

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS DEPARTAMENTO  
DE FÍSICA

VIRGÍNIA MOREIRA JUSTO

A INFLUÊNCIA DOS MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA NA MEDIDA  
DE TENACIDADE PELA TÉCNICA DE MICROINDENTAÇÃO EM VIDROS

PONTA GROSSA-PR

2014

VIRGÍNIA MOREIRA JUSTO

A INFLUÊNCIA DOS MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA NA MEDIDA  
DE TENACIDADE PELA TÉCNICA DE MICRODUREZA EM VIDROS

Dissertação apresentada para obtenção do título de  
Mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa,  
Área de Física.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena

PONTA GROSSA-PR

2014

**Ficha Catalográfica**  
**Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG**

J96            Justo, Virgínia Moreira  
                  A influência dos mecanismos de  
                  deformação plástica na medida de  
                  tenacidade pela técnica de microdureza em  
                  vidros/ Virgínia Moreira Justo. Ponta  
                  Grossa, 2014.  
                  98f.

Dissertação (Mestrado em Ciências -  
Área de Concentração: Física),  
Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos  
Serbena.

1.Vidros. 2.Óxidos. 3.Coefficiente de  
Poisson. 4.Tenacidade à Fratura.  
5.Indentação. I.Serbena, Francisco Carlos.  
II. Universidade Estadual de Ponta  
Grossa. Mestrado em Ciências. III. T.

CDD: 530.41


**TERMO DE APROVAÇÃO**


**VIRGÍNIA MOREIRA JUSTO**


**"A INFLUÊNCIA DOS MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA NA MEDIDA DE TENACIDADE PELA TÉCNICA DE MICROINDENTAÇÃO EM VIDROS"**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:

  
Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena  
Departamento de Física - UEPG/PR.

  
Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiensi  
Departamento de Física - UFPR/PR.

  
Prof. Dr. Sergio Leonardo Gómez – UEPG/PR  
Departamento de Física - UEPG/PR.

Ponta Grossa, 29 de abril de 2014.

Dedico esta dissertação aos meus amigos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo.

Agradeço à minha mãe Ledy e meus irmãos Carolina, Lisandro, Gabriela, Angelica e Graciana por sempre estarem comigo, pelo jeito particular de cada um de me ajudar e pelo simples fato de existirem.

Agradeço aos meus sobrinhos Gustavo e Fabrício, que mesmo sem saberem, me ajudaram muito a aguentar.

Agradeço aos meus cunhados Marcos, Paula e Flávio pelas palavras encorajadoras.

Agradeço aos meus amigos e companheiros de aventura Silvio e Vagner por me aguentarem em mais esta jornada, por estarem sempre comigo quando precisei e até quando não precisei. Obrigada por serem o Healer e o Tanker companheiros do meu D.P.S.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena por acreditar na minha capacidade, por aceitar me orientar mesmo sabendo que tínhamos menos tempo para concluir o trabalho e pela excelente orientação.

Agradeço à Jose por estar sempre disposta a ajudar, sua presença é indispensável no PPG - Física.

Agradeço aos meus colegas de laboratório Ivan e André por toda a ajuda sem a qual não seria possível concluir esse trabalho no prazo e pelas discussões divertidas e enriquecedoras.

Agradeço aos meus amigos Talita e Yuri pela companhia e ajuda durante esse período do mestrado.

Agradeço aos meus amigos Aline, André, Junior, Neuton, Marília e Rafaela pela amizade e compreensão.

Agradeço ao meu médico Délcio Caran Bertucci Filho cuja ajuda foi de fundamental importância.

Agradeço à Letícia e demais companheiros do laboratório pela ajuda.

Agradeço a todos os meus professores da UNICENTRO e da UEPG pelos ensinamentos.

Agradeço ao C-LABMU, ao DEMA da UEPG e ao Lab. Nano da UFPR pela disponibilização de equipamentos.

Agradeço à CAPES, à FINEP, ao CNPQ, à Fundação Araucária e à PROPESP pelo apoio financeiro.

*“Descobrir o verdadeiro sentido das coisas é  
querer saber demais, querer saber demais”.*

*(O Teatro Mágico)*



## RESUMO

Este trabalho investigou o efeito do coeficiente de Poisson na medida da tenacidade à fratura pela técnica de microindentação utilizando os modelos de Anstis et al. e de Niihara et al. em vidros. Foram utilizados vidros óxidos de diferentes composições e com o coeficiente de Poisson variando de 0,15 a 0,28. Análises térmicas foram realizadas para a medida da temperatura de transição vítrea das amostras. Por meio da técnica de difração de raios X, comprovou-se o estado amorfo dos materiais indicando a estrutura vítrea. A dureza e módulo de elasticidade dos vidros foram medidos por meio de indentação instrumentada. Os valores de tenacidade à fratura,  $K_{IC}$ , foram obtidos utilizando as técnicas de torção dupla e flexão de quatro pontos. A relação entre a carga aplicada e o comprimento da trinca radial foi obtida utilizando a técnica de microindentação Vickers. Observou-se a existência de dois regimes. Para valores de coeficiente de Poisson menores que 0,20, o principal mecanismo de deformação é a densificação e os coeficientes de calibração são menores. No outro, onde os valores de coeficiente de Poisson são maiores do que 0,20, o mecanismo principal de deformação é o de cisalhamento e os coeficientes de calibração são maiores do que reportado na literatura.

**Palavras-chave:** Vidros; Óxidos; Coeficiente de Poisson; Tenacidade à Fratura; Indentação.

## ABSTRACT

This study investigated the effects of Poisson's ratio on fracture toughness measured by microindentation using the models of Anstis et al. and Niihara et al. Experiments were performed in different oxide glasses with Poisson's ratio ranging from 0,15 to 0,28. The glass transition temperatures of the glasses were measured by differential scanning calorimetry.. The amorphous state of the glasses were confirmed by X-ray diffraction. Hardness and elastic modulus were measured using instrumented indentation. The fracture toughness values,  $K_{IC}$ , were obtained using the double torsion and four point bending techniques. The relation between the applied load and the crack radial length was obtained using the Vickers microindentation technique. It was noted the existence of two systems. For Poisson's ratio smaller than 0,20, the main deformation mechanism is densification and the calibration coefficients are smaller than those reported in the literature. On the other hand, when the Poisson's ratio are higher than 0,20, the main deformation mechanism is by shear and the calibration coefficients are higher than those reported in literature.

**Keywords:** Glass; Oxides; Poisson's ratio; Fracture toughness; Indentation.

## Lista de Ilustrações

Figura 1.1.1: a) Estrutura atômica de um cristal; b) Estrutura atômica amorfa.

Figura 1.1.2: Diagrama de transição vítrea.

Figura 1.1.3: Ilustração esquemática de uma estrutura de soda-cal-sílica. Um quarto oxigênio estaria localizado acima de cada átomo de silício na estrutura tridimensional.

Figura 1.2.1: Tensão aplicada em uma amostra cilíndrica.

Figura 1.3.1: Força cisalhante agindo sobre um corpo.

Figura 1.4.1: relação entre a variação transversal ( $D-D_0$ ) e longitudinal ( $l-l_0$ ).

Figura 1.4.2: Deformação volumétrica de um material.

Figura 1.4.3: Variação do módulo de Poisson  $\nu$  em função da razão de B por G para diferentes materiais.

Figura 1.4.4: Módulo do volume em função do módulo de Poisson.

Figura 1.7.1: Carregamentos de modos I, II e III.

Figura 1.8.1: (A) trinca cônica; (B) trincas radiais ou Palmqvist; (C) trinca mediana; (D) trinca do tipo semi-circular; (E) trinca lateral.

Figura 1.9.1: Estrutura atômica dos vidros com o aumento do coeficiente de Poisson.

Figura 1.9.2: Mudança máxima da densidade de diferentes vidros após compressão hidrostática em temperatura ambiente em função do coeficiente de Poisson

Estrutura atômica dos vidros com o aumento do coeficiente de Poisson.

Figura 1.9.3: Esquema dos estágios de deformação produzida durante a indentação.

Em vidros com baixo coeficiente de Poisson, ocorre a densificação e trincas cônicas são produzidas como na sílica. Em vidros com coeficiente de Poisson alto, a deformação predominante é por cisalhamento e trincas radiais e laterais são produzidas como no vidro soda-lime.

Figura 2.1.1: Geometria da ponta Vickers.

Figura 2.2.1: curva de carregamento e descarregamento.

Figura 2.2.2: representação da superfície durante a indentação

Figura 2.3.1.1: Configuração do sistema de torção dupla.

Figura 2.4.1: a) Vista superior de uma indentação Vickers; b) vista lateral da indentação e de uma trinca semi-circular.

Figura 2.4.2: a) Vista superior de uma indentação Vickers; b) vista lateral da indentação e da trinca tipo Palmqvist.

Figura 2.4.1.1: Correlação entre os valores de tenacidade encontrados por indentação e pelo método convencional.

Figura 2.4.2.1: Correlação entre a tenacidade à fratura normalizada pelo parâmetro de dureza e o comprimento relativo das trincas Palmqvist e mediana  $l/a$  e  $c/a$ .

Figura 2.5.1: Configuração do equipamento de DSC.

Figura 2.6.1: Difração de raios X por um cristal.

Figura 3.4.1- Matriz 5x5 de indentação em um vidro soda-cal e ponta Berkovich.

Figura 3.6.1.1: a) Entalhe e indentação Vickers em uma amostra observada de cima. b) Entalhe, indentação e trinca observados de perfil (barra de calibração de 50  $\mu\text{m}$ ).

Figura 3.6.1.2: Foto do equipamento de torção dupla.

Figura 3.6.2.1: Amostra com três indentações Vickers

Figura 3.6.2.2: a) aparato de flexão de quatro pontas.

Figura 4.1.1: Gráfico de DSC pela temperatura para os vidros: a) sílica; b) borossilicato; c) soda-cal; d) LS2; e) LB2; f) BS2; e g) diopsídio.

Figura 4.2.1 Difratogramas de raios X dos diversos vidros estudados indicando a ausência de fases cristalinas.

Figura 4.4.1.: Variação da dureza em função da profundidade de contato.

Figura 4.4.2.: Variação do módulo elástico em função da profundidade de contato.

Figura 4.6.1: Indentações com carga de 500 mN dos vidros: a) sílica; b) borossilicato; c) soda-cal; d) LS2; e) LB2; f) BS2; e g) diopsídio. Fotos por reflexão.

Figura 4.6.2: Indentações com carga de 500m N dos vidros: a) sílica; b) borossilicato; c) soda-cal; d) LS2; e) LB2; f) BS2; e g) diopsídio. Fotos por transmissão.

Figura 4.6.3: Indentações com carga de 2 N dos vidros: a) sílica; b) borossilicato; c) soda-cal; d) LS2; e) LB2; f) BS2; e g) diopsídio. Fotos por reflexão.

Figura 4.6.4: Indentações com carga de 2 N dos vidros: a) sílica; b) borossilicato; c) soda-cal; d) LS2; e) LB2; f) BS2; e g) diopsídio. Fotos por transmissão.

Figura 4.6.5: Indentações com carga de 10 N dos vidros: a) sílica; b) borossilicato; c) soda-cal; d) LS2; e) LB2; f) BS2; e g) diopsídio. Fotos por reflexão.

Figura 4.6.4: Indentações com carga de 10 N dos vidros: a) sílica; b) borossilicato; c) soda-cal; d) LS2; e) LB2; f) BS2; e g) diopsídio. Fotos por transmissão.

Figura 4.6.5: Dureza Vickers em função da carga dos vidros.

Figura 4.7.1.1: Carga  $P$  em função de  $c^{3/2}$  para os vidros.

Figura 4.7.1.2: Variação da constante  $\alpha$  no modelo de Anstis et al. em função do coeficiente de Poisson.

Figura 4.7.2.1. Variação de  $c/P$  em função de  $P^{-1/3}$  indicando a predominância do sistema de trincas radial-medianas. As linhas são apenas uma guia para os olhos.

Figura 4.7.2.2. Variação da constante  $\beta$  no modelo de Niihara et al. em função do coeficiente de Poisson. As retas são apenas uma guia para os olhos.

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1.1. Composição dos pós precursores em percentagem em peso para a preparação dos vidros.

Tabela 4.1.1: Temperatura de transição vítrea dos vidros óxidos estudados.

Tabela 4.3.1: Composição química em percentagem de peso de alguns vidros utilizados neste trabalho determinado por EDS.

Tabela 4.4.1: Dureza (H) e módulo elástico (E) dos vidros obtidos por indentação instrumentada na máxima profundidade de contato, respectivamente.

Tabela 4.5.1: Valores de tenacidade à fratura dos diferentes vidros medidos pelos métodos de torção dupla e flexão de 4 pontos.

Tabela 4.7.1.1: Valores do coeficiente de Poisson  $\nu$  e do coeficiente  $\alpha$ .

Tabela 4.7.2.1: mostra os resultados de  $\nu$  e do coeficiente  $\beta$ .

## Sumário

1. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE VIDROS .....	17
1.1. VIDROS ÓXIDOS.....	17
1.2. MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	21
1.3. MÓDULO DE CISALHAMENTO .....	23
1.4. COEFICIENTE DE POISSON.....	24
1.5. DUREZA .....	29
1.6. DEFORMAÇÃO PLÁSTICA DE VIDROS.....	30
1.7. TENACIDADE À FRATURA.....	31
1.8. TIPOS DE TRINCAS.....	32
1.9. O COEFICIENTE DE POISSON E OS MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO EM VIDROS.....	34
2. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	38
2.1. MICROINDENTAÇÃO.....	38
2.2. INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA.....	40
2.3. ENSAIOS DE TENACIDADE À FRATURA .....	43
2.3.1. TESTE DE TORÇÃO DUPLA.....	43
2.3.2. FLEXÃO DE 4 PONTOS .....	45
2.4. TENACIDADE À FRATURA POR INDENTAÇÃO.....	48
2.4.1. MODELO PROPOSTO POR ANSTIS et al. ....	50
2.4.2. MODELO PROPOSTO POR NIIHARA et. al. ....	52
2.5. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA .....	54
2.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS X. ....	56
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	59
3.1. PREPARAÇÃO DOS VIDROS.....	59
3.2. TESTES DE ANÁLISE TÉRMICA .....	60
3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	61
3.4. TESTE DE INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA .....	61
3.5. ENSAIOS DE MICROINDENTAÇÃO.....	62
3.6. ENSAIOS DE TENACIDADE À FRATURA .....	63
3.6.1. TORÇÃO DUPLA .....	63

3.6.2. FLEXÃO DE 4 PONTOS .....	65
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	68
4.1. ANÁLISE TÉRMICA.....	68
4.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....	70
4.3. ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X.....	71
4.4. DUREZA E MÓDULO ELÁSTICO.....	72
4.5. TENACIDADE À FRATURA.....	75
4.6. MICROTRINCAMENTO POR INDENTAÇÃO.....	76
4.7. AJUSTE AOS MODELOS DE TENACIDADE À FRATURA POR INDENTAÇÃO .....	85
4.7.1. MODELO DE ANSTIS ET AL. ....	85
4.7.2. MODELO DE NIIHARA ET AL. ....	87
4.8. INFLUÊNCIA DO COEFICIENTE DE POISSON NOS COEFICIENTES DE CALIBRAÇÃO $\alpha$ E $\beta$ .....	90
5. CONCLUSÕES.....	92
6. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS .....	93
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	94



## INTRODUÇÃO

A realização de ensaios para a determinação das propriedades mecânicas dos materiais é de fundamental importância para obter informações sobre o produto comercializado tanto para a garantia do cliente quanto para o controle do fornecedor. Na área de pesquisa e desenvolvimento, a obtenção das informações sobre os materiais é necessária para o desenvolvimento de novos materiais, novos processos de fabricação e novos tratamentos [1].

As propriedades mecânicas estão relacionadas ao comportamento do material quando está sob a ação de esforços e são expressas em função de tensões e/ou deformações. As tensões referem-se à resposta interna do material aos esforços externos sobre uma determinada área. As características elásticas e de plasticidade definem as propriedades mecânicas de um material, assim com algumas outras propriedades como a *tenacidade*.

A tenacidade à fratura de um material é comumente encontrada por meio de técnicas de flexão. Para essas técnicas é necessário que as amostras tenham dimensões específicas que podem levar mais tempo para serem preparadas. Palmqvist [2] foi o primeiro a sugerir que essas medidas de tenacidade à fratura fossem obtidas pela técnica de microindentação. Vários modelos foram propostos para estimar o valor de tenacidade à fratura, porém, os resultados obtidos por microindentação não são os mesmos dos obtidos por flexão, sendo necessário um coeficiente de ajuste.

O coeficiente de Poisson relaciona as deformações transversal e longitudinal de um material. Ele está relacionado com os módulos volumétrico e de cisalhamento e por consequência também indica características dos materiais como a facilidade de densificarem ou cisalharem.

O trabalho em questão tem por objetivo investigar a influência do coeficiente de Poisson na medida de tenacidade à fratura por microindentação. Os vidros, por possuírem estrutura amorfa e isotrópica, além de sua importância tecnológica, foram utilizados para o teste de dois modelos para a medida da tenacidade à fratura por indentação: o modelo de Anstis et al. [3] e o modelo de Niihara et al. [4]. Para tanto

serão utilizados vidros de diferentes composições que incluem os extremos de variação do módulo de Poisson para os vidros, entre 0,15 e 0,28. Todos os parâmetros dependentes nos modelos foram medidos experimentalmente ou obtidos da literatura: dureza, módulo elástico, dependência da carga com o tamanho da trinca radial e a tenacidade à fratura.

Também optou-se neste trabalho pela inclusão na investigação de diversos vidros que possuem nucleação volumétrica de fases cristalinas de mesma composição química que a matriz vítrea. Diversos parâmetros tais como a tenacidade à fratura ainda não foram medidos para esses vidros e abrem a possibilidade de uma interessante e futura linha de investigação sobre a viabilidade da aplicação da técnica de microdureza em vitrocerâmicas com baixa fração cristalina. A influência de efeitos tais como fração volumétrica cristalizada, curva R e tensões residuais poderão ser investigados.

## 1. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE VIDROS

O presente capítulo descreve os vidros óxidos e os principais conceitos de propriedades mecânicas a serem utilizados neste trabalho.

### 1.1. VIDROS ÓXIDOS

Os vidros naturais têm sido usados pela humanidade desde os tempos mais remotos. Evidências arqueológicas indicam que os primeiros vidros, os quais datam de 7000 a.C., foram usados como objetos decorativos e mais tarde começaram a ser moldados para a fabricação de tigelas e potes. A invenção da técnica de sopro para a fabricação de objetos de vidro aumentou o interesse no Império Romano para a fabricação de tigelas e janelas. Após a queda do Império Romano, a fabricação de vidros, principalmente coloridos, teve continuidade com o Império Bizantino. A Idade Média foi a época de utilização de vidros coloridos nas grandes catedrais da Europa. Por volta de 1300, Veneza era líder na indústria vidreira mundial, trazendo assim a fama do vidro Veneziano [5], [6].

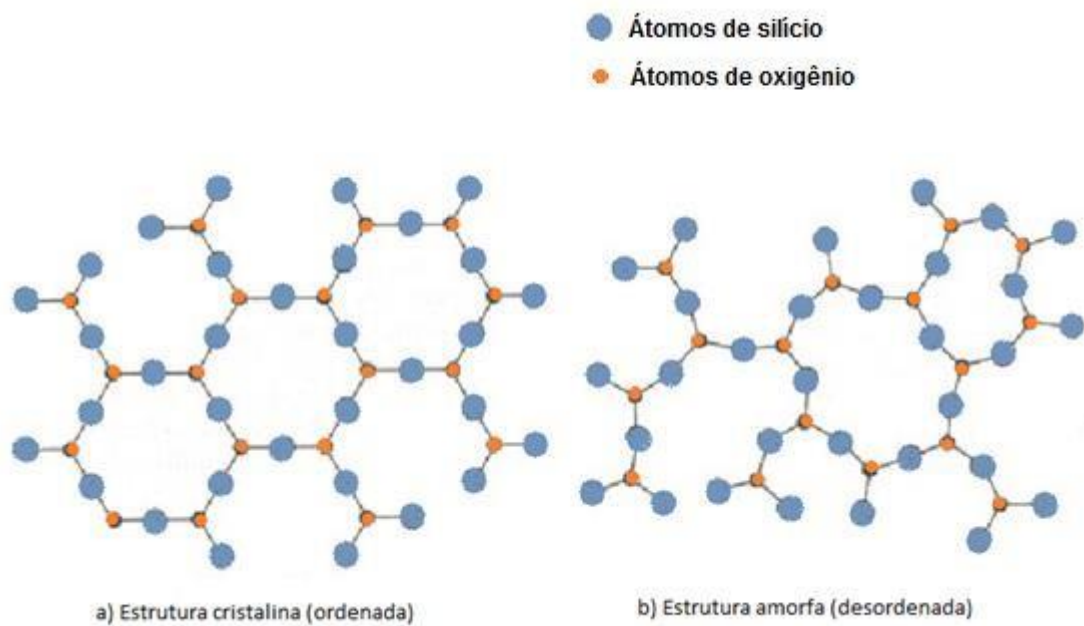
Com o avanço da tecnologia, outras utilidades foram encontradas para os vidros, principalmente aquelas que necessitavam de vidros específicos para cada aplicação. A arte de fabricação e tecnologia de vidros foi relatada em 1612 por Antonio Neri na obra *L'arte Vetraria*. Um grande avanço ocorreu com as pesquisas de vidros para a fabricação de instrumentos óticos, e um grande contribuinte desse progresso foi o químico alemão Otto Schott, que por volta de 1880 teve de criar os mais variados tipos de vidro a pedido de um construtor de equipamentos óticos [6].

A tecnologia dos vidros avançou de tal forma que atualmente existe uma ampla gama de aplicações para os mais variados tipos de vidros. Eles estão presentes no dia-a-dia desde em janelas e recipientes de cozinha, até telas de smartphones e tablets, bem como em ambientes de pesquisa nas vidrarias de laboratório, lentes de instrumentos óticos e fibras óticas.

A maioria dos vidros utilizados até o presente momento é baseada na sílica e são produzidos pelo processo de fusão. Porém, uma vez que podem ser

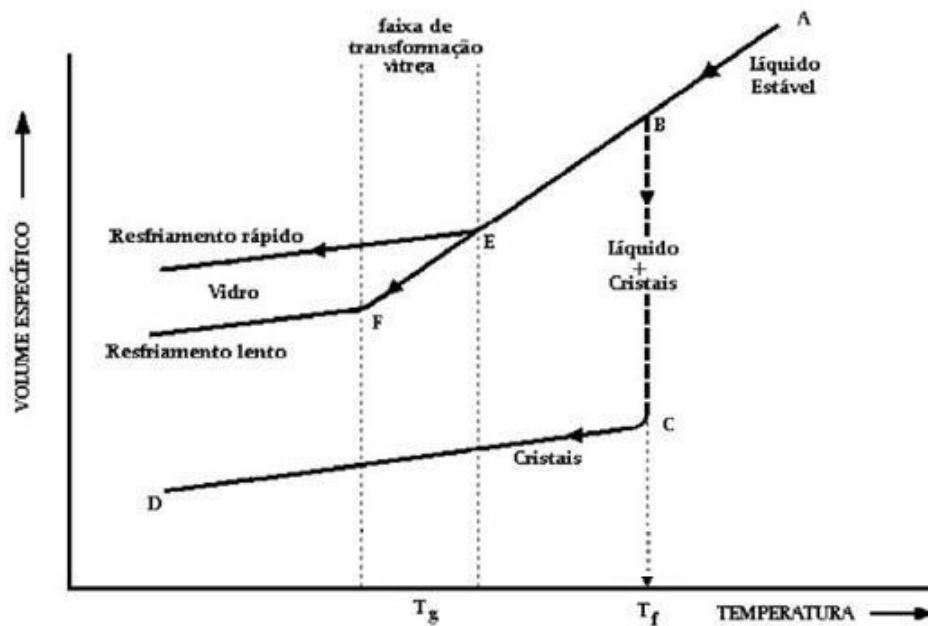
produzidos vidros sem sílica e por outros métodos (tais como sol-gel, deposição de vapor, etc.), esses não são considerados requisitos para classificar um material como um vidro. De acordo com Shelby [7], todos os vidros estudados até o presente momento compartilham duas características em comum. A primeira é a que nenhum vidro possui ordem atômica periódica de longo alcance como é o caso das estruturas cristalinas [Figura 1.1.1]. A segunda é que todo vidro exibe um comportamento de transformação vítrea dependente do tempo [Figura 1.1.2]. Pode-se dizer então que vidros são materiais de estrutura desordenada que apresentam o fenômeno de transição vítrea [8].

Figura 1.1.1: a) Estrutura atômica de um cristal; b) Estrutura atômica amorfa.



Fonte: adaptado de [9].

Figura 1.1.2: Diagrama de transição vítrea.



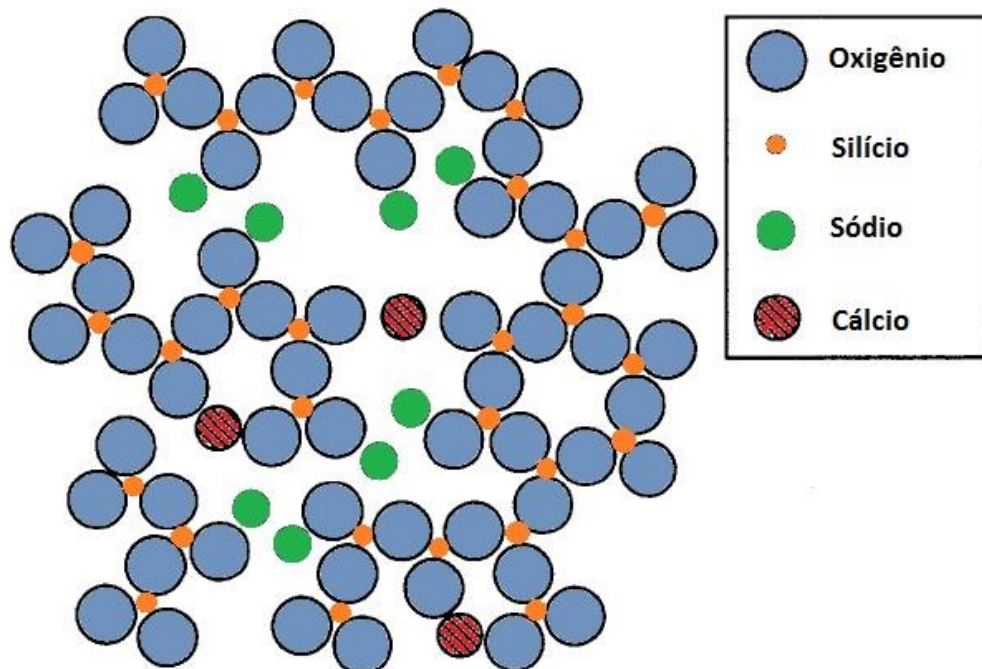
Fonte: adaptado de [10].

O fenômeno da transição vítrea pode ser descrito utilizando um diagrama de entalpia ou volume específico versus temperatura de um material inicialmente líquido acima da sua temperatura de fusão como mostrado na Figura 1.1.2. Conforme esse líquido é resfriado, ponto A, a estrutura atômica do material fundido irá mudar gradualmente. Resfriando para uma temperatura abaixo da temperatura de fusão,  $T_f$ , a entalpia diminui abruptamente e a estrutura organiza-se periodicamente com arranjo de longo alcance formando uma estrutura cristalina (trecho BC). Se o líquido é resfriado abaixo da temperatura de cristalização sem ocorrer a formação de cristais, um líquido super-resfriado é obtido (trecho BE). A estrutura do líquido continua a se rearranjar conforme a temperatura diminui mas não existe uma queda abrupta na entalpia devido à descontinuidade no rearranjo estrutural. Conforme o líquido é resfriado, a viscosidade começa a aumentar e pode tornar-se tão grande ao ponto de os átomos não conseguirem mais se organizar. A entalpia começa então a diminuir gradualmente seguindo uma curva (Trecho EF). A região de temperatura

entre os limites de entalpia do líquido em equilíbrio e do sólido é chamada de região de transição vítrea, onde o líquido congelado é agora um vidro [7].

De acordo com Zachariasen [7], a formação de vidros óxidos pode ocorrer se (1) o material contém uma alta proporção de cátions, que estão cercados por triângulos ou tetraedros de oxigênio para que possa permitir a formação de uma estrutura contínua; (2) esses poliedros são conectados apenas pelos vértices, ou seja, é uma estrutura aberta; e (3) alguns átomos de oxigênio são ligados a apenas dois cátions e não formam ligações adicionais com outros cátions permitindo assim ligações em rede para formar uma estrutura contínua. Um exemplo é mostrado na Figura 1.1.3, que ilustra a estrutura de um vidro soda-cal-sílica.

Figura 1.1.3: Ilustração esquemática de uma estrutura de soda-cal-sílica. Um quarto de oxigênio estaria localizado acima de cada átomo de silício na estrutura tridimensional.



Fonte: adaptado de [7].

Stanworth [7] classificou os vidros óxidos em três grupos de acordo com a eletronegatividade dos cátions, uma propriedade que mede a tendência de um átomo, em uma ligação química, de ganhar elétrons. Cátions que formam ligações com oxigênio com caráter iônico fracionário próximo de 50% deveriam agir como *formadores de rede* (grupo 1) produzindo bons vidros. Cátions que possuem eletronegatividade ligeiramente menor e fazem mais ligações com o oxigênio (grupo 2), não podem formar vidros por si só mas podem substituir parcialmente os cátions do primeiro grupo. Esses são chamados de *intermediários*. Por fim, cátions com eletronegatividade muito baixa e, portanto formam ligações altamente iônicas com o oxigênio, nunca agem como formadores. Uma vez que eles só modificam a rede criada pelos óxidos formadores de rede, eles formam o grupo 3 e são chamados de *modificadores*. Exemplos de íons do grupo 1 são o  $\text{Si}^{4+}$ , o  $\text{Ge}^{4+}$  e o P; do grupo 2,  $\text{Pb}^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2-}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e do grupo 3,  $\text{K}^{1+}$ ,  $\text{Na}^{1+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ .

## 1.2. MÓDULO DE ELASTICIDADE

Apesar dos vidros serem materiais frágeis e seu comportamento com relação à fratura geralmente ser influenciado por fatores do meio como a umidade, algumas propriedades são inerentes ao material [7].

Uma importante propriedade de um material é o módulo de elasticidade **E**. Ele é determinado pelas ligações individuais dos átomos no material e pela estrutura da rede [7]. O módulo elástico **E** relaciona tensões e deformações no regime elástico, que é o regime definido quando a deformação residual é nula quando a força causadora é removida.

Para estudar as propriedades elásticas de um material é comum a realização de ensaios de tração. Uma amostra fixa sofre a ação de uma força de tração  $F$  sobre uma área  $A$ . A tensão,  $\sigma$ , é definida como a razão da força por unidade de área:

—

Por convenção, as forças de tração são positivas e as forças de compressão são negativas. Ao se aumentar a força de  $dF$ , o comprimento  $l_0$  da amostra também aumenta de uma quantidade  $\Delta l = l - l_0$  [Figura 1.2.1]. A deformação longitudinal  $\varepsilon$  é definida como:

$$\frac{\Delta}{l_0}$$

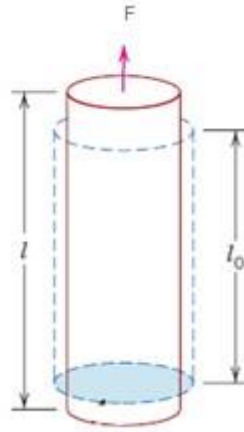
Em 1678, Robert Hooke realizou experimentos demonstrando a proporcionalidade entre tensão e deformação para pequenas deformações. A partir desses testes observou-se que o comportamento elástico nem sempre é linear, como observado em certos polímeros. Entretanto em metais, por exemplo, tensão e deformação podem ser consideradas proporcionais no regime elástico. Assim, Hooke propôs uma lei indicando que conforme aumenta-se a tensão, a deformação também é aumentada (Figura 1.2.1). Essa lei pode ser expressa por

—

Os vidros são clássicos materiais frágeis e exibem comportamento Hookeano quase perfeito [7].



Figura 1.2.1: Tensão aplicada em uma amostra cilíndrica.



Fonte: adaptado de [9].

O módulo de elasticidade fornece informações sobre a rigidez do material e depende das forças de ligação interatômicas e da composição do material. O valor de  $E$  para vidros inorgânicos varia de 10 a 200 GPa. Uma vez que o módulo elástico está relacionado com as forças de ligação entre os átomos, não é surpresa descobrir que vidros com alto valor de  $Tg$  também tem um alto  $E$  [7].

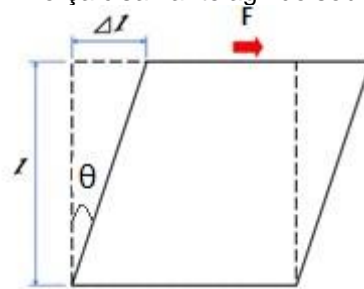
### 1.3. MÓDULO DE CISALHAMENTO

Uma vez que o estudo de propriedades mecânicas diz respeito á reações de um material devido a forças externas, será considerada agora a deformação por cisalhamento. Neste caso, a tensão relaciona-se com uma força  $F$  aplicada paralelamente a uma superfície do material com a intenção de causar o deslizamento de planos paralelos um e relação aos outros, de acordo com a Figura 1.3.1. Assim a tensão de cisalhamento  $\tau$  e a deformação de cisalhamento  $\gamma$  são definidas respectivamente como:

Para metais, cerâmicas e alguns polímeros, a proporcionalidade entre  $\tau$  e  $\gamma$  é observada no regime elástico. Em analogia com o módulo de elasticidade, a elasticidade transversa, chamada de módulo de cisalhamento  $G$ , é definida como:

O módulo de cisalhamento está relacionado com a mudança na forma do material e seus valores variam entre  $E/3$  e  $E/5$  [11].

Figura 1.3.1: Força cisalhante agindo sobre um corpo.



Fonte: adaptado de [12]

#### 1.4. COEFICIENTE DE POISSON

Para comparar a resistência de um material à distorção sob carga mecânica sem alterar o volume, o coeficiente de Poisson oferece a métrica fundamental para comparar o desempenho de qualquer material quando tensionado elasticamente. Diferentes materiais respondem à ação da tensão de formas diferentes e suas propriedades podem variar bastante, porém, o coeficiente de Poisson,  $\nu$ , é está

dentro de estreitos limites numéricos, e abrange as propriedades mecânicas de todos os materiais isotrópicos [13].

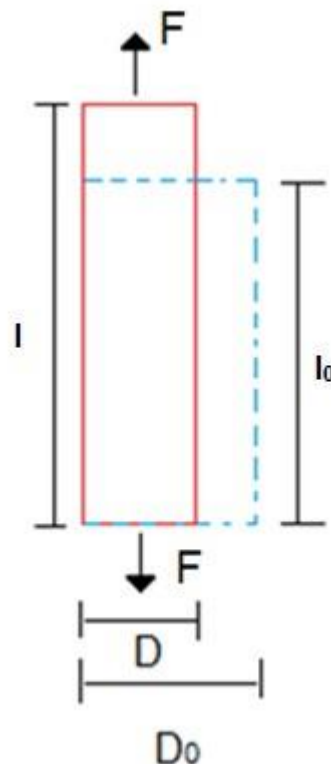
A definição de  $\nu$  dada por Poisson relaciona a deformação transversal ( $\epsilon_t$ ) e a deformação longitudinal ( $\epsilon_l$ ) de um corpo submetido à uma força, da forma,

—

onde — e — conforme a Figura 1.4.1.

Sob a ação de uma força de tração, o material tende a “esticar” longitudinalmente e “contrair” transversalmente, como indicado na figura 1.4.1.

Figura 1.4.1: relação entre a variação transversal ( $D-D_0$ ) e longitudinal ( $l-l_0$ ).



Adaptado de [13]

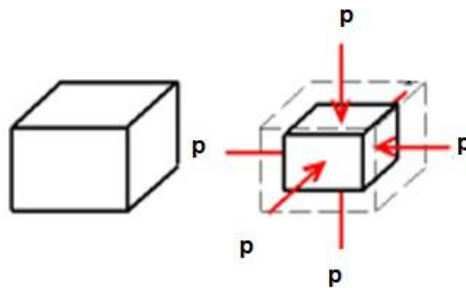
Outra forma de definir  $\nu$  é através do módulo volumétrico  $B$  e do módulo de cisalhamento  $G$ . O módulo volumétrico  $B$  é um parâmetro que descreve a

elasticidade volumétrica, ou seja, a tendência do material deformar em todas as direções quando uniformemente carregado em todas as direções, e é definido como

—

onde  $V$  é o volume e  $p$  é a pressão. A figura 1.4.2 ilustra um exemplo:

Figura 1.4.2: Deformação volumétrica de um material.



Fonte: adaptado de [14]

Para materiais isotrópicos, os módulos volumétrico e de cisalhamento podem ser escritos em termos do módulo de elasticidade,  $E$ , e do coeficiente de Poisson  $\nu$  das formas [7]:

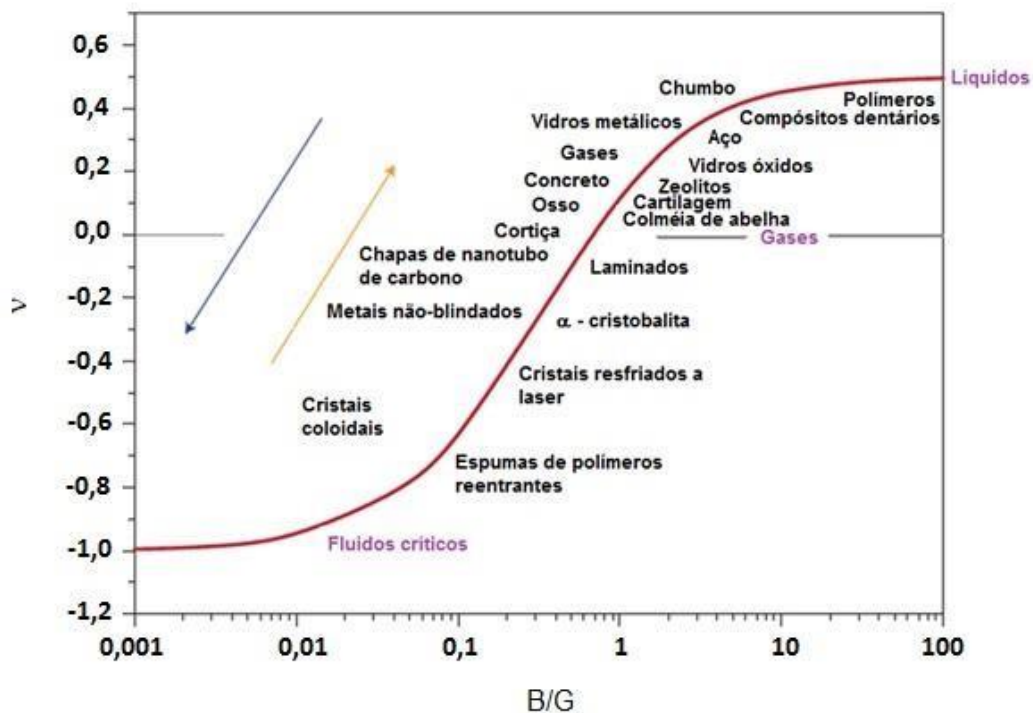
e

Uma vez reconhecido que os diversos módulos  $E$  no regime elástico são independentes, pode-se mostrar que:

onde o coeficiente de Poisson se relaciona com  $B$  e  $G$  [15].

Para materiais isotrópicos, o valor de  $\nu$  está no intervalo  $-1 \leq \nu \leq 0,5$ . Essa janela numérica está ilustrada na figura 1.4.3, onde os líquidos possuem um coeficiente de Poisson  $\nu = 0,5$ , os vidros, os metais e as cerâmicas tem  $\nu > 0$  e os materiais chamados auxéticos possuem materiais com  $\nu < 0$ .

Figura 1.4.3: Variação do módulo de Poisson  $\nu$  em função da razão de  $B$  por  $G$  para diferentes materiais.



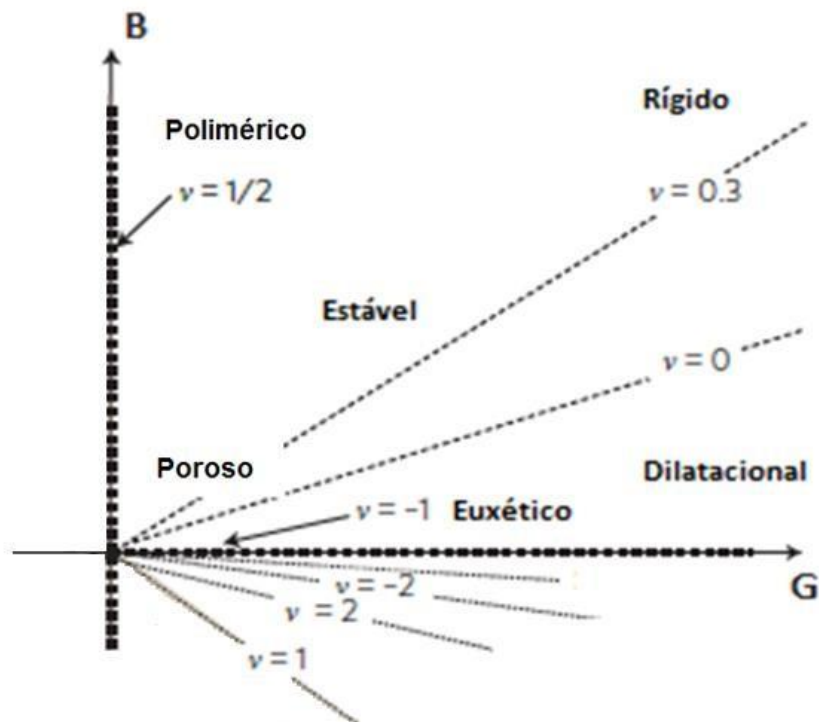
Fonte: adaptado de [13]

Materiais compactos, fracamente compressíveis como líquidos e borrachas, onde a tensão resulta primeiramente na mudança de forma, observa-se que  $\nu = 0,5$ . Para metais e cerâmicas,  $0,25 < \nu < 0,35$ . Vidros e a maioria dos minerais são mais compressíveis e possuem  $\nu$  entre 0,18 e 0,33. Para gases,  $\nu = 0$  e algumas microestruturas e estruturas cristalinas podem apresentar  $\nu < 0$ . Materiais com o coeficiente de Poisson negativo são chamados de *auxéticos*. Como exemplo desses materiais existem as espumas reentrantes e algumas fases cristalinas do quartzo.

Materiais com diferentes coeficientes de Poisson comportam-se de forma muito diferente mecanicamente. Os materiais podem ser “poliméricos” como as borrachas, “rígidos” como metais e minerais, “compatíveis” como polímeros, “porosos” como as espumas e “dilatacionais” como no caso de fluidos críticos.

O significado físico de  $\nu$  pode ser melhor compreendido observando o mapa de Milton (Figura 1.4.4).

Figura 1.4.4: Módulo do volume em função do módulo de Poisson.



Fonte: adaptado de [13]

Quando  $B/G \gg 1$  e  $\nu \rightarrow \frac{1}{2}$  os materiais são extremamente incompressíveis, como os polímeros e a maior parte dos líquidos. Quando  $B/G \ll 1$  e  $\nu \rightarrow -1$  os materiais são extremamente compressíveis como as espumas e estruturas moleculares reentrantes [13].

## 1.5. DUREZA

A forma mais simples de determinar a resistência de um material à penetração plástica é pelo teste de dureza. A dureza é uma propriedade física determinada empiricamente e que depende do tipo de ensaio. Esta propriedade determina a capacidade de um material resistir a uma deformação plástica localizada, sendo ela produzida por uma impressão ou ainda por um risco. Dos ensaios mecânicos aplicados nos estudos dos materiais, os de dureza são os mais utilizados, tanto por sua simplicidade quanto pelo baixo custo na execução [7].

Um dos métodos mais utilizados para a determinação da dureza é o de indentação onde uma ponta de diamante ou aço, chamada de indentador, penetra um material deixando uma impressão permanente. A dureza é calculada pela razão entre a carga aplicada sobre o corpo de prova e a área da impressão deixada pelo material [11].

—

Deve-se considerar que a área correspondente à deformação plástica depende de alguns fatores tais como a geometria do indentador e o tipo de impressão (área de contato ou projetada). A dureza Vickers é medida utilizando a geometria da ponta Vickers e a área de contato após a medição. A unidade adotada no Sistema Internacional de medidas para a dureza é o Pascal (Pa) [11]. Em materiais frágeis, como as cerâmicas e vidros, a deformação também ocorre por meio da geração e propagação de trincas e por densificação [11].

O significado de dureza tem sido objeto de estudo desde meados de 1700 por cientistas e engenheiros. Métodos anteriores ao de indentação como o método de risco, apesar de simples, envolvem muitas variáveis para fornecer o significado de uma definição científica de dureza. Em testes de indentação, considerados estáticos, o número de variáveis de teste foi reduzido para um nível controlável.

A dureza Vickers de vidros óxidos varia de 2 a 8 GPa. Esses valores são muito menores do que a dureza do diamante que é aproximadamente 60-120 GPa, dependendo da direção cristalográfica [16]. Vidros boratos, germanatos e fosfatos são tipicamente menos duros dos que os silicatos.

## 1.6. DEFORMAÇÃO PLÁSTICA DE VIDROS

Materiais sob tensão exibem uma sequência de respostas à ação mecânica. Primeiramente ocorre a deformação elástica. Se o material continua se deformando, atinge-se um ponto em que ele não consegue mais recuperar a sua forma original e ocorre uma deformação permanente, chamada de deformação plástica [9], [11].

A deformação plástica corresponde à quebra nas ligações entre os átomos da estrutura original que em seguida formam ligações com átomos vizinhos, e ao remover a tensão, eles não retornam à posições originais. A deformação plástica ocorre de forma diferente em materiais cristalinos e não-cristalinos. No primeiro caso, a deformação ocorre por meio da geração e movimento de discordâncias. No segundo caso, isso não ocorre pois materiais não-cristalinos não possuem estrutura atômica regular. A deformação neste tipo de estrutura, da mesma forma que em líquidos, ocorre por meio de escoamento viscoso onde a taxa de deformação é proporcional à tensão aplicada. Em resposta à tensão aplicada, átomos (ou íons) deslizam entre si quebrando ligações interatômicas e refazendo-as em seguida [9].

Diversos trabalhos tem demonstrado que os principais mecanismos de deformação em vidros são a deformação por densificação e a deformação por nucleação e propagação de bandas de deslizamento [13], [17], [18], [19], [20], [21]. A densificação é um mecanismo predominante em vidros com estruturas atômicas

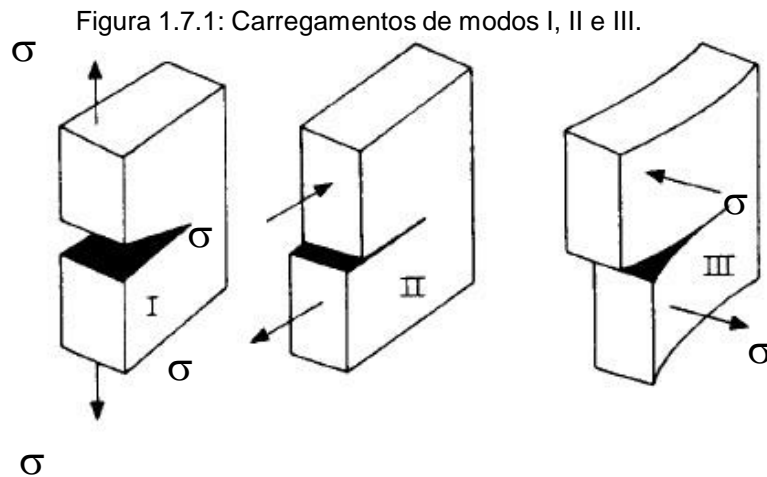


pouco densas atômica tais como a sílica, vidros com composição ricos em sílica e em borossilicatos. Sob compressão, a estrutura destes vidros colapsa e diminui o seu volume, aumentando a sua densidade e acomodando a variação de volume imposta por uma carga externa. Estes vidros possuem módulo de Poisson menor que 0,20. Já os vidros que se deformam por bandas de deslizamento são vidros que possuem uma estrutura atômica mais compacta. Assim, a deformação plástica ocorre pelo deslizamento de camadas de vidro uma sob as outras sob a ação da carga externa. O mecanismo de nucleação e propagação das bandas de deslizamento é um assunto ainda em aberto, mas existem evidências experimentais que no interior da banda de deslizamento, a temperatura é maior do que a de fusão [22] ou de  $T_g$  do material ou por mecanismo de pseudoplasticidade (*shear thinning*) [23]. Nestes vidros, o módulo de Poisson é maior do que 0,22. Os vidros aluminosilicatos e vidros metálicos pertencem a esse grupo. Em vidros com módulo de Poisson entre 0,20 e 0,22, o mecanismo de deformação é misto como o caso do vidro soda-cal.

## 1.7. TENACIDADE À FRATURA

Quando um material apresenta uma trinca, alguns estudos podem ser realizados a fim de obter informações sobre a resistência mecânica quanto à propagação desta trinca. Uma grandeza útil é o fator de intensidade de tensão,  $K$ , que é utilizado para calcular a intensidade da tensão na ponta da trinca quando ela está sob a ação de uma tensão externa [24].

Quando uma tensão age sobre o material no sentido de abrir a trinca perpendicularmente à sua face (Figura 1.7.1), diz-se que a trinca está sob carregamento de modo I. O fator de intensidade de tensão relacionado a esse tipo de carregamento é chamado de  $K_I$  [24].



Fonte: retirado de [25]

O modo I é chamado de modo de abertura onde o carregamento é feito no sentido de “abrir” a trinca. O modo II é chamado de modo de deslizamento, tal que a direção das forças é paralela às faces da trinca mas perpendicular à frente da trinca. O modo III é chamado de modo de cisalhamento, quando as forças são aplicadas paralelas às faces da trinca e também paralelas à frente da trinca [24].

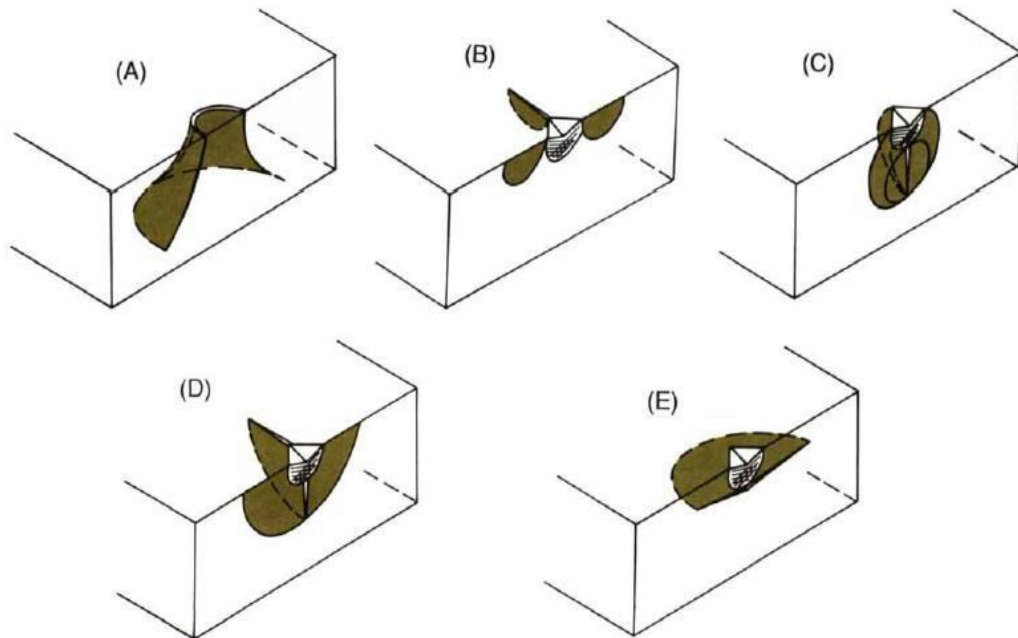
Quando um componente ou uma amostra de teste com uma trinca é carregada em modo I,  $K_I$  aumenta com o aumento da carga até ocorrer a propagação instável da trinca em um valor crítico  $K_{IC}$  e este é chamado de fator crítico de intensidade de tensão [24].

Existem vários métodos para o cálculo de  $K_{IC}$  como o teste de dupla torção e o de flexão de 4 pontos entre outros. Estes consistem basicamente na aplicação de uma força sobre a amostra fazendo com que a trinca, já presente, se propague até ocorrer a fratura do material. O valor de tenacidade à fratura é uma propriedade física do material, portanto, seu valor é o mesmo independente do método utilizado.

## 1.8. TIPOS DE TRINCAS

Diversos tipos de trincas podem surgir na superfície de vidros e outros materiais frágeis em resposta a uma indentação. De acordo com COOK e PHARR [26], existem cinco tipos principais de trincas, representadas na Figura 1.8.1.

Figura 1.8.1: (A) trinca cônica; (B) trincas radiais ou Palmqvist; (C) trinca mediana; (D) trinca do tipo semi-circular; (E) trinca lateral.



Fonte: adaptado de [26]

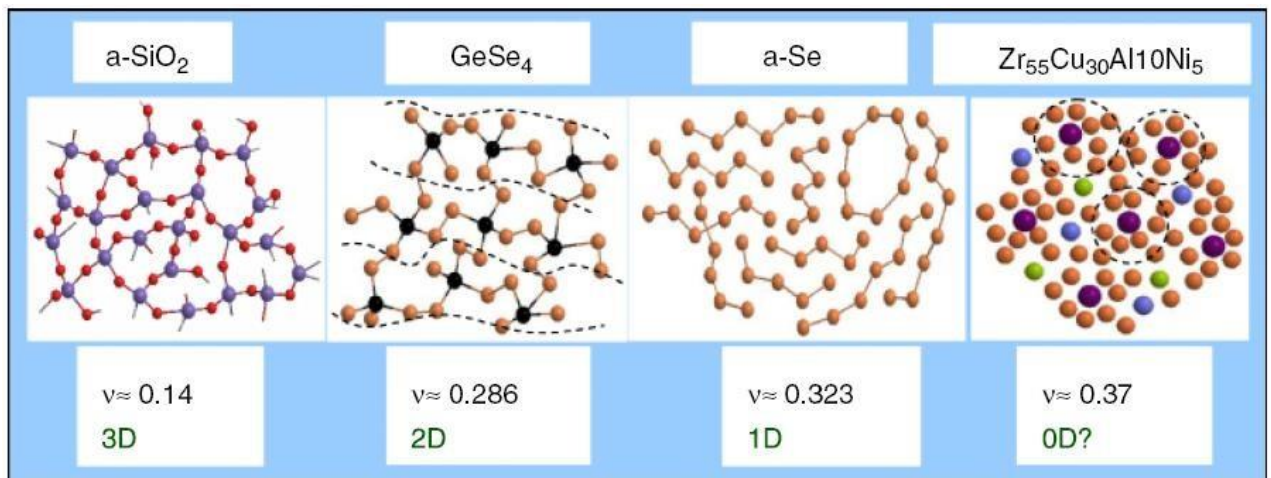
Trincas cônicas, como indicadas na Figura 1.8.1 (A), são geradas por indentadores com pontas esféricas e do tipo face plana ("flat-punch"), e se espalham a partir da superfície em um ângulo característico com relação ao eixo de carregamento após a nucleação de uma trinca anelar. A utilização de indentadores agudos como a Vickers e a Knoop deixam uma impressão plástica no material, e esse contato é conhecido como elástico-plástico. Quando ocorre a densificação do material sob o indentador como em vidros boratos, borossilicatos e sílica, estas trincas também são as primeiras a serem formadas ao redor destas indentações. Em outros materiais onde não ocorre a densificação, são geradas trincas do tipo radial (Figura 1.8.1 (B)), paralelas ao eixo de carregamento e localizadas a partir da ponta da impressão plástica (canto da indentação). Trincas medianas também se formam paralelas ao eixo de carregamento e abaixo da zona de deformação plástica no contato elástico-plástico, com a forma completamente circular ou apenas com segmentos circulares como indica a Figura 1.8.1 (C). Estudos de fractografia sugerem que a forma final das trincas é do tipo semicircular (Figura 1.8.1 (D))

embora não se tenha certeza se esta é formada a partir de uma trinca mediana que cresce até a superfície, de uma propagação radial até embaixo ou ambos. Trincas laterais também são formadas abaixo da zona de deformação, paralelas à superfície e na forma circular como representa a Figura 1.8.1 (E) [26].

## 1.9. O COEFICIENTE DE POISSON E OS MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO EM VIDROS

O coeficiente de Poisson é determinado pela estrutura atômica dos vidros. A Figura 1.9.1. mostra a estrutura amorfa de diferentes materiais e os seus respectivos coeficientes de Poisson de acordo com Rouxel [27]. A sílica amorfa possui um coeficiente de Poisson igual 0,14 e a sua estrutura é bastante aberta e composta por tetraedros de átomos de Si e O unidos pelos vértices. Já o vidro  $\text{GeSe}_4$  possui estruturas de camadas onde átomos de Ge formam camadas entre camadas de átomos de Se. Por sua estrutura ser mais fechada, o seu coeficiente de Poisson é igual a 0,286. Já para o Se amorfo, a sua estrutura consiste basicamente de cadeias de átomos formando uma estrutura mais compacta ainda e com um módulo de Poisson de 0,323. Já os vidros metálicos formam estruturas extremamente compactas e com coeficiente de Poisson da ordem de 0,37. Deste modo, o valor do coeficiente de Poisson reflete o quão aberta é a estrutura, sendo menor para estruturas abertas e, maior para estruturas mais compactas.

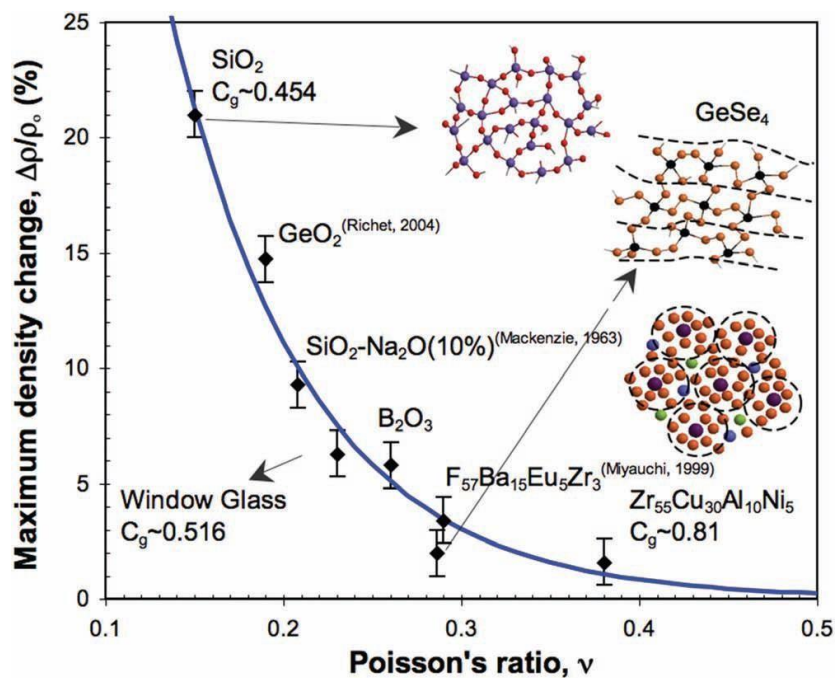
Figura 1.9.1: Estrutura atômica dos vidros com o aumento do coeficiente de Poisson



Fonte:retirado de [27]

Estruturas abertas de materiais amorfos são mais susceptíveis à densificação quando submetidas a tensões compressivas. A Figura 1.9.2. mostra a dependência da mudança relativa da densidade para diferentes materiais amorfos quando comprimidos isostaticamente em temperatura ambiente de acordo com Rouxel et al. [27]. Observa-se que materiais com estruturas pouco compactas e baixo coeficiente de Poisson como a sílica apresentam mudanças relativas de densidade em torno de 20%. A medida que a estrutura é mais compacta e o coeficiente de Poisson é maior, a mudança na densidade relativa decai, sendo 2% aproximadamente para os vidros metálicos.

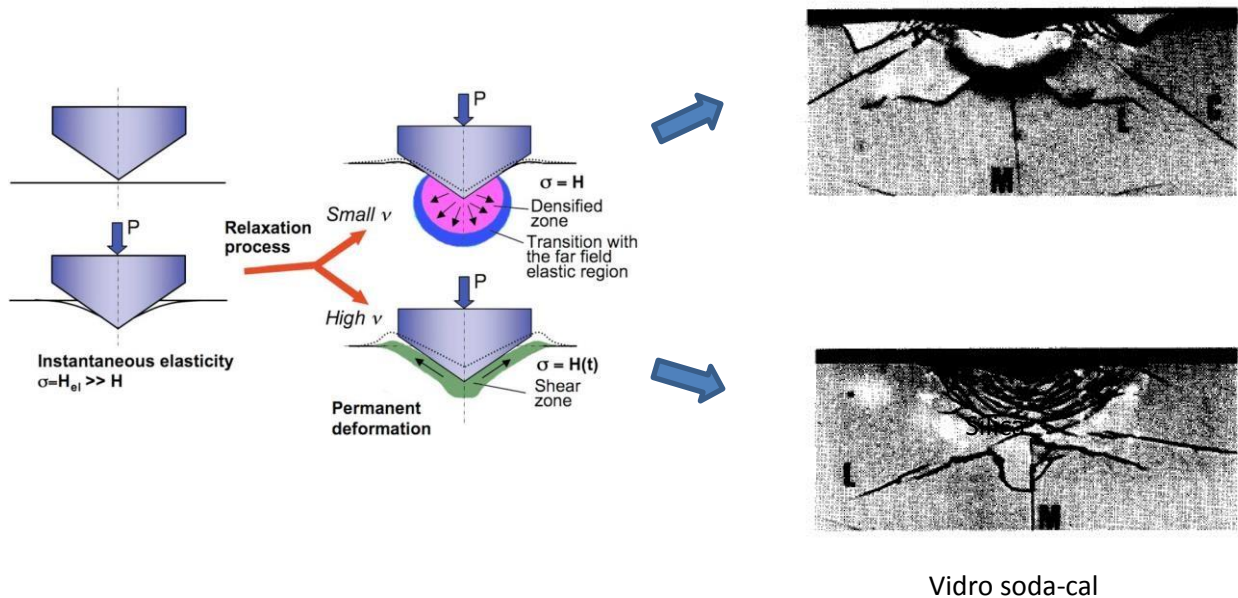
Figura 1.9.2: Mudança máxima da densidade de diferentes vidros após compressão hidrostática em temperatura ambiente em função do coeficiente de Poisson. Estrutura atômica dos vidros com o aumento do coeficiente de Poisson



Fonte: retirado de [28].

A dependência da densificação com o coeficiente de Poisson para materiais amorfos quando submetidos a compressão hidrostática se reflete na resposta do material durante o teste de indentação. A Figura 1.9.3 mostra de uma maneira esquemática os diferentes mecanismos de deformação observados. No teste de indentação, a região imediatamente sob o indentedor é submetido à uma compressão hidrostática da ordem de  $H/3$ , onde  $H$  é a dureza do material. Deste modo, tensões compressivas da ordem de alguns GPa são facilmente alcançadas. Se a estrutura do vidro é aberta e com baixo modulo de Poisson, a região sob o indentedor densificará. Trincas cônicas são tipicamente observadas nestes materiais tais como a sílica [26]. Já para materiais que possuem uma estrutura atômica mais compacta, o principal mecanismo de deformação é por cisalhamento. Trincas radiais, medianas e laterais são observadas como, por exemplo, no vidro soda-lime.

Figura 1.9.3: Esquema dos estágios de deformação produzida durante a indentação. Em vidros com baixo coeficiente de Poisson, ocorre a densificação e trincas cônicas são produzidas como na sílica. Em vidros com coeficiente de Poisson alto, a deformação predominante é por cisalhamento e trincas radiais e laterais são produzidas como no vidro soda-lime.



Fonte: adaptado de [17] e [29].

Deste modo, o coeficiente de Poisson reflete quão aberta é a estrutura atômica do vidro. Esta por sua vez determina qual o mecanismo de deformação plástica predominante. Se a estrutura é pouco compacta e o coeficiente de Poisson é baixo, da ordem de 0,14 a 0,20, a densificação é o principal mecanismo. Já para estruturas mais compactas, o coeficiente de Poisson aumenta e o principal mecanismo de deformação passa ser a deformação por cisalhamento. Os mecanismos de deformação afetam o padrão de trincamento produzido no ensaio de indentação.

## 2. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os métodos experimentais utilizados na caracterização mecânica dos vidros neste trabalho.

### 2.1. MICROINDENTAÇÃO

Os testes de microindentação - ou microdureza - utilizam geralmente uma carga menor que 2 N, e impressões da ordem de dezenas a centenas de micra são formadas [11]. O ensaio de indentação consiste em medir a resistência do material à penetração de uma ponta de diamante ou aço e com de diferentes simetrias, tais como cônicas, esféricas e piramidais [30].

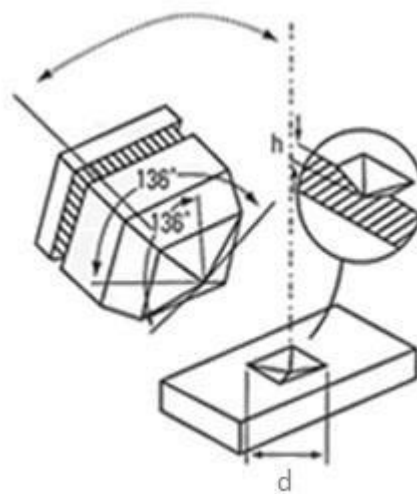
Uma das pontas do tipo piramidal é a Vickers. A aplicação do teste de indentação utilizando a ponta Vickers tem sido usada para estimar o valor de dureza e da tenacidade à fratura de materiais frágeis, como vidros e cerâmicas. Ele tem sido amplamente difundido por várias razões: pode ser realizado em pequenas amostras; a preparação da amostra é relativamente mais simples, necessitando somente um polimento, com a superfície final plana e refletiva; o comprimento das trincas pode ser medido facilmente; é um procedimento rápido e de baixo custo [31].

O indentador Vickers tem a forma de uma pirâmide quadrada com faces opostas em um ângulo de  $136^\circ$  (Figura 2.1.1). A dureza Vickers é calculada pela razão entre a carga do indentador e a área real de contato da impressão. A área da base da pirâmide, em um plano paralelo à superfície da amostra, é igual a 0,927 vezes a área da superfície das faces que estão em contato com a amostra. A pressão de contato média  $p_m$ , é dada pela carga dividida pela área projetada da impressão. Assim, a dureza Vickers é  $\approx 7\%$  menor do que a pressão média de contato. A dureza Vickers  $H_V$  é calculada a partir de



onde  $d$  igual ao comprimento da diagonal medida de canto a canto como mostrado na Figura 2.1.1.

Figura 2.1.1: Geometria da ponta Vickers.



Fonte: adaptado de [32]

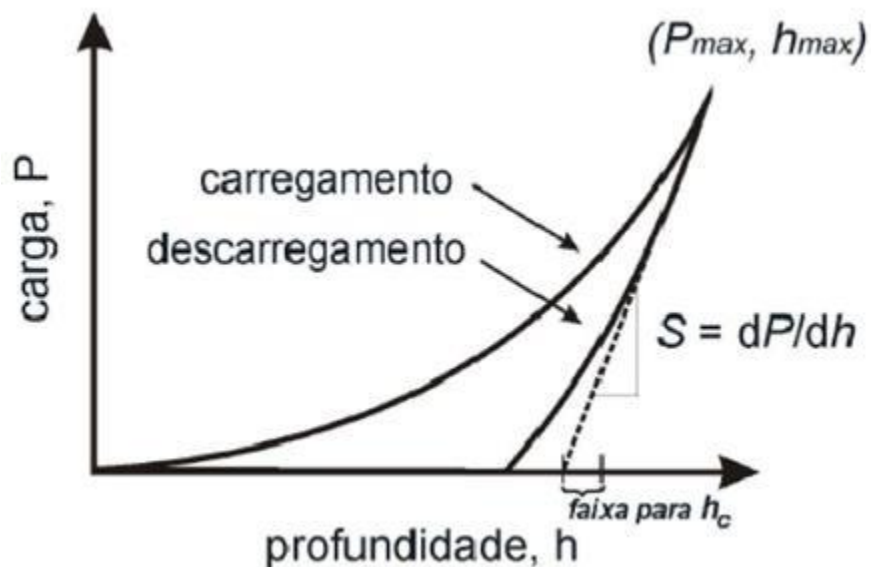
Da geometria pode observar que o comprimento  $d$  da diagonal é precisamente 7 vezes a profundidade de penetração total [33]. A figura 2.1.1 mostra a ilustração de uma indentação olhada de cima. A grandeza  $d$  se refere ao comprimento da diagonal, sendo que  $e$  é a metade da diagonal da indentação.

## 2.2. INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

O desenvolvimento de técnicas para teste de propriedades mecânicas em escala submicrométrica teve um grande avanço nas últimas décadas. Isso foi possível graças à elaboração de instrumentos capazes de medir continuamente a força e o deslocamento do indentador no processo de indentação. Isso tornou possível a obtenção de informações sobre as propriedades mecânicas dos materiais, e principalmente da superfície de filmes finos através desta técnica, mesmo para indentações muito pequenas as quais não se consegue obter dados provenientes das imagens.

As duas propriedades mecânicas frequentemente medidas utilizando a técnica de indentação instrumentada, ou seja, medições continuadas de carga por profundidade são a dureza,  $H$ , e o modulo de elasticidade,  $E$ . A técnica de indentação instrumentada fornece curvas de carga-deslocamento, referentes ao carregamento e ao descarregamento (Figura 2.2.1), e é comumente analisada pelo método de Oliver e Pharr [34].

Figura 2.2.1: curva de carregamento e descarregamento.



Fonte: adaptado de [34]

Quando em contato mecânico, ambos indentador e superfície sofrem uma deformação elásto-plástica. Nesse método, a rigidez de contato  $S$ , ou seja, a resistência à deformação elástica na região de contato é definida pela equação 2.2.1

—

onde  $P$  é a carga aplicada e  $h$  é o deslocamento da ponta. A rigidez de contato pode ser relacionada com o módulo de elasticidade reduzido:

$$\frac{\sqrt{\quad}}{\sqrt{\quad}}$$

sendo  $\beta$  um parâmetro dependente da geometria da ponta e  $A$  a área da superfície projetada. Para o cálculo da área, é necessário saber a profundidade de contato  $h_c$ .

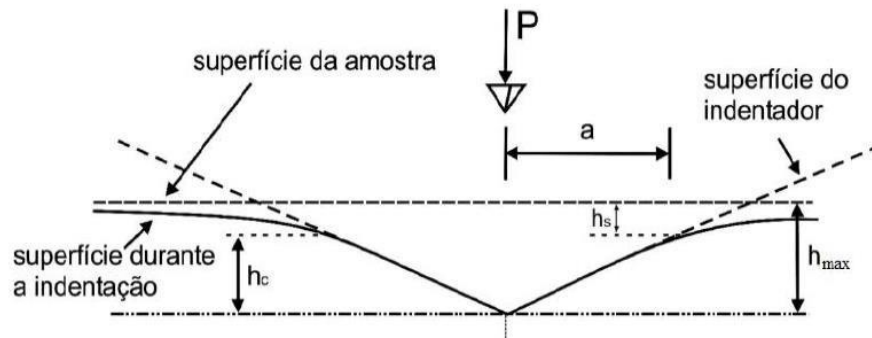
O módulo reduzido é descrito pela relação:

— — —

onde  $E$  e  $E_i$  são os módulos de elasticidade da superfície e do indentador respectivamente,  $\nu$  e  $\nu_i$  são o coeficiente de Poisson da amostra e do indentador, respectivamente.

O equipamento fornece somente a profundidade máxima  $h_{max}$ . Isto é representado na figura 2.2.2.

Figura 2.2.2: representação da superfície durante a indentação



Fonte: retirado de [34]

Para relacionar  $h_c$  e  $h_{max}$ , é necessário considerar a deflexão da superfície  $h_s$  causada pela indentação. Assim

sendo  $h_s$  definido por

—

onde  $\varepsilon$  depende da geometria da ponta. Substituindo a equação 2.2.5 na equação 2.2.4 obtém-se

—

onde  $S$  é medida na porção inicial da curva de descarregamento. Assim, a dureza  $H$  pode ser expressa da forma:

— ———

A área de contato  $A(h_c)$  nos testes de indentação instrumentada é obtida a partir da calibração da área real de contato em função da profundidade de contato para cada indentador. Isto é necessário pois existe, na prática, a dificuldade de produção de uma ponta ideal ou por desgaste da ponta. Isto em geral é feito utilizando um material isotrópico e cuja dureza e módulo elástico sejam conhecidos. A sílica fundida é geralmente utilizada. Uma série de indentações são realizadas em diferentes profundidades e a função  $A(h_c)$  é calculada para que  $H$  e  $E$  representem os valores conhecidos do material.

## 2.3. ENSAIOS DE TENACIDADE À FRATURA

O valor de tenacidade à fratura de um material pode ser encontrado utilizando-se diferentes técnicas. Dentre elas destacam-se no nosso trabalho os testes de *torção dupla* e de *flexão de quatro pontos*.

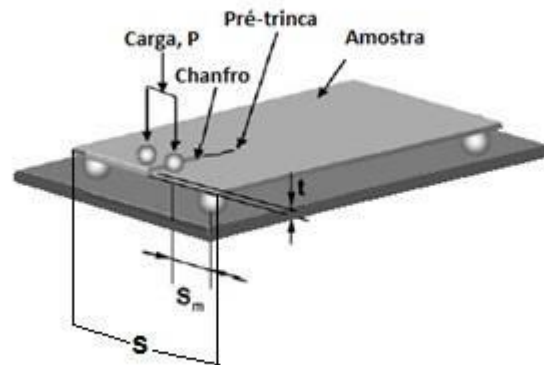
### 2.3.1. TESTE DE TORÇÃO DUPLA

A técnica de torção dupla é muito útil para a caracterização de fraturas mecânicas dos materiais. Ela foi desenvolvida no fim da década de 60 e alcançou popularidade por ser relativamente simples e barata.

A configuração do sistema consiste em um carregamento simétrico em 4 pontos da amostra ao redor de uma trinca ou de um entalhe no lado menor de uma

amostra retangular induzindo uma deformação torsional nas duas metades da amostra (Figura 2.3.1.1).

Figura 2.3.1.1: Configuração do sistema de torção dupla.



Fonte: adaptado de [35]

Uma característica que desse sistema é que, em primeira aproximação, o fator de intensidade de tensão independe do comprimento da trinca, o que o torna ideal para materiais nos quais existe dificuldade na medição do comprimento da trinca.

Para calcular a tenacidade à fratura por esse método é necessário introduzir uma pré-trinca e, ao carregar a amostra rapidamente, anotar a carga de ruptura  $P_{IC}$ . A tenacidade à fratura  $K_{IC}$ , é dada para o estado plano de deformação [36]:

$$\left( \frac{P_{IC}}{S_m} \right) /$$

onde  $S_m$  é a distância entre o entalhe e a lateral da amostra (Figura 2.3.1.1),  $\nu$  é o coeficiente de Poisson e  $\psi$  é um fator de correção dado por

onde

onde  $t$  é a espessura da amostra.

Para um estado plano de tensão, a tenacidade é dada por [36]:

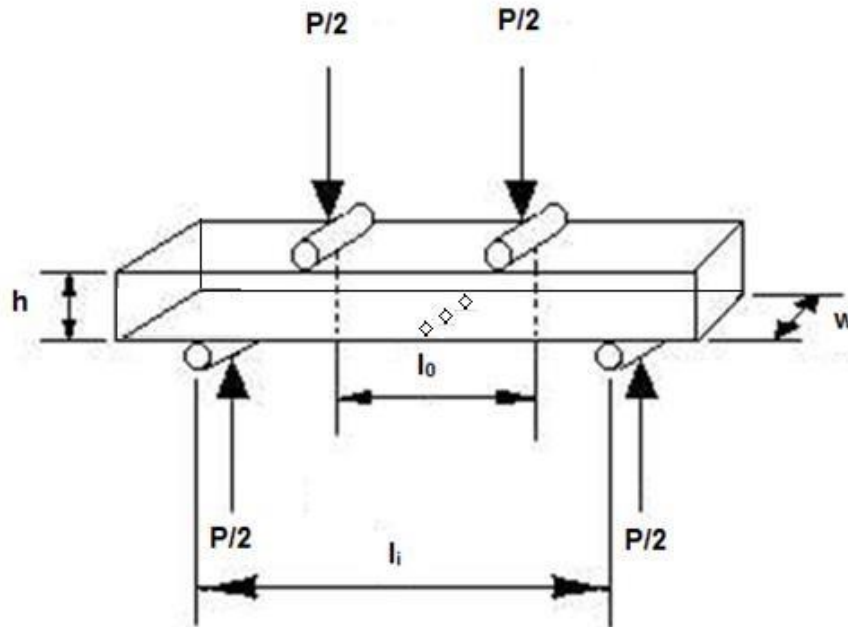
$$\left( \frac{K_{IC}}{\sigma} \right)^2$$

A fim de garantir que o valor de  $K_{IC}$  seja corretamente medido, é necessário que a trinca esteja em uma região em que o fator de intensidade de tensão seja independente da trinca. Geralmente faz-se o comprimento do entalhe inicial igual a 1/3 do comprimento da amostra para garantir que a trinca se propague numa região de intensidade de tensão constante.

### 2.3.2. FLEXÃO DE 4 PONTOS

Outro método utilizado para o cálculo de  $K_{IC}$  é o de flexão de quatro pontos. O processo consiste em um carregamento simétrico sobre a amostra posicionada em um suporte como indica a Figura 2.3.2.1. A grandeza  $l_0$  indica a distância entre os rolos internos, e  $l_i$  a distância entre os rolos externos.

Figura 2.3.2.1: Aparato de flexão de quatro pontas.  $P/2$  é a carga distribuída ente os rolos,  $b$  é a largura e  $h$  é a espessura.



Fonte: adaptado de [37]

Para o cálculo de  $K_{IC}$  a partir do método de flexão de quatro pontas, utiliza-se a equação 2.3.2.1

/

onde  $\phi$  é um fator geométrico dependente da geometria da trinca e da amostra,  $c$  é o comprimento da trinca, e  $\tau$  é a tensão na face inferior da amostra (assumindo que  $c \ll h$ ) [38]. As grandezas  $\phi$  e  $\tau$  são definidas respectivamente por [20]

$$\sqrt{\quad}$$

e



Respectivamente onde

$$\frac{\sqrt{h}}{\omega} \left[ \frac{1}{\sqrt{h}} \left( \frac{\omega}{h} \right)^{1/2} \right]$$

e  $\omega$  e  $h$  são respectivamente a largura e a espessura da amostra. A grandeza  $\delta$  é dada pela equação 2.3.2.4.

—

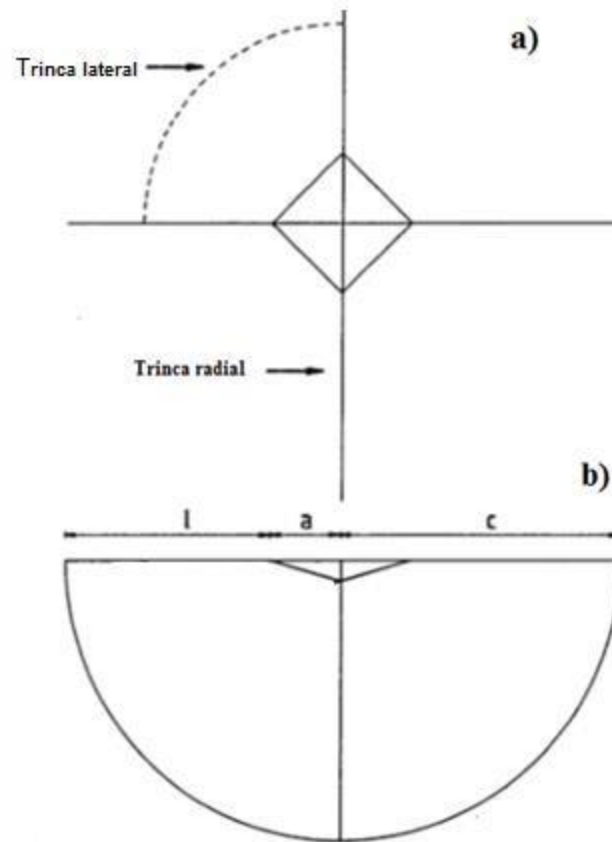
## 2.4. TENACIDADE À FRATURA POR INDENTAÇÃO

De forma geral, o valor de tenacidade à fratura é estimado a partir de ensaios de flexão, fornecendo  $K_{Ic}$ . Outra forma de estimar a tenacidade à fratura para o caso de materiais frágeis, como as cerâmicas e vidros, é o ensaio de tenacidade à fratura utilizando a técnica de indentação Vickers. Esse teste desperta interesse principalmente pelas vantagens que ele fornece: i) pode ser realizado em amostras pequenas; ii) a preparação da amostra é relativamente fácil; iii) as trincas podem ser medidas sem grandes dificuldades; iv) é rápido e barato.

Apesar das vantagens do método é necessário levar em consideração os inconvenientes: i) a precisão da medida das trincas pode ser difícil de estimar; ii) existe uma grande diversidade de modelos para estimar a tenacidade à fratura; iii) existe uma discrepância entre o valor calculado pelos métodos de flexão e de indentação [31]. Muitas publicações utilizando a técnica de tenacidade à fratura por indentação Vickers referem-se às medidas resultantes como *tenacidade à fratura* ou  $K_{Ic}$  [39]. Como os valores resultantes são diferentes para cada técnica (flexão e indentação), as medidas resultantes da técnica de indentação Vickers passaram a ser chamadas de *tenacidade à fratura por indentação* ou  $K_c$ , sendo chamadas de tenacidade à fratura ou  $K_{Ic}$  apenas as medidas obtidas por flexão.

Os vários modelos de trincamento por indentação descritos na literatura são classificados em dois grupos; em um grupo assume-se que as trincas, formadas como resultado da indentação Vickers, são medianas-radiais bem desenvolvidas do tipo semi-circular (Figura 2.4.1), e o outro grupo assume-se que formam trincas do tipo Palmqvist (Figura 2.4.2).

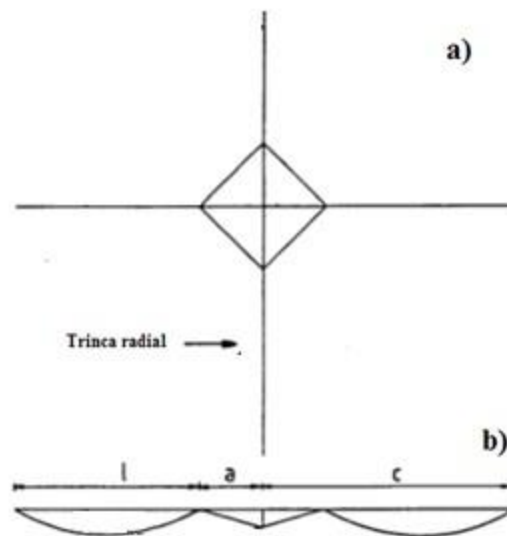
Figura 2.4.1: a) Vista superior de uma indentação Vickers; b) vista lateral da indentação e de uma trinca semi-circular.



Fonte: adaptado de [31]

onde  $a$  é a medida de metade da diagonal da indentação,  $l$  é a medida da trinca e  $c = l + a$ .

Figura 2.4.2: a) Vista superior de uma indentação Vickers; b) vista lateral da indentação e da trinca tipo Palmqvist.



Fonte: adaptado de [31]

Dentre os modelos usados para encontrar a tenacidade à fratura para trincas de geometria mediana-radial, destacam-se os modelos de Anstis et. al e Niihara et. al. a seguir apresentados.

#### 2.4.1. MODELO PROPOSTO POR ANSTIS et al.

Anstis et al. [3] estimaram a tenacidade à fratura por indentação Vickers através da relação:

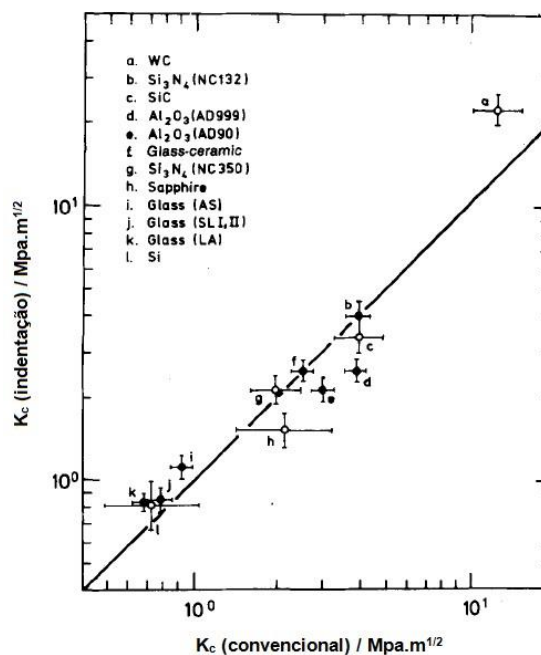
$$\alpha \left( \frac{1}{l} \right) \left( \frac{1}{c} \right)$$

onde  $\alpha$  é uma constante de calibração independente do material,  $P$  é a carga e  $c$  é a medida do comprimento da trinca. A fim de estimar  $\alpha$ , diversos materiais cerâmicos (vidros, vitrocerâmicos e cerâmicas policristalinas) foram escolhidas por Anstis et al. como materiais de referência. Esses materiais foram testados para determinar seus valores de  $H$  e  $E$  e valores de  $K_{IC}$ , e também para o estudo da dependência de  $c$  por  $P$ .

Dos gráficos de  $P/c^{3/2}$  por  $P$  descobriu-se que  $P/c^{3/2}$  é independente de  $P$  para cada material dentro do erro experimental. Substituindo  $K_{IC}$  por  $Kc$  e usando  $H$ ,  $E$  e  $P/c^{3/2}$ , um valor de  $\alpha$  é obtido para cada material. Assim, uma calibração média (Figura 2.4.1.1) constante igual a  $0,016 \pm 0,004$  foi obtida por Anstis et al. com a equação final:

$$\left( \frac{K_c(\text{convencional})}{K_c(\text{indentação})} \right) = \alpha$$

Figura 2.4.1.1: Correlação entre os valores de tenacidade encontrados por indentação e pelo método convencional.



Fonte: adaptado de [3]

### 2.4.2. MODELO PROPOSTO POR NIIHARA et. al.

Niihara et. al [4] propuseram que a aparente invalidação da relação  $P/c^{3/2} =$  constante (assumindo uma trinca semi-circular bem desenvolvida) para  $c/a \leq 3$  é devido à uma transição do sistema de trinca radial (quando  $c/a \geq 3$ ) para uma trinca do tipo Palmqvist quando  $c/a \leq 3$ .

Eles mostraram que para diversas indentações em que  $c/a \gg 2,5$ , uma melhor correlação é obtida com a expressão:

$$\left[ \frac{P}{c^{3/2}} \right] \left( \frac{c}{a} \right)^{\phi} = \left( \frac{c}{a} \right)^{\phi}$$

onde  $\phi$  é uma constante igual a 3. Considerando — pode-se reescrever a equação (2.4.2.1) da forma:

$$\frac{P}{c^{3/2}} \left( \frac{c}{a} \right)^{\phi} = \frac{P}{c^{3/2}}$$

Por ajuste dos dados experimentais (Figura 2.4.2.1), o valor de  $\beta$  obtido foi de 0,129 e:

$$\left[ \frac{P}{c^{3/2}} \right] \left( \frac{c}{a} \right)^{\phi} = \left( \frac{c}{a} \right)^{\phi}$$

Considerando novamente — é conveniente, agora, reescrever a eq. (2.4.2.2) da forma:

$$- \left[ \frac{c}{a} \left( \frac{c}{a} \right)^{1/2} \right]^{1/2}$$

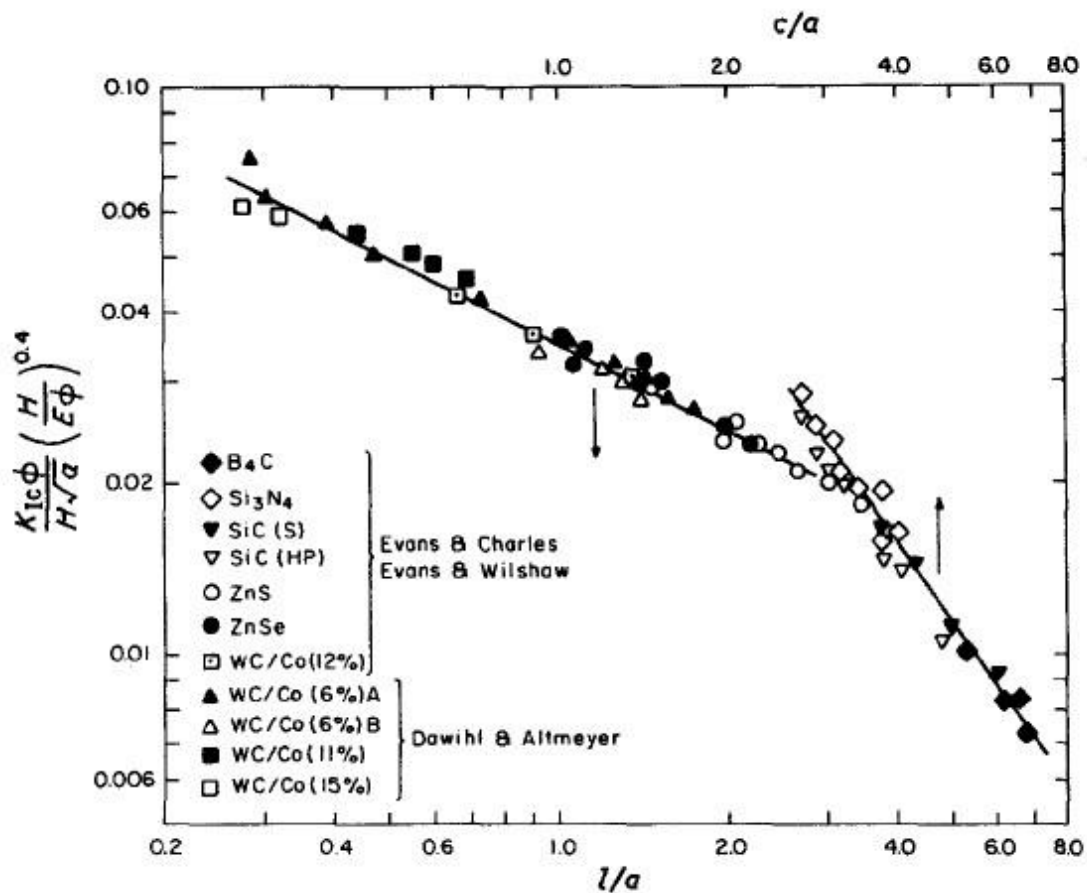
Quando  $c/a \leq 2,5$ , a melhor correlação obtida foi em termos de  $l/a$ , e  $K_C$  é:

$$\left[ \frac{l}{a} \right] \left( \frac{l}{a} \right)^{1/2} \left( \frac{l}{a} \right)^{1/2}$$

onde  $l = c - a$ .

Quinn e Bradt [39] realizaram uma revisão da técnica de fratura por indentação Vickers. Eles mediram o valor de  $K_C$  e de  $K_{IC}$  para diversos materiais e concluíram que esses valores não eram iguais. De acordo com eles, a técnica de microindentação não é adequada para medir o valor de  $K_{IC}$ .

Figura 2.4.2.1: correlação entre a tenacidade à fratura normalizada pelo parâmetro de dureza e o comprimento relativo das trincas Palmqvist e mediana  $l/a$  e  $c/a$ .



Fonte: retirado de [4].

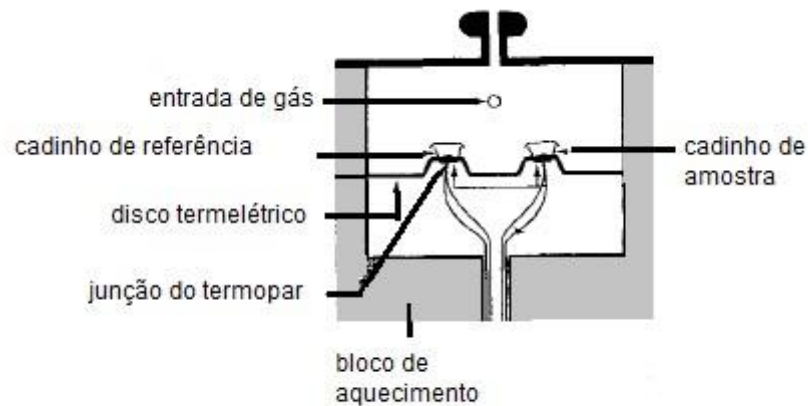
## 2.5. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é um dos métodos de análise térmica mais utilizados principalmente pela sua rapidez, simplicidade e disponibilidade. Nesta técnica, a amostra a ser analisada e uma amostra utilizada como referência são colocadas em diferentes recipientes lado a lado no equipamento. O equipamento pode tanto aumentar a temperatura a uma determinada taxa de aquecimento (e.g. 10°C/min) quanto manter a amostra e a referência na mesma temperatura e assim medir a diferença no fluxo de calor entre eles. O DSC é considerado um método quantitativo uma vez que mede a diferença na energia.



A técnica de calorimetria diferencial por fluxo de calor mede a diferença no fluxo de calor entre a amostra e a referência enquanto a temperatura da amostra varia a uma taxa constante. O calor flui na amostra e na referência por meio de um disco termoeletrico aquecido eletricamente como mostra a Figura 2.5.1.

Figura 2.5.1: configuração do equipamento de DSC.



Fonte: retirado de [40]

Os cadinhos de alumina para a amostra e para a referência se situam sobre discos que transmitem calor para os cadinhos por condução. A diferença de calor é monitorada por termopares. No fluxo de calor do DSC pode-se escrever o fluxo total de calor  $dH/dt$  como:

$$\text{---} \quad \text{---}$$

onde  $H$  é a entalpia em  $\text{J mol}^{-1}$ ,  $C_p$  é a capacidade calorífica específica em  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  e  $f(T,t)$  é a reação cinética da amostra em  $\text{J mol}^{-1}$ . Pode-se observar que o fluxo total de calor é a soma de dois termos, um relacionado à capacidade calorífica e outro à reação cinética [40].

A técnica de DSC é muito utilizada para determinar a temperatura de transição vítrea dos vidros assim como as temperaturas correspondentes aos picos de cristalização e de fusão.

## 2.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.

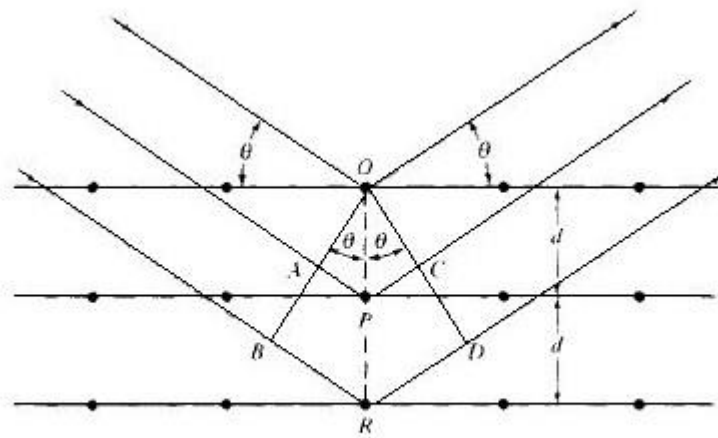
Quando os raios X passam por um material, eles interagem com os elétrons do material sendo espalhados. Quando raios X são espalhados em um cristal ordenado, interferências construtivas e destrutivas ocorrem, pois as distâncias entre os centros de espalhamento são da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação [40].

Quando o feixe de raios X atinge a superfície de um cristal com algum ângulo  $\theta$ , parte do feixe é espalhada pela camada de átomos da superfície. A parte que não foi espalhada penetra na segunda camada de átomos onde novamente uma parte se espalha e outra não, e assim sucessivamente. O efeito cumulativo desse espalhamento devido aos centros regularmente espaçados do cristal é a difração [40].

As condições para a difração de raios X são (1) o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação e (2) os centros de espalhamento devem estar espacialmente distribuídos de forma regular.

A Figura 2.6.1 ilustra a forma como W. L. Bragg tratou a difração de raios X em um cristal, onde um feixe estreito de raios X atinge a superfície de um cristal em um ângulo  $\theta$ . O espalhamento é resultado da interação da radiação com os átomos localizados em O, P e R.

Figura 2.6.1: difração de raios X por um cristal.



Fonte: retirado de [40]

A condição para interferência construtiva do feixe incidindo a um ângulo  $\theta$  é que a diferença de caminho óptico BRD entre os feixes seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Deste modo

onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda de raios X e  $d$  é a distância interplanar do cristal. A partir disso percebe-se que os raios X parecem ser refletidos do cristal somente se o ângulo de incidência satisfizer a condição

—

em todos os outros ângulos ocorrendo interferências destrutivas.

Em estruturas amorfas onde não há ordem de longo alcance, são observados alguns picos de difração largos e localizados em baixos ângulos. Estes

picos tem sua origem na difração entre os primeiros e segundos átomos vizinhos na rede, refletindo a ordem de curto alcance nestes materiais [40].

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os procedimentos de preparação dos vidros e de amostras de sete diferentes composições, bem como os detalhes experimentais das técnicas de caracterização empregadas para a determinação das propriedades mecânicas.

#### 3.1. PREPARAÇÃO DOS VIDROS

Sete vidros de diferentes composições, indicados na Tabela 3.1.1, foram utilizados nesse trabalho. Os vidros foram feitos pelo método de fusão no Laboratório de Materiais Vítreos (LMAV) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), com exceção das amostras de sílica, borossilicato e soda-cal, sendo estas obtidas a partir de produtos comerciais.

Para a obtenção do vidro dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), foram utilizados como pós precursores a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e o carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Os pós foram misturados em um moinho durante 24 horas, ficaram na estufa para secagem em  $100^\circ\text{C}$  também por 24 horas e depois levados ao forno em um cadinho de platina pelo período de 3h a 4h à temperatura de fusão de  $1400^\circ\text{C}$  e em seguida vertidos e recozidos à temperatura de  $434^\circ\text{C}$  durante 2h.

O diborato de lítio (LB2) foi obtido a partir do pó tetraborato de lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) o qual foi colocado em um cadinho de platina e levado ao forno durante 1h à temperatura de fusão de  $1000^\circ\text{C}$ . Esse vidro foi vertido em placas pelo método de splat cooling. Mesmo assim foi observado cristalização nas bordas das amostras do vidro. Foram selecionadas áreas das amostras sem cristalização para a realização dos testes.

O pós precursores do dissilicato de bário ( $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) (BS2) foram a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e o carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ). Eles foram misturados durante 24 horas em um moinho, secos em estufa em  $100^\circ\text{C}$  e depois calcinados em  $1350^\circ\text{C}$  por 12h. Em

seguida foram levados ao forno em um cadinho de platina à temperatura de fusão de 1550°C e depois vertidos. O vidro foi recozido em 640°C durante 2h.

O diopsídio ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ ) foi obtido a partir da sílica ( $\text{SiO}_2$ ), do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e do carbonato de magnésio ( $\text{MgCO}_3$ ). Os pós foram misturados em um moinho durante 24 horas, secos em estufa em 100°C e levados ao forno em um cadinho de platina à temperatura de fusão de 1550°C e em seguida vertidos e recozidos em 640°C durante 2h.

Tabela 3.1.1. Composição dos pós precursores em percentagem em peso para a preparação dos vidros.

	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{BaCO}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{MgCO}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
Dissilicato de Lítio ( $\text{Li}_2\text{O.2SiO}_2$ ) - LS2	38%	62%	-	-	-	-	-
Diborato de Lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) – LB2	-	-	-	-	-	-	100%
Dissilicato de Bário ( $\text{BaO.2SiO}_2$ ) – BS2	-	38%	62%	-	-	-	-
Diopsídio ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ )	-	39%	-	33%	28%	-	-

Fonte: elaborado pela autora.

Todos os vidros foram levados ao forno posteriormente a uma temperatura de 20°C abaixo das respectivas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) durante 2h para o alívio de tensão residual e resfriados a 1°C /min.

### 3.2. TESTES DE ANÁLISE TÉRMICA

Para encontrar o valor de  $T_g$  de cada uma das amostras utilizou-se o equipamento de calorimetria diferencial de varredura (DSC) NETZSCH DSC 404 do Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV) da Universidade Federal de São Carlos

(UFSCar). Para isso foi utilizado uma pequena porção de amostra de aproximadamente 14 mg para cada um dos vidros. O teste foi realizado em cadinhos de alumina. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min e até temperaturas de 1200°C.

### 3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As amostras foram lixadas de modo a ter as superfícies planas e paralelas. Foi utilizado um difratômetro Rigaku Ultima IV com tubo de Cu. A radiação  $K_{\alpha 1}$  do cobre com comprimento de onda igual a 1,54 Å foi utilizado na realização das medidas. O difratograma foi realizado em modo  $\theta$ - $\theta$  com varredura contínua de 2°C/min, de 10 a 80 em  $2\theta$  e passo de 0,02° para verificar a estrutura amorfa das amostras.

### 3.4. TESTE DE INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

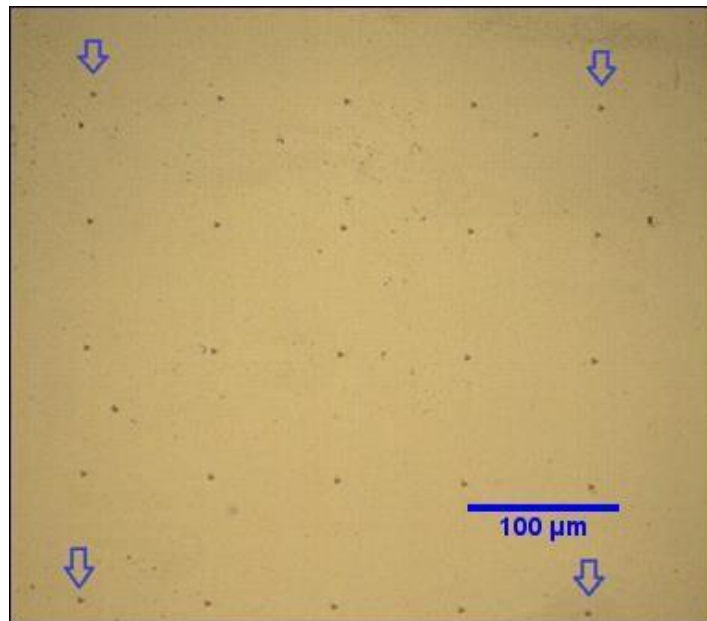
A fim de obter valores de dureza e módulo de elasticidade foram realizados ensaios de indentação instrumentada. Para tal foi utilizado o equipamento NanoIndenter XP, fabricado pela MTS Systems, do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (Labnano/Defis/UFPR).

Em todos os ensaios a carga máxima utilizada foi de 400 mN, com 12 ciclos de carregamento/descarregamento, com ponta de diamante do tipo Berkovich. As indentações foram distribuídas em uma matriz 5x5 (Figura 3.4.1). Os valores de dureza e módulo de elasticidade foram determinados pelo método de Oliver & Pharr [34], [33]. A porcentagem de descarregamento foi de 90%, o tempo de permanência (dwell time) foi de 15s, a taxa de carregamento foi de 40 mN/s e não foi feita a correção de drift térmico devido à nucleação de trincas sob o indentador que induz a um falso drift térmico.

A calibração da ponta foi realizada utilizando a aproximação de Oliver & Pharr [34] da função da área de contato projetada. O material utilizado para a

calibração foi a sílica amorfa cujos valores de  $H = 9$  GPa e  $E = 72$  GPa são conhecidos na literatura. O programa utilizado para obter os valores de dureza e módulo de elasticidade foi o TestWorks® 4 da MTS Systems Corporation.

Figura 3.4.1- Matriz 5x5 de indentação em um vidro soda-cal e ponta Berkovich.



Fonte: elaborado pela autora.

A fim de minimizar os efeitos da ponta Berkovich foram considerados apenas os valores de  $E$  e  $H$  com profundidades maiores que 100 nm.

### 3.5. ENSAIOS DE MICROINDENTAÇÃO

Os ensaios de microindentação foram realizados com o Microdurômetro Leica VM HT MOT alocado no Laboratório de Microscopia Ótica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Foi utilizada uma ponta Vickers de diamante. Cinco indentações foram realizadas em cada uma das cargas 0,5N, 1N, 2N, 3N, 5N, 10N, e em cada uma das amostras com um tempo de permanência de 15s. Logo após as indentações, cada amostra foi levada ao microscópio ótico onde foram obtidas fotos por microscopia



ótica por transmissão e reflexão. As diagonais das indentações e das trincas foram medidas utilizando o programa Image J (programa de domínio público). O tempo entre as indentações e as fotos foi de no máximo 10 min. As indentações cujas trincas não se formavam a partir do fim da indentação foram descartadas.

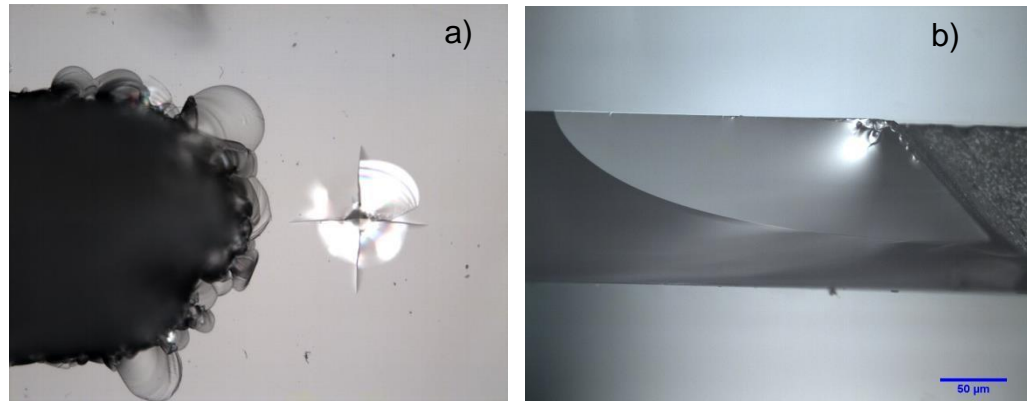
### 3.6. ENSAIOS DE TENACIDADE À FRATURA

Para medir a tenacidade à fratura dois testes foram realizados: torção dupla e flexão de 4 pontas.

#### 3.6.1. TORÇÃO DUPLA

Para o ensaio de torção dupla foram preparadas três amostras do vidro diopsídio de aproximadamente 3 cm X 1,5 cm com espessura variando entre 0,8 mm e 2,14 mm. Todas as amostras foram lixadas e polidas com uma solução de óxido de cério diluído em água. Para a realização do teste primeiramente foi feito um entalhe de forma que seu comprimento em uma das superfícies da amostra fosse maior que o outro, como indica a figura 3.6.1.1. Aproximadamente a uma distância de 70  $\mu$ m do fim do entalhe na face de maior comprimento foi feita uma indentação do tipo Vickers com carga de 10 N para iniciar uma trinca. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e umidade entre 50% e 70%.

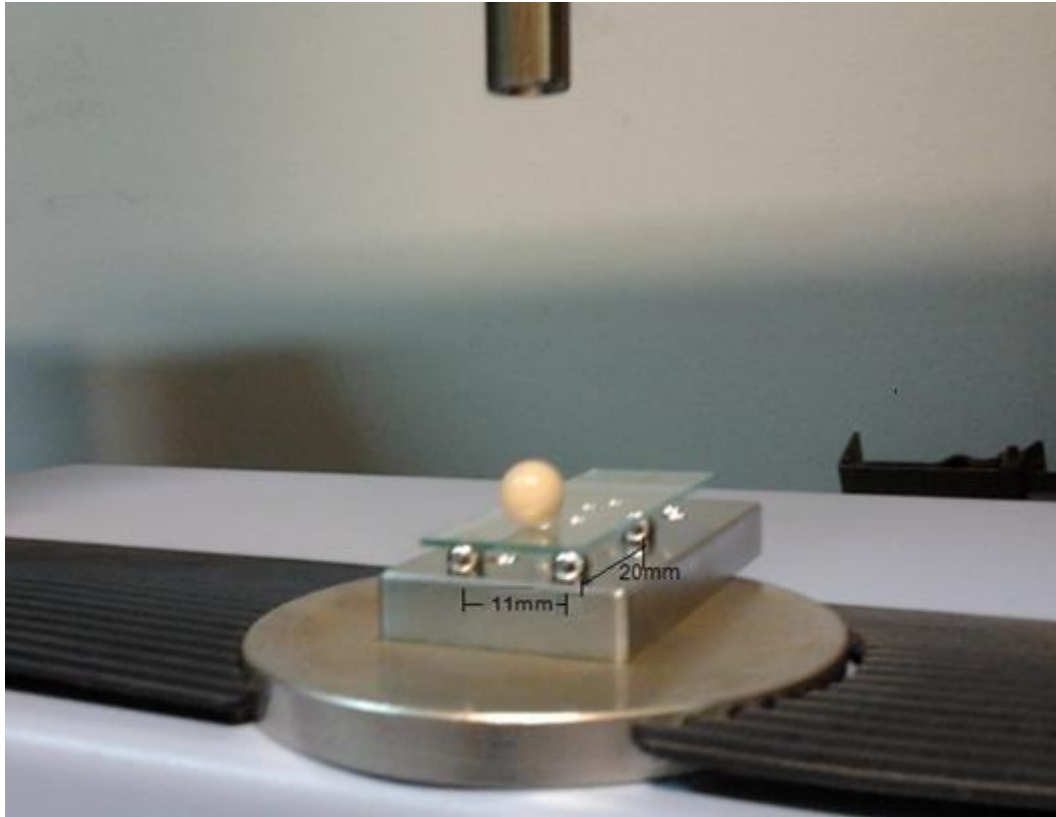
Figura 3.6.1.1: a) Entalhe e indentação Vickers em uma amostra observada de cima. b) Entalhe, indentação e trinca observados de perfil (barra de calibração de 50  $\mu\text{m}$ ).



Fonte: elaborado pela autora.

O equipamento utilizado foi a máquina Universal de ensaio Shimadzu Autograph AGS-X com uma célula de carga de 5 N do laboratório de propriedades mecânicas do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Após iniciada a trinca, a amostra foi colocada no suporte e testada no equipamento de acordo com a configuração indicada na Figura 3.6.1.2. O suporte foi desenvolvido em nosso laboratório.

Figura 3.6.1.2: Foto do equipamento de torção dupla.



Fonte: elaborado pela autora.

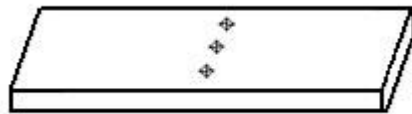
O programa utilizado para encontrar a carga de ruptura e a carga máxima foi o Trapezium Lite X da Shimadzu. Primeiro foi utilizada uma velocidade de  $50 \mu\text{m}/\text{min}$  para a propagação da trinca e em seguida uma velocidade de  $0,5 \text{ mm}/\text{min}$  para o ensaio de ruptura. As cargas de ruptura e a espessura e largura da amostra foram utilizados na equação (2.3.1.1) para o cálculo da tenacidade à fratura.

### 3.6.2. FLEXÃO DE 4 PONTOS

Para o ensaio de flexão de quatro pontos foram utilizadas no mínimo três amostras dos vidros borossilicato, soda-cal, LB2 e BS2, com dimensões de aproximadamente  $1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 10\text{mm}$ , todas lixadas e polidas com óxido de cério.

Em cada uma das amostras foram feitas três indentações Vickers com carga igual a 1 N igualmente espaçadas ao longo da superfície da amostra, como mostra a figura 3.6.2.1. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente com umidade entre 50% e 70%.

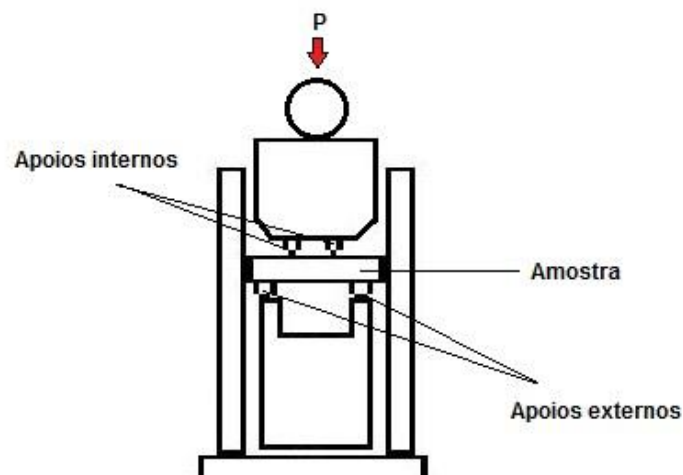
Figura 3.6.2.1: Amostra com três indentações Vickers.



Fonte: elaborado pela autora.

O teste foi realizado utilizando o equipamento Shimadzu Autograph AGS-X e um suporte como indicado na figura 3.5.2.2 e com uma velocidade de 500  $\mu\text{m}/\text{min}$ . A distância entre os suportes internos é de 6 mm e a distância entre os externos é de 4 mm.

Figura 3.6.2.2: a) aparato de flexão de quatro pontas.



Fonte: elaborado pela autora.

O programa utilizado para encontrar a carga de ruptura foi o Trapezium Lite X da Shimadzu.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos na caracterização das amostras dos vidros borossilicato, soda-cal, LS2, LB2, BS2 e diopsídio. Também são discutidos os resultados das constantes de calibração dos modelos de Anstis et al. [3] e Niihara et al. [4] para o cálculo da tenacidade à fratura por indentação.

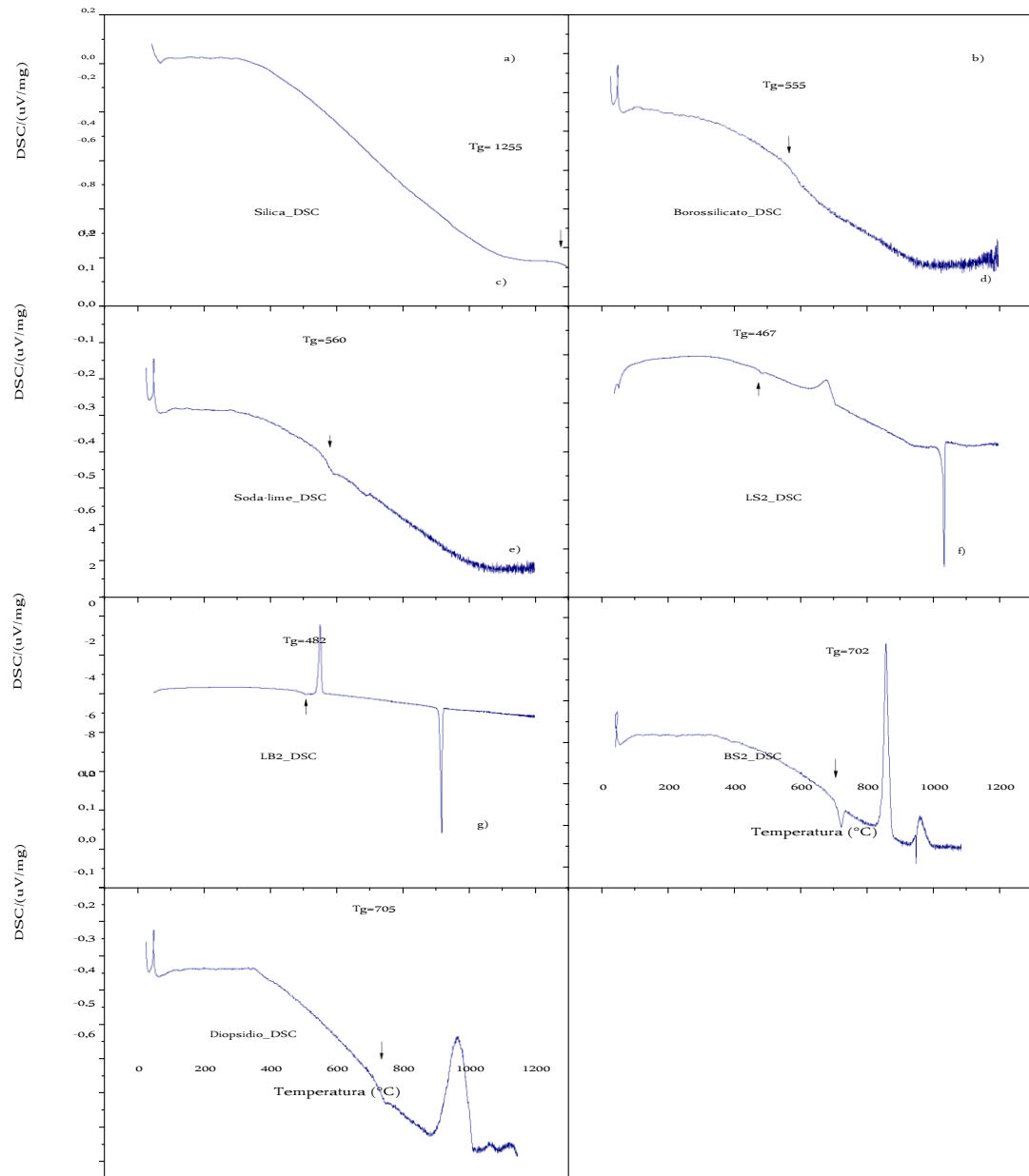
### 4.1. ANÁLISE TÉRMICA

A Figura 4.1.1 apresenta os gráficos obtidos por DSC de cada um dos vidros escolhidos para o estudo nesse trabalho. Os picos referentes à  $T_g$  estão indicados nos gráficos por uma seta, sendo em alguns casos seguidos por um pico correspondente à temperatura de cristalização.

A temperatura de transição vítrea foi obtida a partir do gráfico através do prolongamento das retas dos segmentos correspondentes à  $T_g$  e são mostrados na tabela

4.1.1:

Figura 4.1.1: Gráfico de DSC pela temperatura para os vidros: a) sílica; b) borossilicato; c) soda-cal; d) LS2; e) LB2; f) BS2; e g) diopsídio.



Fonte: elaborado pela autora.

Tabela 4.1.1: Temperatura de transição vítrea dos vidros óxidos estudados.

Vidro	Tg (°C)	Tg (°C) - Literatura
Sílica	1255	1100 [7]
Borossilicato	555	
Soda-cal	560	550 - 580 [7]
LS2	467	464 [41]
LB2	482	507 [40]
BS2	702	696 [42]
Diopsídio	705	725 [43]

Fonte: elaborado pela autora.

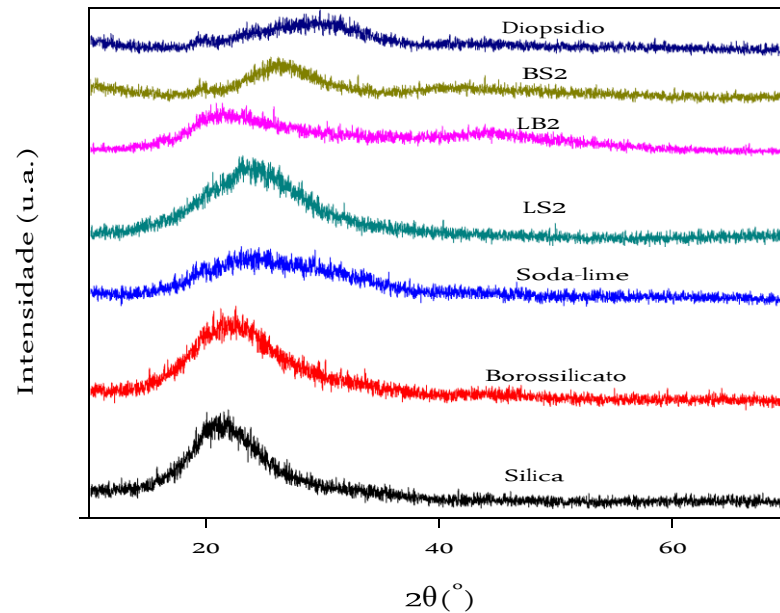
De acordo com Moynihan [7], a temperatura de transição vítrea em vidros corresponde à temperatura onde a viscosidade possui um valor de  $10^{11,3}$  Pa.s. A temperatura de transição vítrea para a sílica é de 1100°C [7], próxima do valor medido neste trabalho. A temperatura de transição vítrea do Borossilicato é 530°C de acordo com Lima et al [44]. A temperatura de transição vítrea do BS2 encontrada no trabalho de Silva et. al. é de 696°C [42]. Para o diopsídio, o valor encontrado por Zanotto et al. foi de 725°C [43]. De acordo com Koga et. al. [45], a temperatura de transição vítrea para o LB2 foi de 507°C. Para o LS2, a Tg medida por Zanotto et al. foi 464°C [41] e para o vidro soda-cal, a temperatura de transição vítrea se encontra no intervalo entre 550°C a 580°C [7]. Deste modo, concluímos que os nossos vidros possuem a temperatura de transição vítrea em acordo com a literatura.

#### 4.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A Figura 4.2.1 apresenta o resultado da difração de raios X para cada um dos vidros estudados. Estas medidas são importantes para mostrar que os vidros possuem estrutura amorfa. Como é possível observar na figura 4.2.1, não existem picos estreitos característicos de fases cristalinas. Observa-se apenas picos largos e em baixos ângulos correspondentes aos primeiros átomos vizinhos em cada vidro. Estes picos são característicos de estruturas amorfas. Deste modo, todos os vidros estudados não apresentaram fases cristalinas em sua microestrutura.



Figura 4.2.1 Difratogramas de raios X dos diversos vidros estudados indicando a ausência de fases cristalinas.



Fonte: elaborado pela autora.

#### 4.3. ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X

A composição dos vidros sílica, borossilicato e soda-cal foram determinadas por espectroscopia de raios X utilizando a sonda EDS do microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG) MIRA 3 LMH/Tescan. A composição é descrita na tabela 4.3.1.

Tabela 4.3.1: Composição química em percentagem de peso de alguns vidros utilizados neste trabalho determinado por EDS.

	B	O	Na	Mg	Al	Si	Ca
Sílica	-	61,4	-	-	-	38,6	-
Borossilicato	7 ± 2	54,8	4,2 ± 0,2	0,37 ± 0,04	0,99 ± 0,06	32 ± 1	0,52 ± 0,04
Soda-cal	-	46,6	11,9 ± 0,1	2,76 ± 0,07	0,35 ± 0,05	33,8 ± 0,1	4,69 ± 0,08

Fonte: elaborado pela autora.

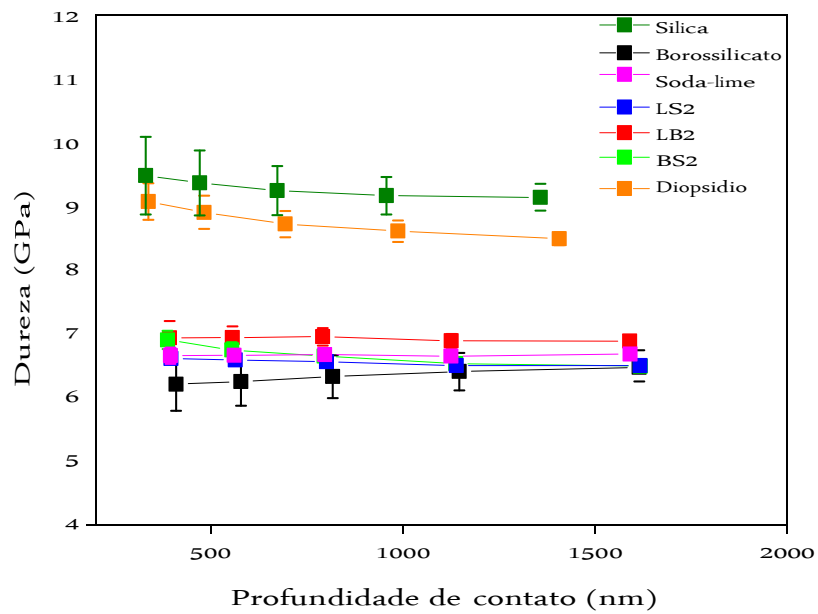
#### 4.4. DUREZA E MÓDULO ELÁSTICO

A variação da dureza e do módulo elástico em função da profundidade de contato obtidos por indentação instrumentada dos vidros estudados são mostrados na Figura 4.4.1. Observa-se que a pequenas profundidades, menores que 300 nm, a dureza apresenta valores maiores. Em materiais cristalinos, esse fenômeno é denominado de efeito de tamanho da indentação ("*indentation size effect*"). Ele está relacionado ao fato de que a pequenas profundidades de indentação, a tensão necessária para gerar discordâncias responsáveis pelo volume da indentação é grande. Em materiais amorfos, a deformação plástica não tem como origem discordâncias e sim a densificação da estrutura e/ou bandas de deslizamento.

Possíveis fatores que podem explicar também o aumento da dureza em pequenas profundidades de contato são a alteração das propriedades da superfície, como reações da superfície do vidro com a umidade atmosférica gerando uma camada de carbonetos ou erros de calibração da ponta devido à sua esfericidade ser mais aparente em medidas de pequena profundidade, menores que 100 nm.

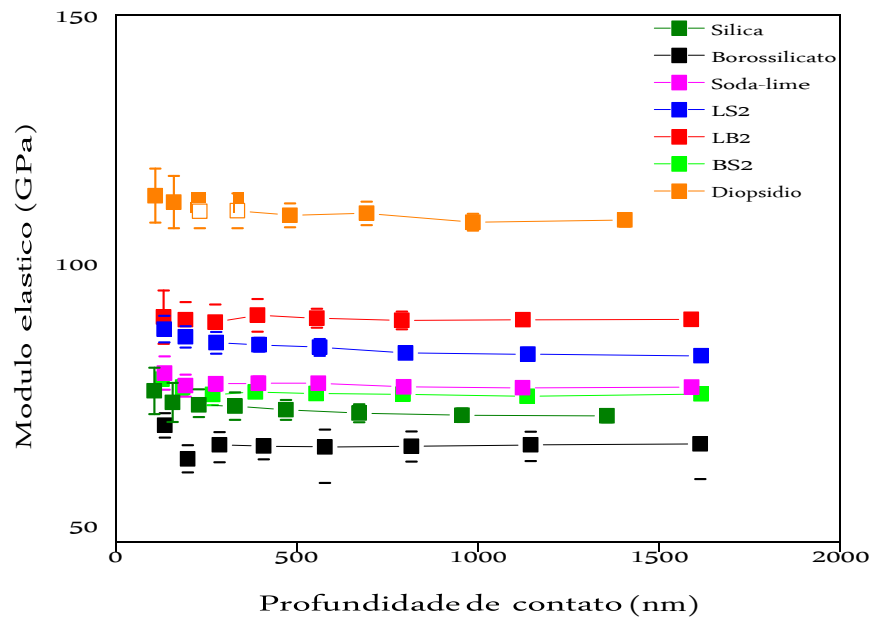
O módulo de elasticidade apresenta valores aproximadamente constantes para todas as profundidades de contato. Isto é esperado uma vez que o módulo de elasticidade é uma propriedade característica do material e não deve apresentar uma dependência com a profundidade de contato.

Figura 4.4.1.: Variação da dureza em função da profundidade de contato.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 4.4.2.: Variação do módulo elástico em função da profundidade de contato.



Fonte: elaborado pela autora.

Os valores de dureza e módulo elástico obtidos na maior profundidade de contato são apresentados na Tabela 4.4.1. De acordo com Shelby [7], o valor de dureza Vickers para vidros óxidos varia de 2 e 8 GPa. Dos resultados obtidos, observa-se que a maior dureza é a da sílica, seguido do diopsídio, ambos com valores maiores do que 8 GPa. A menor dureza corresponde aos vidros silicatos com íons modificadores tais como o soda-cal, o borossilicato e os silicatos de lítio e de bário. Os valores de dureza da literatura são 7,3 GPa para a sílica [46] e 5,7 GPa para o vidro soda-cal [46]. Estes valores de dureza são obtidos a partir de testes de dureza Vickers e são menores do que as medidas por nós por indentação instrumentada e carga máxima de 400 mN. O valor da dureza do vidro LS2 concorda com valores obtidos por Mathias et al. [47]

Observa-se que os resultados obtidos estão de acordo com a literatura. Os valores de módulo de elasticidade para a sílica na literatura é de 71 GPa [48] e para o soda-cal é de 70 GPa à temperatura ambiente. Para o vidro LS2, o valor medido também concorda com os valores da literatura de 79,6 GPa [47] e 75 GPa [48]. O

módulo elástico do vidro diopsídio medido é ligeiramente maior do que o encontrado na literatura, de 99 GPa [49]. O vidro dissilicato de bário também apresentou um valor ligeiramente maior do que o reportado por Soga et al. [49] de 64 GPa. Já o valor medido para o vidro diborato de lítio concordou com o medido por Fukawa et al. de 90 GPa [50].

Tabela 4.4.1: Dureza (H) e módulo elástico (E) dos vidros obtidos por indentação instrumentada na máxima profundidade de contato, respectivamente.

<b>Vidro</b>	<b>H (GPa)</b>	<b>E (GPa)</b>
Sílica	$7,3 \pm 0,2$	$71 \pm 1$
Borossilicato	$6,4 \pm 0,3$	$65 \pm 3$
Soda-cal	$6,60 \pm 0,05$	$76,6 \pm 0,6$
LS2	$6,50 \pm 0,07$	$83 \pm 1$
LB2	$7,20 \pm 0,05$	$89,9 \pm 0,9$
BS2	$6,50 \pm 0,07$	$75,3 \pm 0,6$
Diopsídio	$8,5 \pm 0,1$	$111 \pm 1$

Fonte: elaborado pela autora.

#### 4.5. TENACIDADE À FRATURA

A Tabela 4.5.1 apresenta os resultados do fator crítico de intensidade de tensão  $K_{IC}$  obtidos pelos métodos de torção dupla e de flexão de 4 pontos dos vidros estudados. Como se pode observar, todos os valores encontram-se no intervalo entre 0,6 e 0,9 MPa.m<sup>1/2</sup>. Com exceção dos valores da sílica e do dissilicato de lítio, todos os valores dos demais vidros foram medidos por nós. Não existem valores de  $K_{IC}$  na literatura para os vidros LB2, BS2 e o diopsídio. Existem alguns trabalhos que mediram  $K_{IC}$  para vidros soda-cal, borossilicatos e aluminossilicatos com uma variação sistemática de sua composição e os valores de tenacidade a fratura encontram-se entre 0,7 e 0,9 Mpa.m<sup>1/2</sup> [18]. Os valores do vidro soda-cal e do borossilicato medidos concordam com valores da literatura [18].

Em geral o valor de tenacidade à fratura é obtido pela técnica de indentação devido à facilidade e rapidez do método. Entretanto, existem diversas limitações quanto à técnica de indentação para a medida de tenacidade à fratura: (a) existem

diversas equações para estimar a tenacidade [31], [51]; a tenacidade a fratura por indentação geralmente diverge dos valores medidos por técnicas padrões de medida de  $K_{IC}$  tais como a de torção dupla [39], [52]; (c) densificação pode ocorrer na região sob o indentador, o que alivia as tensões e reduz o tamanho das trincas, o que causa uma superestimativa da tenacidade a fratura por indentação [17], [46]; d) trincas laterais são formadas o que afeta o campo de tensões [53]; e) pode ocorrer o crescimento lento das trincas [39].

Para a medida de  $K_{IC}$ , em geral o preparo das amostras é trabalhoso e demorado o que torna difícil o preparo de um número grande de amostras. Esse fato explica a escassez de dados na literatura.

Tabela 4.5.1: Valores de tenacidade à fratura dos diferentes vidros medidos pelos métodos de torção dupla e flexão de 4 pontos.

Vidro	Método	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
Sílica	Barra circular com entalhe Chevron [54]	0,790±0,007 [54]
Borossilicato	Flexão de 4 pontos	0,60 ± 0,05
Soda-cal	Flexão de 4 pontos	0,68 ± 0,04
LS2	Torção dupla [47]	0,740±0,008 [47]
LB2	Flexão de 4 pontos	0,59±0,04
BS2	Flexão de 4 pontos	0,58 ± 0,02
Diopsídio	Torção dupla	0,8±0,1

Fonte: elaborado pela autora.

#### 4.6. MICROTRINCAMENTO POR INDENTAÇÃO

As figuras 4.6.1, 4.6.2 e 4.6.3 mostram as imagens das indentações obtidas por microscopia ótica de reflexão para as cargas de 500 mN, 2 N e 10 N respectivamente. Observa-se que para as cargas menores de 500 mN, trincas radiais não são nucleadas para a sílica, o borossilicato e o dissilicato de lítio. Já pequenas trincas radiais surgem ao redor da indentação para os outros vidros, com comprimento tipicamente do tamanho da diagonal da impressão. Para os vidros

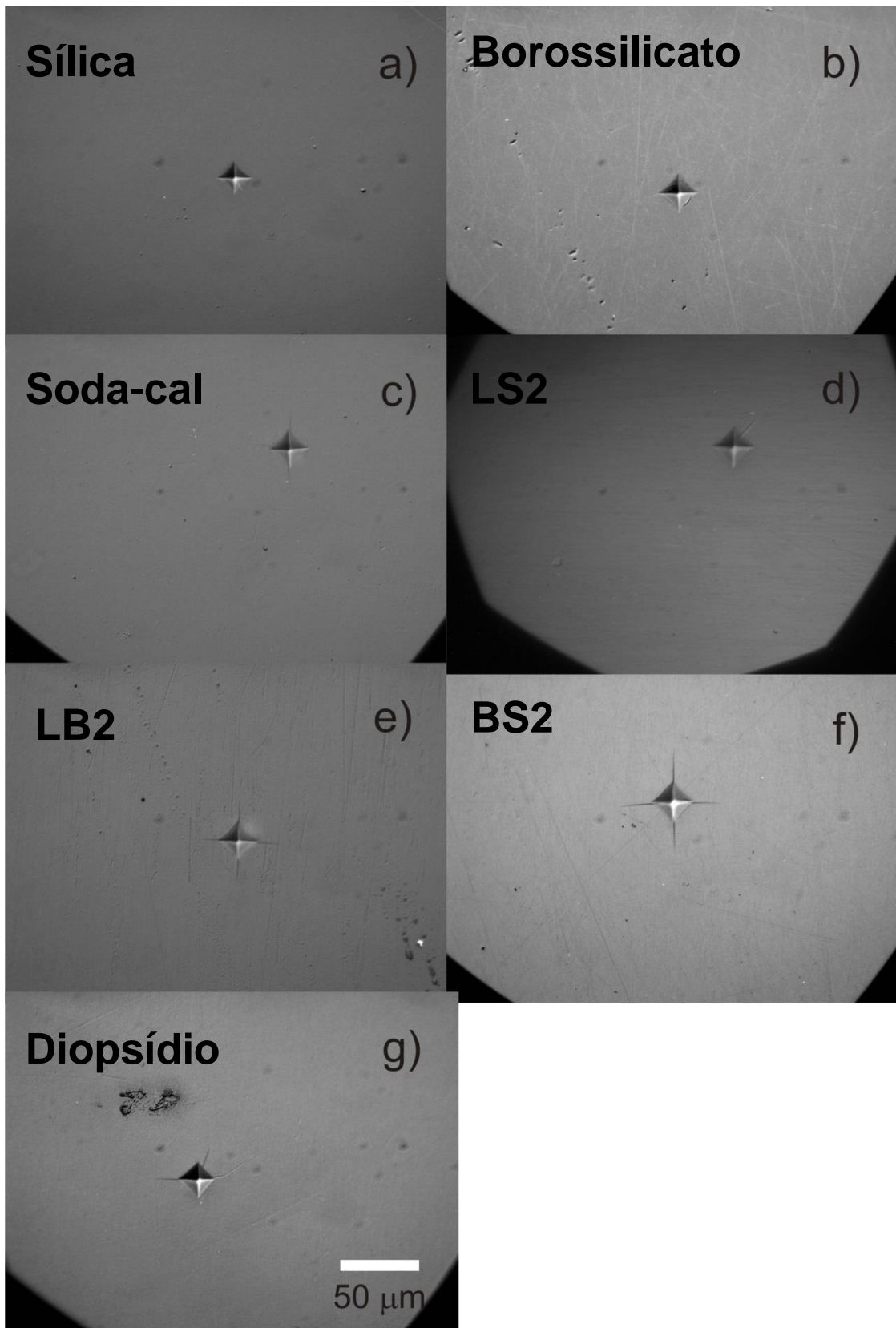
soda-cal e diopsídio, nem todos os cantos da indentação possuem trincas nucleadas.

Para as indentações realizadas com carga igual a 2 N, trincas cônicas são nucleadas na sílica de forma circular ao redor da indentação. Já trincas radiais bem definidas são formadas em todos os cantos da impressão Vickers nos outros vidros, com exceção do vidro borossilicato e dissilicato de lítio. Trincas laterais são também nucleadas nos vidros LB2, BS2 e diopsídio.

Quando a carga é aumentada para 10 N, trincas cônicas bem definidas surgem na sílica e no vidro borossilicato, embora neste último elas sejam menores. Também pequenas trincas radiais são nucleadas nos cantos da impressão para o vidro borossilicato. No centro das impressões pode-se observar uma região circular correspondente à zona de densificação. Já para os outros vidros, trincas radiais bem definidas assim como trincas laterais são observadas nos quatro cantos das indentações.

A nucleação de trincas cônicas nos vidros chamados de anômalos – com densificação - já foi observada por Arora et al. [17] e Cook e Pharr [26]. Na região sob o indentador, a pressão hidrostática compressiva provoca a densificação do material, o que relaxa principalmente as componentes tangenciais das tensões. Deste modo, trincas radiais e medianas não são favorecidas quanto a sua nucleação. Cook e Pharr racionalizaram este comportamento em termos de um parâmetro  $f.E/H$ , onde  $f$  é o fator entre 0 e 1 e que define a diminuição das tensões devido à densificação,  $E$  é o módulo elástico e  $H$  é a dureza. Vidros anômalos possuem um baixo valor de  $f.E/H$ , o que favorece a nucleação e propagação de trincas cônicas. Este é o caso para a sílica e o borossilicato. Já os outros vidros possuem valores maiores de  $f.E/H$ , o que favorece a nucleação de trincas radiais e laterais.

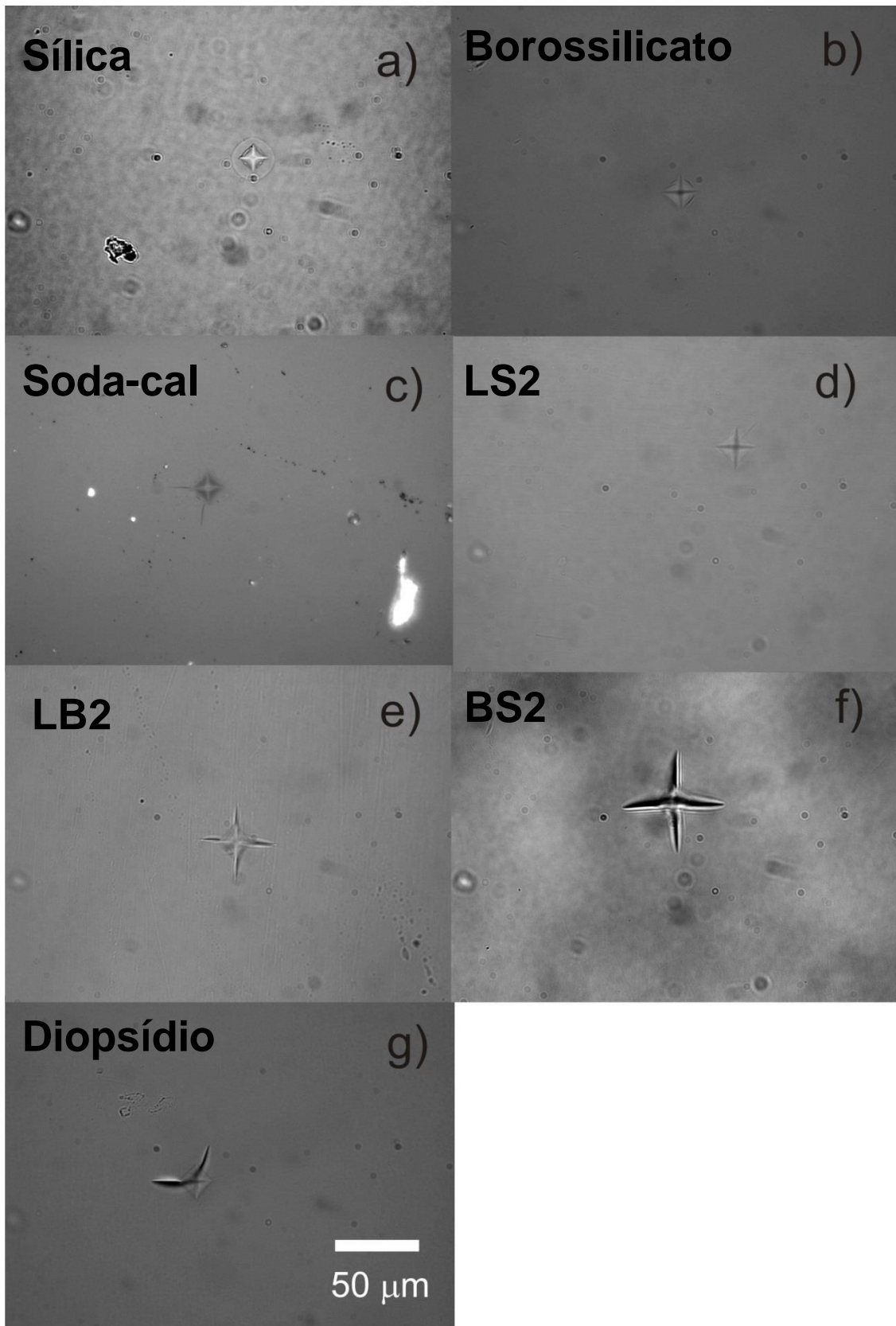
Figura 4.6.1: Indentações com carga de 500 mN dos vidros: a) sílica; b) borossilicato; c) soda-cal; d) LS2; e) LB2; f) BS2; e g) diopsídio. Fotos por reflexão.



Fonte: elaborado pela autora

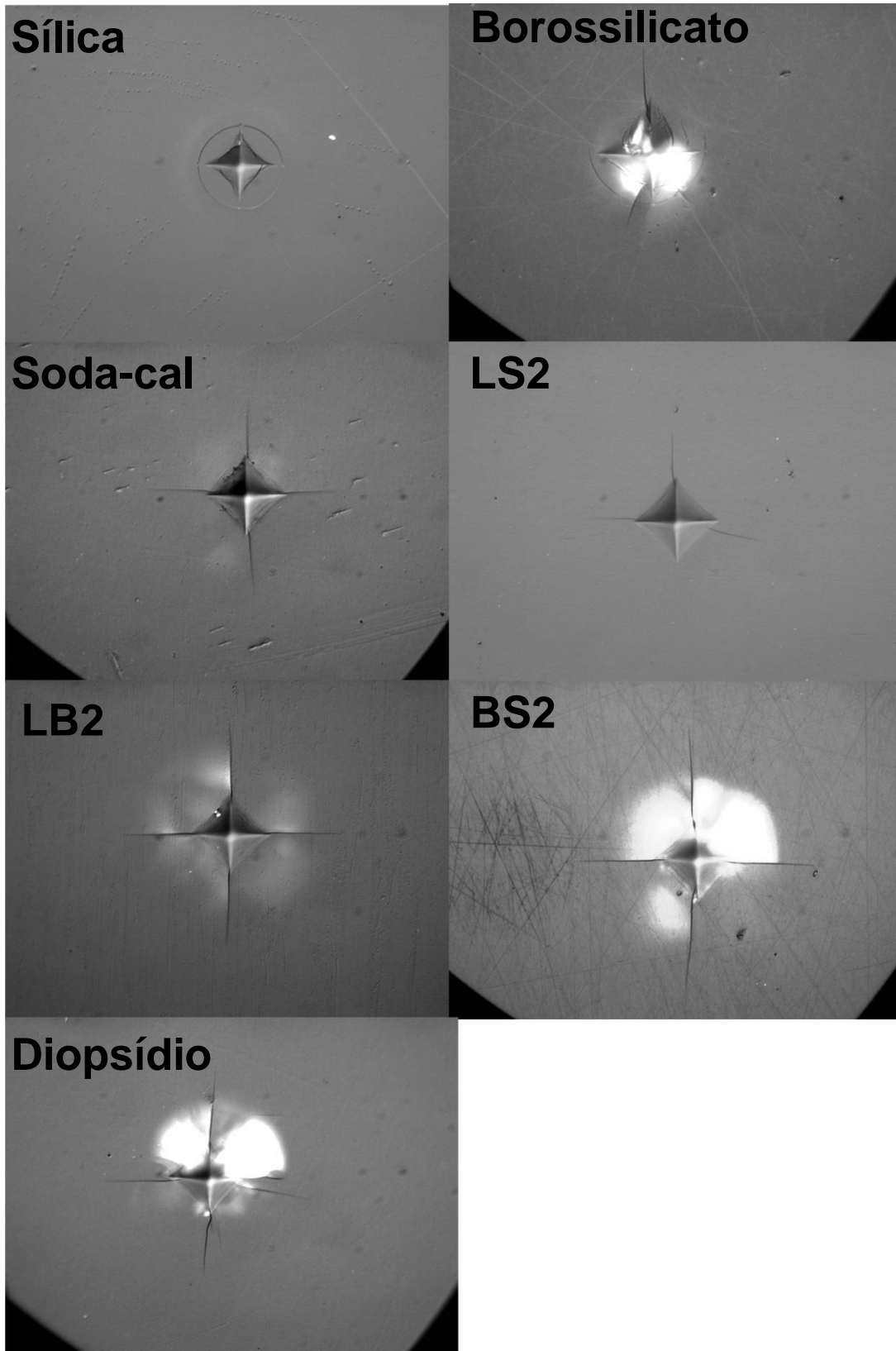


Figura 4.6.2: Indentações com carga de 500m N dos vidros: a) sílica; b) borossilicato; c)soda-cal; d) LS2; e) LB2; f) BS2; e g) diopsídio. Fotos por transmissão.



Fonte: elaborado pela autora

Figura 4.6.3: Indentações com carga de 2 N dos vidros: a) sílica; b) borossilicato; c) soda-cal; d) LS2; e) LB2; f) BS2; e g) diopsídio. Fotos por reflexão.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 4.6.4: Indentações com carga de 2 N dos vidros: a) sílica; b) borossilicato; c) soda-cal; d) LS2; e) LB2; f) BS2; e g) diopsídio. Fotos por transmissão.

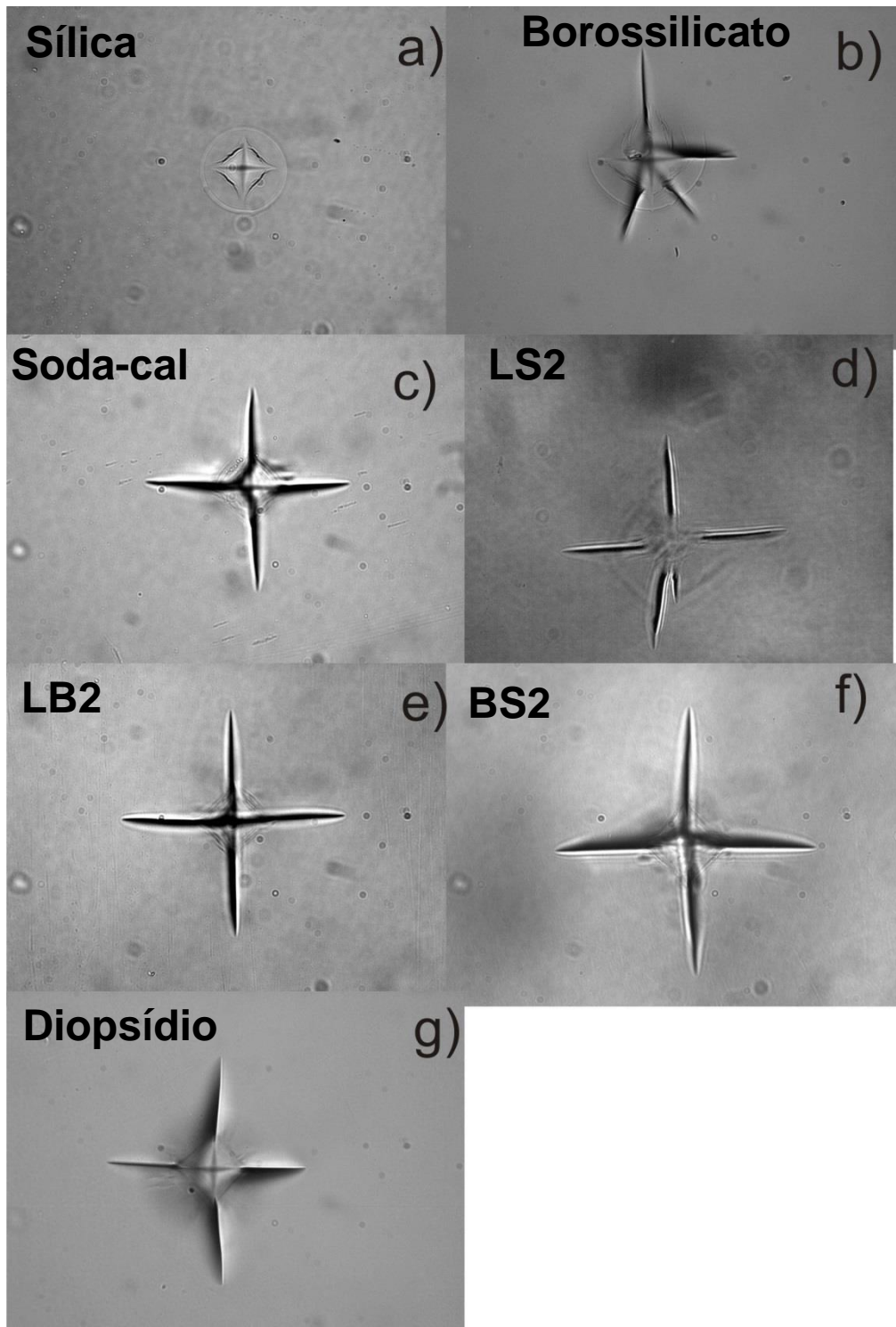
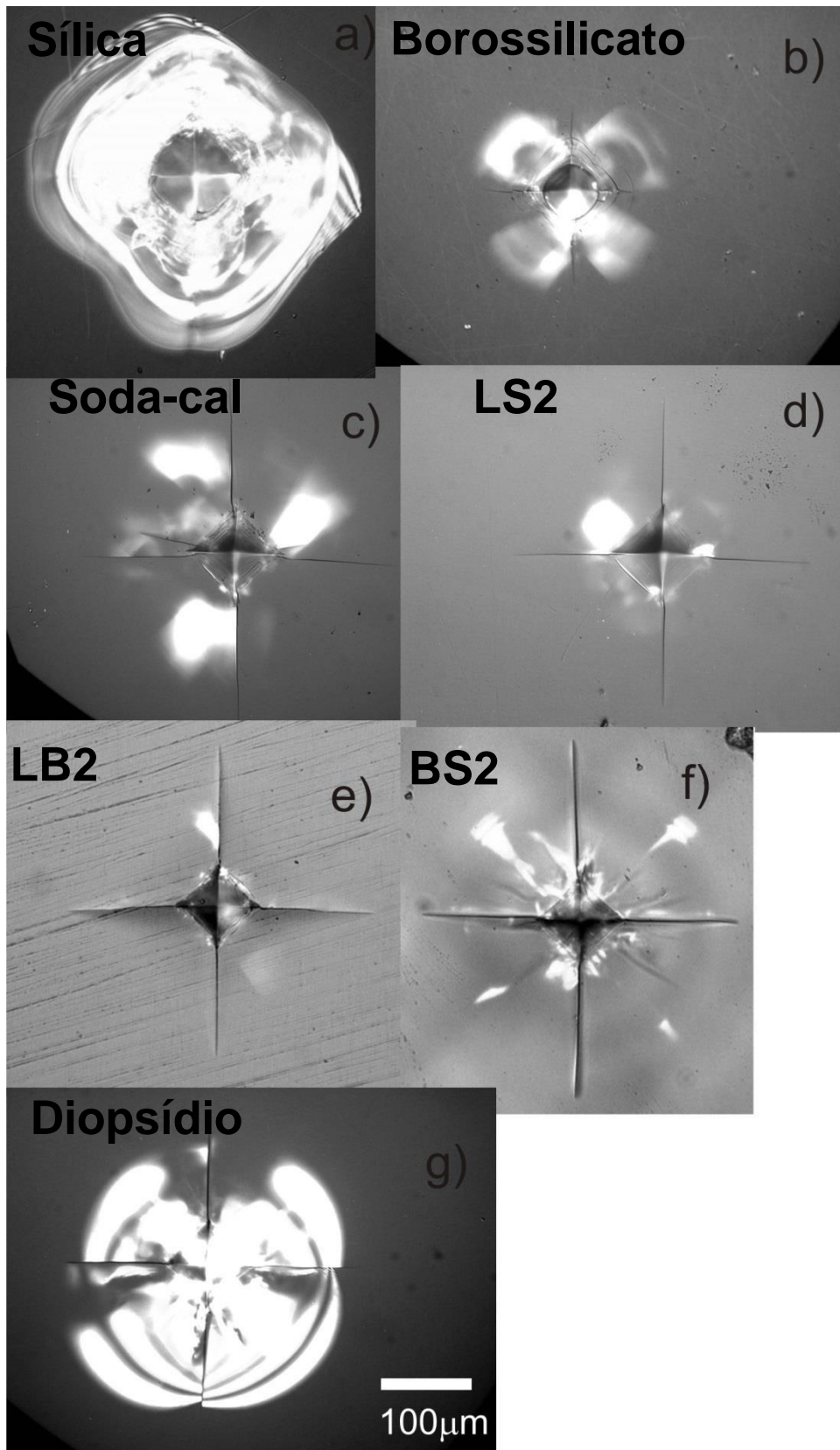
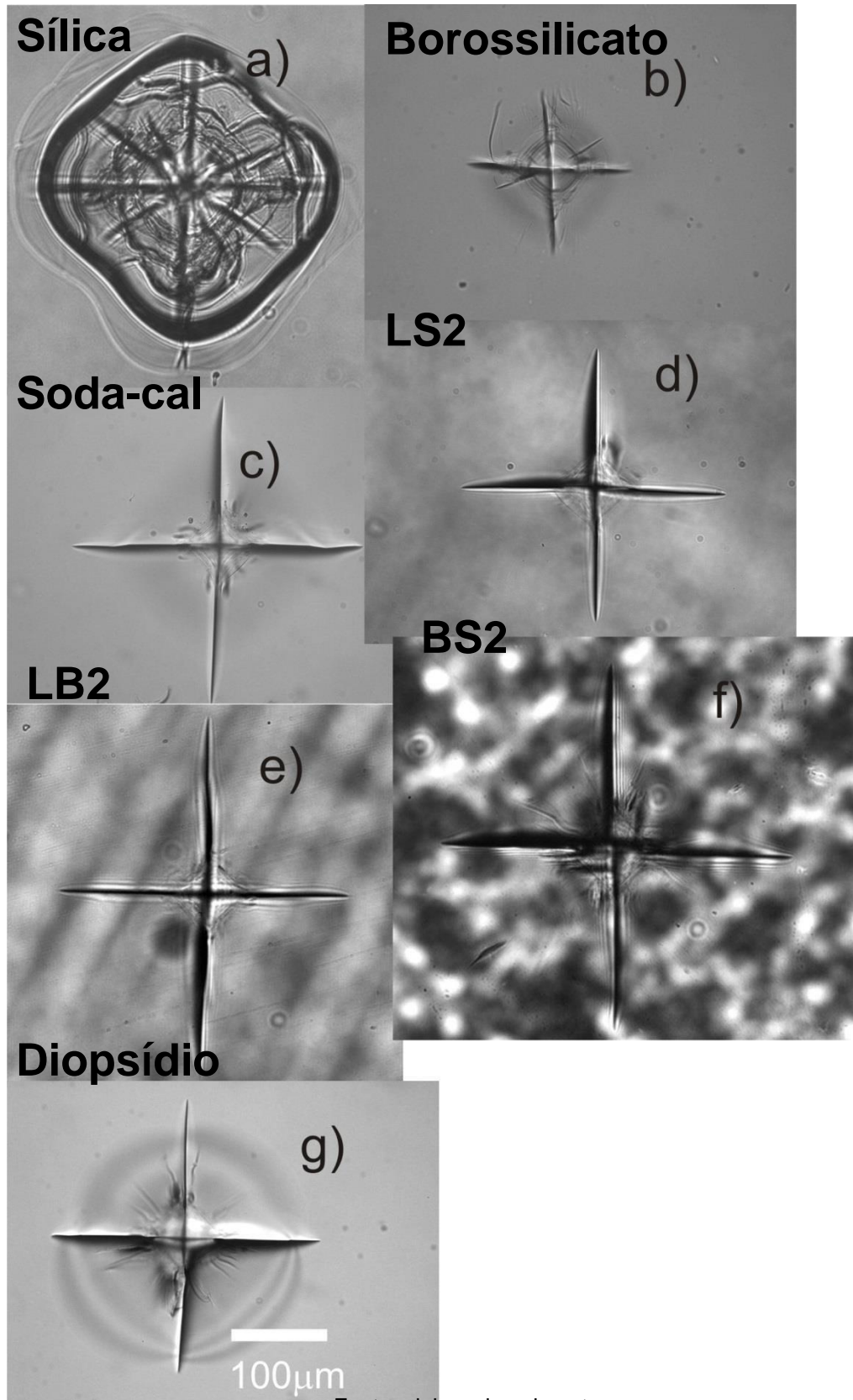


Figura 4.6.5: Indentações com carga de 10 N dos vidros: a) sílica; b) borossilicato; c) soda-cal; d) LS2; e) LB2; f) BS2; e g) diopsídio. Fotos por reflexão.



Fonte: elaborado pela autora.

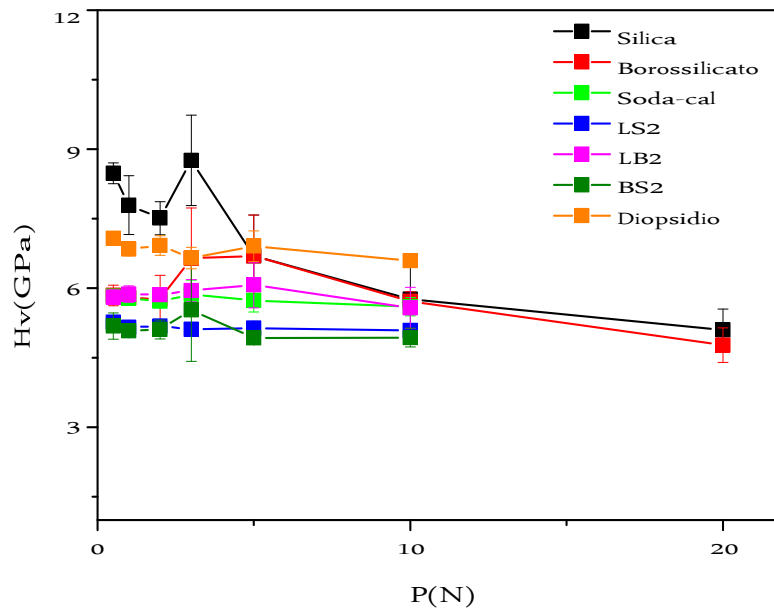
Figura 4.6.4: Indentações com carga de 10 N dos vidros: a) sílica; b) borossilicato; c) soda-cal; d) LS2; e) LB2; f) BS2; e g) diopsídio. Fotos por transmissão.



Fonte: elaborado pela autora.

A dureza Vickers encontrada a partir da técnica de indentação Vickers é indicada na Figura 4.6.5.

Figura 4.6.5: Dureza Vickers em função da carga dos vidros.



Fonte: elaborado pela autora.

Nota-se que os valores encontrados de dureza Vickers são constantes considerando a barra de erros para a maioria dos vidros. Para a sílica e o borossilicato, a dureza Vickers decai com o aumento da carga. Isto se deve principalmente a que com o aumento da carga, ocorre um aumento na produção de trincas radiais e cônicas sob o indentador. Isto faz com que essa região danificada contribua para uma menor resistência à carga do indentador e uma consequente diminuição da dureza. Também percebe-se que a ordem de dureza dos vidros é a mesma para a técnica Vickers e para a técnica Berkovich.

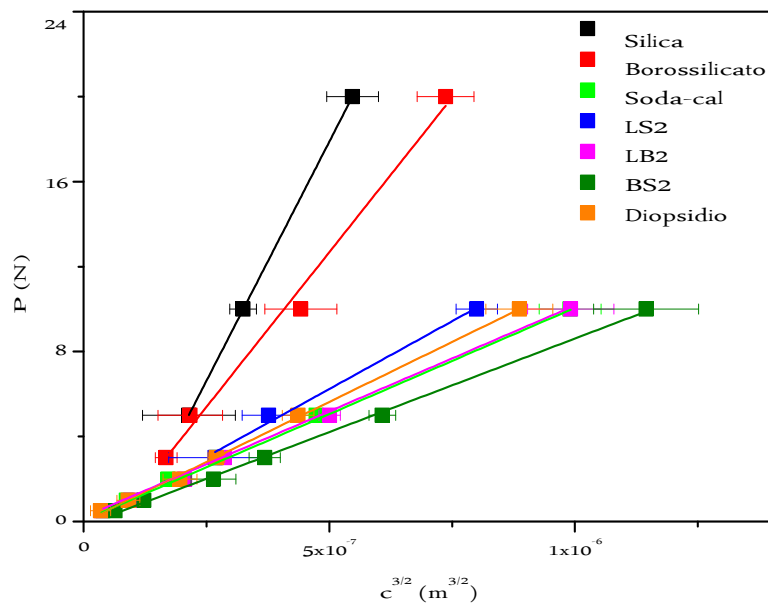
## 4.7. AJUSTE AOS MODELOS DE TENACIDADE À FRATURA POR INDENTAÇÃO

### 4.7.1. MODELO DE ANSTIS ET AL.

A dependência do comprimento das trincas radiais em função da carga aplicada é mostrada na figura 4.7.1.1.

A figura 4.7.1.1 apresenta a carga  $P$  em função da medida da trinca  $c$  conforme previsto pelo modelo de Anstis et al. Todos seguem um comportamento linear conforme previsto pelo modelo.

Figura 4.7.1.1: Carga  $P$  em função de  $c^{3/2}$  para os vidros.



Fonte: elaborado pela autora.

Os valores de  $\alpha$  calculados a partir dos coeficientes angulares da figura 4.7.1.1 para os diferentes vidros são apresentados na Tabela 4.7.1.1. Pode-se notar a existência de dois regimes: o primeiro para valores de  $v$  abaixo de 0,20 onde a

constante  $\alpha$  é menor ou igual a 0,065, na região dos chamados vidros anômalos onde ocorre a densificação, e outra onde o valor de  $\alpha$  é maior ou igual a  $0,018 \pm 0,002$  para valores de  $\nu$  maiores que 0,20.

A Tabela 4.7.1.1 mostra os valores do coeficiente de Poisson  $\nu$  e o coeficiente  $\alpha$

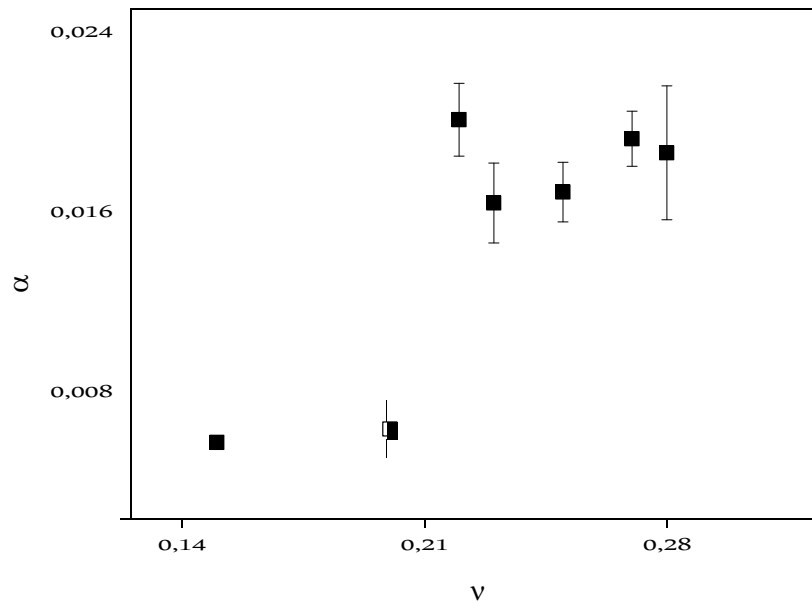
Tabela 4.7.1.1: Valores do coeficiente de Poisson  $\nu$  e do coeficiente  $\alpha$ .

<b>Vidro</b>	<b>E (GPa)</b>	<b>H (GPa)</b>	<b><math>K_{Ic}</math> (MPa.m<sup>1/2</sup>)</b>	<b><math>P/c^{3/2}</math> (N/m<sup>3/2</sup>)</b>	<b><math>\nu</math></b>	<b><math>\alpha</math></b>
Sílica	71 ± 1	7,3 ± 0,2	0,790±0,007 [54]	45,00±0,01	0,15	0,0056 ± 0,0002
Borossilicato	65 ± 3	6,4 ± 0,3	0,60 ± 0,05	29,1±0,02	0,20	0,006 ± 0,001
Soda-cal	76,6 ± 0,6	6,60 ± 0,05	0,68 ± 0,04	99,5±0,01	0,22	0,020 ± 0,002
LS2	83 ± 1	6,50 ± 0,07	0,740±0,008 [47]	13,000±0,001	0,23	0,016 ± 0,002
LB2	89,9 ± 0,9	7,20 ± 0,05	0,59±0,04	10,00±0,01	0,25	0,017 + 0,001
BS2	75,3 ± 0,6	6,50 ± 0,07	0,58 ± 0,02	88,000±0,001	0,27	0,019 ± 0,001
Diopsídio	111 ± 1	8,5 ± 0,1	0,8±0,1	11,30±0,001	0,28	0,019 ± 0,003

Fonte: elaborado pela autora.



Figura 4.7.1.2: Variação da constante  $\alpha$  no modelo de Anstis et al. [3] em função do coeficiente de Poisson.

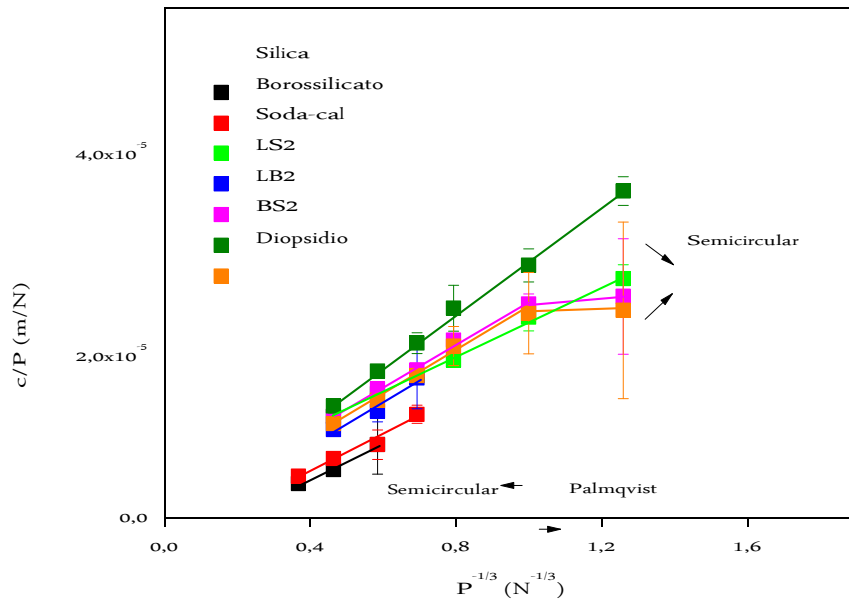


Fonte: elaborado pela autora

#### 4.7.2. MODELO DE NIIHARA ET AL.

A figura 4.7.2.1 mostra  $\frac{K}{\sigma} / \sqrt{a}$  em função de  $\frac{1}{\sqrt{a}}$  a partir da eq. (2.4.2.4). Observa-se que para todos os vidros a reta de melhor ajuste passa pela origem. Isto significa que o sistema de trincas radial-mediano é predominante e que a reta é descrita pela eq. (2.4.2.2). Para os vidros diopsídio, LB2 e soda-cal, observa-se que para as duas menores cargas os pontos indicam curvas que não passam pela origem indicando a predominância do sistema de trincas do tipo Palmqvist e não seguem a eq. (2.4.2.2).

Figura 4.7.2.1. Variação de  $c/P$  em função de  $P^{-1/3}$  indicando a predominância do sistema de trincas radial-medianas. As linhas são apenas uma guia para os olhos.



Fonte: elaborado pela autora.

Possíveis fatores que podem explicar também o aumento da dureza em pequenas profundidades de contato são a alteração das propriedades da superfície, como reações da superfície do vidro com a umidade atmosférica gerando uma camada de carbonetos ou erros de calibração da ponta devido à sua esfericidade ser mais aparente em medidas de pequena profundidade, menores que 100 nm.

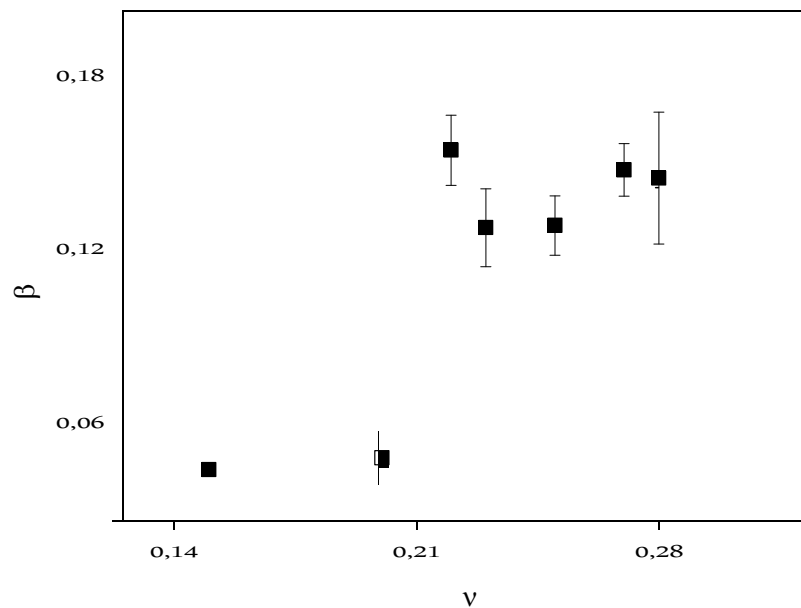
A Tabela 4.7.2.1 mostra a constante  $\beta$  calculada a partir do ajuste linear nas figuras acima conforme o modelo de Niihara. Novamente se observa a existência de dois regimes, um referente aos vidros anômalos onde ocorre a densificação onde a constante  $\beta$  é menor igual a 0,049 e outro onde a constante  $\beta$  é maior igual a  $0,14 \pm 0,01$  e onde o mecanismo de deformação predominante é o de cisalhamento.

Tabela 4.7.2.1: mostra os resultados de  $\nu$  e do coeficiente  $\beta$ .

Vidro	E (GPa)	H (GPa)	$K_{Ic}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$P/c^{3/2}$ (N/m <sup>3/2</sup> )	$\nu$	$\beta$
Sílica	71 ± 1	7,3 ± 0,2	0,790±0,007 [54]	45,00±0,01	0,15	0,042 ± 0,001
Borossilicato	65 ± 3	6,4 ± 0,3	0,60 ± 0,05	29,1±0,02	0,20	0,049 ± 0,009
Soda-cal	76,6 ± 0,6	6,60 ± 0,05	0,68 ± 0,04	99,5±0,01	0,22	0,15 ± 0,01
LS2	83 ± 1	6,50 ± 0,07	0,740±0,008 [47]	13,000±0,001	0,23	0,13 ± 0,01
LB2	89,9 ± 0,9	7,20 ± 0,05	0,59±0,04	10,00±0,01	0,25	0,13 ± 0,01
BS2	75,3 ± 0,6	6,50 ± 0,07	0,58 ± 0,02	88,000±0,001	0,27	0,148 ± 0,009
Diopsídio	111 ± 1	8,5 ± 0,1	0,8±0,1	11,30±0,001	0,28	0,14 ± 0,02

Fonte: elaborado pela autora.

Figura 4.7.2.2. Variação da constante  $\beta$  no modelo de Niihara et al. [4] em função do coeficiente de Poisson. As retas são apenas uma guia para os olhos.



Fonte: elaborado pela autora.

#### 4.8. INFLUÊNCIA DO COEFICIENTE DE POISSON NOS COEFICIENTES DE CALIBRAÇÃO $\alpha$ E $\beta$

Observamos a existência de dois regimes para as constantes  $\alpha$  e  $\beta$  a partir de nossas medidas experimentais: o primeiro para valores de  $\nu$  abaixo de 0,20 onde as constantes  $\alpha$  e  $\beta$  são 0,065 e 0,049, respectivamente. Esses valores são menores do que os reportados na literatura e ocorre para os chamados vidros anômalos onde ocorre a densificação. O outro regime ocorre para valores de  $\nu$  acima de 0,20 onde as constantes  $\alpha$  e  $\beta$  são  $0,018 \pm 0,002$  e  $0,14 \pm 0,01$ , respectivamente. Esses valores são ligeiramente maiores do que os reportados na literatura onde o mecanismo principal de deformação é por cisalhamento. Esses regimes estão relacionados com o coeficiente de Poisson, a estrutura dos vidros e os mecanismos de deformação conforme discutido na seção 1.9.

Não existe na literatura uma pesquisa sistemática do efeito do coeficiente de Poisson nas constantes de calibração. Mesmos estudos que mediram novamente as constantes de calibração em vidros são poucos. Anstis et al. [3] utilizaram diversos materiais cerâmicos para o cálculo da constante  $\alpha$ , dentre eles 4 vidros, sendo dois vidros soda lime, um aluminossilicato e um vidro alcalino com chumbo. Deste modo, a constante de calibração  $\alpha$  calculada por eles reflete o comportamento médio de todos os materiais estudados.

Vullo e Davis [55] mediram  $K_C$  e  $K_{IC}$  em diversos vidros óxidos silicatos e fosfatos. Os valores de  $K_C$  foram medidos utilizando indentação Vickers e utilizando os métodos segundo Niihara [4] e Anstis et al. [3]. A medida dos valores de  $K_{IC}$  nos mesmos vidros foram obtidos utilizando o método de entalhe em Chevron. Eles concluíram que o  $K_C$  calculado utilizando o método de Anstis et al. era sistematicamente menor que os valores de  $K_{IC}$ . Os valores de  $K_C$  segundo o método de Niihara foram próximos a  $K_{IC}$ .

Dérianio et al. [18] também mediram  $K_C$  segundo Anstis et al. e  $K_{IC}$  em diversos vidros soda lime e aluminossilicatos. As medidas de  $K_{IC}$  utilizaram o método de barra entalhada (SENB). Eles foram os primeiros a observar que em vidros com altos teores de sílica ocorre a discrepância entre os valores de  $K_C$  e  $K_{IC}$ . Nestes

vidros, o valor de  $K_C$  era sistematicamente maior que  $K_{IC}$  e atribuíram essa diferença à predominância da densificação nestes vidros.

Recentemente Sellappan et al. [56] realizaram um estudo extenso em diversos vidros óxidos. Eles mediram  $K_C$  segundo Anstis et al. e  $K_{IC}$  para alguns dos vidros e também observaram que  $K_C$  era maior do que  $K_{IC}$  para os vidros com baixo  $\nu$ . Eles também observaram que o coeficiente de Poisson determina a resistência ao risco em vidros. Eles mediram a carga crítica para a nucleação de trincas radiais e observaram que a carga crítica era maior quanto menor o coeficiente de Poisson. Através do estudo das tensões produzidas pela indentação, observaram que para valores de  $\nu$  menores que 0,22, as tensões responsáveis pela nucleação de trincas radiais eram nulas no carregamento e muito pequenas no descarregamento. Este valor é próximo ao valor de  $\nu$  de 0,20 em que ocorre a transição entre os regimes observado em nosso trabalho.

Todos esses resultados estão em acordo com os resultados obtidos nesta dissertação. A predominância da densificação como o principal mecanismo de deformação em vidros com baixo coeficiente de Poisson faz com que as tensões produzidas pela zona plástica da indentação seja diminuída conforme demonstrado por Cook e Pharr [26].

Deve-se observar que outros fatores influenciam o tamanho das trincas radiais em vidros. Dentre eles podemos citar a umidade relativa do ambiente durante a indentação, a carga aplicada, o tempo entre a realização da indentação e a medida do comprimento das trincas e a diferente resposta de cada vidro a estes parâmetros tendo em vista a composição química dos vidros. Nesta dissertação eles foram mantidos constantes e a sua influência nos resultados experimentais se deu de maneira sistemática. Estes fatores devem ser considerados quando os resultados de diferentes trabalhos são comparados e merecem ser objeto de um estudo futuro.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho investigou-se a influência do coeficiente de Poisson na determinação da tenacidade à fratura por indentação em vidros. Os vidros testados possuem o coeficiente de Poisson variando entre 0,15 a 0,28, sendo este o intervalo do coeficiente de Poisson da grande maioria dos vidros. Os vidros, por possuírem estrutura amorfa e isotrópica, além de sua importância tecnológica, foram utilizados para o teste de dois modelos amplamente utilizados para a medida da tenacidade à fratura por indentação: o modelo de Anstis et al. [3] e o modelo de Niihara et al. [4] Todos os parâmetros dependentes nos modelos foram medidos experimentalmente ou obtidos da literatura: dureza, módulo elástico, dependência da carga com o tamanho da trinca radial e a tenacidade à fratura.

Trincas cônicas e radiais são observadas para os vidros de baixo coeficiente de Poisson, a sílica e o vidro borossilicato. Para os vidros de módulo de Poisson maior do que 0,20, trincas cônicas não são observadas e há a predominância de trincas radiais. Também é observado o aumento de trincas laterais com o aumento do coeficiente de Poisson.

Observou-se a existência de dois regimes: o primeiro para valores de  $\nu$  abaixo de 0,20 onde as constantes de calibração do modelo de Anstis et al.  $\alpha$  e de Niihara et al.  $\beta$  são menores do que o proposto na literatura e onde o principal mecanismo de deformação é a densificação para os vidros chamados anômalos. O outro regime corresponde a valores de  $\alpha$  e  $\beta$  maiores do que os valores encontrados na literatura para valores de  $\nu$  maiores que 0,20 e onde o principal mecanismo de deformação é o cisalhamento.

Deste modo, a técnica de microindentação pode ser utilizado para a medida da tenacidade à fratura  $K_{IC}$  em vidros usando os modelos de Anstis et al. e de Niihara et al. desde que as constantes de calibração sejam modificadas para levar em consideração o coeficiente de Poisson do vidro estudado.

## 6. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Esta dissertação apresenta a possibilidade da realização de diversos trabalhos futuros. Como neste trabalho optou-se pela inclusão na investigação de diversos vidros que possuem nucleação volumétrica de fases cristalinas de mesma composição química que a matriz vítrea, uma futura linha de investigação seria a viabilidade da aplicação da técnica de microdureza em vitrocerâmicas com baixa fração cristalina, menor que 20% em volume. Diversos fatores tais como tamanho do precipitado, a natureza e magnitude da tensão residual (se tratativa ou compressiva) entre a matriz vítrea e o precipitado, a fração volumétrica e a forma do precipitado podem ser investigados.

Outra linha de investigação a ser perseguida é a aplicação da técnica de microdureza em vitrocerâmicas de maior fração cristalizada, entre 30% e 100%. Neste caso, fatores importantes tais como curva R e tensões residuais devido a anisotropia térmica são importantes e podem contribuir para o estudo da resistência mecânica em materiais cerâmicos.

Por último, outro trabalho futuro importante a ser desenvolvido é a utilização de microscopia de força atômica para a determinação da fração de deformação por densificação nos vidros estudados.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GARCIA, A.; SPIM, J. A.; DOS SANTOS, C. A. **Ensaios dos materiais**. 2ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
2. PALMQVIST, S. Occurrence of Crack Formation During Vickers Indentations as a Measure of the Toughness of Hard Metals. **Arch. Eisenhüttenwes**, 33, 1962. 629-633.
3. ANSTIS, G. R. et al. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements. **Journal of the American Ceramic Society**, New South Wales, 64, 1981. 533 - 538.
4. NIIHARA, K.; MORENA, R.; HASSELMAN, D. P. H. Evaluation of KIC of Brittle Solids by the Indentation Method with low Crack-to-indent Ratio. **Journal of Materials Science Letters**, Blacksburg, 1, 1982. 13-16.
5. MAIA, S. B. **O Vidro e sua Fabricação**. [S.l.]: Interciência, 2003.
6. DOREMUS, R. H. **Glass Science**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1994.
7. SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. [S.l.]: The Royal Society of Chemistry, 2005.
8. ZANOTTO, E. D. Vidros: Arte, Ciência e Tecnologia de 4000 a. C. a 2000 d.C. **Engenharia de materiais**, Campinas, 1989. 33-36.
9. CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: an introduction**. 7ª. ed. New York: [s.n.], 2007.
10. LÜTH, H. H. I. **Solid State Physics: An Introduction to Theory and experiment**. [S.l.]: Springer Verlag, 1991.
11. MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2009.
12. SHEAR Stress. **Wikipedia**. Disponível em: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Shear\\_stress](http://en.wikipedia.org/wiki/Shear_stress)>. Acesso em: 17 Março 2014.
13. G. N. GREAVES, A. L. G. R. S. L. A. T. R. Poisson's ratio and modern materials. **Nature Materials**, v. 10, p. 823–837, Novembro 2011.
14. ISOSTATIC pressure deformation. **Wikimedia**. Disponível em: <[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Isostatic\\_pressure\\_deformation.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Isostatic_pressure_deformation.png)>. Acesso em: 17 março 2014.
15. SADD, M. H. **Elasticity Theory, applications, and Numerics**. [S.l.]: Elsevier Butterworth



- Heinemann, 2005.
16. OGANOV, A. R.; LYAKHOV, A. O. Towards the Theory of Hardness of Materials. **Journal of Superhard Materials**, 32, 2010. 143-147.
  17. ARORA, A. et al. Indentation Deformation/Fracture of Normal and Anomalous Glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 31, 1979. 415-428.
  18. DERIANO, S. et al. The Indentation Fracture Toughness (KC) and its Parameters: the Case of Silica-Rich Glasses. **Journal of Non-crystalline Solids**, 2004. 44-50.
  19. HERMANSEN, C. et al. Densification and plastic deformation under microindentation in silicate glasses and the relation to hardness and crack resistance. **Journal of Non-crystalline Solids**, 364, 2013. 40-43.
  20. LEWANDOSKI, J. J.; WANG, W. H.; GREER, A. L. Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses. **Philosophical Magazine Letters**, 2005, 85. 77-87.
  21. LI, Z. et al. Indentation Fracture Toughness of sintered silicon carbide in the Palmqvist crack Regime. **Journal of the American Ceramic Society**, 72, 1989. 904-911.
  22. LEWANDOSKI, J. J.; GREER, A. L. Temperature rise at shear bands in metallic glasses. **Nature Materials**, 5, 2005. 15-18.
  23. ROUXEL, T. et al. Indentation topometry in glasses by atomic force microscopy. **Journal of Non-crystalline Solids**, 344, 2004. 26-36.
  24. ANDERSON, T. L. **Fracture Mechanics: Fundamentals and applications**. [S.l.]: CRC Press, 1995.
  25. BROEK, D. **The practical use of fracture mechanics**. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 1988.
  26. COOK, R. F.; PHARR, G. M. Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, 73, 1990. 787-817.
  27. ROUXEL, T. Elastic properties and short-to medium-range order in glasses. **Journal of American Ceramic Society**, 90, 2007. 3019-3039.
  28. ROUXEL, T. et al. Poisson's Ratio and the Densification of Glass under High Pressure. **Physical Review Letters**, 100, n. 22, jun. 2008. 1-4.
  29. ROUXEL, T. et al. Indentation deformation mechanism in glass: Densification versus shear flow. **Journal of Applied Physics**, 107, n. 9, 2010. 1-5.
  30. KUROMOTO, N. K.; ODO, G. Y.; LEPIENSKI, C. M. **Introdução às modernas técnicas de medidas de propriedades mecânicas de superfície**. [S.l.]. 1998.
  31. PONTON, C. B.; RAWLINGS, R. D. Vickers indentation fracture toughness test part 1: Review of

- literature and formulation of standardised indentation toughness equations. **Materials Science and Technologies**, 5, 1989. 865-872.
32. VICKERS test. **Instron**. Disponível em: <[http://www.instron.us/wa/applications/test\\_types/hardness/vickers.aspx](http://www.instron.us/wa/applications/test_types/hardness/vickers.aspx)>. Acesso em: 17 março 2014.
  33. FISCHER-CRIPPS, A. C. **Introduction to Contact Mechanics**. 2ª. ed. New South Wales: Springer, 2007.
  34. OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Improved Technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, 7, 1992. 1564-1583.
  35. SHYAM, A.; LARA-CURZIO, E. The double-torsion testing technique for determination of fracture toughness and slow crack growth behavior of materials: A review. **Journal of Materials Science**, 41, 2006. 4093-4104.
  36. EVANS, A. G.; WILLIAMS, D. P. A simple method for studying slow crack growth. **Journal of testing and evaluation**, 1973.
  37. **Intech**. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/advances-in-ceramics-electric-and-magnetic-ceramics-bioceramics-ceramics-and-environment/zro2-bioglass-dental-ceramics-processing-structural-and-mechanics-characterization>>. Acesso em: 17 março 2014.
  38. PEITL, O. et al. Internal residual stress measurements in bioactive glass-ceramic using Vickers indentation: internal residual stress measurements. **Journal of American Ceramic Society**, 93, 2010. 2359-2368.
  39. QUINN, G. D.; BRADT, R. C. On the Vickers indentation fracture toughness test. **Journal of American Ceramic Society**, 90, 2007. 673-680.
  40. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6ª. ed. [S.l.]: Thomson Brooks/ Cole, 2007.
  41. ZANOTTO, E. D. The Effects of Amorphous Phase Separation on Crystal Nucleation in Baria-Silica and Lithia-Silica Glasses, 1982.
  42. SILVA, L. A.; MERCURY, J. M. R.; CABRAL, A. A. Determining the crystal volume fraction of BS2 glass by differential scanning calorimetry and Optical microscopy. **Journal of American Ceramic Society**, 96, 2013. 130-136.
  43. REINSCH, S. et al. Crystal growth kinetics in cordierite and diopside glasses in wide temperature ranges. **Journal of non-crystalline solids**, 354, 2008. 5386-5394.
  44. LIMA, M. M. R. A. et al. Structural, electrical and thermal properties of borosilicate glass–alumina.

- Journal of Alloys and Compounds**, 538, 6 maio 2012. 66-72.
45. KOGA, N.; SESTAK, J. Crystal nucleation and growth in lithium diborate glass by thermal analysis. **Journal of American Ceramic Society**, 83, 1000. 1753-1760.
46. MICHEL, M. D.; SERBENA, F. C.; LEPIENSKI, C. M. Effect of temperature on hardness and indentation cracking of fused silica. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 352, 2006. 3550-3555.
47. MATHIAS, I. et al. Mechanisms of toughening by crystallization in lithium disilicate glass-ceramics.
48. MASTELARO, V. R.; ZANOTTO, E. D. Anisotropic residual stresses in partially crystallized Li<sub>2</sub>O-2SiO<sub>2</sub> glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 247, 1999. 79-86.
49. SOGA, N. et al. Elastic properties and structure of alkaline-earth silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 22, 1976. 67-76.
50. FUKAWA, Y. et al. Glass transitions and elastic properties of lithium borate glasses over a wide composition range studied by Micro-Brillouin scattering. **Japanese Journal of Applied Physics**, 48, 2008. 1-4.
51. PONTON, C. B.; RAWLINGS, R. D. Vickers indentation fracture toughness test part 2: Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equation. **Journal of Material Science & Technology**, 5, 1989. 961-976.
52. SHI, W.; JAMES, P. F. Fracture Toughness of CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses and glass-ceramics determined by indentation. **Journal of Material Science and Technology**, 29, 1994. 824-829.
53. QUINN, G. D.; SALEM, J. A. Effect of lateral cracks on fracture toughness determined by surface-crack-in-flexure method. **Journal of American Ceramic Society**, 85, 2002. 873-878.
54. LUCAS, J. P. et al. Determining fracture toughness of vitreous Silica Glass. **Elsevier Science Ltd. Techna Srl**, 1995. 743-748.
55. VULLO, P.; DAVIS, M. J. Comparative study of micro-indentation and Chevron notch fracture toughness measurements of silicate and phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 349, 2004. 180-184.
56. SELLAPPAN, P. et al. Composition dependence of indentation deformation and indentation cracking in glass. **Acta Materialia**, 61, 2013. 5949-5965.
57. GARCIA, A. **Ensaio dos Materiais**. [S.l.]: LTC - LIVROS TÉCNICOS E CIENTÍFICOS, 2000.
58. DE SOUZA, G. B. **Caracterizações Físicas, Químicas e de Bioatividade de Superfícies de Titânio Modificadas para aplicação Biomédica**. Curitiba: [s.n.], 2010. 229 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

59. ZANOTTO, E. D. The effects of amorphous phase separation on crystal nucleation in baria-silica and lithia-silica. **LaMaV**, 1982. Disponível em: <<http://lamav.weebly.com/>>. Acesso em: 26 março 2014.
60. DERIANO, S. et al. The indentation fracture toughness (K<sub>IC</sub>) and its parameters: the case of silica-rich glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 344, 2004. 44-50.
61. CHEVALIER, J. et al. Double-torsion testing a 3Y-TZP ceramic. **Elsevier Science Ltda Techna Srl**, 1996. 171-177.