Figura 39.

A Tabela 8 apresenta o número dos cristais por área, a área média dos cristais e a área do maior cristal encontrado nas amostras *C+A*, *C+A+6h* e *C+A+36h* visualizadas na Figura 41 após a análise das imagens por MO com auxílio do *software* AxioVision. As dimensões individuais dos cristais medidos se encontram no Anexo C. É possível observar que o número dos cristais por área diminui como consequência do aumento do tamanho médio dos cristais com o aumento do tempo de tratamento térmico nessa temperatura.

Tabela 8 - Quantificação dos cristais da Figura 41.

Amostra	nº de cristais/mm ²	área média dos cristais (µm ²)	área do maior cristal (µm ²)
C+A	1439	0,068	0,66
C+A+6h	1394	0,145	2,31
C+A+36h	1126	0,247	4,65

Fonte: Autor.

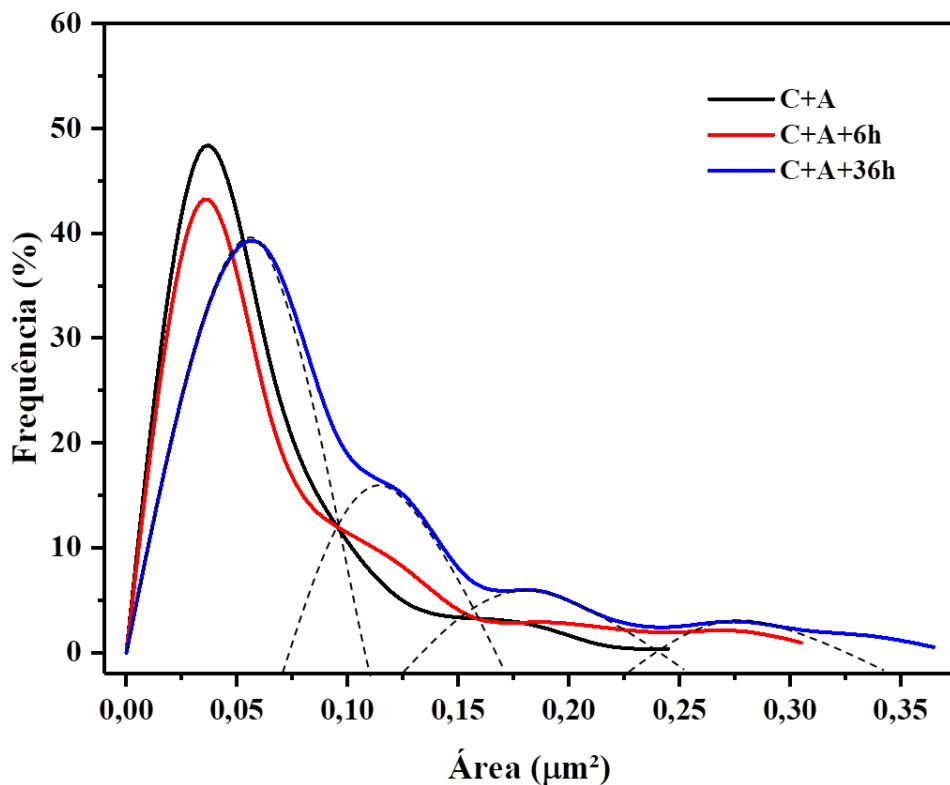
Ainda na Tabela 8, nota-se que não houve uma diminuição significativa (~3%) no número dos cristais para o tratamento térmico de 6 horas (C+A+6h) em relação aos 40 min aplicados a amostra C+A. Porém para o tratamento térmico de 36 h, a diminuição na densidade dos cristais em relação ao tratamento térmico de 6 horas foi de ~19%, totalizando uma redução no número de cristais/mm² de ~22%. A área média dos cristais, partindo-se da amostra C+A, aumentou em 120% para o tratamento por 6 h, e ~260% para o tratamento térmico por 36 h. Ainda para a área média dos cristais, houve um aumento de 70% para o tratamento térmico por 36 h quando comparada com 6 h. O maior cristal encontrado para a amostra C+A+36h foi ~7 vezes maior que a amostra C+A e 2 vezes maior que a amostra C+A+6h.

Matovic *et al.*, 2002, apresentaram a quantidade e o tamanho de cristais em função da temperatura e do tempo de cristalização e, de fato, conforme a temperatura ou o tempo de permanência na temperatura de cristalização aumentaram, os cristais aparecem maiores e em menores quantidades. A temperatura de 1050 °C por 8 h, estudada pelos mesmos autores, foi a condição mais próxima apresentada para os tratamentos térmicos realizados na rocha da FSG. Nessas condições, os cristais apresentaram uma densidade de 288 cristais/mm² com tamanho médio do comprimento de 320-480 µm e largura de 16-32 µm, ou seja, uma área média ocupada pelo cristal de 9600 µm². Os cristais apresentados por aqueles autores são de formato dendrítico, portanto diferentes dos cristais desenvolvidos para o basalto da FSG, que apresentaram formato poligonal, Figura 41. Os autores apresentaram imagens de MO com ampliações de 50x onde os cristais, por serem muito grandes, já são visíveis. Esses resultados sugerem que possa haver uma relação entre a forma do cristal resultante do tratamento térmico com a composição química do basalto utilizado como base para o vidro. Vale destacar que o percentual de ferro total na amostra Matovic *et al.*, 2003, é de aproximadamente 50% menor que o percentual de ferro total do basalto da FSG, Tabela 3.

A Figura 42 apresenta a distribuição do tamanho de cristal para as amostras da Figura 41. Complementando as informações da Tabela 8, ainda na Figura 42, se observa que os cristais diminuem em frequência (menores quantidades), mas aumentam de tamanho

conforme o tempo de permanência na temperatura de cristalização também aumenta. Ainda mais, a curva de distribuição para a amostra *C+A+36h* sugere a existência de quatro (4) categorias de tamanho predominantes, possivelmente associadas às fases cristalinas que compõem o vitrocerâmico, identificadas pela DRX, ver curvas tracejadas na Figura 40. Porém, não é possível afirmar se cada uma das classes corresponde a cada uma das fases identificadas pela DRX, principalmente pelo fato da fase rica em ferro (magnetita) ser a fase nucleante, a qual serve para nucleação e crescimento das demais fases (KARAMANOV, 2001). Uma investigação mais detalhada para associar tamanho das partículas e fases cristalinas, que contribuía para elucidar a sequência de cristalização do vitrocerâmico, deve ser conduzida.

Figura 42 - Distribuição do tamanho dos cristais nas amostras cristalizadas.



Fonte: Autor.

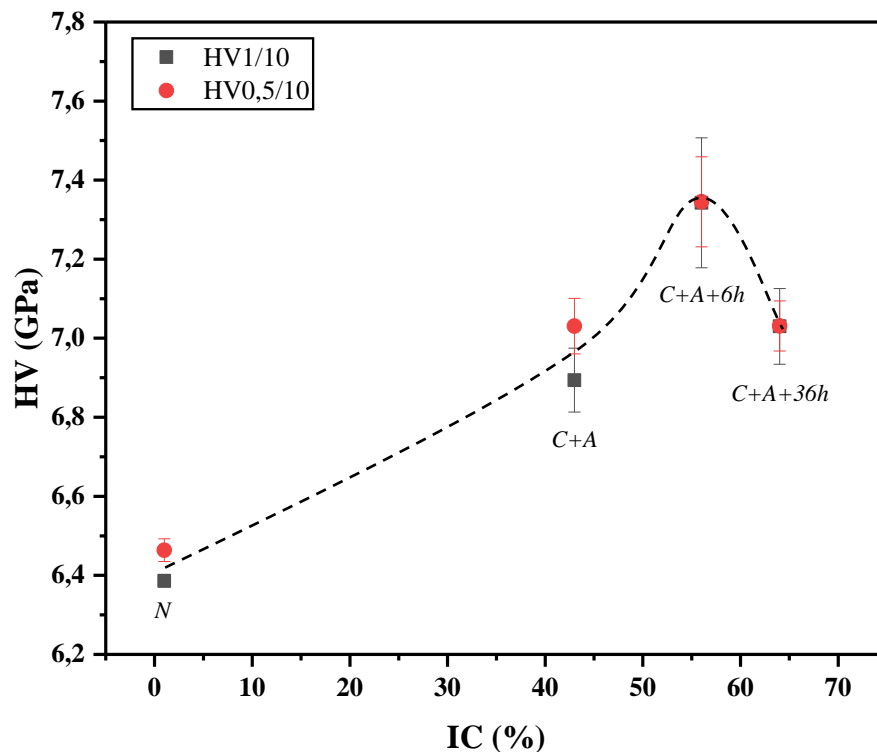
4.5 Caracterização mecânica do vitrocerâmico

A dureza e o módulo de elasticidade de um material vitrocerâmico dependem da estrutura dos cristais formados, da orientação cristalina e do estado de tensões residuais (tensão ou compressão) em torno dos cristais. Medidas de dureza com cargas de 4,9 N, onde não apresentaram trincas a partir dos cantos da indentação nas amostras foram feitas para

comparar com as medidas com cargas de 9,8 N, Figura 43. A carga especificada pela norma ASTM 1327-15 é de 9,8 N.

Na Figura 43, HV1/10 indica que a carga de 1 kg foi aplicada por 10 s e HV0,5/10 significa que a carga de 0,5 kg foi aplicada por 10 s.

Figura 43 - Dureza Vickers, HV, com cargas de 4,9 N (0,5 kg) e 9,8 N (1 kg) em função do índice de cristalinidade, IC, para amostras do vidro de basalto tratadas termicamente.



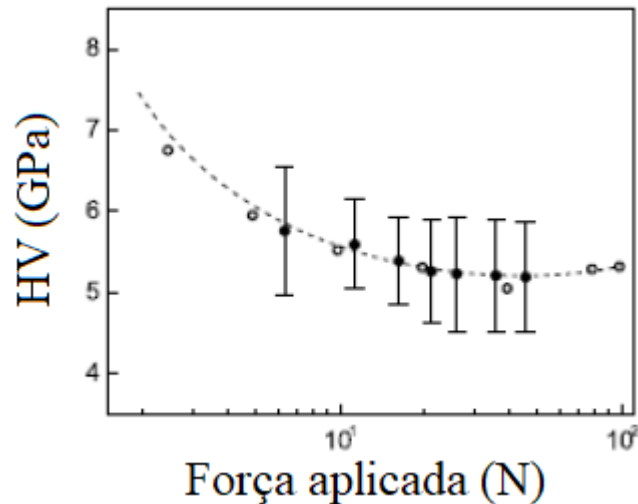
Fonte: Autor.

As durezas Vickers dependem da carga de indentação aplicada sobre o material e são influenciadas pelo denominado “efeito do tamanho de indentação” (*Indentation Size Effect*, ISE) (QUINN, 2006). A norma utilizada para medidas de dureza para materiais cerâmicos, ASTM C1327-15, também leva em consideração o ISE. Gong, Si e Guan, 2001, estudaram a dependência da carga de indentação sobre os valores de dureza num vidro alcalino e verificaram que a dureza decresce com o aumento da carga aplicada, Figura 44.

A dureza aproxima-se de um valor constante quando o tamanho ou forças de indentação são suficientemente grandes. As forças de carga necessárias para obter uma dureza constante variam para os materiais cerâmicos. A dureza especificada pela norma ASTM C1327-15 com uma aplicação de força de 9,8 N é considerada suficientemente grande para que a dureza esteja próxima do ponto de platô, mas não tão grande ao ponto de introduzir

trincas excessivas. Já para Quinn, 2006, a dependência de carga de indentação diminui ou é eliminada para cargas de 20 N ou maiores em materiais cerâmicos. (ASTM C1327-15, QUINN, 2006).

Figura 44 - Variação de HV em função da carga aplicada em um vidro alcalino.



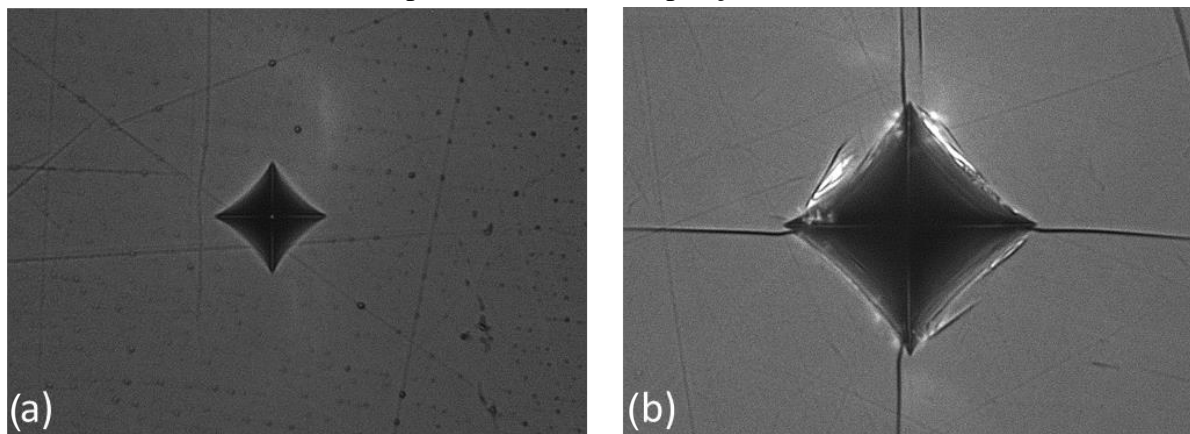
Fonte: adaptado de GONG; SI.; GUAN, 2001.

A Figura 45 apresenta duas imagens de indentação com cargas de (a) 4,9 N e (b) 9,8 N, para a mesma amostra *N* (vidro base). Nota-se que a indentação aplicada com maior carga apresenta uma região mais deformada plasticamente, ou seja, a área da impressão deixada pelo indentador Vickers é maior, que foi causada pelo contato da ponta piramidal e que trincas surgiram a partir dos vértices desta indentação. De acordo com a norma ASTM C1327-15 esse tipo de trinca é aceito (ANEXO B), e conforme a Figura 45, independentemente se o material está trincado ou não, os valores de dureza medidos para a amostra *N*, tanto com cargas de 4,9 N e 9,81 N, são muito semelhantes (6,45 GPa e 6,38 GPa, respectivamente).

Na Figura 43, se observa o aumento da dureza com o aumento do IC. É visível também que para $IC > 56\%$ a dureza diminui independentemente da carga aplicada.

Ainda na Figura 43, a maior diferença na medida de dureza em função da carga aplicada é para a amostra *C+A*. A indentação com carga menor resultou em uma área de deformação plástica menor, Figura 45, o que induz a interpretar que essa medida é mais influenciada pela superfície da amostra do que pelo seu núcleo. Com o aumento do tempo, amostras *C+A+6h* e *C+A+36h*, a diferença da dureza obtida para diferentes cargas aplicadas diminui. Provavelmente devido ao aumento da cristalinidade das amostras, as diferenças entre as microestruturas da superfície e do núcleo também diminuem.

Figura 45 - Indentação Vickers (a) HV0,5/10 e (b) HV1/10 da amostra N. As duas imagens estão apresentadas com ampliação de 400x.



Fonte: Autor.

Como a amostra *N* é praticamente vítrea (~99% fase amorfa), ainda foi possível verificar diferença entre os valores médios de dureza em função da carga aplicada. Provavelmente a superfície se encontra em um estado de tensão maior do que o núcleo da amostra, *i.e.*, a superfície resfriou antes do que o núcleo e a amostra não foi recozida e por isso a dureza é maior para carga menor.

De acordo com a Figura 43, 44 e 45 e o Anexo B, definiu-se que os valores de dureza utilizados para o cálculo da tenacidade a fratura são aqueles obtidos para a carga de 9,81 N.

Segundo Khater *et al.*, 2017, a dureza do vitrocerâmico é proporcional à quantidade de fases cristalinas. Assim, com o aumento da cristalinidade, e de acordo com a Figura 43, também foi verificado o aumento na dureza até IC de 56% onde foi obtido o valor máximo de $7,34 \pm 0,16$ GPa. Porém, quando o IC do material atingiu 64% houve uma diminuição na dureza para $7,03 \pm 0,10$ GPa.

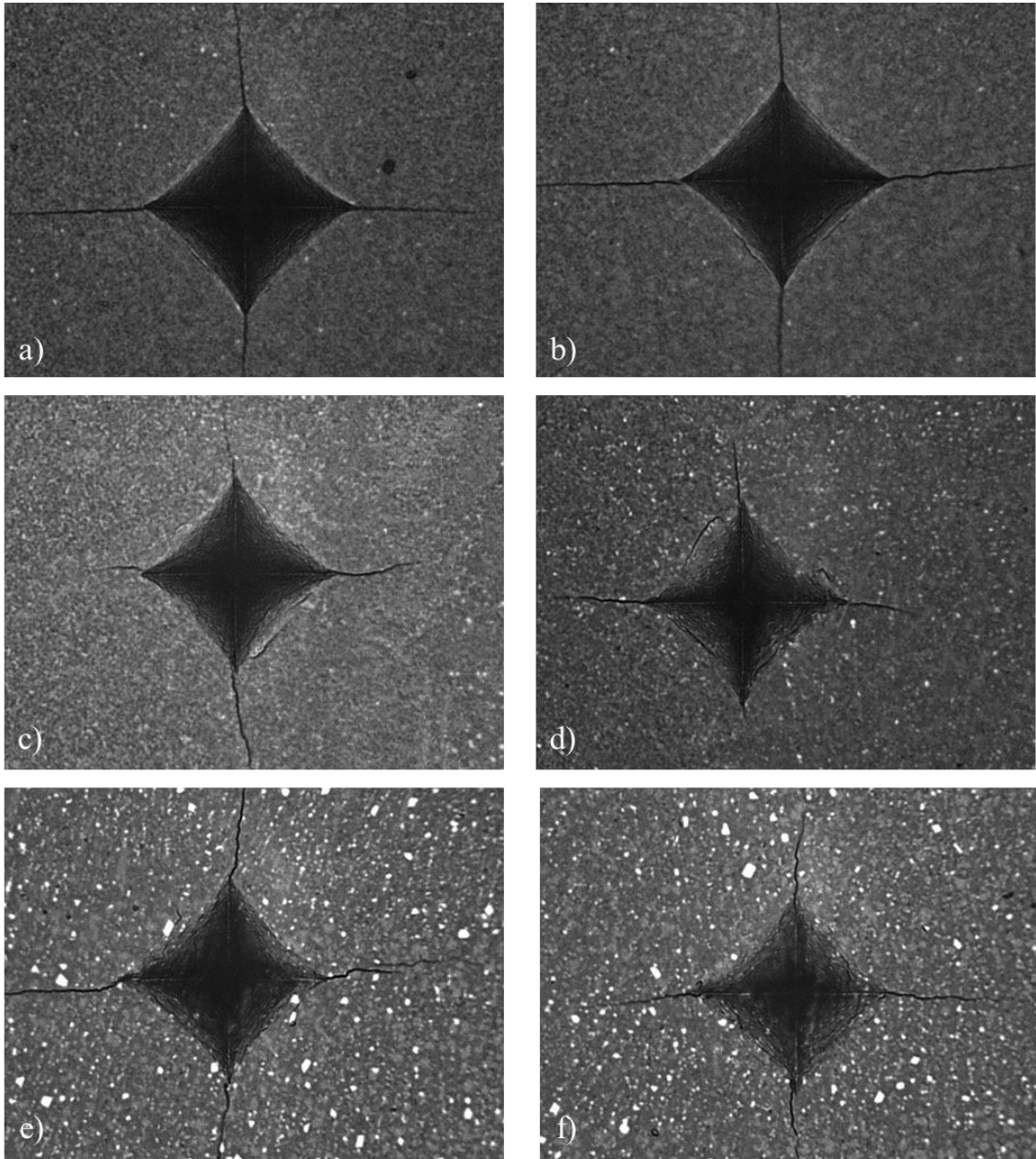
Comportamento semelhante nas medidas de dureza com o aumento do IC foi encontrado por Jensen, *et al.*, 2009. O valor máximo de dureza foi de 8,5 GPa para IC de 56%. A outra medida para IC de 68% resultou numa dureza de 8,2 GPa.

Jensen, *et al.*, 2009, apresentou medidas de dureza para os cristais de augita (piroxênio) e para a fase vítrea, separadamente. Com o aumento do IC, de 16% até 80%, a dureza da fase vítrea manteve-se praticamente constante (entre 7,6 GPa e 7,1 GPa). Os cristais de augita foram identificados na matriz vítrea quando o IC foi de 49% e apresentaram HV = 8,9 GPa. O valor máximo de dureza para a augita foi com o IC de 56%, HV = 9,1 GPa. Para IC maiores que 56% os cristais de augita apresentaram valores de dureza inferiores.

Quando o IC atingiu o valor máximo, 80%, os cristais de augita apresentaram valores de 6,7 GPa, ou seja, uma diminuição de dureza de 26%, inferior até mesmo ao da fase vítrea.

A Figura 46 apresenta duas (2) indentações para cada amostra utilizando HV1/10.

Figura 46 - Indentação Vickers HV1/10 da amostra a) e b) $C+A$, c) e d) $C+A+6h$ e e) e f) $C+A+36h$. As imagens estão apresentadas com ampliação de 400x.



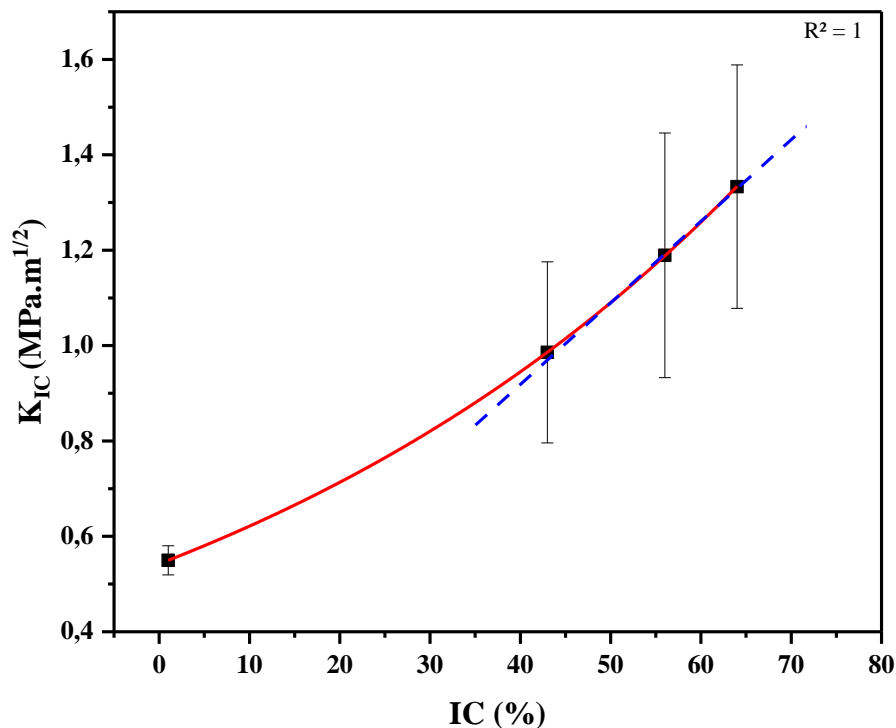
Fonte: Autor.

O decréscimo da dureza apresentada na Figura 43, para a amostra $C+A+36h$ em relação a $C+A+6h$, pode também estar relacionado com o aumento do tamanho dos cristais. No difratograma apresentado na Figura 38, é possível verificar que os picos relacionados com

a fase piroxênio (augita) aparecem mais intensos na amostra com o maior IC. Se a hipótese que essa fase quando presente com cristais de maior tamanho contribui negativamente com a dureza, poder-se-ia postular que o crescimento dessa fase também neste trabalho fez diminuir a dureza do vitrocerâmico.

A Figura 47 apresenta o comportamento da tenacidade à fratura em função do IC. Conforme o índice de cristalinidade do material aumenta, o K_{IC} aumenta, ou seja, é dependente da fração volumétrica das fases cristalinas. Partindo-se da amostra vítrea (IC = 1%) e realizando tratamentos térmicos a temperatura de 1070 °C para tempos diferentes, é possível identificar um aumento exponencial da tenacidade à fratura. Porém, se apenas as amostras cristalinas forem avaliadas, percebe-se que entre IC = 43% até IC = 64% o aumento da tenacidade à fratura é linear. Considerando este comportamento linear-exponencial do vitrocerâmico prevê-se que para IC = 80% o valor de K_{IC} seria entre 1,46 e 2,1 MPa.m^{1/2}.

Figura 47 - Tenacidade à fratura do vitrocerâmico em função do IC.



Fonte: Autor.

O aumento da tenacidade à fratura deve-se não só ao aumento da fração da fase cristalina no vitrocerâmico, mas também ao crescimento dos tamanhos dos cristais, como é percebido na Figura 41 e Tabela 8. Para maiores tempos de patamar na temperatura

estabelecida para a cristalização, os cristais das fases identificadas no difratograma da Figura 36 tornaram-se mais resistentes à propagação das trincas.

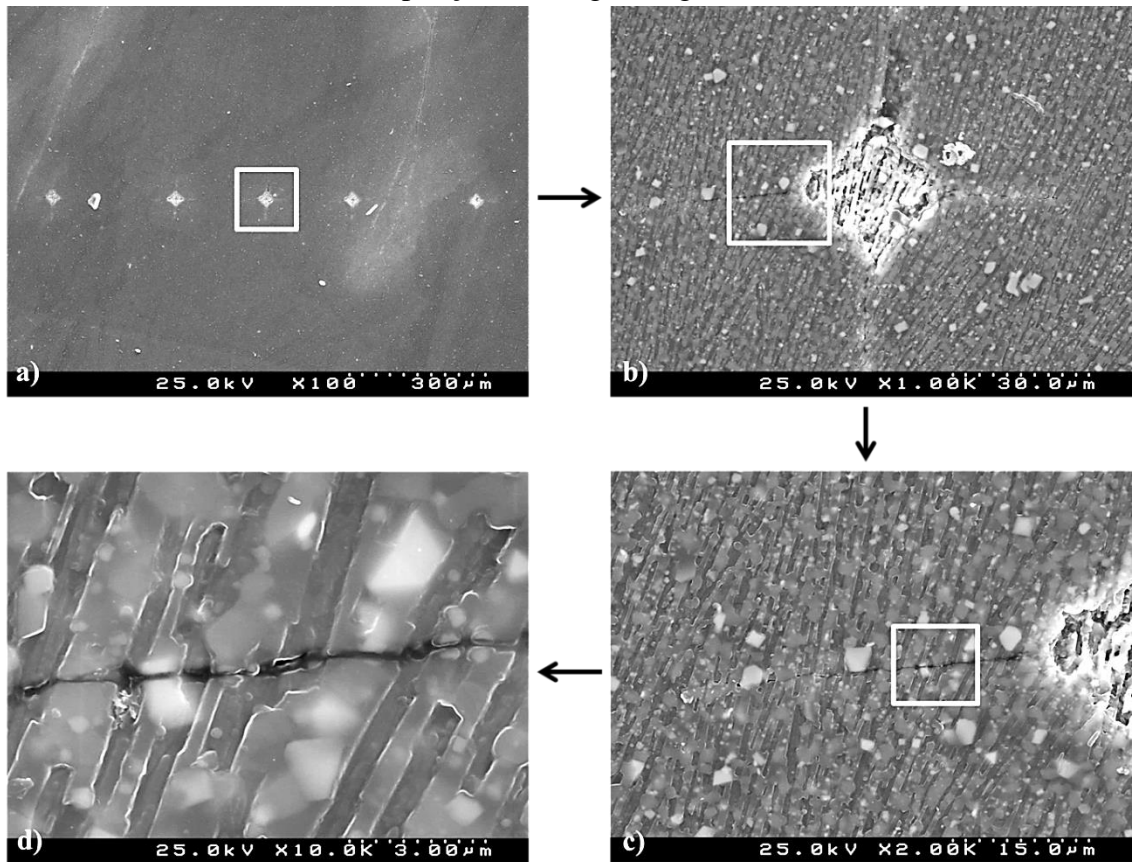
Segundo os resultados apresentados por Oh *et al.*, 2007, para um vitrocerâmico à base de fluorcanasita, a tenacidade à fratura varia linearmente em função do índice de cristalinidade entre 37% e 71%.

As análises por MEV, Figura 48, mostraram que a propagação das trincas ocorreu por clivagem, ou seja, as trincas transpassaram os cristais volumetricamente. Mesmo neste tipo de propagação de trinca, pode-se subentender que a energia transferida pela trinca ao atravessar uma partícula cristalina maior é superior quando comparada a um material com partículas cristalinas menores. Assim, um material com a tenacidade à fratura mais elevada pode ser obtido quando suas fases cristalinas são compostas majoritariamente por partículas cristalinas relativamente de maior volume e dependente da dureza medida para cada fase formada individualmente.

Na Figura 48 d) observam-se falhas e eventuais descontinuidades da matriz vítrea. Isto provavelmente deve-se ao ataque ácido não ter sido eficaz para remover toda a camada vítrea da superfície de forma a revelar um maior número dos cristais.

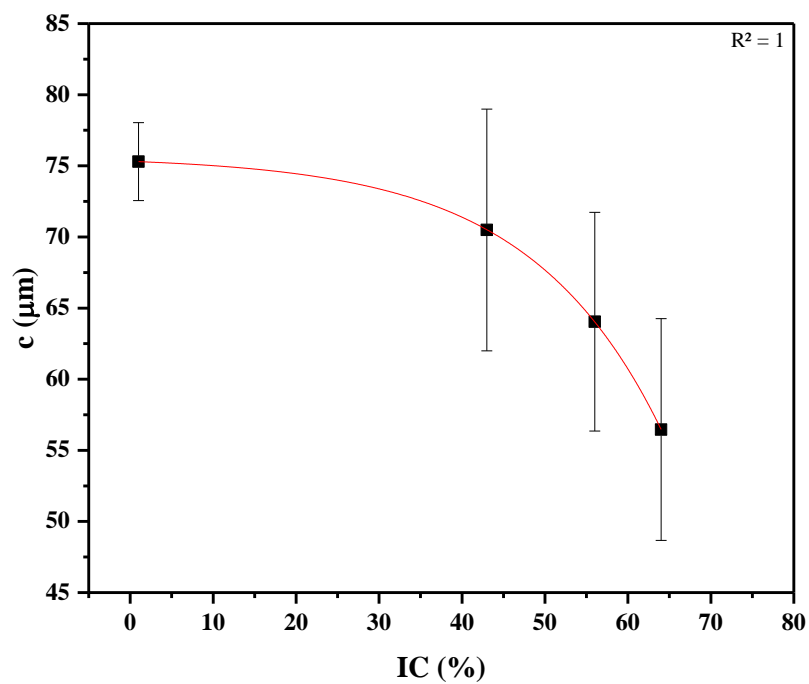
Os desvios das médias das medidas encontrados para os resultados da Figura 47 podem ser explicados mediante a Figura 49 a qual apresenta a dependência do comprimento da trinca gerada pelo indentador em função do IC. As médias das medidas para o comprimento de trinca são menores conforme o percentual das fases cristalinas e os tamanhos dos cristais crescem. Para as amostras $C+A$, $C+A+6h$ e $C+A+36h$, as quais apresentam IC superiores a 40% vol. do vitrocerâmico, os desvios padrões nas medidas de c são elevados, ou seja, para as medidas onde o comprimento de trinca é pequeno, o cristal funcionou como uma barreira para sua propagação. Já para as medidas em que o comprimento de trinca foi maior, o caminho percorrido pela trinca pode não ter passado pelos cristais, ou pode ser que tenha se propagado por cristais menos resistentes. Isto demonstra a influência dos cristais para a perda de energia das trincas.

Figura 48 – Amostra C+A+36h visualizada no MEV com ampliação de a) 100x, b) 1000x, c) 2000x, e d) 10000x. A região demarcada por um quadrado branco referencia o local da ampliação da imagem seguinte.



Fonte: Autor.

Figura 49 - Dependência do comprimento de trinca em função do IC.



Fonte: Autor.

Uma investigação mais minuciosa deve ser conduzida para que sejam identificadas quais das fases cristalinas desenvolvidas a partir do vidro do basalto da FSG são mais resistentes à propagação das trincas e, assim, privilegiar o crescimento das mesmas.

5. CONCLUSÕES

O basalto encontrado da Formação Serra Gaúcha (FSG) é uma rocha capaz de formar vidro e devitrificar por meio de tratamentos térmicos devido ao teor de ferro encontrado na sua composição química.

Por meio da fusão da rocha basáltica da Formação Serra Geral seguida de resfriamento brusco em molde metálico (aço 1020) foi possível obter um corpo cilíndrico de vidro, ou seja, uma geometria com formato definido. Porém, torna-se necessário tratamento térmico de recozimento para que as amostras de vidro sejam mecanicamente estáveis e sem trincas de resfriamento.

Por tratar-se de uma rocha natural, o basalto encontrado em outras regiões do planeta apresentam composições químicas diferentes. O basalto encontrado no Egito, nordeste da África apresenta uma composição química muito semelhante ao basalto da FSG.

O vidro obtido a partir da rocha da FSG é susceptível a tratamentos térmicos de nucleação e cristalização sem a adição de agentes nucleantes. A temperatura de recozimento é a mesma temperatura encontrada para a maior taxa de nucleação, 650 °C, aproximadamente. O vidro moído de basalto apresentou três picos endotérmicos de cristalização e um pico exotérmico de fusão em atmosfera oxidante.

Em relação à evolução microestrutural do vitrocerâmico, apenas uma pequena quantidade residual de quartzo, 1% aproximadamente, foi identificado como fase cristalina na amostra vitrificada. Os tratamentos térmicos de cristalização a 1070 °C em diferentes tempos apresentaram as mesmas fases cristalinas, a saber: magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), labradorita (anortita sódica) $((\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8)$ e piroxênio (augita) $((\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6)$. Com o aumento do tempo de permanência na temperatura de cristalização pode-se observar, por um lado, a diminuição do número de cristais, e por outro, o aumento dos tamanhos dos cristais. O IC aumentou de forma logarítmica até atingir 64% para a amostra $C+A+36h$. Com o aumento do IC houve aumento também da retração volumétrica e conseqüentemente da densidade das amostras.

Referente às propriedades mecânicas pode-se verificar que a medida da dureza do vitrocerâmico é dependente da carga aplicada. A dureza medida para cargas mais baixas é maior até se atingir um IC de 43%. Acima deste IC as durezas medidas são independentes da carga aplicada. As microestruturas obtidas se originaram em vitrocerâmicos com diferentes propriedades físico-mecânicas. A dureza do vitrocerâmico aumentou até IC de 56% e diminuiu para o IC de 64%. O aumento do índice de cristalinidade aumentou a tenacidade à

fratura do vitrocerâmico, expressa pelo K_{IC} . A fratura gerada pelo indentador Vickers ocorreu por clivagem da fase cristalina, a qual está associada ao aumento do tamanho dos grãos na matriz vítrea e, proporcionalmente, à dissipação da energia da trinca pelo material.

Assim, tendo como base os resultados das propriedades físico-mecânicas, pode-se afirmar que a amostra vítrea submetida ao ciclo de tratamento térmico $C+A+36h$, com recozimento e nucleação a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 40 min e patamar de crescimento cristalino a $1070\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 36 h, apresentou os maiores valores para o IC, 64%, densidade aparente, $2,90\text{ g/cm}^3$, e K_{IC} , $1,33\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. O desempenho observado para a tenacidade à fratura, ~12% maior, se deu à custa da perda de dureza, ~4% menor, quando comparada à amostra $C+A+6h$. De fato, o maior tempo de tratamento térmico na temperatura de cristalização proporcionou o aumento da fase cristalina e conseqüentemente o aumento do tamanho dos cristais, gerando propriedades mecânicas superiores aos tratamentos térmicos com menores tempos.

Sugestões de trabalhos futuros

- Realizar tratamentos térmicos com diferentes patamares que privilegiem a formação de um número controlado de núcleos e avaliar esse efeito no aumento da cristalização;
- Identificar as fases cristalinas mais resistentes à propagação de trincas e favorecer sua formação e crescimento, seja por tratamentos térmicos ou mudanças na composição química dos vidros.

REFERÊNCIAS

ADYLOV G. T., GORNOSTAEVA S. A., KULAGINA, N. A., MANSUROVA, É. P., RUMI M. KH. **Glass ceramic materials based on basalt rocks from the Koitashskoe ore field.** Glass and Ceramics, vol. 59, n. 9 – 10, p.10-12, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM C1421 – 18: Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature.** West Conshohocken, PA: ASTM, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1327 – 15: Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics.** West Conshohocken, PA: ASTM, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1259-15, Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration,** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ANSTIS G. R.; CHANTIKUL P.; LAWN B.R.; MARSHALL D.B., **A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements.** J. Am. Ceram. Soc., v.64, p.533-538, 1981.

ASHBY M. F.; JONES D. R. H. **Engineering Materials 1 – An Introduction to Their Properties e Applications.** 2.ed. Department of Engineering, University of Cambridge, UK. 1996, 306 p. ISBN 0750630817.

ASTM C 1421-99, **Standard Test Methods for the Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient temperature,**” *Annual Book of Standards*, Vol. 15.01 ASTM, West Conshohocken, PA, 1999.

AZOM. Disponível em: <www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=52>. Acesso em: 23/02/2019.

BASALT-NET. Disponível em: <www.basaltnet.it>. Acesso em: 14/09/2018.

BURKHARD, D.J.M. **Crystallization and oxidation of Kilauea basalt glass: processes during reheating experiments**. Journal of Petrology, v. 42, n. 3, p. 507-527, 2001.

CALLISTER, W.D., **Materials science and engineering: an introduction**. 7.ed. New York, N.Y.: J. Wiley, 2006. xxi, 975 p. ISBN 0471736961.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials** - Science and Engineering. 2. ed. New York: Springer Science, 2013.

CBP Engineering. Disponível em: <www.cbpengeering.com/products>. Acesso em: 04/10/2018.

CBP Engineering. Disponível em: <<http://www.cbpengeering.com/products/abrasion-resistant-products/>>. Acesso em: 04/10/2018.

CEN TS 14425, Technical Specification, Advanced Technical Ceramics – **Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Monolithic Ceramics, Parts 1-5**, European Committee for Standardization, Brussels, 2003.

COCÍĆ M., LOGAR M., MATOVIĆ B., LOGAR V. P. **Glass-Ceramics Obtained by the Crystallization of Basalt**. Science of Sintering, v.42, p. 383-388, 2010.

COOK, R. F.; PHARR, G. M. **Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics**. Journal of the American Ceramic Society, v. 73, p. 787-817, 1990.

ECHEVERRIGARAY, S. G. **Desenvolvimento de componentes cerâmicos utilizando rochas ígneas da Formação Serra Geral**. 2016. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

EL-SHENNAWI, A.W.A., MANDOUR, M.A., MORSI, M.M., ABDEL-HAMEED, S.A.M. **Monopyroxenic Basalt-Based Glass-Ceramics**. Journal of American Ceramic Society, v. 82 n. 5, p. 1181 – 1186, 1999.

EUTIT. Disponível em: <<http://www.eutit.cz>>. Acesso em: 04/10/2018.

EVANS, A. G., CHARLES, E. A; **Fracture toughness determinations by indentation**; Journal of the American Ceramic Society, v. 59, p. 371-372, 1976.

DOREMUS, R. H. **Glass Science**. 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1994.

FERNANDES, M. H. F. V., **Introdução à ciência e tecnologia do vidro**. 1.ed. Lisboa: Universidade Aberta, 1999.

GONG, J.; SI, W.; GUAN, Z. **Effect of load-dependence of hardness on indentation toughness determination for soda-lime glass**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 282, p.325-328, 2001.

GRIFFITH, A.A. **The phenomena of rupture and flow in solids**. Phil. Trans. Roy. Soc. of London, Ser. A, v. 221, p. 163-198, 1921.

HASSAAN, M. Y., SAUDI H. A., SAAD H. M. H., MOSTAFA A. G., AHMED M. A., IIDA, Y., NISHIDA, S. K. T. **Structural Study of Glass and Glass Ceramics Prepared with Egyptian Basalt**. Silicon, v.7, p. 383-391, 2015.

HIRATA .,Y. TAKEHARA K., SHIMONOSONO T. **Analyses of Young's modulus and thermal expansion coefficient of sintered porous alumina compacts**. Ceramics International V. 43, n. 15, p. 12321-12327, 2017.

HOLAND, W.; BEALL, G. H. **Glass-Ceramic Technology**. 2. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

INGLIS, C.E., **Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners**, Trans. Inst. Naval Architects, v. 55, p. 219-241, 1913.

IRWIN, G.R., **Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate**, Journal of Applied Mechanics, v.24, p.361-364, 1957.

JACKSON, K. A. **Ceramic Transactions**, v. 11, p.95-107 1993.

JAMES, P. F. **Kinetics of crystal nucleation in lithium silicate glasses**. *Physics and Chemistry of Glasses*, v.15, n.4, p. 95-105, 1974.

JENSEN, M., SMEDSKJAER, M. M., M. ESTRUP, KRISTJANSSON, M., LÖNNROTH, N., YUE, Y. Z. **Hardness of basaltic glass-ceramics**. *Glass Technology European Journal of Glass Science and Technology Part A*. v. 50, n 4, p. 189–195, 2009.

JIS R 1607. **Testing Methods for Fracture Toughness of High Performance Ceramics**, Japanese Standards Association, Tokyo, 1990.

KARAMANOV, A. AKYILDIZ M., ERGUL S., – **Ceramic material from basaltic tuff - Industrial Ceramics**, v.27, n.2, p.89-94, 2007.

KARAMANOV, A., PISCIELLA, P., PELINO, M. **The crystallization kinetics of iron rich glass in different atmospheres**. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p. 2233-2237, 2000.

KARAMANOV, A., PISCIELLA, P., CANTALINI, C., PELINO, M. **Influence of the Fe³⁺/Fe²⁺ ratio on the crystallization of iron-rich glasses made with industrial wastes**. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n.12, p. 3153-3157, 2000.

KARAMANOV, A., PELINO, M. **Crystallization phenomena in iron-rich glasses**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 28, n.1–3, p. 139–151, 2001.

KERYVIN, V., HOANG, V. H., SHEN, J. **Hardness, toughness, brittleness and cracking systems in an iron-based bulk metallic glass by indentation** – *Intermetallics*, v.17, p. 211-217, 2009.

KHATER, G. A. et al. **Glass-ceramics materials from basaltic rocks and some industrial waste**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 358, n. 8, p. 1128–1134, 2012.

KINGERY, W. D. BOWEN, H. K. UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2.ed. New York.: John Wiley & Sons, 1976.

KLEIN J. M., SILVA K. M. S., TITTON A. P., CRUZ R. C. D., PEROTTONI C. A., ZORZI J. E. **Microstructure and mechanical properties of a nucleant-free basaltic glass-ceramic**. *Materials Science and Technology*, DOI: 10.1080/02670836.2019.1572317, p. 1743-2847, 2019.

LAWN, B. R.; FULLER, E. R. **Equilibrium penny-like cracks in indentation fracture**. *Journal of Materials Science*, v.10, p.2016-2024, 1975.

LAWN B. R.; EVANS A.G.; MARSHALL D.B. **Elastic/plastic indentation damage in ceramics: The lateral crack system**. *Journal American Ceramic Society*, v.63, p.574-581, 1980.

LAWN, B. R. **Fracture of Brittle Solids**. 2^a ed. New York: Cambridge University Press, 1995, Chapter 2 and 6.

LIMA, L. F., **Síntese e caracterização de vitrocerâmicos de basalto**. 2017. Trabalho de conclusão de curso de Engenharia de Materiais. Universidade de Caxias do Sul, 2017.

MANYLOV M. S., GUTNIKOV S. I., POKHOLOK K. V., LAZORYAK B. I., LIPATOV, Y. V. **Crystallization mechanism of basalt glass fibers in air**. *Mendelev Commum*, v.23, p.361-363, 2013.

MANGIEN, V., NEUVILLE, D.R., CORMIER, L., ROUX, J., HAZEMANN, J.L., LIGNY, D., PASCARELLI, S., VICKRIDGE, I., PINET, O., RICHET, P. **Kinetics and mechanisms of iron redox reactions in silicate melts: The effects of temperature and alkali cations**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.72, p.2157–2168, 2008.

MARSHALL, D. B.; LAWN, B. R., **Indentation of Brittle Materials. Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering**. American Society for Testing and Materials, p. 26-46, 1986.

MATOVIC, B; BOSKOVIC, S; LOGAR, M. **Preparation of basalt-based glass ceramics.** Journal Serbian Chemistry Society, v.68, p.505-510, 2003.

McMILLAN, P. W. **Glass-Ceramics.** Volume 1, 2ª Edição, 1979.

MEDVEDOVSKI, E. **Alumina–mullite ceramics for structural applications.** Ceramics International, v.32, p.369–375, 2006.

MEYERS, M. A., CHAWLA, K. K. **Princípios de Metalurgia Mecânica.** 1ª ed. São Paulo, Edgard Blucher, 1982.

MILANI, E. J.; MELO, J. H. G., SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A. e FRANÇA, A. B. (2007) **Bacia do Paraná. In: Cartas Estratigráficas. Boletim de Geociências da Petrobras,** Rio de Janeiro, v.15, n.2, p.265-287, 2007.

MINCATO, R.L. (2008). **Roteiro de Práticas de Mineralogia – Identificação de Minerais.** 30 p. Universidade Federal de Atenas (UNIFAL-MG), Minas Gerais, 2008.

MORSE, S. A., **Basalts and phase diagrams: An introduction to the quantitative use of phase diagrams in igneous petrology.** Massachusetts: Springer-Verlag New York Inc, 1980.

NAVARRO, J.M.F., **El vidrio.** Constitución, fabricación, propiedades. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, 1991.

NIHARA K., MORENA R., HASSELMAN D. P. H. **Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios.** J. Mater. Sci. Lett., v.1, n.1, p.13-16, 1982;

NISHIMURA, F.T., HASHIZUME, C.M., TOFFOLI, S.M., **Estudo de cristalização de um vidro de basalto.** In: 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Guarujá (SP), 7 – 10 junho 2009.

OH, W.S., ZHANG, N.Z., ANUSAVICE, K. J., **Effect of Heat Treatment on Fracture Toughness (KIC) and Microstructure of a Fluorcanasite Based Glassceramic.** Journal of Prosthodontics, v.16, p.439-444, 2007.

OLIVER W.C., PHARR G.M., **An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments.** J. Mater. Res., v.7, p.1564-1583, 1992.

PACURARIU, C., LAZAU, I., **Non-isothermal crystallization kinetics of some glass-ceramics with pyroxene structure.** Journal of Non-Crystalline Solids, v.358, p.3332–3337, 2012.

PARTRIDGE, G., **An overview of glass ceramics. Part 1. Development and principal bulk applications.** Glass technology, v.35, p.116 -127, 1994.

PAUL, A. **Chemistry of glasses.** Londres, Inglaterra: Chapman and Hall 1982.

PELINO *et al* – **Characterization of basaltic tuffs and their applications for the production of ceramic and glass-ceramic materials.** Ceramics International, v.35 p.2789-2795, 2009.

QUINN, G.D. **On the vickers indentation fracture toughness test.** Journal of the American Ceramic Society, v.90, n.3, p.673–680, 2007.

QUINN, G.D. **Fracture toughness of ceramics by the vickers indentation crack length method: a critical review.** Ceramic Eng. and Sci. Proc., v.27, n.3, p.45-62, 2006.

RANGEL, E. R. **Fracture toughness determinations by means of indentation fracture.** Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry, Dr. John Cuppoletti (Ed.), 2011.

RAWLINGS, R. D., WU, J. P., BOCCACCINI, A. R. **Glass-ceramics: Their production from wastes – A review.** Journal of Materials Science, v.41, p. 733-761, 2006.

RINCÓN, J. M. **Principles of Nucleation and Controlled Crystallization of Glasses.** Polym-Plast Techonology, p.309-357, 1992.

SAMSONOV, G., V., **Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements**, Springer US. 1968. XII, 942.

SANTOS, F.A. **Vitrocerâmica à base de silicato de lítio para uso como material dentário utilizando casca de arroz como fonte alternativa de sílica**. 2013. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2013.

SCHERER, G. W. **Glass Formation and Relaxation** In: SCHERER, G. W. Mater. Sci. Tech. Weinheim: Wiley-VCH, 1991 v.9, p 119-173.

SCHMELZER, J. W. P. **Nucleation Theory and Applications**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.

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

SHIGLEY, J. E., MISCHKE, C. R., BUDYNAS, R. G. **Projeto de Engenharia Mecânica: Introdução à Mecânica da Fratura**, 7^a ed. 2005, Chapter 6-13. ISBN 978-85-363-0562-2.

SHIMADZU, **Dynamic Ultra-micro Hardness Tester – Instruction Manual**, Kyoto, Japan, 2010.

SWAIN, M.V; DUKINO, R.D. **Comparative measurement of indentation fracture toughness with berkovich and vickers indenters**. Journal of the America Ceramic Society, v.75, n.12, p. 3299-3304, 1992.

TECHNOBASALT. Disponível em: <www.technobasalt.com>. Acesso em: 04/10/2018.

TEIXEIRA, W, TOLEDO, M.C.M., FAIRCHILD, T.R., TAIOLI, F. **Decifrando a terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2001. 588 p.

VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. Londres: Academic Press, 1994. v. 170.

VLASE, T., PACURARIU, C., LAZAU, R. I., LAZAU, I. **Kinetic of the crystalization process of glass-ceramics based on basalt.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 88 3, 625-629, 2007.

VOGEL, W. **Glass Chemistry.** 2.ed., Glass Chemistry, p.280-362 Springer, Berlin, Heidelberg, 1985.

YILMAZ, S; OZKAN, O, T; GUNAY, V. **Crystallization kinetics of basalt glass.** Ceramic Internacional, 22. 1995. P.477-481.

YILMAZ, S., BAYRAK, G., SEN, S., SEN, U. **Structural characterization of basalt-based glass-ceramic coatings.** Materials and Design, v. 27, p. 1092 – 1096, 2006.

WIKIBOOKS – Disponível: https://en.wikibooks.org/wiki/Ancient_History/Egypt/Geography
Acesso em: 20/02/2019.

WITTMAN, E., ZANOTTO, E. D. **Surface nucleation and growth in anorthite glass.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 271, 2000, pp. 94-99.

ZACHARIASEN, W. H. **The atomic arrangement in glass.** Journal of the American Chemical Society, v. 54, p. 3841–3851, 1932.

ZANOTTO, E. D. **Nucleation Theory and Applications, Chapter 4. Nucleation and Crystallization Kinetics in Silicate Glasses: Theory and Experiment,** p. 74 – 125, 2005.

ZANOTTO, E. D. **Vitrocerâmica.** I Encontro Nacional de cerâmica avançada da Associação Brasileira de Cerâmica. p.88-101, 1986.

ZARZYCKI, J. **Glasses and the Vitreous State.** Cambridge: Cambridge University Press, 1991.

ZORZI, J. E., PEROTTONI, C. A., CRUZ, R. C. D., **Determination of ferrous and ferric iron from total iron content and thermogravimetric analysis.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019. doi:10.1007/s10973-018-7803-9.

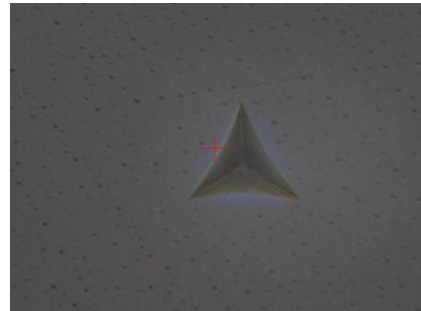
ANEXO A

Propriedades mecânicas da amostra: *N*

Equipamento: Ultramicrodurômetro instrumentado modelo DUH-211S, Shimadzu, Japão.

Load-unload Result													
SEQ	Fmax	hmax	hp	hr	HMT115	HMs	Hit	Eit	Cit	nit	HV*	Length	HT115
	[mN]	[μ m]	[μ m]	[μ m]	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[%]	[%]		[μ m]	
1	1969.55	6.0743	2.7116	3.4227	1815.891	1172.232	4427.631	2.990e+004	1.975	57.633	409.113	22.381	629.400
2	1968.99	5.3333	2.4403	3.0700	2354.818	1753.083	5589.198	3.974e+004	1.473	59.503	516.442	22.349	630.997
3	1969.19	5.3966	2.4348	3.0658	2300.159	1700.866	5550.991	3.843e+004	1.434	60.327	512.912	22.208	639.107
4	1971.21	5.5652	2.4068	3.0713	2165.105	1570.558	5418.405	3.539e+004	1.470	62.122	500.661	22.356	631.335
5	1972.03	5.5560	2.4235	3.0795	2173.214	1567.486	5409.515	3.564e+004	1.454	61.944	499.839	22.141	643.930
Average	1970.19	5.5851	2.4834	3.1419	2161.837	1552.845	5279.148	3.582e+004	1.561	60.306	487.793	22.287	634.954
Std. Dev.	1.349	0.291	0.128	0.157	209.877	227.706	482.571	3790.166	0.232	1.856	44.590	0.106	6.273
CV	0.068	5.216	5.163	5.000	9.708	14.664	9.141	10.581	14.840	3.077	9.141	0.476	0.988

Ponto	Eit (N/mm ²)	E (GPa)
1	29900	29,9
2	39740	39,74
3	38430	38,43
4	35390	35,39
5	35640	35,64
Média	35820	35,82
Desvio da média	2612	2,61



Equipamento: Microdurômetro modelo HMV-G da marca Shimadzu, Japão.

Ponto	F _{máx} (mN)	HV1/10 (GPa)	H1/10 (GPa)	HV0,5/10 (GPa)	c (mm)	a (mm)	c/a	l (mm)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2}) Eq. 22 e 23
1	9807	6,30	6,79	6,45	77,9	25,3	3,1	52,6	0,52
2	9807	6,34	6,83	6,45	72,1	26,8	2,7	45,3	0,59
3	9807	6,38	6,89	6,42	72,6	27	2,7	45,6	0,58
4	9807	6,38	6,89	6,42	73,4	26,8	2,7	46,6	0,57
5	9807	6,38	6,89	6,45	75,3	26,5	2,8	48,8	0,55
6	9807	6,43	6,94	6,42	75,1	26,6	2,8	48,5	0,55
7	9807	6,40	6,91	6,48	73,4	26,1	2,8	47,3	0,57
8	9807	6,38	6,89	6,48	74,4	26,3	2,8	48,1	0,56
9	9807	6,36	6,86	6,55	72,1	27,4	2,6	44,7	0,59
10	9807	6,38	6,89	6,48	71,7	26,8	2,7	44,9	0,59
11	9807	6,40	6,91	6,48	78,0	27,20	2,9	50,8	0,52
12	9807	6,38	6,89	6,55	78,6	27,4	2,9	51,2	0,51
13	9807	6,38	6,89	6,48	79,2	27,2	2,9	52,0	0,51
14	9807	6,36	6,86	6,48	75,0	27,2	2,8	47,8	0,55
15	9807	6,38	6,89	6,42	74,2	27,4	2,7	46,8	0,56
16	9807	6,38	6,89	6,45	67,5	26,5	2,5	41,0	0,65
17	9807	6,38	6,89	6,42	79,8	27,2	2,9	52,6	0,50
18	9807	6,43	6,94	6,42	76,9	27,2	2,8	49,7	0,53
19	9807	6,43	6,94	6,42	76,9	27,2	2,8	49,7	0,53
20	9807	6,38	6,89	6,45	79,8	26,9	3,0	52,9	0,50
21	9807	6,38	6,89	6,45	68,0	27,4	2,5	40,6	0,64
22	9807	6,38	6,89	6,45	74,2	27,2	2,7	47,0	0,56
23	9807	6,36	6,86	6,48	75,0	27,2	2,8	47,8	0,55
24	9807	6,38	6,89	6,55	79,2	27,4	2,9	51,8	0,51
25	9807	6,38	6,89	6,48	78,6	27,4	2,9	51,2	0,51
26	9807	6,38	6,89	6,48	78,6	27,2	2,9	51,4	0,51
27	9807	6,40	6,91	6,42	76,9	27,2	2,8	49,7	0,53
28	9807	6,43	6,94	6,45	79,5	26,8	3,0	52,7	0,50
29	9807	6,38	6,89	6,45	70,0	27,4	2,6	42,6	0,61
30	9807	6,38	6,89	6,45	75,0	27,2	2,8	47,8	0,55
Média	9807	6,39	6,89	6,46	75,30	26,98	2,79	48,32	0,55
Desv. da média	0	0,02	0,02	0,03	2,74	0,36	0,10	2,72	0,03

Propriedades mecânicas da amostra: C+A

Equipamento: Ultramicrodurômetro instrumentado modelo DUH-211S, Shimadzu, Japão.

Load-unload Result													
SEQ	Fmax	hmax	hp	hr	HMT115	HMs	Hit	Eit	Cit	nit	HV*	Length	HT115
	[mN]	[um]	[um]	[um]	[N/mm2]	[N/mm2]	[N/mm2]	[N/mm2]	[%]	[%]		[um]	
1	1969.67	4.1686	2.2673	2.9238	3855.950	3443.721	7062.645	8.413e+004	1.824	47.361	652.588	20.433	755.140
2	1971.31	3.9964	2.1849	2.7447	4198.814	3871.354	7912.205	8.920e+004	1.455	49.802	731.088	20.146	777.482
3	1971.31	3.9863	2.1628	2.7212	4220.197	3962.893	8017.738	8.885e+004	1.378	51.025	740.839	20.168	775.802
4	1969.69	3.9540	2.1492	2.7011	4285.829	4034.300	8134.770	9.048e+004	1.403	50.716	751.653	20.242	769.483
5	1970.30	3.9183	2.1141	2.6629	4365.572	4002.036	8343.847	9.153e+004	1.199	51.409	770.971	20.493	750.993
Average	1970.46	4.0047	2.1757	2.7507	4185.272	3862.861	7894.241	8.884e+004	1.452	50.063	729.428	20.296	765.780
Std. Dev.	0.821	0.097	0.057	0.101	195.241	242.135	491.713	2839.070	0.229	1.623	45.434	0.158	12.072
CV	0.042	2.411	2.634	3.682	4.665	6.268	6.229	3.196	15.774	3.241	6.229	0.777	1.576

Ponto	Eit (N/mm ²)	Eit (GPa)
1	84130	84,13
2	89200	89,2
3	88850	88,85
4	90480	90,48
5	91530	91,53
Média	88838	88,84
Desvio da média	1883,2	1,88



Equipamento: Microdurômetro modelo HMV-G da marca Shimadzu, Japão.

Ponto	F _{máx} (mN)	HV1/10 (GPa)	H1/10 (GPa)	HV0,5/10 (GPa)	c (mm)	a (mm)	c/a	l (mm)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2}) Eq. 22 e 23
1	9807	6,86	7,40	7,01	71,9	24,3	3,0	47,6	0,89
2	9807	6,80	7,33	7,01	84,7	24,7	3,4	60,0	0,70
3	9807	6,86	7,40	7,25	52,9	24,5	2,2	28,4	1,44
4	9807	6,92	7,47	7,17	72,7	24,3	3,0	48,4	0,87
5	9807	6,82	7,35	7,13	56,0	25,7	2,2	30,3	1,45
6	9807	6,85	7,38	7,17	66,2	24,3	2,7	41,9	1,01
7	9807	6,80	7,33	7,05	60,8	23,8	2,6	37,0	1,15
8	9807	6,89	7,44	7,17	65,8	25,7	2,6	40,1	1,02
9	9807	6,89	7,44	6,98	62,9	24,2	2,6	38,7	1,09
10	9807	6,77	7,30	6,94	62,3	24,7	2,5	37,6	1,11
11	9807	6,86	7,40	6,86	74,60	24,20	3,1	50,4	0,84
12	9807	6,85	7,38	6,86	73,4	26,6	2,8	46,8	0,87
13	9807	6,89	7,44	6,98	68,6	25,9	2,6	42,7	0,95
14	9807	6,92	7,47	7,05	84,0	26,8	3,1	57,2	0,70
15	9807	6,86	7,40	7,01	63,8	25,5	2,5	38,3	1,07
16	9807	7,83	8,44	6,86	84,0	26,3	3,2	57,7	0,66
17	9807	6,86	7,40	7,01	68,8	25,8	2,7	43,0	0,95
18	9807	6,82	7,35	6,98	71,1	24,7	2,9	46,4	0,91
19*	9807	6,92	7,47	7,05	97,4	24,9	3,9	72,5	-
20*	9807	6,82	7,35	7,09	90,5	24,5	3,7	66,0	-
21	9807	6,86	7,40	7,01	82,2	24,9	3,3	57,3	0,73
22	9807	6,85	7,38	6,94	81,5	25,3	3,2	56,2	0,74
23	9807	6,85	7,38	6,90	87,6	25,9	3,4	61,7	0,74
24	9807	6,92	7,47	7,05	59,8	24,7	2,4	35,1	1,31
25	9807	6,77	7,30	7,05	58,7	24,8	2,4	33,9	1,32
26	9807	6,97	7,52	7,05	70,0	24,2	2,9	45,8	0,92
27	9807	6,82	7,35	7,09	84,4	25,7	3,3	58,7	0,70
28	9807	6,89	7,44	7,01	55,6	25,3	2,2	30,3	1,44
29	9807	6,82	7,35	7,05	79,0	24,7	3,2	54,3	0,78
30*	9807	6,97	7,52	7,09	94,0	25,1	3,7	68,9	-
Média	9807	6,89	7,44	7,03	72,84	25,07	2,91	47,77	0,98
Desv. da média	0	0,08	0,09	0,07	10,03	0,65	0,39	9,88	0,20

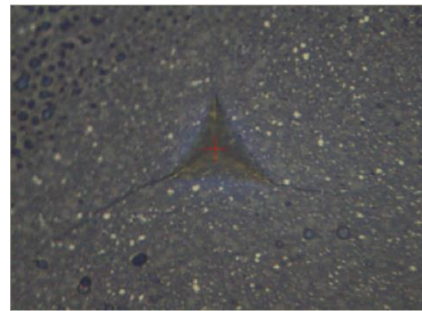
*pontos não utilizados para cálculo do K_{IC}.

Propriedades mecânicas da amostra: **C+A+6h**

Equipamento: Ultramicrodurômetro instrumentado modelo DUH-211S, Shimadzu, Japão.

Load-unload Result													
SEQ	Fmax	hmax	hp	hr	HMT115	HMs	Hit	Eit	Cit	nit	HV*	Length	HT115
	[mN]	[um]	[um]	[um]	[N/mm2]	[N/mm2]	[N/mm2]	[N/mm2]	[%]	[%]		[um]	
1	1968.47	3.9334	2.1952	2.7589	4328.061	4060.670	7927.391	9.579e+004	1.198	47.826	732.491	20.262	767.524
2	1967.86	3.9242	2.0212	2.7059	4347.031	4116.151	8147.755	9.338e+004	1.064	50.468	752.853	21.297	694.459
3	1967.24	3.9476	1.8577	2.6520	4294.306	4188.876	8335.607	8.853e+004	0.946	54.826	770.210	19.412	835.653
4	1967.65	3.9404	1.9123	2.6701	4311.015	3845.001	8271.716	8.992e+004	0.986	52.491	764.307	20.725	733.248
Average	1967.80	3.9364	1.9966	2.6967	4320.103	4052.674	8170.617	9.190e+004	1.048	51.403	754.965	20.424	757.721
Std. Dev.	0.509	0.010	0.149	0.047	22.632	148.068	179.930	3295.645	0.111	2.976	16.626	0.797	59.918
CV	0.026	0.254	7.455	1.747	0.524	3.654	2.202	3.586	10.610	5.790	2.202	3.901	7.908

Ponto	Eit (N/mm ²)	Eit (GPa)
1	95790	95,79
2	93380	93,38
3	88530	88,53
4	89920	89,92
5	-	-
Média	91905	91,91
Desvio da média	2680	2,68



Equipamento: Microdurômetro modelo HMV-G da marca Shimadzu, Japão.

Ponto	Fm _{ax} (mN)	HV1/10 (GPa)	H1/10 (GPa)	HV0,5/10 (GPa)	c (mm)	a (mm)	c/a	l (mm)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2}) Eq. 22 e 23
1	9807	7,65	8,25	7,61	54,1	24,3	2,2	29,8	1,51
2	9807	7,22	7,78	7,37	61,3	24,9	2,5	36,4	1,12
3	9807	7,62	8,22	7,21	58,3	24,7	2,4	33,6	1,44
4	9807	7,59	8,19	7,21	57,7	23,8	2,4	33,9	1,38
5	9807	7,41	8,00	7,29	56,2	24	2,3	32,2	1,40
6	9807	7,83	8,44	7,37	68,4	23	3,0	45,4	0,92
7	9807	7,22	7,78	7,49	49,1	24,5	2,0	24,6	1,61
8	9807	7,16	7,72	7,25	74,2	24,4	3,0	49,8	0,85
9*	9807	7,16	7,72	7,33	118	24,9	4,7	93,1	-
10	9807	7,16	7,72	7,37	76,7	26,3	2,9	50,4	0,81
11	9807	7,16	7,72	7,40	59,6	24,50	2,4	35,1	1,34
12	9807	7,16	7,72	7,53	54,4	24,9	2,2	29,5	1,49
13	9807	7,36	7,93	7,53	58,7	24,9	2,4	33,8	1,42
14	9807	7,65	8,25	7,05	60,0	24,9	2,4	35,1	1,42
15	9807	7,65	8,25	7,37	48,9	24,7	2,0	24,2	1,70
16	9807	7,41	8,00	7,29	57,5	24,9	2,3	32,6	1,45
17	9807	7,27	7,84	7,48	73,2	25	2,9	48,2	0,86
18	9807	7,22	7,78	7,44	62,7	25	2,5	37,7	1,09
19*	9807	7,27	7,84	7,29	103,0	24,9	4,1	78,1	-
20	9807	7,27	7,84	7,33	60,8	24,9	2,4	35,9	1,36
21	9807	7,24	7,81	7,29	70,0	24,9	2,8	45,1	1,21
22	9807	7,24	7,81	7,21	79,0	24,9	3,2	54,1	0,77
23	9807	7,22	7,78	7,29	66,1	24,7	2,7	41,4	1,25
24	9807	7,30	7,87	6,98	72,1	24,9	2,9	47,2	0,88
25	9807	7,47	8,06	7,61	70,0	24,5	2,9	45,5	0,90
26	9807	7,05	7,60	7,57	70,2	24,7	2,8	45,5	0,93
27	9807	7,33	7,90	7,29	80,7	24,5	3,3	56,2	0,74
28	9807	7,16	7,72	7,21	64,4	24,9	2,6	39,5	1,05
29	9807	7,59	8,19	7,40	53,7	25,1	2,1	28,6	1,58
30	9807	7,27	7,84	7,33	75,2	24,9	3,0	50,3	0,82
Média	9807	7,34	7,92	7,35	67,14	24,71	2,72	42,43	1,19
Desv. da média	0	0,16	0,18	0,11	10,53	0,33	0,42	10,49	0,27

*pontos não utilizados para cálculo do K_{IC}.

Propriedades mecânicas da amostra: **C+A+36h**

Equipamento: Ultramicrodurômetro instrumentado modelo DUH-211S, Shimadzu, Japão.

Load-unload Result													
SEQ	Fmax	hmax	hp	hr	HMT115	HMs	Hit	Eit	Cit	nit	HV*	Length	HT115
	[mN]	[um]	[um]	[um]	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[%]	[%]		[um]	
1	1968.45	4.1439	2.2591	2.9060	3899.544	3479.339	7144.105	8.531e+004	1.494	46.742	660.115	21.266	696.755
2	1967.84	4.1311	1.9607	2.7883	3922.524	3536.019	7566.169	8.069e+004	1.320	52.097	699.114	19.968	790.039
3	1968.05	4.0688	2.0499	2.7444	4043.945	3746.902	7807.695	8.326e+004	1.274	52.130	721.431	19.858	798.881
4	1967.84	4.1493	1.9894	2.7737	3888.135	3528.077	7597.347	7.884e+004	1.284	53.400	701.995	19.859	798.725
5	1967.24	4.0753	2.0049	2.7370	4029.366	3656.905	7824.291	8.244e+004	1.382	51.637	722.964	20.593	742.548
Average	1967.88	4.1137	2.0528	2.7899	3956.703	3589.448	7587.921	8.211e+004	1.351	51.201	701.124	20.309	765.389
Std. Dev.	0.440	0.039	0.120	0.068	74.209	109.644	274.639	2468.760	0.091	2.578	25.377	0.616	44.925
CV	0.022	0.939	5.832	2.445	1.876	3.055	3.619	3.007	6.718	5.034	3.619	3.034	5.870

Ponto	Eit (N/mm ²)	Eit (GPa)
1	85310	85,31
2	80690	80,69
3	83260	83,26
4	78840	78,84
5	82440	82,44
Média	82108,00	82,11
Desv. da média	1874,40	1,87



Equipamento: Microdurômetro modelo HMV-G da marca Shimadzu, Japão.

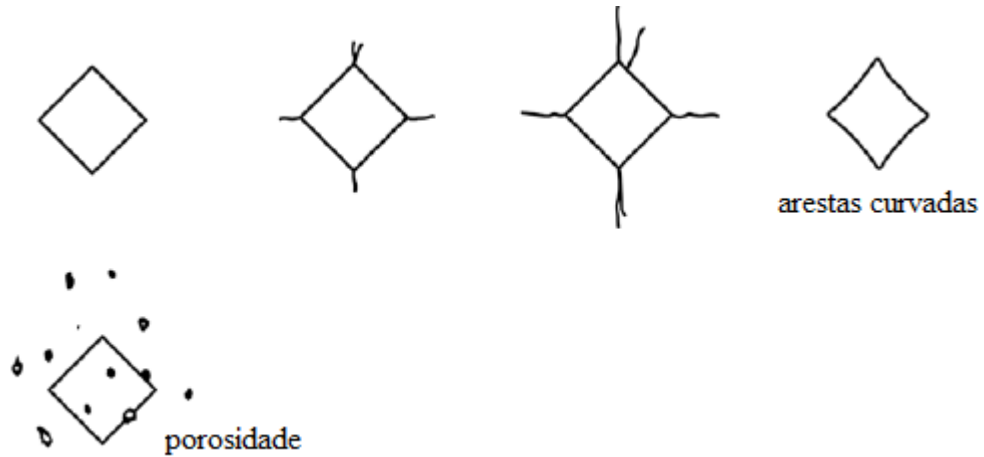
Ponto	F _{máx} (mN)	HV1/10 (GPa)	H1/10 (GPa)	HV0,5/10 (GPa)	c (mm)	a (mm)	c/a	l (mm)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2}) Eq. 21 e 22
1	9807	7,08	7,64	6,94	51,4	24,9	2,1	26,5	1,49
2	9807	7,05	7,60	6,94	65,9	25,5	2,6	40,4	0,96
3	9807	6,89	7,44	7,09	65,4	23,8	2,7	41,6	0,99
4	9807	7,11	7,67	7,01	64,8	25,1	2,6	39,7	0,98
5	9807	7,13	7,69	7,01	45,4	23,4	1,9	22,0	1,55
6	9807	7,22	7,78	7,05	44,3	23,6	1,9	20,7	1,62
7	9807	7,11	7,67	7,17	58,8	25,3	2,3	33,5	1,35
8	9807	7,16	7,72	7,01	56,7	26	2,2	30,7	1,46
9	9807	7,13	7,69	6,98	59	25,7	2,3	33,3	1,38
10	9807	7,13	7,69	7,01	51,2	24,3	2,1	26,9	1,45
11	9807	6,89	7,44	6,98	64,8	24,70	2,6	40,1	1,00
12	9807	6,89	7,44	7,09	62,5	25,1	2,5	37,4	1,06
13	9807	6,94	7,49	7,05	46,0	25,9	1,8	20,1	1,76
14	9807	7,19	7,75	7,17	69,0	25,1	2,7	43,9	0,89
15	9807	7,05	7,60	6,94	49,5	24,9	2,0	24,6	1,55
16	9807	7,05	7,60	7,09	75,9	25,5	3,0	50,4	0,78
17	9807	6,89	7,44	6,90	52,1	25,3	2,1	26,8	1,49
18	9807	6,94	7,49	7,01	63,4	25,3	2,5	38,1	1,03
19*	9807	6,94	7,49	7,17	85,3	24,9	3,4	60,4	-
20	9807	7,27	7,84	7,13	74,2	24,2	3,1	50,0	0,79
21	9807	6,92	7,47	7,01	51,2	24,9	2,1	26,3	1,48
22	9807	7,02	7,57	6,98	53,1	25,1	2,1	28,0	1,46
23*	9807	7,08	7,64	7,09	88,8	25,1	3,5	63,7	-
24	9807	6,92	7,47	6,94	50,0	25,3	2,0	24,7	1,55
25	9807	7,08	7,64	7,09	48,1	24,5	2,0	23,6	1,56
26	9807	7,02	7,57	6,94	52,3	25,3	2,1	27,0	1,50
27	9807	6,97	7,52	6,90	49,3	24,5	2,0	24,8	1,51
28	9807	6,85	7,38	7,05	46,8	25,5	1,8	21,3	1,67
29	9807	6,86	7,40	7,05	62,7	25,7	2,4	37,0	1,28
30	9807	7,08	7,64	7,09	47,1	25,9	1,8	21,2	1,74
Média	9807	7,03	7,58	7,03	58,50	25,01	2,34	33,49	1,33
Desv. da média	0	0,10	0,10	0,06	9,43	0,50	0,38	9,39	0,26

*pontos não utilizados para cálculo do K_{IC}.

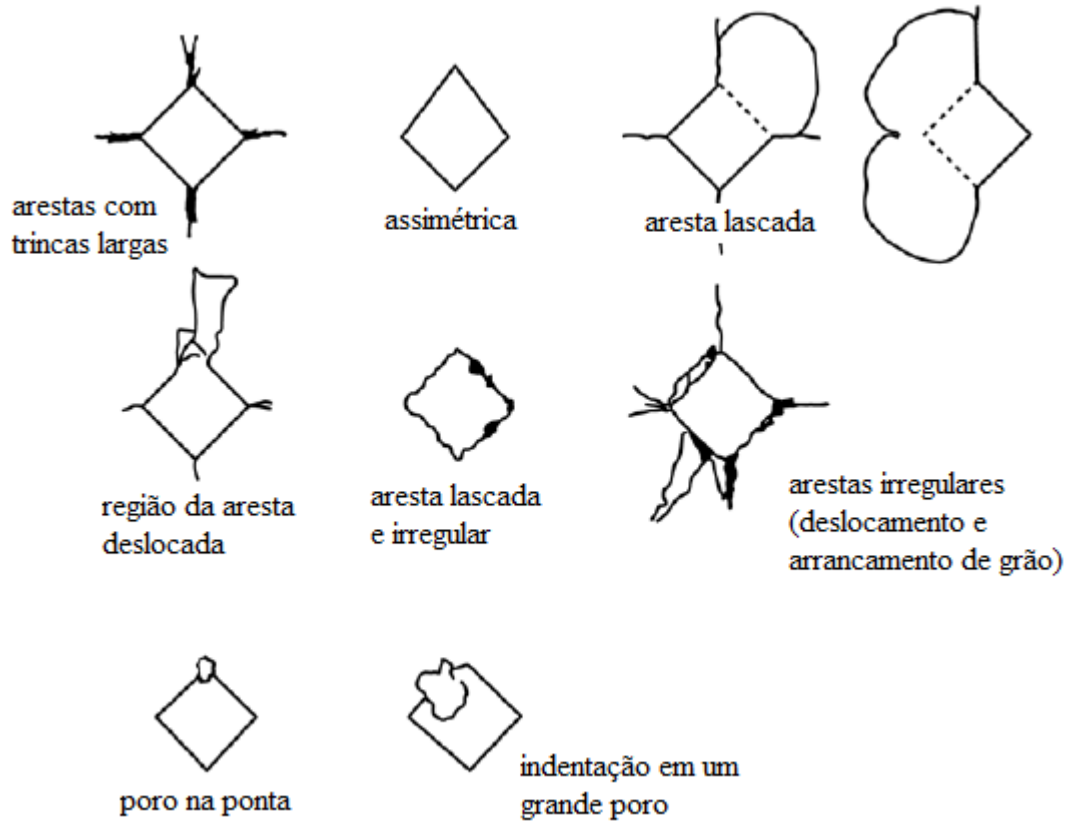
ANEXO B

Diretrizes para a aceitação de indentações conforme ASTM C1327-15.

INDENTAÇÕES ACEITÁVEIS



INDENTAÇÕES NÃO ACEITÁVEIS



ANEXO C

Cristais	Amostra						
	C+A Área[μm^2]	C+A+6h Área[μm^2]	C+A+36h Área[μm^2]				
				81	0,02811	0,04123	0,06372
				82	0,02811	0,04310	0,06372
				83	0,02811	0,04310	0,06372
				84	0,02811	0,04310	0,06559
				85	0,02811	0,04310	0,06559
				86	0,02811	0,04310	0,06559
				87	0,02811	0,04310	0,06559
				88	0,02811	0,04310	0,06559
				89	0,02811	0,04310	0,06559
				90	0,02998	0,04310	0,06559
				91	0,02998	0,04310	0,06559
				92	0,02998	0,04310	0,06559
				93	0,02998	0,04310	0,06559
				94	0,02998	0,04310	0,06559
				95	0,02998	0,04310	0,06559
				96	0,02998	0,04498	0,06747
				97	0,02998	0,04498	0,06747
				98	0,02998	0,04498	0,06747
				99	0,02998	0,04498	0,06747
				100	0,02998	0,04498	0,06747
				101	0,02998	0,04498	0,06747
				102	0,03186	0,04498	0,06747
				103	0,03186	0,04498	0,06747
				104	0,03186	0,04498	0,06747
				105	0,03186	0,04498	0,06934
				106	0,03186	0,04498	0,06934
				107	0,03186	0,04498	0,06934
				108	0,03186	0,04498	0,06934
				109	0,03186	0,04498	0,07121
				110	0,03186	0,04498	0,07121
				111	0,03186	0,04498	0,07121
				112	0,03373	0,04498	0,07121
				113	0,03373	0,04498	0,07121
				114	0,03373	0,04498	0,07121
				115	0,03373	0,04685	0,07121
				116	0,03373	0,04685	0,07121
				117	0,03373	0,04685	0,07121
				118	0,03373	0,04685	0,07309
				119	0,03373	0,04685	0,07309
				120	0,03373	0,04685	0,07309
				121	0,03373	0,04685	0,07309
				122	0,03373	0,04685	0,07309
				123	0,03373	0,04685	0,07309
				124	0,03373	0,04685	0,07309
				125	0,03373	0,04685	0,07309
				126	0,03373	0,04685	0,07309
				127	0,03373	0,04685	0,07309
				128	0,03373	0,04685	0,07309
				129	0,03373	0,04873	0,07309
				130	0,03561	0,04873	0,07309
				131	0,03561	0,04873	0,07309
				132	0,03561	0,04873	0,07496
				133	0,03561	0,04873	0,07496
				134	0,03561	0,04873	0,07496
				135	0,03561	0,04873	0,07496
				136	0,03561	0,04873	0,07496
				137	0,03561	0,04873	0,07496
				138	0,03561	0,04873	0,07496
				139	0,03561	0,05060	0,07496
				140	0,03561	0,05060	0,07496
				141	0,03561	0,05060	0,07496
				142	0,03561	0,05060	0,07684
				143	0,03561	0,05060	0,07684
				144	0,03748	0,05060	0,07684
				145	0,03748	0,05060	0,07684
				146	0,03748	0,05060	0,07684
				147	0,03748	0,05060	0,07684
				148	0,03748	0,05060	0,07684
				149	0,03748	0,05060	0,07871
				150	0,03748	0,05060	0,07871
				151	0,03748	0,05060	0,07871
				152	0,03748	0,05247	0,07871
				153	0,03748	0,05247	0,07871
				154	0,03748	0,05247	0,07871
				155	0,03748	0,05247	0,07871
				156	0,03748	0,05247	0,07871
				157	0,03748	0,05247	0,08058
				158	0,03748	0,05247	0,08058
				159	0,03748	0,05247	0,08058
				160	0,03748	0,05247	0,08058
				161	0,03748	0,05435	0,08058
				162	0,03748	0,05435	0,08058
				163	0,03748	0,05435	0,08058

329	0.06184	0.09932	0.20989	412	0.07871	0.14617	0.93139
330	0.06184	0.10120	0.21177	413	0.07871	0.14805	0.93327
331	0.06184	0.10120	0.21177	414	0.07871	0.15180	1.08881
332	0.06184	0.10120	0.21364	415	0.08058	0.15367	1.09818
333	0.06184	0.10307	0.21926	416	0.08058	0.15367	1.11130
334	0.06184	0.10307	0.21926	417	0.08058	0.15367	1.11317
335	0.06184	0.10307	0.22301	418	0.08058	0.15367	1.14878
336	0.06184	0.10307	0.22676	419	0.08058	0.15554	1.18251
337	0.06184	0.10307	0.22863	420	0.08058	0.15742	1.18626
338	0.06184	0.10495	0.22863	421	0.08246	0.15929	1.19563
339	0.06184	0.10495	0.23425	422	0.08246	0.16117	1.21250
340	0.06184	0.10495	0.23613	423	0.08246	0.16491	1.32869
341	0.06184	0.10495	0.23800	424	0.08246	0.16491	1.39615
342	0.06184	0.10495	0.23988	425	0.08246	0.16491	1.50859
343	0.06372	0.10495	0.24175	426	0.08246	0.16866	1.59105
344	0.06372	0.10682	0.25487	427	0.08246	0.16866	1.66601
345	0.06372	0.10682	0.25674	428	0.08246	0.17054	1.69787
346	0.06372	0.10682	0.25862	429	0.08433	0.17054	2.17949
347	0.06372	0.10682	0.26049	430	0.08433	0.17241	3.26456
348	0.06372	0.10682	0.26049	431	0.08433	0.17616	3.91672
349	0.06372	0.10682	0.26611	432	0.08433	0.17616	4.19782
350	0.06372	0.10869	0.26799	433	0.08433	0.17991	4.65134
351	0.06372	0.10869	0.26799	434	0.08621	0.17991	
352	0.06372	0.10869	0.27173	435	0.08621	0.18178	
353	0.06372	0.10869	0.27173	436	0.08621	0.18178	
354	0.06559	0.10869	0.28110	437	0.08621	0.18366	
355	0.06559	0.11057	0.28485	438	0.08621	0.18366	
356	0.06559	0.11057	0.29047	439	0.08808	0.18366	
357	0.06559	0.11057	0.29235	440	0.08808	0.18740	
358	0.06559	0.11057	0.29235	441	0.08995	0.18740	
359	0.06559	0.11057	0.29422	442	0.08995	0.19115	
360	0.06559	0.11244	0.29610	443	0.08995	0.19677	
361	0.06559	0.11244	0.30172	444	0.08995	0.19865	
362	0.06559	0.11432	0.30734	445	0.08995	0.19865	
363	0.06747	0.11432	0.31484	446	0.08995	0.20052	
364	0.06747	0.11619	0.31859	447	0.08995	0.20052	
365	0.06747	0.11619	0.31859	448	0.08995	0.20052	
366	0.06747	0.11619	0.32421	449	0.08995	0.20427	
367	0.06747	0.11619	0.32796	450	0.09183	0.20614	
368	0.06747	0.11619	0.33170	451	0.09183	0.20802	
369	0.06934	0.11619	0.33170	452	0.09183	0.20802	
370	0.06934	0.11806	0.35607	453	0.09183	0.21364	
371	0.06934	0.11806	0.36169	454	0.09183	0.21364	
372	0.06934	0.11806	0.38230	455	0.09183	0.21551	
373	0.06934	0.11994	0.38605	456	0.09370	0.21551	
374	0.06934	0.11994	0.38980	457	0.09370	0.21551	
375	0.06934	0.11994	0.40104	458	0.09558	0.21739	
376	0.06934	0.12181	0.40666	459	0.09558	0.21739	
377	0.06934	0.12181	0.41041	460	0.09745	0.22863	
378	0.07121	0.12181	0.42728	461	0.09745	0.23051	
379	0.07121	0.12181	0.45914	462	0.09745	0.23238	
380	0.07121	0.12369	0.46476	463	0.09745	0.23613	
381	0.07121	0.12369	0.47413	464	0.09932	0.23613	
382	0.07121	0.12556	0.48163	465	0.09932	0.23800	
383	0.07121	0.12556	0.48725	466	0.09932	0.23800	
384	0.07121	0.12556	0.50411	467	0.10120	0.23800	
385	0.07121	0.12743	0.52098	468	0.10120	0.24175	
386	0.07121	0.12743	0.52285	469	0.10120	0.25299	
387	0.07121	0.12931	0.52285	470	0.10120	0.25674	
388	0.07309	0.12931	0.53222	471	0.10120	0.25674	
389	0.07309	0.12931	0.54722	472	0.10120	0.25862	
390	0.07309	0.12931	0.56783	473	0.10120	0.26424	
391	0.07309	0.12931	0.56783	474	0.10120	0.27173	
392	0.07309	0.12931	0.57345	475	0.10307	0.27361	
393	0.07309	0.12931	0.57908	476	0.10307	0.27361	
394	0.07309	0.12931	0.58470	477	0.10307	0.27548	
395	0.07309	0.13118	0.59969	478	0.10495	0.27736	
396	0.07309	0.13306	0.62030	479	0.10495	0.27736	
397	0.07309	0.13306	0.62030	480	0.10682	0.27736	
398	0.07309	0.13306	0.62593	481	0.11057	0.27923	
399	0.07309	0.13493	0.72525	482	0.11057	0.27923	
400	0.07496	0.13493	0.72525	483	0.11057	0.28485	
401	0.07496	0.13493	0.74212	484	0.11244	0.28485	
402	0.07496	0.13680	0.75523	485	0.11432	0.28485	
403	0.07496	0.13680	0.76273	486	0.11432	0.29610	
404	0.07496	0.13680	0.79084	487	0.11432	0.30922	
405	0.07496	0.13680	0.80208	488	0.11432	0.30922	
406	0.07496	0.14055	0.81333	489	0.11619	0.31109	
407	0.07684	0.14055	0.83956	490	0.11619	0.31296	
408	0.07684	0.14243	0.84519	491	0.11619	0.31484	
409	0.07684	0.14243	0.86768	492	0.11619	0.32608	
410	0.07871	0.14430	0.90328	493	0.11619	0.32796	
411	0.07871	0.14430	0.90703	494	0.11994	0.33170	

495	0,11994	0,35419
496	0,12181	0,36169
497	0,12181	0,36918
498	0,12369	0,37293
499	0,12556	0,37668
500	0,12556	0,37668
501	0,12743	0,37855
502	0,12743	0,39167
503	0,13118	0,39355
504	0,13118	0,39542
505	0,13306	0,39542
506	0,13868	0,42915
507	0,13868	0,43103
508	0,14055	0,43477
509	0,14243	0,44977
510	0,14430	0,46101
511	0,14617	0,47226
512	0,14617	0,51911
513	0,14992	0,54909
514	0,14992	0,56596
515	0,15180	0,58657
516	0,15180	0,59032
517	0,15180	0,59219
518	0,15367	0,63155
519	0,15742	0,65404
520	0,15929	0,66341
521	0,15929	0,66528
522	0,16117	0,67090
523	0,16491	0,68964
524	0,16491	0,74399
525	0,16866	0,77585
526	0,17054	0,80771
527	0,17241	0,83394
528	0,17429	0,94451
529	0,17616	0,96325
530	0,17616	0,96325
531	0,17803	1,08506
532	0,17803	1,51422
533	0,17991	1,61916
534	0,18366	1,80469
535	0,18366	2,09891
536	0,18553	2,31068
537	0,19303	
538	0,19865	
539	0,19865	
540	0,20614	
541	0,20989	
542	0,21177	
543	0,21551	
544	0,24925	
545	0,25674	
546	0,29235	
547	0,29984	
548	0,31109	
549	0,34482	
550	0,40479	
551	0,48537	
552	0,52285	
553	0,65966	