

Universidade Federal do Rio de Janeiro

AVALIAÇÃO DA TENACIDADE À  
FRATURA EM VIDRO PELA TÉCNICA DE  
MICROINDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

Luísa Vicari do Valle

2012



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

AVALIAÇÃO DA TENACIDADE  
À FRATURA EM VIDRO PELA TÉCNICA  
DE MICROINDENTAÇÃO  
INSTRUMENTADA

Luísa Vicari do Valle

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheira.

Orientador:

Célio Albano da Costa Neto

Rio de Janeiro

Novembro de 2012

A Deus por sua infinita bondade.

Aos meus pais, Rogério e Elizabete, pelo amor, paciência e exemplo de caráter.

Aos meus avós, Fernando e Elody, Orlando e Dercisa, por todo carinho e mimos.

Aos meus irmãos Laura e Bernardo, alegrias da minha vida.

À minha tia Lílian por todo carinho.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Célio Albano da Costa, por sua orientação e paciência.

A Rodrigo Portavales e a Roberto Medeiros, por toda orientação no Laboratório de Cerâmicos.

A Geovânio Oliveira e a Aline Fernandes por toda orientação com o microindentador.

A Felipe Alencastro, por todo apoio.

À amiga Danyelle Rodrigues pela amizade e cumplicidade durante o curso de graduação.

À amiga Fernanda Rimes por toda amizade e carinho.

AVALIAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA EM VIDRO PELA TÉCNICA DE  
MICROINDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

Luísa Vicari do Valle

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO  
DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
ENGENHEIRO DE MATERIAIS

Examinado por:

---

Prof. Célio Albano da Costa Neto

---

Prof. Marysilvia Ferreira da Costa

---

Prof. Enrique Mariano Castrodeza

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
NOVEMBRO de 2012

do Valle, Luísa Vicari

Medida da Tenacidade à Fratura em Vidros Pela Técnica de Microindentação Instrumentada/ Luísa Vicari do Valle. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2012.

V, 44 p. 29,7 cm.

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia de Materiais, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 46-47.

1. Vidro. 2. Microindentação. 3. Tenacidade à fratura.

I. da Costa Neto, Célio Albano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III. Título.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

Avaliação da Tenacidade à Fratura em Vidro Pela Técnica de Microindentação Instrumentada

Luísa Vicari do Valle

Novembro/2012

Orientador: Célio Albano da Costa Neto

Curso: Engenharia de Materiais

Este trabalho aplicou a técnica de microindentação para medir a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ), uma técnica mais rápida e econômica do que as convencionais, mas que é recomendada para comparar valores de  $K_{IC}$  entre materiais.

Duas amostras de vidro, sem conhecimento prévio da composição química, foram testadas nas condições como recebidas e após tratamento térmico. Em seguida, foram realizadas indentações nas amostras, variando a carga de indentação com o propósito de avaliar o comportamento dos valores de tenacidade à fratura com o aumento da carga de indentação.

Com o objetivo de avaliar a composição química, as amostras foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva. Os resultados indicaram que ambos os vidros eram à base de silicato e que, após o tratamento térmico, houve formação de segunda fase. Então, foram realizadas difrações de raios X para avaliar se houve formação de cristais nas amostras, o que não foi verificado.

Palavras-chave: Vidro, Indentação, Tenacidade à Fratura.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

FRACTURE TOUGHNESS EVALUATION OF GLASS BY MICROINDENTATION  
METHOD

Luísa Vicari do Valle

November/2012

Advisor: Célio Albano da Costa Neto

Course: Materials Engineering

This study was about fracture toughness evaluation of glass by instrumented indentation technique. This method is fast, easy and requires small amount of material; however, the result shall be used for comparative purpose.

Two glass samples, with no previous knowledge of their chemical composition, were testes in the as received condition and after a heat treatment. Microindentation tests were performed on the samples, varying the indentation load in order to evaluate the fracture toughness behavior as the load increased.

In order to determine the chemical composition, samples were characterized by energy-dispersive X-ray spectroscopy. Results showed that both glasses were silicate-based and that after the heat treatment a second phase appeared. X-ray diffraction tests were performed to evaluate any occurrence of crystallinity in the samples, which was not observed.

*Keywords:* Glass, Microindentation, Fracture Toughness.

## Sumário

1. Introdução .....	1
2. Objetivo do trabalho.....	2
3. Revisão Bibliográfica.....	3
3.1. Vidros.....	3
3.1.1. Estrutura .....	4
3.1.2. Processamento de Vidros .....	7
3.1.3. Tratamento térmico em vidros .....	8
3.1.4. Cristalinidade em vidros.....	9
3.1.5. Composição e Propriedades de Alguns Vidros Comerciais .....	10
3.2. Comportamento mecânico de vidros.....	11
3.2.1. Mecanismo de Fratura Linear Elástica (MFLE).....	12
3.3. Técnicas de medida de tenacidade à fratura em vidros .....	14
3.4. Microindentação Instrumentada.....	15
3.4.1. A técnica.....	15
3.4.2. Medida de tenacidade à fratura pela técnica de microindentação instrumentada	19
4. Materiais e métodos .....	20
4.1. Amostras .....	20
4.2. Tratamento térmico .....	21
4.3. Caracterização dos vidros.....	22
4.3.1. EDS .....	22
4.3.2. Difração de Raios-X (DRX).....	22
4.4. Microindentação.....	23
4.4.1. Carga e velocidade da indentação .....	24
4.4.2. Medição do tamanho das trincas .....	25
4.4.3. Tenacidade à fratura .....	25

5.	Resultados e Discussão .....	26
5.1.	Espectroscopia de energia Dispersiva (EDS).....	26
5.2.	Difração de Raios-X (DRX).....	31
5.3.	Curvas de Carregamento de Descarregamento .....	32
5.4.	Dureza .....	34
5.4.1.	Dureza Vickers.....	34
5.4.2.	Dureza Instrumentada .....	36
5.5.	Módulo de Elasticidade.....	38
5.6.	Tamanho das Trincas .....	39
5.7.	Tenacidade à fratura.....	41
6.	Conclusões .....	44
7.	Bibliografia .....	45

## 1. Introdução

As técnicas de medida de tenacidade à fratura são de extrema importância para o desenvolvimento e aplicação de materiais, para avaliar que nível de carregamento determinado material suporta antes de fraturar na presença de defeitos planares.

Diversas técnicas são aplicadas, mas necessitam de um corpo de prova com determinada geometria e trincas pré-introduzidas. Na década de 70, Evans e Charles apresentaram uma nova técnica para medir tenacidade à fratura, a partir da observação do crescimento de trincas causadas por indentações com ponta Vickers, (QUINN & BRADT, 2007).

Esta técnica usa o tamanho das trincas geradas pela indentação para o cálculo de tenacidade à fratura. Apresenta vantagens como simplicidade, menores gastos e menos tempo, por não necessitar de geometrias pré-definidas nem trincas pré-introduzidas. Além disso, é possível fazer vários ensaios em uma pequena amostra, pois as impressões causadas pela indentação são muito pequenas, podendo ser da ordem de milímetros ou até menor.

Esta técnica se comporta melhor para materiais frágeis e, por isso, vem sendo aplicada em materiais amorfos. Os vidros, além de serem frágeis, não precisam de preparação da superfície e as trincas geradas pela indentação podem ser facilmente visualizadas.

Vidros são materiais que não possuem ordenação de longo alcance (amorfo) e possuem Si e O, majoritariamente, como base de sua composição química. A esta, todavia, são adicionados outros elementos que podem ser modificadores de rede ou elementos intermediários. Estes elementos modificam a viscosidade do vidro acima da  $T_g$  e a própria  $T_g$  (temperatura de transição vítrea). Abaixo da  $T_g$ , seu comportamento mecânico é linear elástico até a fratura, permitindo o pleno emprego da mecânica de fratura linear elástica.

O tratamento térmico em vidros pode mudar a sua estrutura, levando a mudanças em suas propriedades mecânicas.

## **2. Objetivo do trabalho**

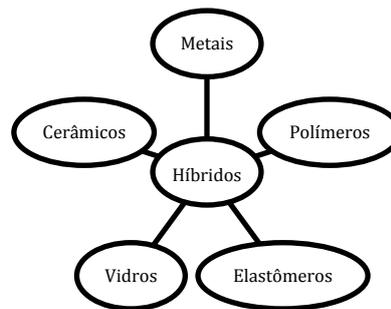
O presente trabalho tem como objetivo aplicar a técnica de microindentação instrumentada para medida de tenacidade à fratura em vidros, com a variação da carga de indentação.

Como objetivo secundário, será avaliado o comportamento das amostras após um tratamento térmico, buscando verificar eventuais mudanças na sua tenacidade à fratura.

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1. Vidros

Os materiais podem ser divididos em seis categorias: metais, polímeros, elastômeros, cerâmicos, vidros e híbridos conforme esquematizado na Figura 1. (ASHBY, 2011).

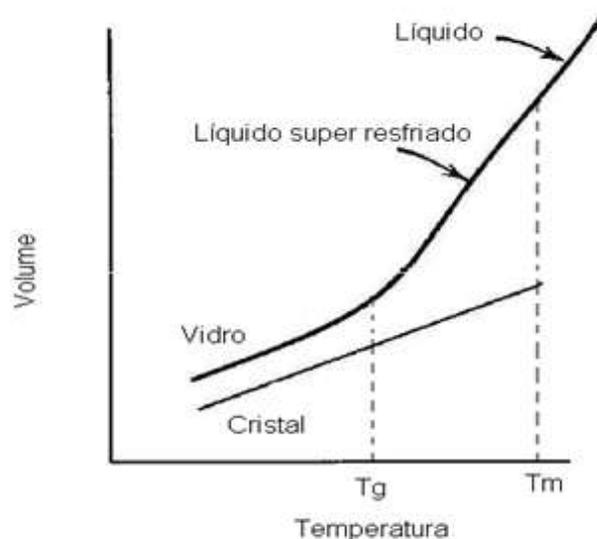


**Figura 1: Categorias dos Materiais**

Em 1982, Zarzycki definiu: “Vidro é um sólido amorfo que apresenta transição vítrea”. O vidro é obtido a partir do resfriamento de um líquido e, para atingir essa configuração amorfa, deve ser solidificado antes que suas moléculas tenham tempo para se organizar e formar uma rede cristalina, que é a condição mais estável (BOURHIS, 2008).

Existem outras definições para vidro, em 1997, Shelby definiu: “Vidro é um sólido amorfo, com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um material amorfo (vidro).” (SIDEL, 2006)

Uma comparação entre o comportamento térmico de um material amorfo e um cristalino está mostrada na Figura 2. Nesta observa-se a variação do volume com o aumento da temperatura para os dois materiais (CALLISTER, 2000), onde é possível observar que o material cristalino tem uma temperatura de fusão definida ( $T_m$ ) em que o volume sofre um brusco aumento. Já o vidro amolece dentro de uma faixa de temperatura e apresenta uma temperatura de transição vítrea  $T_g$ , abaixo da qual o líquido torna-se sólido e comporta-se de maneira vítrea.



**Figura 2: Comportamento do Volume de Materiais Cristalinos e Amorfos com Variação de Temperatura (Callister, 2000)**

### 3.1.1. Estrutura

#### 3.1.1.1. Teorias Estruturais

Existem diversas teorias estruturais para vidros. *“As teorias estruturais mais difundidas são aquelas que conseguem explicar e prever com maior sucesso, a formação dos vidros óxidos. (SIDEL, 2006)”*.

Em 1926, Goldschmidt sugeriu que a formação dos vidros dependia da razão dos raios iônicos do cátion e do oxigênio, pois observou que razões entre 0,2 e 0,4 produziam uma estrutura tetraédrica, composta de um cátion circundado por quatro oxigênios. Essa estrutura era comum a maioria dos vidros, mas a teoria não se aplicou a outros óxidos como o óxido de berílio (BeO).

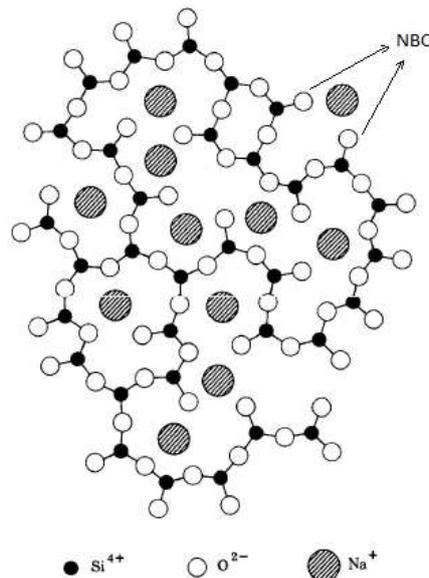
Em 1932, Zachariasen definiu algumas regras para formação de vidros (SIDEL, 2006):

- i. os átomos metálicos devem ter o número de oxidação reduzidos;
- ii. átomos de oxigênio não podem ser compartilhados por mais de dois cátions;
- iii. poliedros não ligam-se por faces ou arestas, somente pelos vértices;
- iv. pelo menos três vértices de cada poliedro são compartilhados com outros poliedros.

Em seguida, os elementos que formam a estrutura do vidro foram classificados em três categorias, de acordo com sua função na rede: formadores de rede: cátions que formam a estrutura fundamental do vidro, têm caráter covalente, ex.: Si, B, Ge, P;

- intermediários: podem se comportar como formadores ou como intermediários, ex.: Ti, Al, Zr, Be, Mg, Zn;
- modificadores: quebram as ligações entre os tetraedros, conferindo menor viscosidade e temperatura de fusão, apresentam grande volume e cargas pequenas, ex.: Ca, Pb, Li, Na, K. (GHUSSN, 2005)

Um exemplo de modificador é o cátion  $\text{Na}^+$ , que possui uma carga positiva  $+e$ , e ao quebrar a ligação O-O, compensa a carga negativa  $-e$ , de dois átomos de oxigênio não ligados (NBO - *non-bridging oxygen*), como ilustrado na Figura 3. Estes átomos NBO permitem que os tetraedros ainda estejam conectados eletrostaticamente. (BOURHIS, 2008)

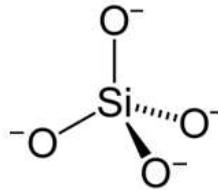


**Figura 3: Presença do Modificador de Rede Na e de NBO (non-bridging oxygen)**

Como a maioria dos vidros é a base de silicatos, a seção 3.1.1.2 trata da estrutura destes vidros.

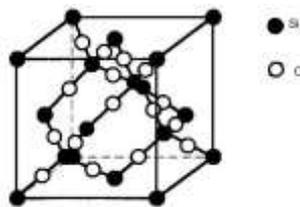
### 3.1.1.2. Silicatos

Silicatos são compostos inorgânicos de silício e oxigênio. O elemento formador de rede, silício, é do grupo IVA da tabela periódica, e tem tendência a formar quatro ligações com o oxigênio, que está no grupo VIA e tende a se ligar a dois silícios. Para balancear as cargas, os átomos se arranjam em uma configuração tetragonal, como representado na Figura 4, onde um átomo de silício ocupa o centro do tetraedro e quatro átomos de oxigênio ocupam as extremidades. (BOURHIS, 2008)



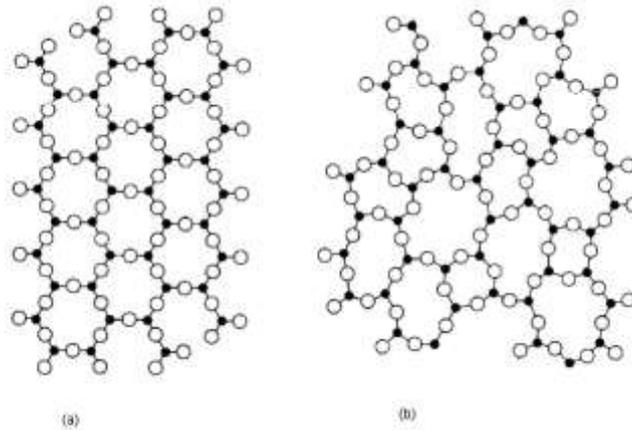
**Figura 4: Tetraedro de Si e O**

A Figura 5 apresenta a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), que é um material cristalino à base de silicato. Contudo, a sílica também pode se arranjar de maneira amorfa, gerando a sílica fundida ou sílica vítrea. (CALLISTER, 2000)



**Figura 5: Sílica Cristalina**

Como já dito, o vidro não possui periodicidade atômica ou ordenação de longo alcance. Nos vidros de silicato, os tetraedros podem estar conectados por três ou quatro vértices, e pode haver rotação dos tetraedros e variação entre o ângulo das ligações entre eles, o que configura uma rede sem ordenação de longo alcance. Na Figura 6, é possível comparar a estrutura de um sólido cristalino (a) e de um sólido amorfo (b).



**Figura 6: (a) Estrutura Cristalina e (b) Estrutura Amorfa**

Como já mencionado, são adicionados elementos alcalinos ou alcalinos terrosos (modificadores de rede e elementos intermediários) que modificam a rede de Si e O, que reduzem a viscosidade e a temperatura de fusão do vidro, pois quebram algumas ligações entre vértices. Esta redução de temperatura de fusão facilita o processamento dos vidros.

### 3.1.2. Processamento de Vidros

O processamento de vidros é feito, de maneira geral, seguindo quatro passos:

#### I. Batelada

Seleção da matéria prima crua em pó, a partir de análises químicas, de tamanho de partícula, homogeneidade e pureza. A matéria prima é composta de óxidos de formadores de rede. No caso de vidros à base de silicatos, é a areia de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ).

Em seguida, é realizada a formulação da batelada, que define a proporção de cada substância, de acordo com a composição desejada para o vidro. (Engineered Materials Handbook - Ceramic and Glass, 1991)

Podem ser adicionadas substâncias:

- fundentes: reduzem a temperatura de fusão do vidro, como o  $\text{Na}_2\text{O}$ ;
- estabilizantes: evitam a solubilização, como  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## II. Fusão

A mistura é então fundida em temperaturas até 1600 °C (Engineered Materials Handbook - Ceramic and Glass, 1991), tornando o material fluido e permitindo que seja moldado. A eliminação de fases cristalinas é feita nesta fase.

## III. Afinantes

Durante o processamento do vidro, são formadas bolhas (Engineered Materials Handbook - Ceramic and Glass, 1991). Para evita-las, são adicionados compostos que alteram a solubilidade de gases no vidro, como por exemplo, arsênico e antimônio, e compostos que aceleram a cinética de fusão, como sulfatos de cálcio e de sódio. (BOURHIS, 2008)

## IV. Forma

Nesta etapa, o material viscoso é modelado e resfriado gradualmente. Podem ser moldados por prensagem, sopragem ou insuflação, estiramento, ou conformação de fibras.

### 3.1.3. Tratamento térmico em vidros

#### i. Reozimento

Durante o processamento do vidro podem ocorrer taxas de resfriamento diferentes ao longo do material; estes gradientes de temperatura geram contrações térmicas entre a superfície e o núcleo do material, gerando tensões internas que diminuem a tenacidade à fratura do vidro. Para aliviá-las, pode ser realizado o recozimento, aquecendo o material até a temperatura de recozimento e resfriando-o lentamente. (CALLISTER, 2000)

#### ii. Têmpera

Neste tratamento térmico, o material é aquecido até uma temperatura entre o ponto de amolecimento e a  $T_g$  e em seguida resfriado à temperatura ambiente. Neste processo, a superfície é resfriada antes do interior do material, introduzindo tensões na superfície de natureza compressiva, aumentando a resistência do vidro.

Alguns tratamentos térmicos podem causar um aumento de regiões de segunda fase, que podem ser cristalinas ou não.

### 3.1.4. Cristalinidade em vidros

Foi visto na seção 3.1 que na formação do vidro é necessário que ele seja resfriado de maneira que não haja tempo dos átomos se organizarem formando uma rede cristalina, entretanto, na prática não se alcança uma taxa de resfriamento tão rápida, assim, há formação de fases cristalinas.

Essas regiões cristalinas além de prejudicarem as propriedades óticas do vidro, modificam as propriedades mecânicas, conferindo maior dureza e fragilidade. (BOURHIS, 2008)

Para garantir que haja a formação de uma rede amorfa são necessários alguns requisitos:

- i. Baixa taxa de nucleação;
- ii. Baixa taxa de crescimento (para isso, a viscosidade do fundido deve estar alta para temperaturas próximas à fusão);
- iii. Ausência de heterogeneidades que poderiam agir como agentes nucleadores.

Portanto, para a formação da rede amorfa depende das taxas de nucleação ( $n$ ), crescimento de grão ( $g$ ) e de resfriamento. A taxa de resfriamento deve ser maior que a taxa de crescimento de grão.

O processo de cristalização inicia com a nucleação de pequenos aglomerados, que pode ocorrer de forma:

- homogênea: acontece aleatoriamente pela rede e se “todos os elementos da fase inicial forem quimicamente, estruturalmente e energeticamente idênticos. (SIDEL, 2006)”;
- heterogênea: surge em imperfeições e impurezas.

Em seguida, se o núcleo formado atingir um tamanho crítico, há o crescimento destes cristais.

A Figura 7 apresenta as taxas de nucleação e crescimento com a variação de temperatura. Com o aumento de temperatura (acima da  $T_g$ ), há formações de núcleos

entre  $T_4$  e  $T_2$ . Prosseguindo com o aumento de temperatura, há o crescimento de cristais entre  $T_3$  e  $T_m$ .

Com já mencionado, para a formação do material amorfo, a taxa de resfriamento deve ser maior que a taxa de crescimento ( $g$ ). Mas existe uma região crítica entre  $T_3$  e  $T_2$  que permite a formação de regiões cristalinas em materiais amorfos.

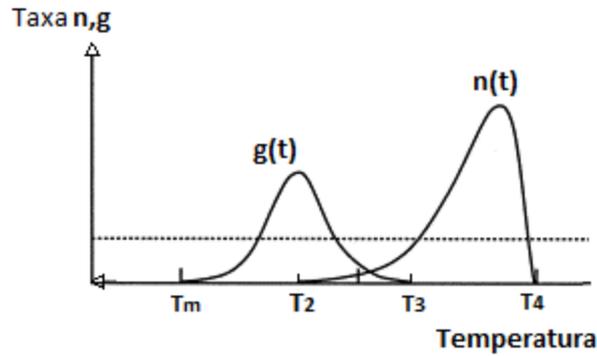


Figura 7: Taxas de nucleação ( $n$ ) e de crescimento ( $g$ )

### 3.1.5. Composição e Propriedades de Alguns Vidros Comerciais

A Tabela 1 apresenta alguns vidros comerciais, suas composições em %p e suas propriedades.

Tabela 1: Exemplos de Vidros Comerciais, suas composições e propriedades (Callister, 2000)

Tipo de Vidro	Composição (%p.p)						Propriedades
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Outros	
<b>Sílica fundida</b>	>99,5						Temperatura de fusão elevada; baixo coeficiente de expansão, resistência ao choque
<b>96% Sílica</b>	96				4		Resistência ao choque térmico e a ataques químicos
<b>Borossilicato</b>	81	3,5		2,5	13		Resistência ao choque térmico e a ataques químicos
<b>Cal de Soda</b>	74	16	5	1		4MgO	Baixa temperatura de fusão e fácil de trabalhar

### 3.2. Comportamento mecânico de vidros

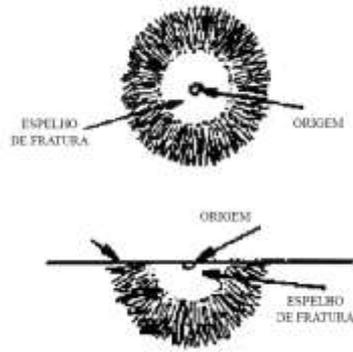
Vidros são materiais frágeis, e a fratura ocorre em tensões mais baixas na tração do que na compressão. (BOURHIS, 2008) Na Tabela 2 podemos comparar algumas propriedades mecânicas de vidros com outros materiais.

Em relação aos materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos, apresentados na Tabela 2, o vidro é o que tem menor tenacidade à fratura, seu módulo de elasticidade e seu limite de resistência à fratura são apenas maiores do que o polímero polipropileno.

**Tabela 2: Tabela com Propriedades Mecânicas de Diversos Materiais (Callister, 2000)**

<b>Material</b>	<b>E (GPa)</b>	<b>LRT (MPa)</b>	<b>KIC (MPa√m)</b>
<b>Liga de aço 1040</b>	207	520	54
<b>Carbeto de Silício (SiC)</b>	207 - 483	230 - 825	4,8 – 6,1
<b>Diamante</b>	700 - 1200	1050	3,4
<b>Sílica fundida</b>	73	337	0,79
<b>Vidro (borossilicato)</b>	70	69	0,77
<b>Polipropileno (PP)</b>	1,14 - 1,55	31,0 - 34,5	3,0 – 4,5

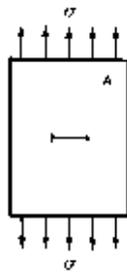
Conforme (BOURHIS, 2008), a fratura no vidro inicia-se em um defeito localizado, geralmente, na superfície do material. Após a ruptura, a origem da fratura pode ser detectada como uma região espelhada, conforme Figura 8. O comportamento frágil do processo de fratura permite que a mecânica de fratura linear elástica seja empregada na caracterização desta classe de material, a qual será apresentada na seção 3.2.1.



**Figura 8: Origem da trinca e espelho de fratura**

### 3.2.1. Mecanismo de Fratura Linear Elástica (MFLE)

Os estudos de MFLE tiveram um forte impulso durante a Segunda Guerra Mundial, quando dezenas de navios da classe Liberty se partiram (quebraram). A determinação da causa destas falhas e o uso para a prevenção das mesmas foi a força motriz nesta área de estudos (JANSSEN, 2002). Todavia, do ponto de vista histórico, a origem da MFLE veio do estudo realizado em vidros por Griffith, em 1920. Segundo Griffith, se um material tiver uma trinca pré-existente esta trinca irá se propagar se o sistema sofrer um decréscimo de energia com concomitante crescimento de superfícies. No seu estudo, ele considerou uma placa infinita com uma trinca passante de comprimento  $2a$ , submetida a uma tensão  $\sigma$ , conforme a Figura 9.



**Figura9: Placa infinita com trinca pré-introduzida (2a) submetida a tensão  $\sigma$**

Neste balanço, à medida que a trinca se estende, há uma diminuição da energia elástica do sistema, contrabalanceada pela energia necessária para criar as superfícies das trincas. Assumindo um comportamento elástico linear, a mudança de energia elástica é dada pela Equação 1.

$$U_a = -\pi a^2 \frac{\sigma^2}{E} \quad \text{equação [1]}$$

Onde  $a$  é o comprimento da trinca introduzida,  $\sigma$  é a tensão aplicada e  $E$  é o módulo elástico.

A mudança de energia superficial, causada pela introdução da trinca é dada pela Equação 2.

$$U_y = 4a\gamma_e \quad \text{equação [2]}$$

Onde  $\gamma_e$  é a energia superficial por unidade de área.

Assim, a energia potencial total do sistema é dada pela soma da Equação 3, desprezando o atrito realizado pelo sistema de carregamento durante a introdução da trinca.

$$U = U_o + U_a + U_y \quad \text{equação [3]}$$

Onde  $U_o$  é a energia total do sistema antes da introdução da trinca.

De acordo com Griffith, a trinca irá propagar com o decréscimo da energia potencial do sistema. Aplicando as Equações 1 e 2 na Equação 3, e derivando a energia potencial em função do comprimento da trinca, ocorrerá crescimento da trinca quando  $\frac{dU}{d(2a)}$  for menor que zero, como indicado na Equação 4.

$$\frac{dU}{d(2a)} = \frac{d}{d(2a)} (U_a + U_y) < 0 \quad \text{equação [4]}$$

Portanto, a trinca irá propagar quando a condição da Equação 5 for obedecida.

$$\frac{\pi\sigma^2 a}{E} > 2\gamma_E \quad \text{equação [5]}$$

Em 1944, Zener e Hollomon aplicaram este balanço de energia de Griffith a metais que sofrem fratura frágil. Em seguida, Irwin modificou a teoria de Griffith, onde o balanço de energia passou a considerar a energia armazenada do sistema, a energia de superfície gerada durante a deformação plástica e o trabalho realizado. Então, definiu uma taxa de energia,  $G$ , que é a energia total liberada durante o processo de fratura por unidade de comprimento de trinca gerada, indicado na Equação 6.

$$G = \frac{\pi\sigma^2 a}{E} \quad \text{equação [6]}$$

Em seguida, Irwin criou o conceito de um fator de intensidade de tensão,  $K$ , que tem um valor crítico,  $K_c$ , para cada material que, ao ser alcançado por uma determinada distribuição de tensão, leva à fratura.

Estes valores de  $K_c$ , chamados de tenacidade à fratura, são extremamente importantes para a determinação do grau de tensão que um material pode suportar durante uma aplicação antes de fraturar, com ele pode-se comparar a resistência de diversos materiais durante a escolha para uma determinada aplicação.

A tenacidade à fratura pode ser calculada pela Equação 7, onde  $K$  é a tenacidade à fratura,  $I$  indica que está no estado plano de tensões e  $Y$  é uma constante que depende da geometria da amostra e da trinca,  $\sigma$  é a tensão aplicada e  $a$  é o tamanho da trinca pré-existente.

$$K_I = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad \text{equação [7]}$$

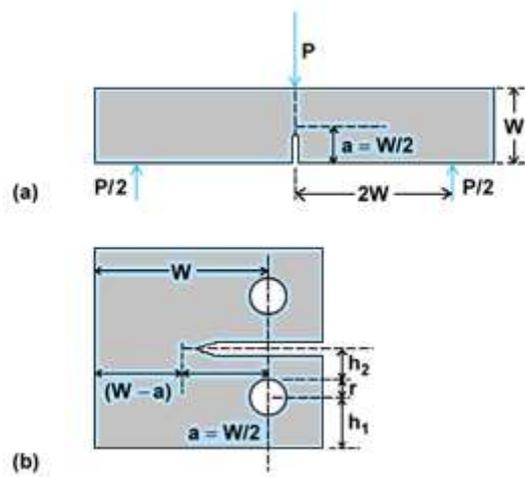
Para o valor crítico de tenacidade à fratura, temos a Equação 8.

$$K_{IC} = Y\sigma_c\sqrt{\pi a_c} \quad \text{equação [8]}$$

Portanto, para avaliar se o material sofrerá fratura com uma determinada tensão aplicada, deve-se comparar o valor de  $K_I$  encontrado com o valor de  $K_{IC}$  do material com determinada geometria, se o valor aplicado for maior que o valor crítico ocorrerá fratura.

### 3.3. Técnicas de medida de tenacidade à fratura em vidros

Algumas técnicas padrão de medida de tenacidade à fratura são a dupla torsão, viga dupla de cantilever (PAGANI, 2003), *compact tension*, *notch beam test*, entre outras.



**Figura 10: Corpos de prova de métodos padrão de medição de tenacidade à fratura. (a) Edge-notched bend. (b) Compact tension**

As técnicas convencionais para medição de tenacidade à fratura necessitam que o corpo de prova tenha uma geometria definida (Figura 10), para que o campo de tensões seja conhecido, além da necessidade de uma pré-trinca previamente introduzida. (QUINN, et al, 2007)

A técnica de microindentação não precisa destas condições, é uma técnica mais simples, não precisa de muitas amostras e os resultados são obtidos de forma mais rápida e econômica, pois se pode realizar um grande número de medidas em uma pequena amostra.

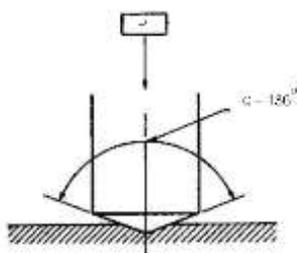
### 3.4. Microindentação Instrumentada

#### 3.4.1.A técnica

A técnica de micro indentação instrumentada é utilizada para medir propriedades mecânicas de materiais, como dureza, módulo de elasticidade sem a necessidade de visualizar a impressão gerada pela carga. (OLIVER & PHARR, 2003)

As técnicas desenvolvidas são para materiais isotrópicos e que não apresentam deformação dependente do tempo. (HAY & PHARR, 2000)

O equipamento possui um indentedor, geralmente feito de diamante, pois este material possui alta dureza e módulo de elasticidade, gerando menos deformação do indentedor e minimizando o efeito deste na medida do deslocamento total. O indentedor possui uma geometria específica, podem ser piramidais, esféricos, cúbicos ou cônicos; no caso da dureza Vickers, o indentedor é piramidal, com quatro arestas e ângulos de  $136^\circ$  entre faces opostas, como ilustrado na Figura 11.



**Figura 11: Indentedor de Dureza Vickers**

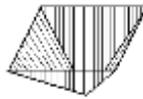
O teste é realizado com a aplicação de uma força, que é transmitida para o material através do indentedor. Esta força sobre o material causa deformação parte elástica e parte plástica. Com a retirada do indentedor, a fração elástica do deslocamento é recuperada, e a fração plástica produz uma impressão de acordo com a geometria do material. Isto facilita a separação das propriedades elásticas e plásticas do material.

É observado que, com o aumento da carga, há um decréscimo nos valores de dureza obtidos por esta técnica e, ao alcançar valores de carga de indentedação muito altos, o valor de dureza tende a ser constante. (SERGEJEV & ANTONOV, 2006)

Este comportamento pode ser explicado pelo fenômeno de efeito do tamanho da indentedação (Indentation Size Effect - ISE), que trata-se do aumento do valor de microdureza com a diminuição da carga de indentedação. Existem algumas teorias para explicar este fenômeno dentre elas “o atrito entre o indentedor e a amostra, presença de camadas superficiais deformadas, a necessidade de medições eficientes em indentedações rasas ou a presença de camadas superficiais de óxidos e contaminações químicas (IRIKURA, et al, 2006)”

Podem ser obtidos, através da indentedação, a dureza Vickers convencional ( $H_v$ ), e a dureza instrumentada ( $H_{IT}$ ).

Para o cálculo de  $H_v$  é utilizada a área desenvolvida, ilustrada na Figura 12.



**Figura 12: Área Desenvolvida**

Assim, o cálculo para a dureza Vickers é feito através da Equação 9 (Handbook of Instrumented Indentation).

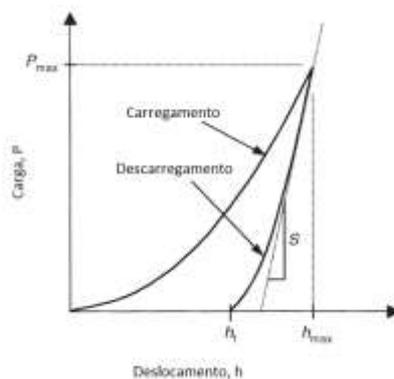
$$H_v = \frac{2P \operatorname{sen}\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} \quad [9]$$

Onde **P** é a carga aplicada;  **$\alpha$**  é o ângulo entre as arestas e **d** é a média aritmética dos diâmetros da impressão em mm. O cálculo de  $H_{IT}$  é feito através da área projetada (Handbook of Instrumented Indentation), ilustrada na Figura 13, e será desenvolvida mais a frente.



**Figura 13:Área Projetada**

Um sensor mede os deslocamentos do indentador e é gerado um gráfico de carregamento (**P**) versus deslocamento (**h**) como na Figura 14, com curvas de carregamento e descarregamento.



**Figura 14: Ciclo de Carregamento e Descarregamento Durante a Técnica de Microindentação Instrumentada**

Alguns parâmetros obtidos neste gráfico são importantes para o cálculo das propriedades da amostra e estão indicados na Figura 14. São eles: a carga máxima ( $P_{\max}$ ), o deslocamento máximo ( $h_{\max}$ ), o deslocamento residual ( $h_f$ ) e a inclinação da reta tangente à curva de descarregamento ( $S$ ), também chamada de rigidez de contato, que pode ser obtida pela seguinte derivada  $S = dP/dh$ . (OLIVER & PHARR, 2003)

A rigidez de contato é obtida pela inclinação da curva de descarregamento porque assume-se que, durante o descarregamento, só os deslocamentos elásticos são recuperados. (OLIVER & PHARR, 2003)

Destes parâmetros, podemos obter a dureza instrumentada ( $H_{IT}$ ) conforme a Equação 10, e o módulo de elasticidade ( $E$ ), que é obtido a partir de um módulo reduzido  $E_r$ , que leva em conta tanto o deslocamento que ocorre na amostra quanto no indentador, como indicado nas Equações 11 e 12. (Handbook of Instrumented Indentation).

$$H_{IT} = \frac{P}{A} \quad [10]$$

Onde  $P$  é a carga e  $A$  é projeção da área de contato durante o carregamento aplicado.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2\beta \cdot \sqrt{A}} \quad [11]$$

Onde  $S$  é a rigidez de contato e  $\beta$  é uma constante que depende da geometria do indentador.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad [12]$$

Onde  $\nu$  é a razão de Poisson do material da amostra,  $\nu_i$  e  $E_i$  são a razão de Poisson e o módulo de elasticidade do material do indentador, respectivamente.

Para o indentador Vickers de diamante, temos os seguintes valores:  $\beta=1,012$ ;  $E_i=1141$  GPa e  $\nu_i=0,07$ . (OLIVER & PHARR, 2003)

### 3.4.2. Medida de tenacidade à fratura pela técnica de microindentação instrumentada

O uso da técnica de microindentação para medir tenacidade à fratura foi defendida por Evans e Charles nos anos 70, após Palmqvist introduzir na década de 50, o conceito de observação das trincas geradas por indentações. (QUINN & BRADT, 2007)

A técnica usa o tamanho das trincas geradas pelo micro indentador de dureza Vickers. Evans e Charles deduziram uma fórmula geral para a medida de tenacidade à fratura e em seguida diversos autores apresentaram outras fórmulas relacionando a trinca com a tenacidade, o que resultou em um número grande de fórmulas, que não geram o mesmo resultado de tenacidade para um mesmo material. (QUINN & BRADT, 2007)

A seguir serão apresentadas algumas equações de medida de tenacidade à fratura pela técnica de microindentação formuladas por alguns autores, onde  $c$  é o tamanho da trinca causada pela indentação  $a$  é a diagonal da impressão,  $E$  é o módulo de elasticidades,  $HV$  é a dureza Vickers

a. Lawn:

$$K_c = 0,028 \sqrt{\frac{E}{H_V}} HV a^{1/2} (c/a)^{1/2} \text{ equação [13]}$$

b. Evans & Charles (EVANS & CHARLES, 1976):

$$K_{Ic} = 0,16 (c/a)^{1,5} (Ha^{0,5}) \text{ equação [14]}$$

c. Niihara (NIIHARA, et al, 1982):

$$K_c = 0,067 \left(\frac{E}{H_V}\right)^{0,4} H_V \alpha^{0,5} \left(\frac{c}{a}\right)^{1,5} \text{ equação [15]}$$

d. Antis et al (Antis, et al, 1981):

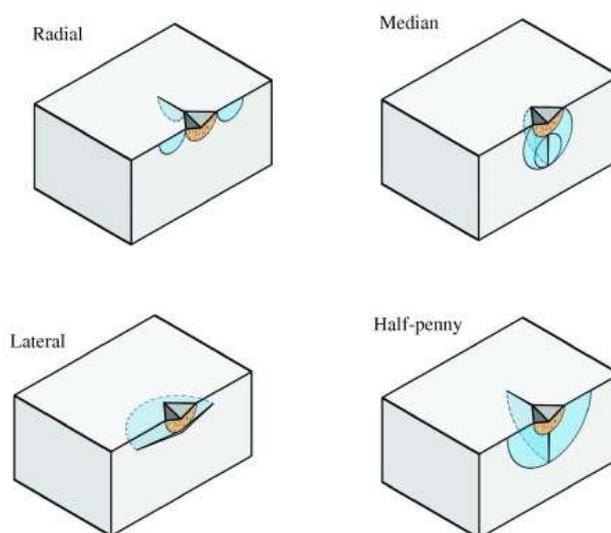
$$K_c = 0,016 \left(\frac{E}{H_V}\right)^{1/2} \left(\frac{F}{c^{*3/2}}\right) \text{ equação [16]}$$

e. Bhat (BATH, 2006):

$$K_c = 1,59 \times 10^5 E^{0,4} P^{0,6} a^{-0,7} (c/a)^{-0,36} \text{ equação [17]}$$

A variedade dos modelos, representados pelas equações, mostra que esta técnica não fornece o valor exato da tenacidade (QUINN & BRADT, 2007). Normalmente, sua aplicação, com a mesma equação, é comparativa para diferentes materiais, mas não deve ser utilizada para cálculos de projetos estruturais.

O cálculo da tenacidade à fratura pela técnica de microindentação é realizado utilizando os seguintes parâmetros do material: módulo de elasticidade, dureza e tamanhos da impressão e da trinca, cujo valor é medido a partir do centro da impressão até a ponta da trinca. O processo de geração da trinca pode resultar em diferentes geometrias da mesma, como por exemplo, radiais, laterais, medianas ou *half-penny*. (Handbook of Instrumented Indentation), conforme pode ser visto na Figura 15. As equações acima são baseadas na formação de trincas do tipo *half-penny* e cuidados devem ser tomados para evitar o crescimento lento das mesmas após a indentação (crescimento subcrítico de trinca) ou efetuar a leitura logo após o ensaio.



**Figura 3: Trincas Geradas por Indentação**

## 4. Materiais e métodos

### 4.1. Amostras

Foram selecionadas duas amostras de vidro plano comercial: a amostra Vidro 1, com espessura 0,99 mm; e a amostra Vidro 2, com espessura 2,93 mm. A norma para Método Padrão de Teste para Dureza por Indentação Vickers em Cerâmicas Avançadas.

(ASTM C 1327-03) recomenda que a amostra deve ter espessura dez vezes maior que a profundidade da indentação.

Os vidros foram coletados em uma vidraria e não foi possível obter informações quanto às suas composições químicas e processo de fabricação. As amostras não necessitaram de qualquer tratamento de superfície, apenas limpeza com álcool etílico antes dos testes.

As amostras foram fixadas pelas extremidades em um suporte polimérico rígido, conforme ilustrado na Figura 16.



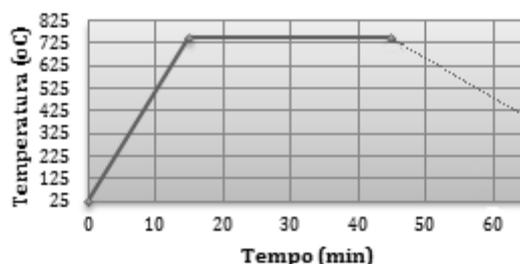
**Figura 16: Amostra do Vidro 2 fixada no suporte**

#### **4.2. Tratamento térmico**

Tratamentos térmicos em vidros são utilizados tanto com a finalidade de aumentar como a de diminuir sua dureza. Os tratamentos térmicos são baseados na composição química dos vidros, a qual não houve acesso, mas sendo os mesmo comerciais, verificou-se que a faixa recomendada estaria entre 700 e 830 °C (BARSOUM, ). Desta forma, realizou-se tratamento térmico na temperatura de 750 °C por 30 minutos, cujo objetivo era avaliar o comportamento dos respectivos vidros.

O tratamento térmico foi realizado no Forno Carbolite RHF 1500, localizado no Laboratório de Análise Química e Processamentos Cerâmicos da UFRJ. O ciclo térmico está mostrado na Figura 17, mas o ciclo de resfriamento foi similar a um recozimento – o forno foi desligado e amostra foi resfriada dentro deste, com período superior a 5 horas.

Após o tratamento térmico, as amostras foram avaliadas pela técnica de microindentação instrumentada.



**Figura 47: Ciclo do Tratamento Térmico**

### 4.3. Caracterização dos vidros

#### 4.3.1. EDS

A fim de avaliar a composição das amostras de vidro, foi realizada uma análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em cada amostra.

Nesta técnica, um feixe de Raios X interage com a amostra, retira um elétron de uma camada interna e um outro elétron situado numa camada mais energética decai para preencher a lacuna. Deste decaimento é emitido um fóton, com uma determinada energia. Esta energia é quantizada para cada nível e única para cada elemento, e deste modo pode-se determinar qual elemento está presente na amostra avaliada, através da detecção dessa energia, realizada no equipamento de EDS. (ALENCASTRO, 2012)

O equipamento de EDS encontra-se acoplado do Microscópio Eletrônico de Varredura, situado no Laboratório de Microscopia Eletrônica da UFRJ. O sinal utilizado foi o retroespalhado.

Cada amostra foi primeiro analisada com aumento de 300x e depois foram escolhidos alguns pontos com um aumento de 2000x.

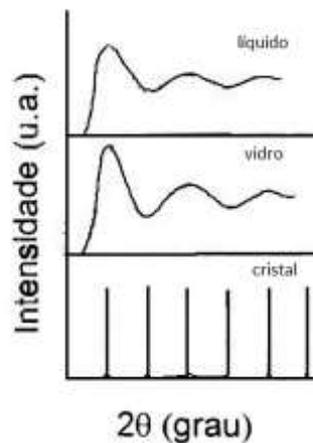
#### 4.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

Com o objetivo de avaliar as segundas fases presentes nos materiais, foram realizadas análises difração de Raios-X, que possibilita a avaliação do grau de cristalinidade de um material.

Nesta técnica, um feixe de Raios X incide sobre a amostra e é difratado para um detector de intensidade de radiação. Como cada fase tem um conjunto de distâncias

interplanares determinadas, é possível identificar diferentes fases por comparação com bancos de dados. (ALENCASTRO, 2012)

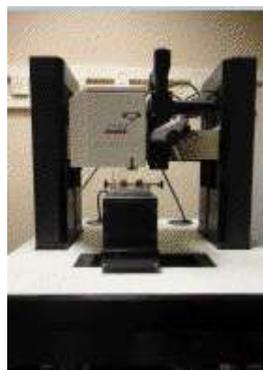
É então gerado um gráfico de intensidade versus ângulo de incidência ( $2\theta$ ). Em materiais cristalinos são observados picos de difração definidos; já em materiais amorfos, que não apresentam periodicidade na rede, são observadas bandas difusas, como ilustrado na Figura 18.



**Figura 18: Intensidade versus ângulo de incidência**

#### 4.4. Microindentação

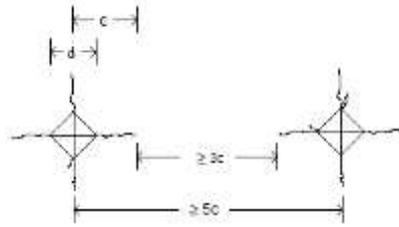
As microindentações foram realizadas no Microindentador CSM, localizado no Laboratório de Polímeros (LabPol) da UFRJ.



**Figura19: Microindentador**

O indentador utilizado foi o de dureza Vickers, que é piramidal e feito de diamante. De acordo com a Norma ASTM C 1327-03, as indentações devem estar afastadas uma das outras numa distância maior ou igual a três vezes o comprimento da trica, como se

pode observar na Figura 20, onde **d** é o diâmetro da indentação e **c** é o comprimento da trinca.



**Figura 20: Distância entre indentações.** Nesta figura o “d” significa o “a” nas equações de cálculo de  $K_{IC}$ .

Além disso, deve-se descartar indentações que estejam com lascamento, trincas muito largas, assimetria e poros na ponta da impressão.

As indentações geraram dados de dureza instrumentada, dureza vickers e módulo de elasticidade, calculado pelo *software* de acordo com as equações apresentadas na seção 3.4.1.

#### 4.4.1. Carga e velocidade da indentação

Alguns parâmetros são essenciais para a realização da microindentação:

- *FnContact*: carga aplicada no primeiro contato do indentador com a amostra;
- *Approach speed*: velocidade de aproximação do indentador para a amostra, esta velocidade não deve ser muito alta para amostra de vidros (...);
- *Loading rate*: taxa de carregamento;
- *Unloading rate*: taxa de descarregamento;
- *Pause*: tempo em que o indentador fica parado na amostra.

Após alguns testes, estes parâmetros foram otimizados para as amostras, obtendo-se os seguintes valores:

- *FnContact*: 20 mN;
- *Approach speed*: 1500 nm/min;
- *Loading rate*: 200 mN/min;
- *Unloading rate*: 200 mN/min;
- *Pause*: 5 segundos.

Foram realizadas cinco indentações para cada carga aplicada (500, 750, 1000, 3000 e 5000 mN) em cada amostra, tanto nas tratadas termicamente quanto nas não tratadas, num total de 100 indentações.

#### 4.4.2. Medição do tamanho das trincas

Para medir o tamanho das trincas, foi usada uma ferramenta do microindentador CSM, que permite selecionar dois pontos da imagem e traçar uma reta entre eles, conforme a Figura 21. O aumento foi de 50 vezes.

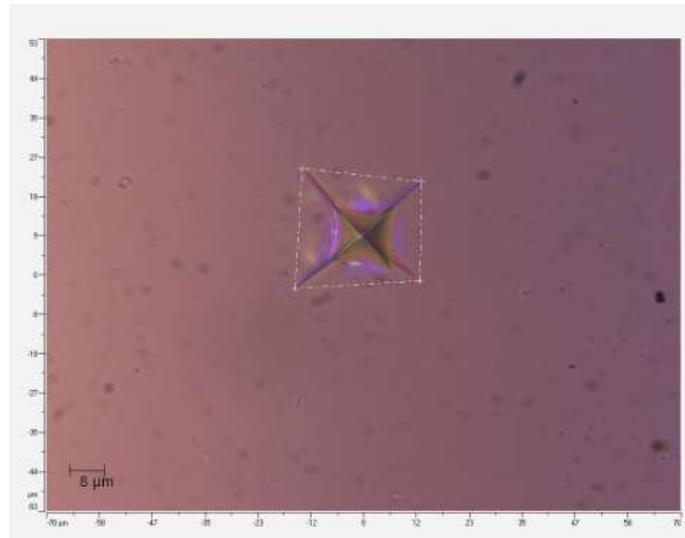


Figura 21: Medida do tamanho das trincas

#### 4.4.3. Tenacidade à fratura

Na literatura (QUINN & BRADT, 2007) foi possível encontrar estudos comparando algumas equações apresentadas na seção 3.4.2. Onde foram obtidos valores de  $K_{IC}$  de um material de referência com valor de  $K_{IC}$  certificado SRM 2100, a partir das Equações de Niihara (Eq. 15), Antis et al (Eq. 16) e a Equação de Miyoshi. Concluindo que o valor obtido a partir da equação de Miyoshi foi o que mais se aproximou do valor de referência.

Em seguida, foi comparado, para um material cerâmico SiC- $\alpha$ , os valores obtidos a partir destas três equações com a faixa de valores obtida por técnicas padrões de medida de  $K_{IC}$ . A equação que obteve os resultados mais próximos dos valores obtidos pelas técnicas padrões foi a de Antis et al. (QUINN & BRADT, 2007). Neste

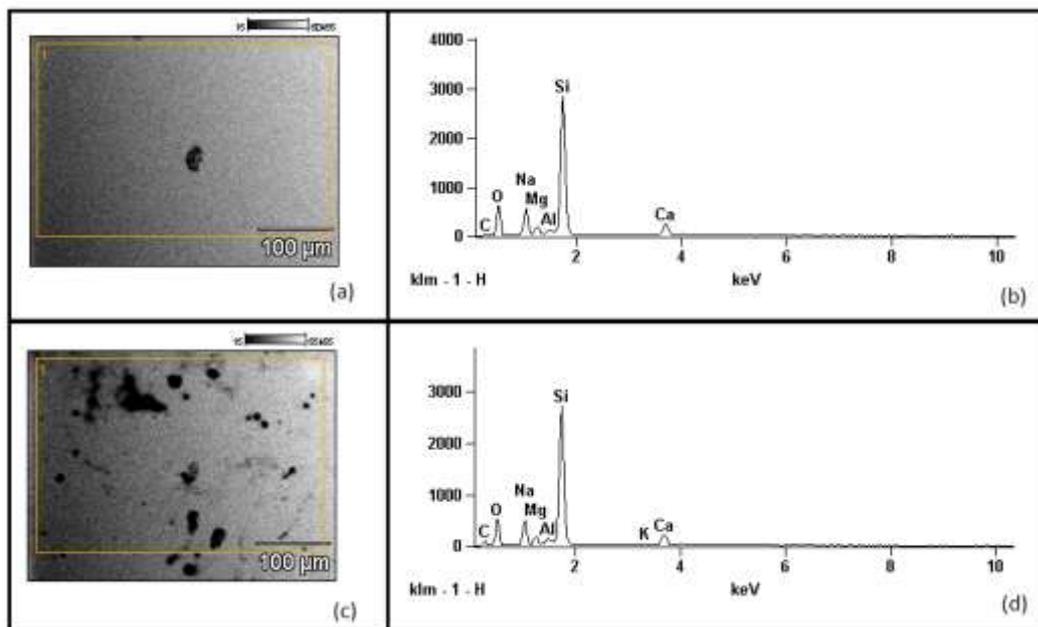
trabalho, o cálculo de tenacidade à fratura foi realizado a partir da Equação 16 (ANTIS, et al, 1981), porém em vez de dureza Vickers foi utilizada a dureza instrumentada (Equação 18).

$$K_{IC} = 0.016 \left( \frac{E_{IT}}{H_{IT}} \right)^{1/2} \left( \frac{F}{c^2} \right) \quad \text{equação [18]}$$

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Espectroscopia de energia Dispersiva (EDS)

Nas Figuras 22 (a) e (c) estão apresentadas, em um aumento de 300x, as micrografias da amostra do Vidro 1 sem tratamento térmico e com tratamento térmico, respectivamente.



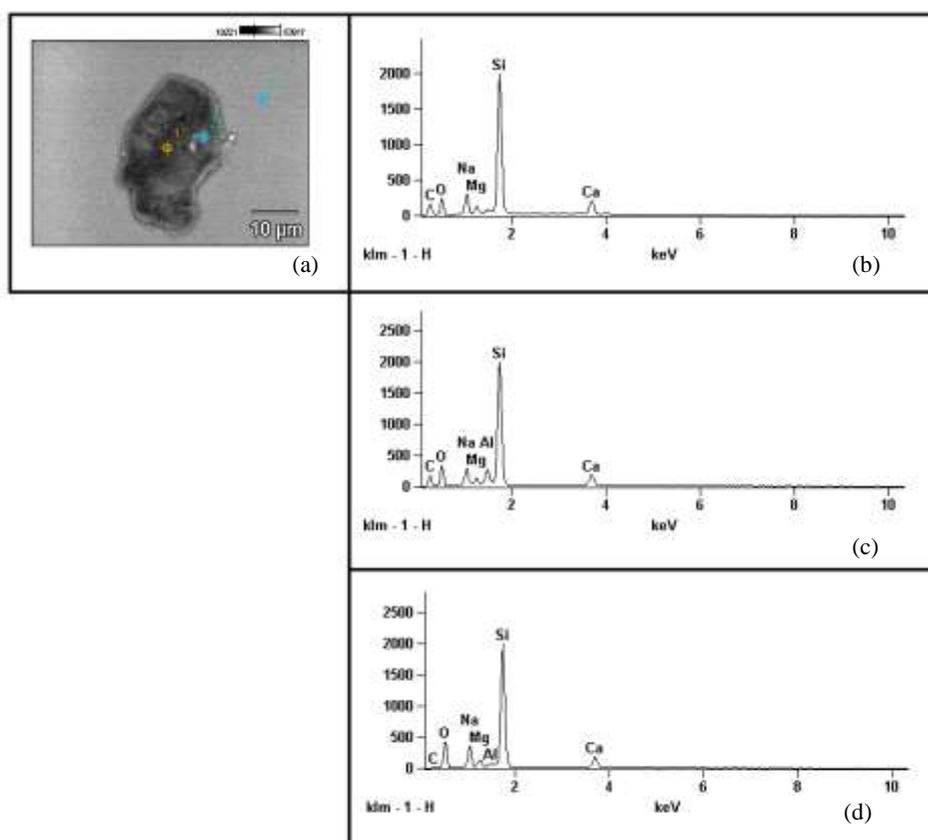
**Figura 5:** (a) Superfície Vidro 1 sem tratamento térmico – 300x; (b) Espectro Vidro 1 sem tratamento térmico; (c) Superfície Vidro 1 com tratamento térmico – 300x; (d) Espectro Vidro 1 com tratamento térmico.

A Figura 22.a apresenta a superfície do Vidro 1 sem tratamento térmico, onde há pouca presença de segunda fase na matriz. Pode-se observar na Figura 22.c que, após o tratamento térmico, houve um aumento de regiões de segunda fase.

Na primeira análise foi varrida a região compreendida dentro do retângulo 1, destacados nas Figuras 22 (a) e (c), e os espectros obtidos estão apresentados nas Figuras 22 (b) e (d), respectivamente.

É possível observar a presença de dois picos mais altos de Si e O, indicando que o Vidro 1 é um vidro à base de silicato. Além disso, há presença de C, Na, Mg, Al e Ca, antes e depois do tratamento térmico, e o surgimento de um pico de K após o tratamento térmico. Os elementos Na, Ca e K são elementos modificadores da rede, já o Mg e Al, são elementos intermediários, adicionados durante o processo de fabricação do vidro.

Com o propósito de analisar a composição das fases presentes, foi realizada uma nova análise, agora pontual, com um aumento de 2000x. Na amostra do Vidro 1 sem tratamento térmico, foram analisados três pontos, como indicado na Figura 23.



**Figura 6: (a) Aumento de 2000x Vidro 1 sem tratamento térmico; (b) Espectro do ponto 1; (c) Espectro do ponto 2; (d) Espectro do ponto 3.**

Analisando os espectros nas Figuras 23. b, c e d, pode ser observado que nos pontos 1 e 2, localizados na segunda fase a presença do carbono é maior que na matriz.

E no ponto 2 há um aumento no pico do Al. Indicando que estes elementos difundiram da matriz para a segunda fase.

Na amostra do Vidro 1 com tratamento térmico, foram analisados quatro pontos, como indicado na Figura 24, os pontos 1 e 2 na segunda fase e os pontos 3 e 4 na matriz.

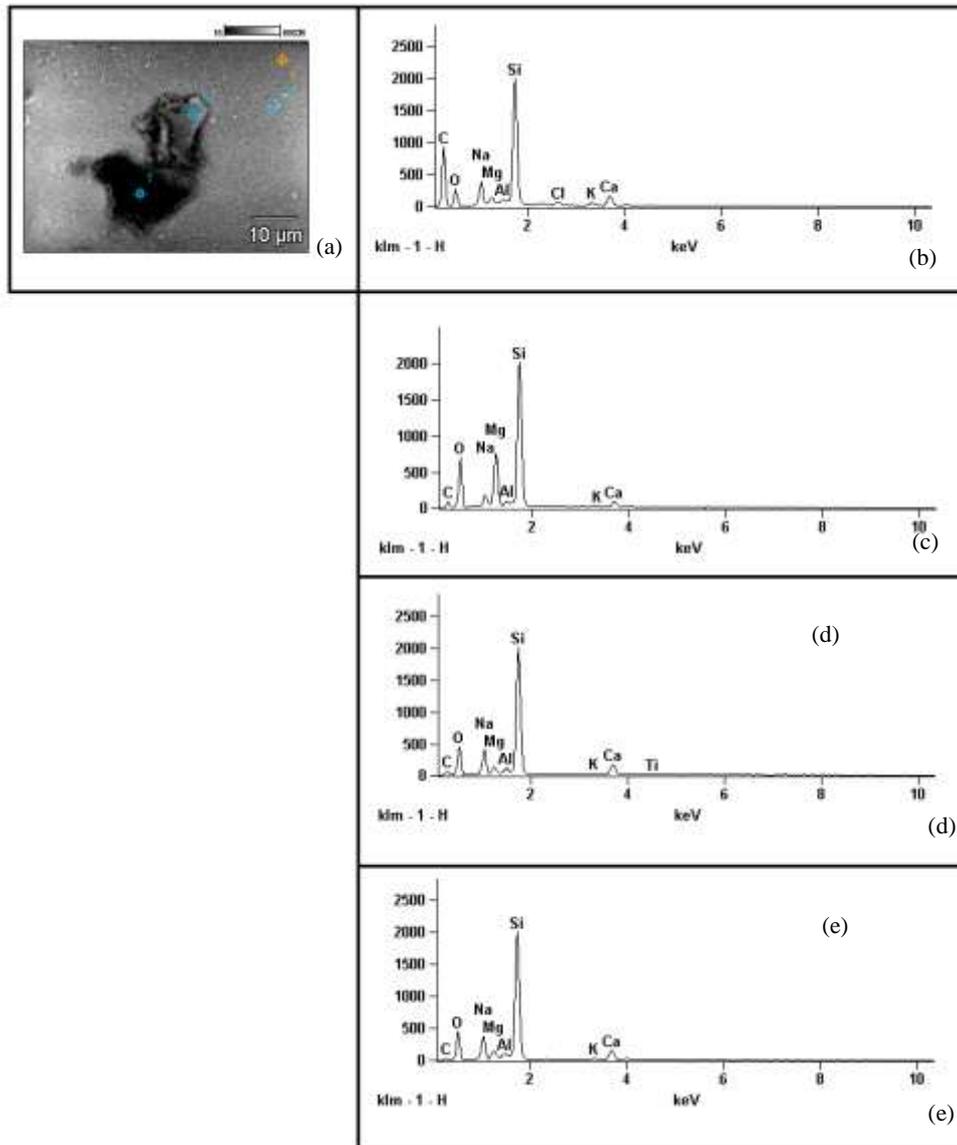


Figura 7: (a) Aumento de 2000x Vidro 1 com tratamento térmico; (b) Espectro do ponto 1; (c) Espectro do ponto 2; (d) Espectro do ponto 3; (e) Espectro do ponto 4.

É observado, a partir dos espectros obtidos, que a concentração de carbono é crescente do ponto 4 ao ponto 1, indicando, possivelmente, a difusão desse elemento da matriz para a segunda fase. É possível notar que no ponto 2 há um considerável

aumento do pico do Mg e diminuição do pico de Na, e no ponto 2 há o surgimento de um pico de Cl que pode estar presente por alguma contaminação da amostra.

A Figura 25 mostra a micrografia do Vidro 2 sem tratamento térmico (a) e com tratamento térmico (c), com um aumento de 300x.

Na Figura 25.a observa-se a superfície do Vidro 2 sem tratamento térmico com uma pequena presença de segunda fase, já na Figura 25.c, ilustrando a superfície do Vidro 2 após o tratamento térmico, há um aumento de regiões de segunda fase.

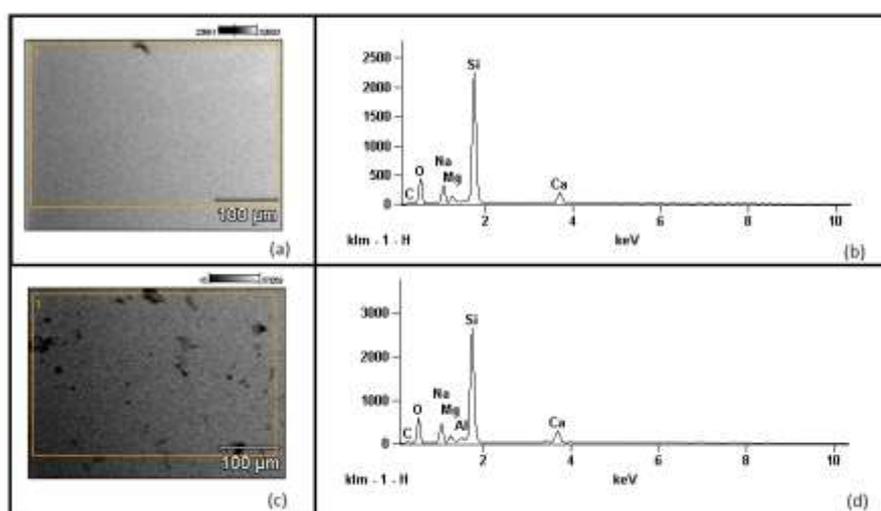


Figura 8: (a) Superfície Vidro 2 sem tratamento térmico – 300x; (b) Espectro Vidro 2 sem tratamento térmico; (c) Superfície Vidro 2 com tratamento térmico – 300x; (d) Espectro Vidro 2 com tratamento térmico.

Em relação ao Vidro 1, pode-se observar que as regiões de segunda fase, tanto antes como após o tratamento térmico, são menores para o Vidro 2. Além disso, os picos maiores, apresentados nos espectros obtidos, indicam que este também é um vidro à base de silicato. Como no Vidro 1, há presença dos modificadores de rede Ca e Na e dos elementos intermediário Al e Mg, além de uma pequena presença de C.

A Figura 26 mostra um aumento de 2000x para o Vidro 2 sem tratamento térmico. No ponto 1, localizado no interior da segunda fase, há uma presença considerável de C, maior que no ponto 2, localizado na segunda fase mas numa região mais clara. Na matriz, ponto 3, não foi observada a presença de C.

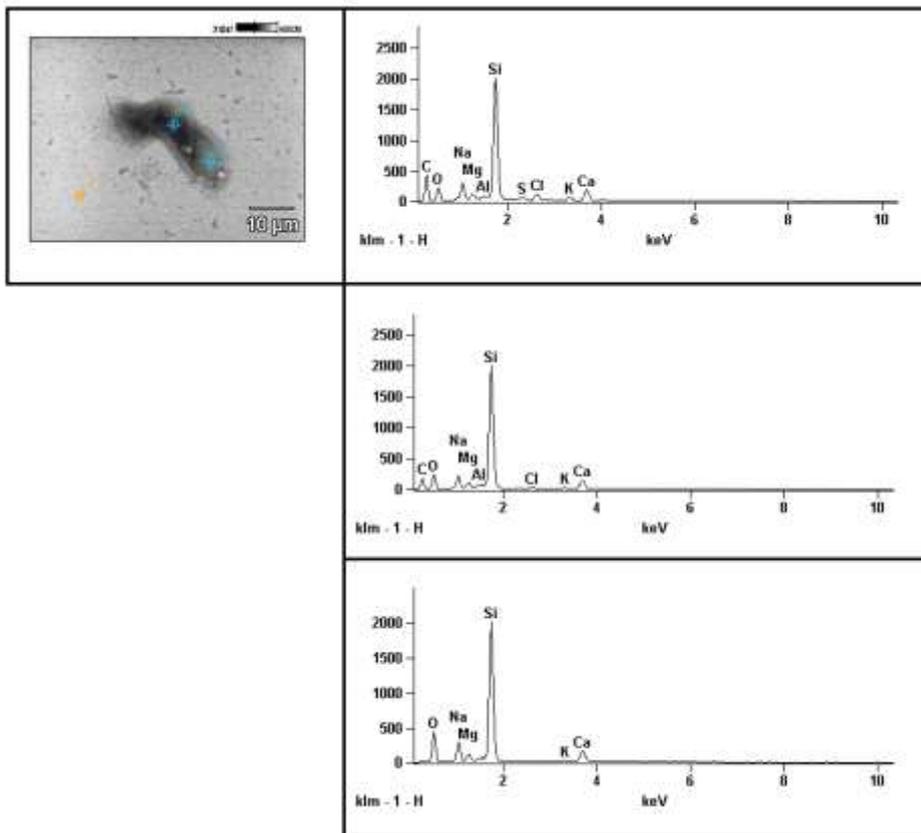


Figura 9: (a) Aumento de 2000x Vidro 2 sem tratamento térmico; (b) Espectro do ponto 1; (c) Espectro do ponto 2; (d) Espectro do ponto 3.

Novamente é encontrada a presença de Cl, nos pontos 1 e 2, provavelmente proveniente de uma contaminação da amostra ou do equipamento de EDS. Observa-se a presença de S no ponto 1.

Na amostra do Vidro 2 com tratamento térmico, foram analisados três pontos com o aumento de 2000x, como indicado na Figura 27.

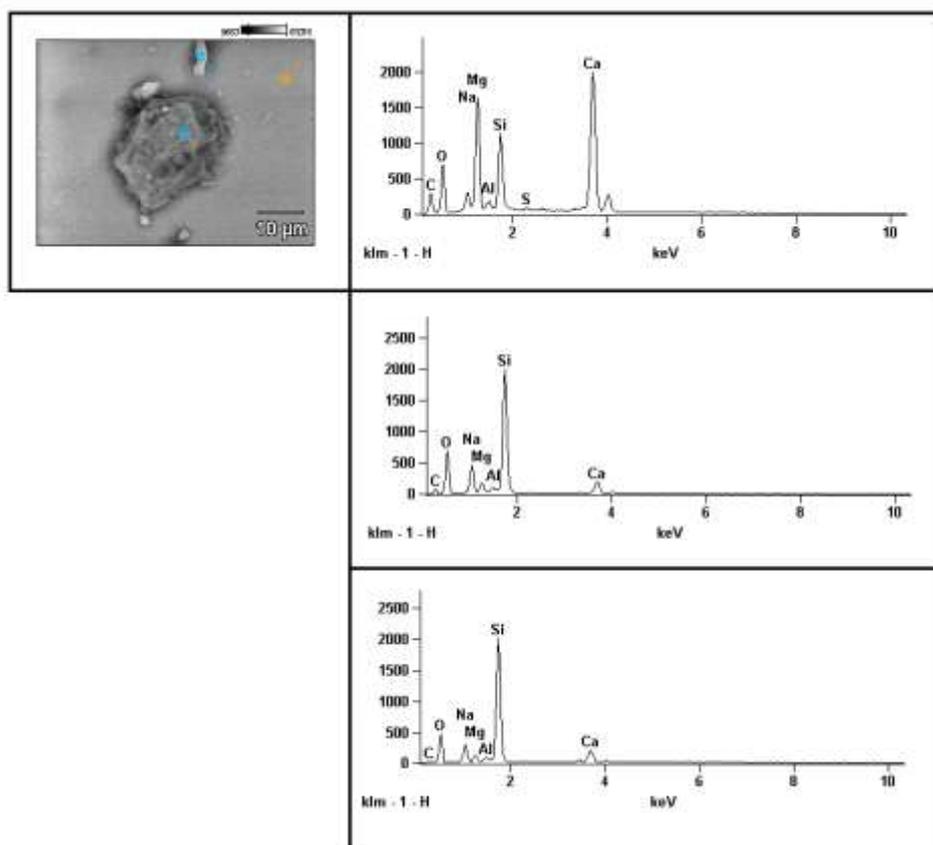


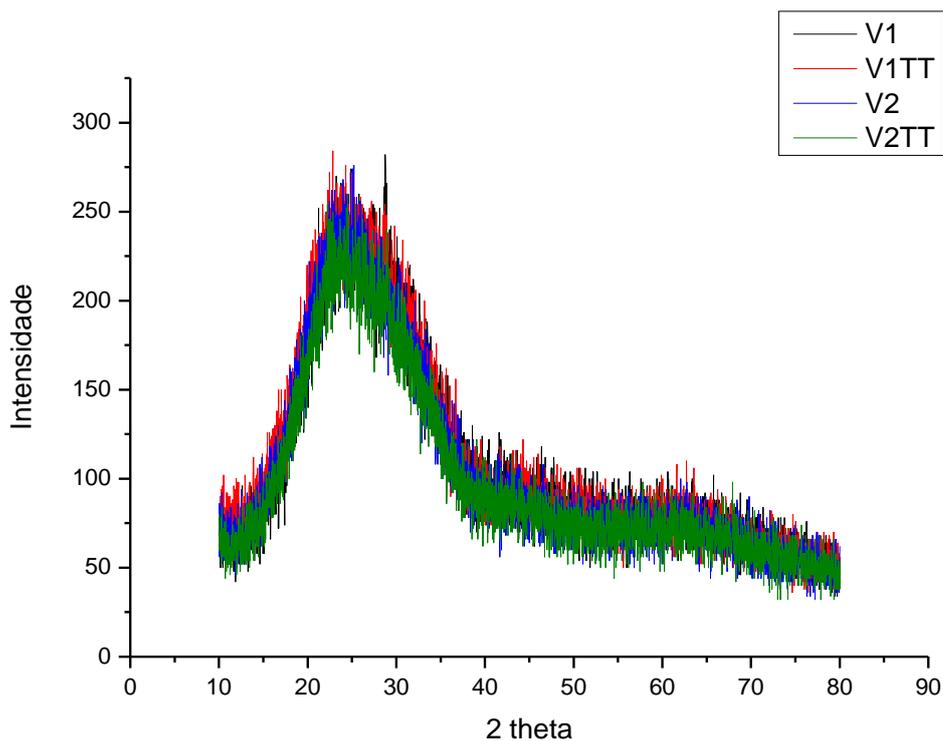
Figura 10: (a) Aumento de 2000x Vidro 2 com tratamento térmico; (b) Espectro do ponto 1; (c) Espectro do ponto 2; (d) Espectro do ponto 3.

É observado que no ponto 1, dentro da segunda fase há uma concentração relativamente grande de Ca, que é um elemento modificador, e Mg que intermediário, indicando que, provavelmente, estes elementos difundiram da matriz para a segunda fase. No mesmo ponto também há um aumento considerável do pico de C.

Tanto no Vidro 1 quanto no Vidro 2, antes do tratamento térmico havia poucas regiões de fases cristalinas, possivelmente decorrentes do processo de fabricação do vidro. Após o tratamento térmico, pode-se observar que há um maior número de regiões de segunda fase que se formaram a partir da difusão de elementos modificadores (Ca e K) e intermediários (Al e Mg), e de carbono, presentes na rede do vidro. Esta difusão é decorrente do gradiente de concentração química com a matriz, e foi possibilitada com o aumento da temperatura durante o tratamento térmico.

## 5.2. Difração de Raios-X (DRX)

A seguir estão apresentados os resultados da análise de difração de Raios X, para as quatro amostras, que apresentaram bandas difusas, características de materiais amorfos.



**Figura 11: Intensidade versus ângulo de difração para o Vidro 1 sem tratamento térmico (V1); Vidro 1 com tratamento térmico (V1 TT); Vidro 2 sem tratamento térmico (V2); Vidro 2 com tratamento térmico (V2 TT)**

As curvas das quatro amostras se sobrepõem. Isso indica que os dois vidros permaneceram amorfos após o tratamento térmico.

### 5.3. Curvas de Carregamento de Descarregamento

Como mencionado na seção 3.4.1, durante os ensaios de microindentação são obtidas curvas de carregamento e descarregamento versus profundidade de indentação. Na Figura 29   possível observar uma curva obtida para o Vidro 2 após tratamento térmico, com carregamento de 500 mN durante um patamar de 5 segundos. Para este carregamento a profundidade da indentação chegou a aproximadamente 1820 nm. Já para a mesma amostra com condição de carregamento de 5000 mN,(Figura 30) a profundidade chegou a aproximadamente 7300 nm.

A partir dos valores de profundidade de indentação é possível observar que as propriedades mecânicas, obtidas a partir da técnica de microindantação instrumentada, representam as propriedades da superfície do material.

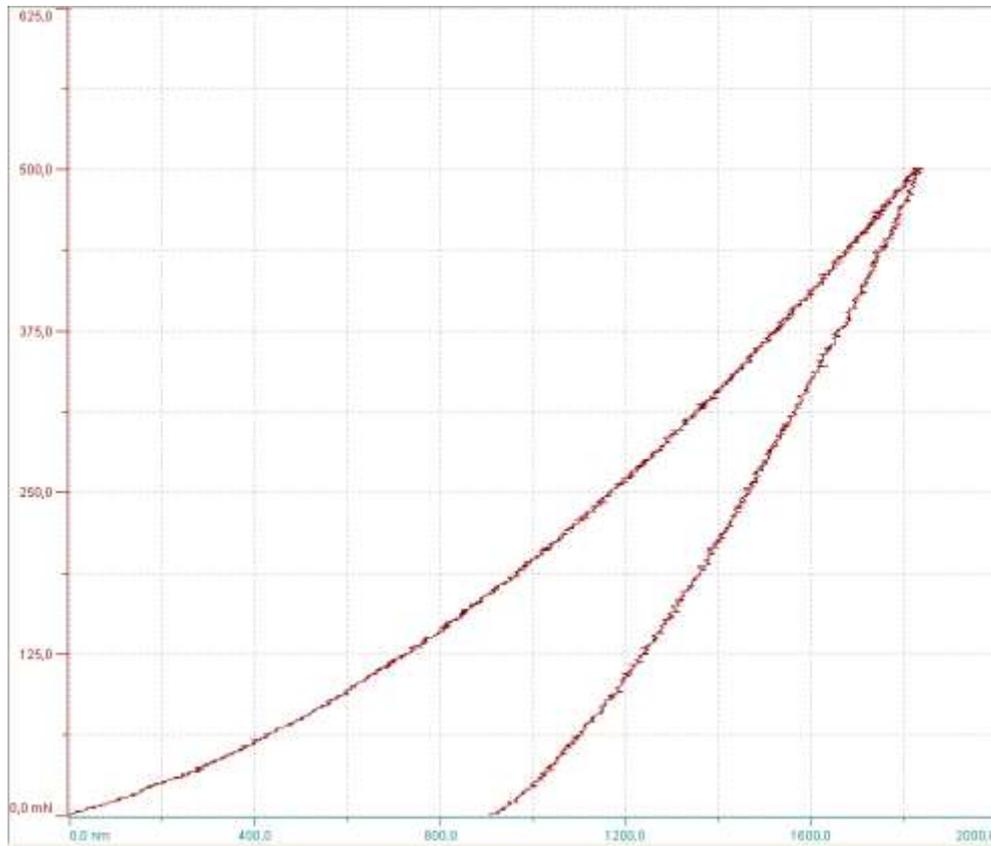


Figura 29: Curva de Carregamento e Descarregamento para o Vidro 2 após o tratamento térmico com carga de indentação de 500 mN

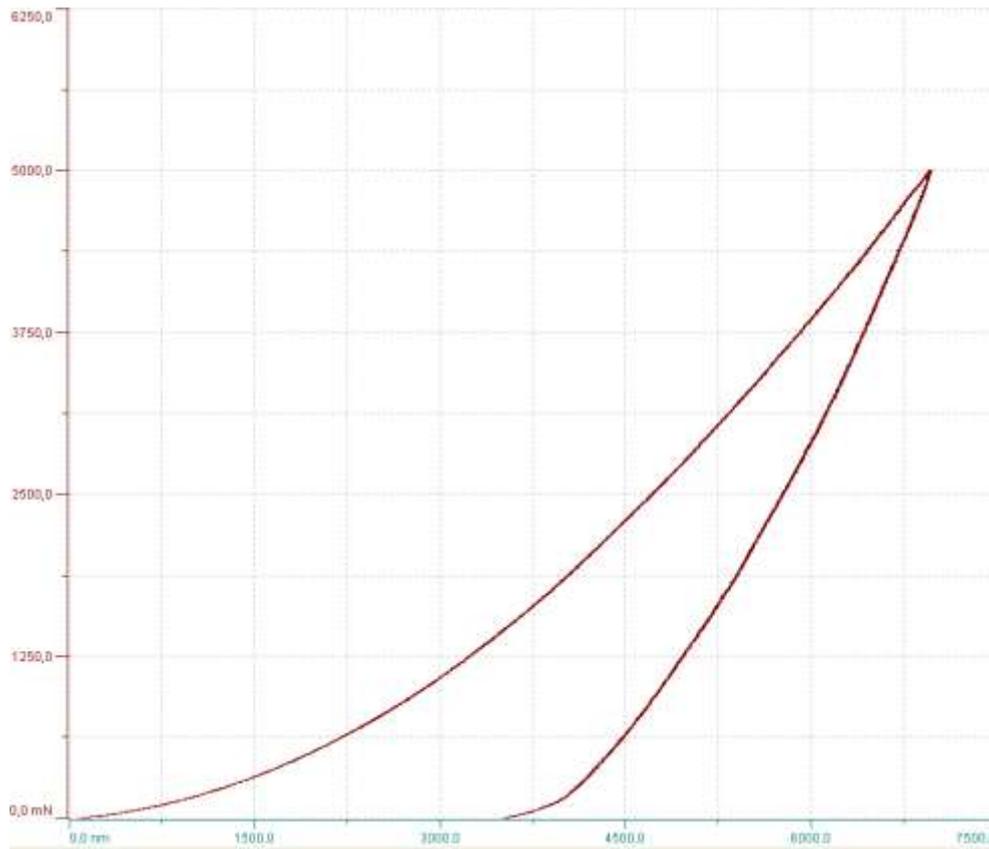
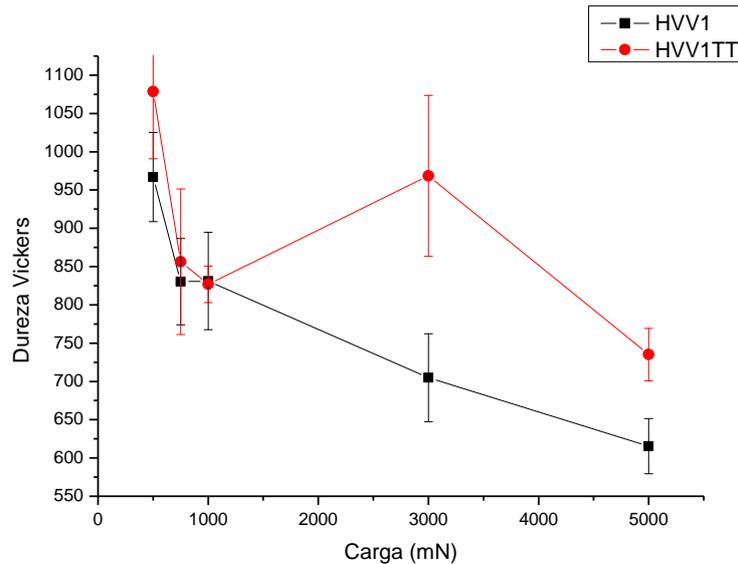


Figura30: Curva de Carregamento e Descarregamento para o Vidro 2 após o tratamento térmico com carga de indentação de 5000 mN

## 5.4. Dureza

### 5.4.1. Dureza Vickers

Os valores de dureza Vickers da amostra Vidro 1 estão apresentados na Figura 31, e para a amostra Vidro 2 na Figura 32.

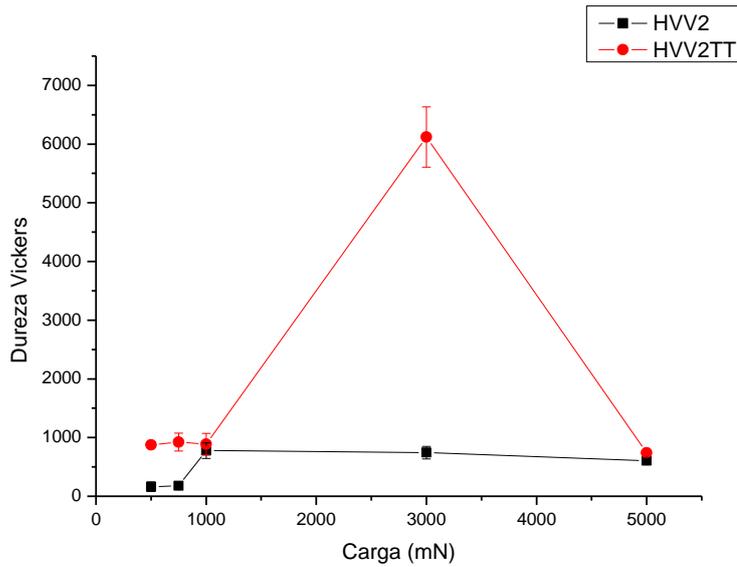


**Figura 31: Dureza Vickers - Vidro 1 antes (HVV1) e depois (HVV1 TT) do tratamento térmico**

Para o Vidro 1 sem tratamento térmico (Figura 31 – HVV1), observa-se uma diminuição do valor de dureza Vickers com o aumento da carga de indentação, comportamento que pode ser explicado pelo efeito de tamanho de indentação (ISE).

Após o tratamento térmico (Figura 31 – HVV1 TT), observa-se o mesmo comportamento, onde para cargas baixas (500, 750 e 1000 mN), obteve-se valores mais altos para dureza. Mas observa-se que ao comparar os valores entre as durezas obtidas com cargas de 3000 e 5000 mN, observa-se que, após o tratamento térmico, a diferença da dureza obtida para essas duas cargas é maior. Esta observação pode ser resultado do aumento da região de segunda fase após o tratamento térmico, pois essas regiões apresentam maior dureza que a matriz.

Avaliando as duas curvas de dureza, observa-se que o Vidro 1 teve sua dureza aumentada após o tratamento térmico, resultado do aumento de regiões de segunda fase, detectado na micrografia obtida durante a análise de EDS.



**Figura32: Dureza Vickers - Vidro 2 antes (HV2) e depois (HV2 TT) do tratamento térmico**

Avaliando os resultados de dureza Vickers para o Vidro 2 antes do tratamento térmico (Figura 32 - HVV2), observa-se que para as cargas de 500 e 750 mN, os valores de dureza são menores. Para cargas de 1000, 3000 e 5000 mN, estes valores aumentam e tendem a serem constantes, num valor de dureza de 500 a 1000.

Após o tratamento térmico (Figura 32 – HVV2 TT), observa-se uma tendência a um valor constante de dureza (aproximadamente 1000) com aumento de carga, com exceção do ponto das indentações realizadas com carregamento de 3000 mN. Esse ponto pode ter se comportado dessa forma porque as indentações foram realizadas numa região com uma presença maior de segunda fase.

Para o Vidro 2, também houve aumento de dureza Vickers após o tratamento térmico. Este aumento é explicado pelo maior número de regiões de segunda fase após o tratamento térmico.

#### 5.4.2. Dureza Instrumentada

Os valores de dureza instrumentada da amostra Vidro 1 estão apresentados na Figura 33.

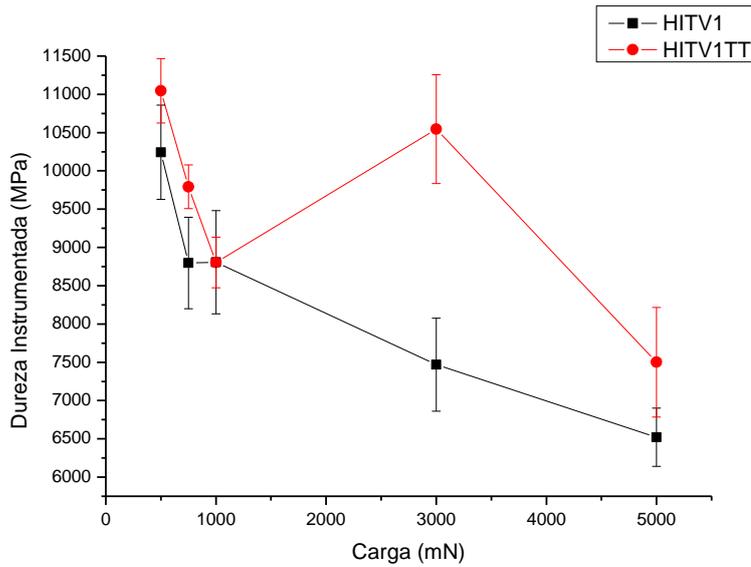


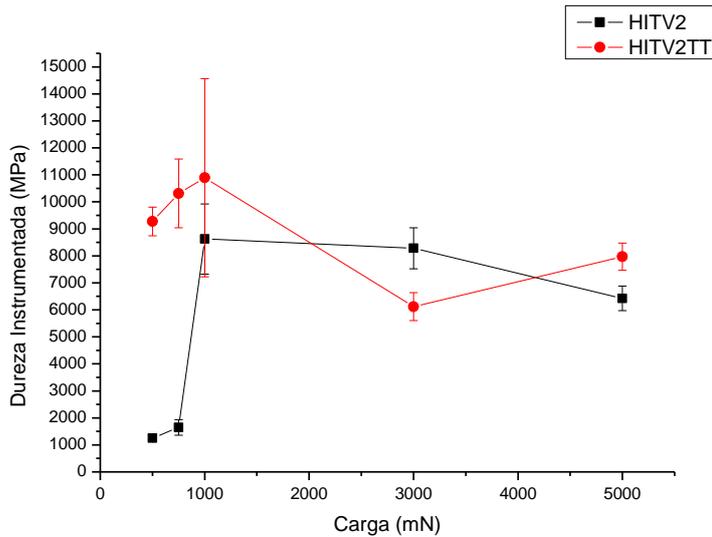
Figura 33: Dureza Instrumentada - Vidro 1 antes (HITV1) e depois (HITV1 TT) do tratamento térmico

Pode-se observar que para o Vidro 1 antes do tratamento térmico (HITV1), há um aumento do valor de dureza para cargas mais baixas (500, 750 e 1000 mN), conforme o efeito de tamanho de indentação (ISE).

Após o tratamento térmico, observa-se um comportamento semelhante, com exceção do valor de dureza instrumentada para carga de 3000 mN, que apresenta um aumento de dureza em relação ao ponto de 5000 mN maior que o aumento para os pontos de 3000 e 5000 mN antes do tratamento térmico. Esta maior diferença pode ter sido causada porque as indentações feitas com o carregamento de 3000 mN, para o Vidro 1 antes do tratamento térmico, foi realizada numa região de maior quantidade de segunda fase, que apresenta maior dureza.

Comparando o Vidro 1 antes e depois do tratamento térmico, observa-se um aumento da dureza instrumentada após o tratamento. Aumento causado pela formação de regiões de segunda fase.

Na Figura 34, estão expostos os valores de dureza instrumentada encontrados para o Vidro 2 com e sem tratamento térmico.



**Figura 34: Dureza Instrumentada - Vidro 2 antes (HITV2) e depois (HITV2 TT) do tratamento térmico**

Podemos observar que para cargas de 1000, 3000 e 5000 mN, o valor de dureza instrumentada tende a um comportamento constante.

Comparando os valores de dureza instrumentada antes e depois do tratamento térmico, observa-se que aumentaram após o tratamento, em decorrência do aumento de regiões de segunda fase, com exceção do ponto de 3000 mN.

Na literatura, encontram-se valores para dureza para sílica na ordem de 6200 MPa e para um vidro de composição 12,5 Na<sub>2</sub>O - 17,5 CaO - 70 SiO<sub>2</sub>, o valor é de 5500 MPa (Engineered Materials Handbook - Ceramic and Glass, 1991). Podemos observar que para o Vidro 1, com o aumento da carga o valor de dureza tende a se aproximar de uma faixa de 6500 a 8000 MPa. Para o Vidro 2, os valores obtidos tendem a ficar constantes numa faixa de 6000 a 8000 MPa.

### 5.5. Módulo de Elasticidade

Os valores de módulo de elasticidade para o Vidro 1 sem tratamento térmico (EIT V1) decaem com o aumento da carga. E observa-se o mesmo comportamento após o tratamento térmico (EIT V1 TT) com exceção do valor obtido para carga de 5000 mN.

Já para os valores encontrados para o Vidro 2, observa-se que para as cargas de 500 e 750 mN os valores são afetados pelo tamanho da indentação, mas para cargas de 1000, 3000 e 5000 mN, os valores tendem a se aproximar do valor encontrado na literatura, de

73 GPa (para vidros à base de silicato). (Engineered Materials Handbook - Ceramic and Glass, 1991),

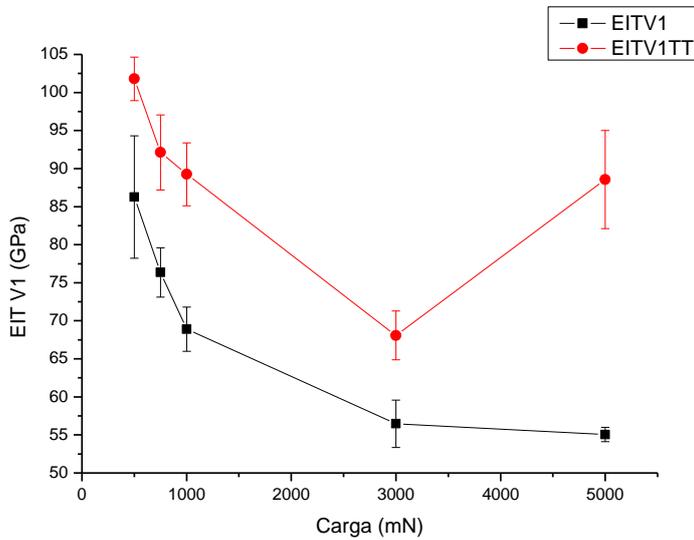


Figura 35: Módulo de Elasticidade - Vidro 1 antes (EITV1) e depois (EITV1 TT) do tratamento térmico

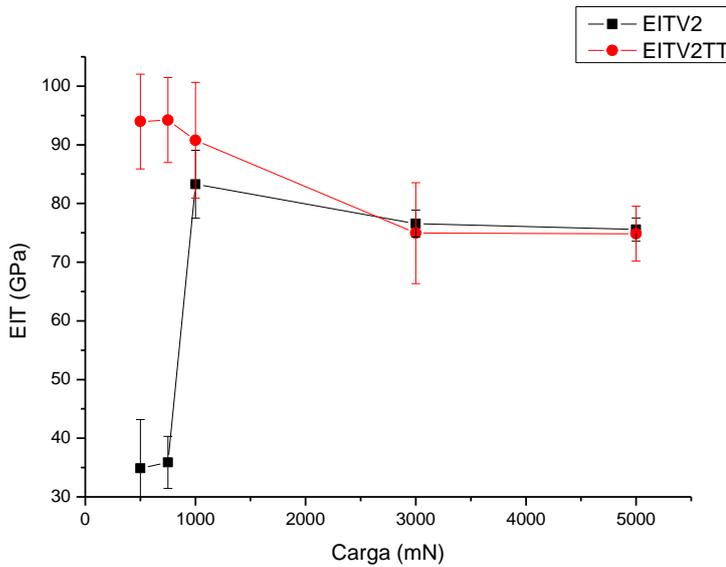


Figura 36: Módulo de Elasticidade - Vidro 2 antes (EITV2) e depois (EITV2 TT) do tratamento térmico

## 5.6. Tamanho das Trincas

Podemos observar na Figura 37 que para valores de carga baixos como 500 mN e 750mN não foram observadas trincas. Essa observação indica que, para o Vidro 1,

cargas de 500 mN ainda não atingiram a tensão máxima que o material suporta antes de fraturar. Mas a partir de 750mN, esta tensão crítica já foi alcançada, pois observa-se trincas a partir desta carga. Já para o Vidro 2, o valor da tensão crítica é maior, pois mesmo para tensões de 750 mN, não foram observadas trincas.

Após o tratamento térmico observa-se trincas geradas com cargas de 500 e 750 mN tanto para o Vidro 1, quanto para o Vidro2, indicando que o tratamento térmico fragilizou o material superficialmente.

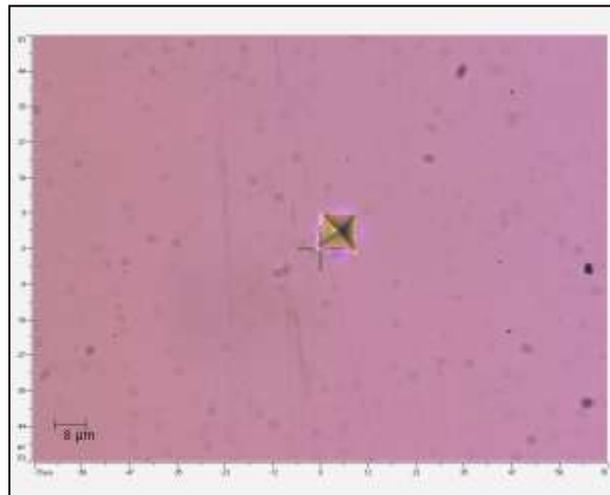


Figura 127: Impressão gerada por uma carga de 500mN no Vidro 1

Já para a maioria das indentações com carga alta de 5000 mN houve lascamento do material, como ilustrado na Figura 38. Estas indentações foram rejeitadas e foram realizadas outras indentações com a mesma carga de 5000mN, até obter-se impressões sem lascamento que permitissem a medida das trincas geradas.

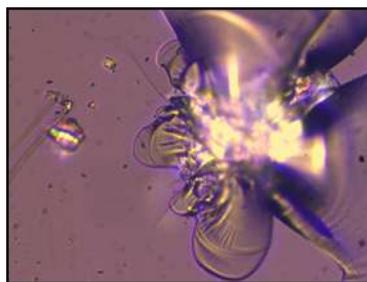


Figura 138: Impressão com lascamento gerada por uma carga de 5000mN no Vidro 1

Além disso, em algumas indentações de 3000 e 5000 mN a ponta do indentador agarrou na amostra e não foi possível registrar o resultado, então foram realizadas novas indentações.

Para o valor do comprimento da trinca ( $c$ ) foi medida a maior trinca gerada pela indentação e feita uma média aritmética. Na figura 39 podemos observar a variação do comprimento da trinca com a carga aplicada.

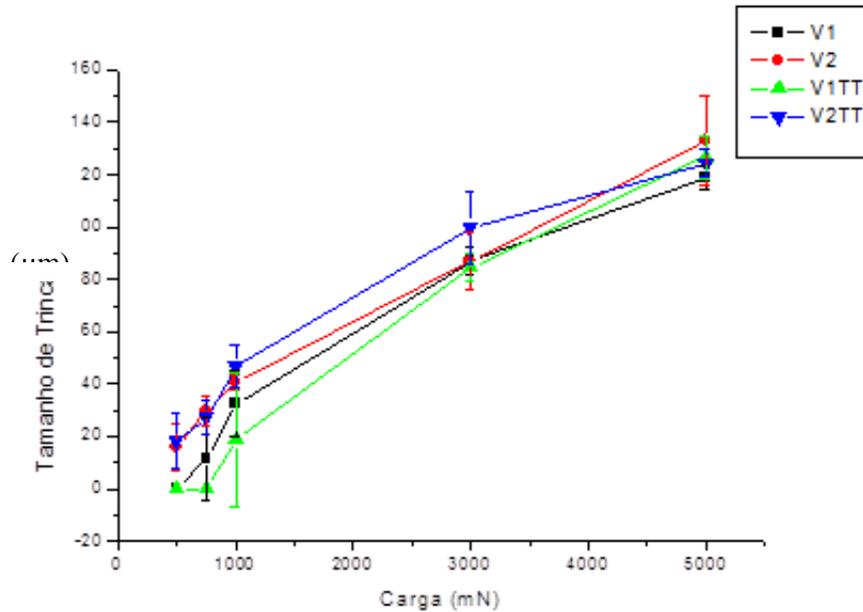


Figura 39: Tamanho de Trinca versus carga de indentação para as quatro amostras; Vidro 1 sem tratamento térmico (V1), Vidro 1 com tratamento térmico (V1 TT), Vidro 2 sem tratamento térmico (V2), Vidro 2 com tratamento térmico (V2 TT)

Pode-se observar que o tamanho da trinca aumenta com o aumento da carga de indentação.

### 5.7. Tenacidade à fratura

Como não foram observadas trincas para carregamentos de 500 mN para o Vidro 1 sem tratamento térmico, nem para carregamentos de 500 e 750 mN para o Vidro 2 sem tratamento térmico, não foi possível calcular o valor de tenacidade à fratura para essas condições.

A Figura 40 apresenta os valores de tenacidade à fratura calculados para as amostras do Vidro 1 sem e com tratamento térmico. Podemos observar que o valor da tenacidade à fratura cai com o aumento da carga e para cargas maiores tende a ficar constante numa faixa de 0,3 a 0,4 MPa  $m^{1/2}$ .

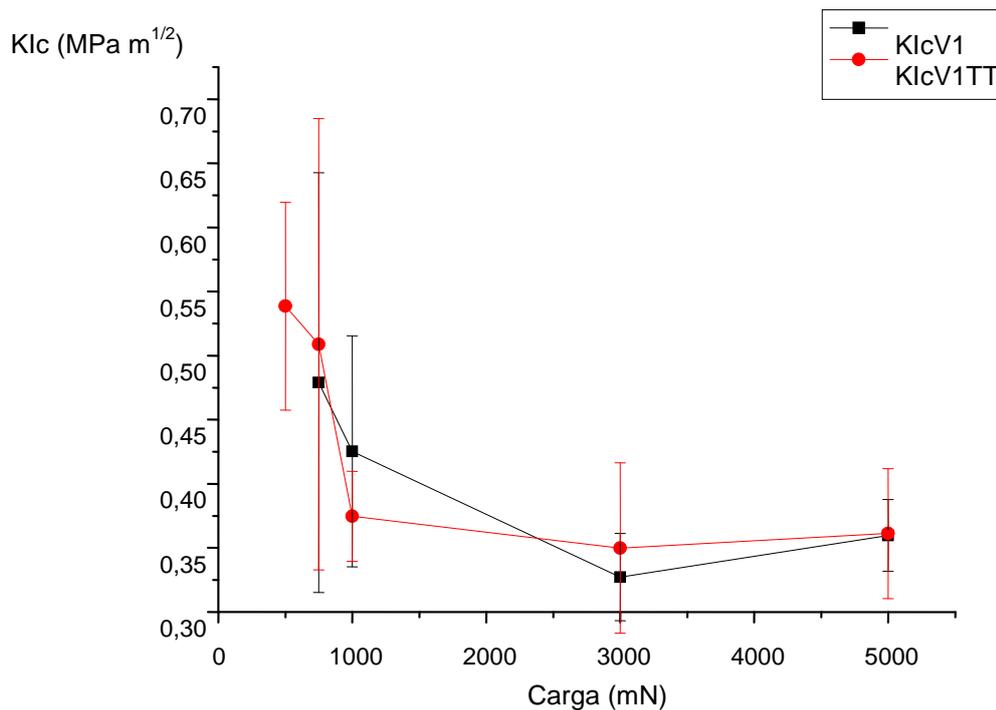


Figura 1440: Tenacidade à fratura versus carga de indentação para V1

Para o Vidro 2, apresentado na Figura 41, observa-se o mesmo comportamento após o tratamento térmico: decréscimo do valor da tenacidade à fratura com o aumento da carga e tendência a ficar constante numa faixa de 0,3 a 0,4 MPa m<sup>1/2</sup>.

No Vidro 2 sem tratamento térmico com carregamento de 500 e 750 mN não foram observadas trincas, portanto não pôde-se calcular o valor de tenacidade à fratura, mas observa-se que o valor de K<sub>Ic</sub> para as cargas de 1000, 3000 e 5000 mN tende a ficar constante na mesma faixa de 0,3 a 0,4 MPa m<sup>1/2</sup>.

Na literatura, encontra-se valores de tenacidade à fratura em vidros à base de silicato na ordem de 0,79 MPa m<sup>1/2</sup> (Engineered Materials Handbook - Ceramic and Glass, 1991). Portanto, os valores de tenacidade à fratura encontrados na faixa de 0,3 a 0,4 MPa m<sup>1/2</sup> não estão próximos do valor encontrado na literatura.

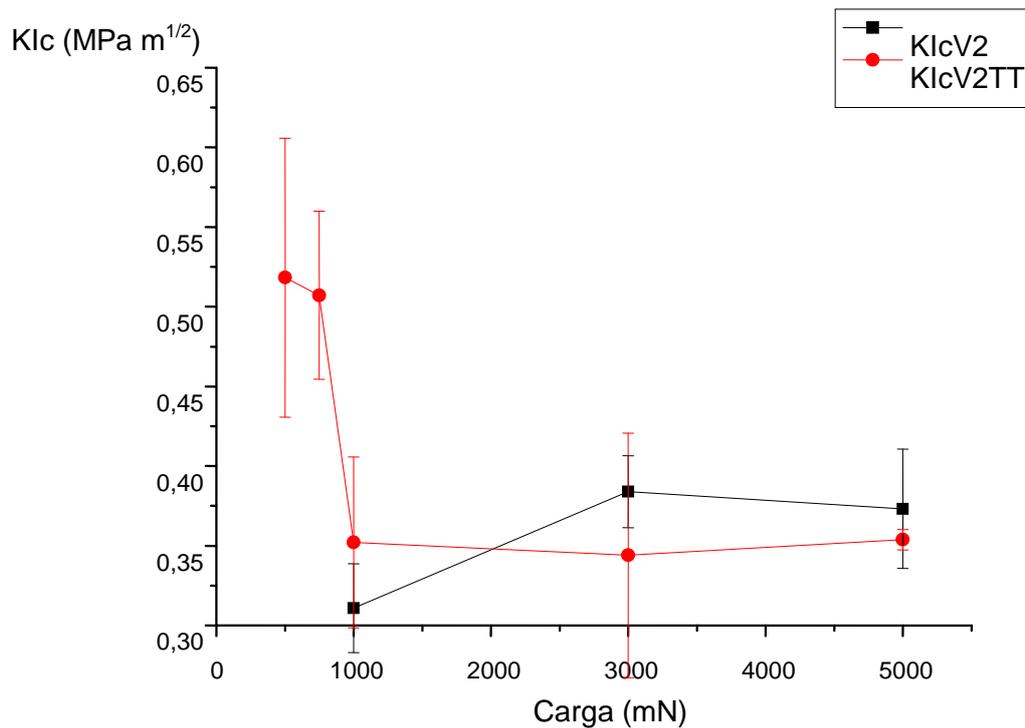


Figura 1541: Tenacidade à fratura versus carga de indentação para V2

Na literatura há registros de análises similares, onde é observado o comportamento de  $K_{IC}$  com a variação da carga. Para o material SiC- $\alpha$ , também foi observada uma queda dos valores de tenacidade à fratura com o aumento da carga, tendendo a ficar constante (QUINN & BRADT, 2007). Para o material cerâmico à base de TiC, os valores de tenacidade aumentaram com o aumento da carga (SERGEJEV & ANTONOV, 2006).

## 6. Conclusões

Após análise da micrografia das amostras, observou-se que após o tratamento térmico houve aumento de regiões de segunda fase. Com a análise de EDS observou-se que essas segundas fases eram compostas principalmente de elementos modificadores de rede, como Ca e Na, e elementos intermediários, como Al e Mg, que difundiram da matriz para a segunda fase durante o aumento de temperatura. Além disso, a caracterização por EDS indicou que as amostras de vidro tinham alto teor de Si e O, indicando que eram à base de silicato.

Após a análise de Difração de Raios X foi confirmado que os materiais eram amorfos por apresentarem bandas difusas. A análise não detectou aumento de cristalinidade em nenhuma das duas amostras após o tratamento térmico.

Podemos observar que os valores de dureza Vickers, dureza instrumentada e módulo de elasticidade para o Vidro 1 sofreram, o efeito de tamanho de indentação (ISE). Já para o Vidro 2, os valores sofreram o efeito de tamanho de indentação para cargas de 500 e 750 mN, mas para cargas mais altas tenderam a se aproximar de uma faixa de valor constante com o aumento da carga de indentação. Para cargas de 3000 e 5000 mN, o módulo de elasticidade do Vidro 2 permaneceu numa faixa de 70 a 80 GPa, próximo do valor encontrado na literatura de 73 GPa (Engineered Materials Handbook - Ceramic and Glass, 1991). Ainda para o Vidro 2, os valores de dureza instrumentada obtidos tendem a ficar constantes numa faixa de 6000 a 9000 MPa, enquanto na literatura encontra-se valores para dureza para sílica na ordem de 6200 MPa e para um vidro de composição 12,5 Na<sub>2</sub>O - 17,5 CaO - 70 SiO<sub>2</sub>, o valor é de 5500 MPa (Engineered Materials Handbook - Ceramic and Glass, 1991).

Os valores de tenacidade à fratura foram mais altos para todas amostras nos carregamentos de 500 e 750 mN, indicando uma influência do efeito do tamanho de indentação. Para cargas de indentação de 1000, 3000 e 5000 mN os valores aproximam-se de uma faixa de 0,3 a 0,4 MPa, abaixo dos valores encontrados na literatura para vidros à base de silicato, na ordem de 0,77 MPa m<sup>1/2</sup> (Engineered Materials Handbook - Ceramic and Glass, 1991), indicando que a técnica pode ser utilizada para comparar valores de tenacidade à fratura entre diferentes materiais.

## 7. Bibliografia

- ASM INTERNATIONAL, 1991 *Engineered Materials Handbook - Ceramic and Glass*. 1 ed. Estados Unidos da América.
- ALENCASTRO, F. S. . *Filmes Finos de TiC/Al Produzidos por Magnetron Sputtering para Aplicação em Coletores Solares*. Dissertação de Graduação, Universidade Federal Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.
- ANSTIS, G. R., CHANTIKUL, P., LAWN, B. R., et al. "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements", *Journal of The American Ceramic Society*, v. 64, n. 9 (Set), pp 533-538
- ASHBY, M. F. (2011). *Materials Selection in Mechanical Design*. 4 ed. Burlington, Estados Unidos da América, Elsevier Ltd.
- ASTM. (2003). Standart Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics. *ASTM C 1237*.
- BHAT, S., UKADGAONKER, V. G., et al., 2006, "Fracture parameters estimation of alloy steel reinforced with maragin steel". In: *Fracture of Nano and engineering Materials ans Structures. Proceedings of the 16th European Conference of Fracture*, Alexandroupolis, Greece, pp. 359-360.
- BOURHIS, E. L., 2008, *Glass, Mechanics and Technology*. França, Weinheim: Wiley-VCH.
- EVANS, A., CHARLES, E., 1976, *Fracture Toughness Determination by Indentation*. *Journal of American Ceramic Society*, v. 59, pp 371-372.
- GHUSSN, L., 2005, *Síntese e Caracterização de Vidros Niobofosfatos e Ferrofosfatos Utilizados como Meio para Imobilização de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>*. Tese de D. Sc., Instituto de Pesquisas Nucleares, São Paulo, SP, Brasil.
- Handbook of Instrumented Indentation, CSM Instruments for Advanced Mechanical Surface Testing
- HAY, J. L., PHARR, G. M., 2000, *Instrumented Indentation Testing*. Materials Park, OH: ASM International, pp. 232-243

- IRIKURA, S., HIRAYAMA, R., TOKIMATSU, R., et al., 2006, "*Análise Microestrutural de uma Junta Soldada -Microdureza e Fração Volumétrica*". Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- ANDRADE, M. E., Ziemath, E., *Dureza Vickers, tenacidade à Fratura e Densidade de Vidros de Silicato*. UNESP, Rio Claros, São Paulo, Brasil.
- JANSSEN, M. J. Z., ZUIDEMA, Z., WANHILL, R. J. H, 2002, ***Fracture Mechanics***, 2 ed. ,Nova York, EUA,
- NIIHARA, K., MORENA, R., HASSELMAN, D., 1982, *Evaluation of KIC of Brittle Solids by the Indentation Method with Crack-To-Indentation Ratios*. J. Mater. Sci. Lett., v. 1, pp 13-16.
- OLIVER, W. C., PHARR, G. M., 2003, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: *Advances in Understanding and Refinements to Methodology*". Journal of Materials Research, pp. 1-7.
- PAGANI, C., MIRANDA, C. B., BOTTINO, M. C., 2003, "*Avaliação da Tenacidade à Fratura de Diferentes Sistemas Cerâmicos*". *J Appl Oral Sci*, pp. 69-75.
- Quinn, D. G., & Bradt, C. R., 2007, On The Vickers Indentation Fracture Toughness Test. *J. Am. Ceram. Soc.*
- SERGEJEV, F., & ANTONOV, M., 2006, *Comparative study on indentation fracture toughness measurements of cemented carbides*. Proc. Estonian Acad. Sci. Eng., Estônia, pp. 388-398.
- SIDEL, S. M. (2006). *Síntese e Caracterização dos Vidros Teluretos do Sistema (20-x) Li<sub>2</sub>O-80TeO<sub>2</sub>-xWO<sub>3</sub>*. Tese de Pós-graduação, UNESP, Ilha Solteira, SP.
- CALLISTER, W. D. J., 2000, ***Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução***, 5 ed., tradução: Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.