

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA

ANDRÉ ASSMANN

TENSÕES RESIDUAIS AO REDOR DE INDENTAÇÕES EM VIDROS SODA-CAL E
BOROSSILICATO

PONTA GROSSA
2018

ANDRÉ ASSMANN

TENSÕES RESIDUAIS AO REDOR DE INDENTAÇÕES EM VIDROS SODA-CAL E
BOROSSILICATO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Ciências/Área de concentração: Física como
requisito parcial para obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena
Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Eugênio Foerster

PONTA GROSSA
2018

A848 Assmann, André
 Tensões residuais ao redor de indentações em
 vidros soda-cal e borossilicato/ André Assmann.
 Ponta Grossa, 2018.
 169f.

 Tese (Doutorado em Ciências - Área de concen-
 tração - Física), Universidade Estadual de Ponta
 Grossa.

 1. Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos
 Serbena
 Coorientador: Prof. Dr. Carlos Eugênio Foerster

 1. Tensão residual. 2. Microscopia de fluores-
 cência. 3. Indentação. I. Serbena, Francisco Car-
 los. II. Foerster, Carlos Eugênio. III. Universi-
 dade Estadual de Ponta Grossa - Doutorado em
 Ciências. IV. T.

2.

CDD: 548

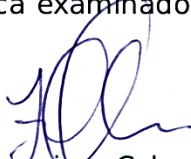
TERMO DE APROVAÇÃO

ANDRÉ ASSMANN

“Tensões residuais ao redor de indentações em vidros Soda-cal e borossilicato”

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

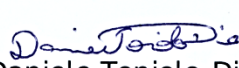
Orientador:


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


Prof. Dr. José Danilo Szezech Junior
Departamento de Matemática - UEPG/PR


Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto
Departamento de Engenharia dos Materiais - UEPG/PR


Profa. Dra. Viviane Oliveira Soares
Departamento de Ciências - UEM


Profa. Dra. Daniele Toniolo Dias de Ferreira Rosa
Departamento Acadêmico de Física - UTFPR

Ponta Grossa, 30 de outubro de 2018

*Para minha família,
manancial de apoio e inspiração.*

Agradecimentos

Ao Ser Todo Poderoso, por mais esta oportunidade e por toda a força e motivação necessária para a realização deste trabalho;

Ao Profº Dr. Francisco Carlos Serbena, pela orientação e pela partilha de seus conhecimentos durante o desenvolvimento deste trabalho;

Ao Profº Dr. Carlos Eugênio Foerster, pelo seu incentivo e pela sua colaboração na co-orientação deste trabalho;

Ao C-LABMU, por todas as análises realizadas (PROPESP/UEPG);

As técnicas Rachel e Vanessa, por todo auxílio prestado na realização de análises (C-LABMU/PROPESP/UEPG);

Aos amigos que fiz durante meu período de técnico do C-LABMU, em especial, Rômulo e Bento, que tornaram minhas atividades bem mais divertidas;

Ao Dr. Carlos Maurício Lepiesnki, pelo uso do nanoindentador (Labnano/Defis/UFPR);

Ao Dr. Gelson Biscaia de Souza, pelas medidas de indentação instrumentada (UEPG/UFPR);

Ao Profº Dr. Edgar Dutra Zanotto, pelo uso dos equipamentos do LaMaV (DEMA/UFSCar);

Ao Dr. Murilo Crovace, pela medidas de DSC e microscopia ótica à quente (LaMaV/DEMA/UFSCar);

A empresa ALCOA, pela alumina gentilmente fornecida;

A Josecler da Conceição Kapp Lepinski, ex-secretária do Programa de Pós-Graduação em Ciências/Física, por todo auxílio e amizade;

Ao grande amigo Ivan, por toda sua amizade, contribuição científica e risadas;

A todos os colegas de pós-graduação e integrantes do Laboratório de Propriedades Mecânicas de Superfície (UEPG), pela amizade;

A CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelo auxílio financeiro;

Em especial à minha família, por todo incentivo e compreensão;

E a todos que de alguma forma contribuíram no desenvolvimento deste trabalho;

A todos muito obrigado.

A felicidade é como o vidro; tem, como ele, o brilho e a fragilidade.

Públio Siro (fl. 85–43 a.C.)

RESUMO

Medidas de tensão residual por microscopia de fluorescência é uma técnica bem estabelecida, que utiliza os picos de fluorescência R_1 e/ou R_2 dos íons Cr^{+3} em Al_2O_3 . Esses picos são sensíveis à distorção da rede e sua frequência muda se o cristal estiver sob tensão. Amostras sinterizadas de vidro borossilicato e de soda-cal com a adição de 10 vol.% Al_2O_3 foram produzidas por mistura dos pós de vidro e alumina, prensagem uniaxial e sinterização em alta temperatura. A morfologia e microestrutura da superfície foram caracterizadas por microscopias ótica e eletrônica de varredura. A porosidade obtida foi inferior a 2%. Foram realizados indentações com carga de 10 N Vickers e as tensões ao redor das indentações foram medidas por microscopia de fluorescência. As medidas de tensões residuais devido à diferença de expansão térmica entre a matriz de vidro e as partículas de Al_2O_3 foram de 163 MPa e -35 MPa para amostras sinterizadas de borossilicato e soda-cal, respectivamente, em concordância com o modelo de Hseuh & Becher. A função de convolução do feixe de luz incidente (PRF) foi ajustada aos dados de fluorescência levando em conta a interação do feixe de laser dentro da amostra e os efeitos de absorção, refração e espalhamento do feixe de luz incidente por partículas de alumina e por poros e também por gradientes de tensões ao redor de indentações. O deslocamento experimental de fluorescência em função da distância da borda da indentação foi comparado com o modelo de Yoffe e com a função PRF. Verificou-se que a intensidade experimental do campo de indentação é 10 vezes menor que o previsto pelo modelo de Yoffe mesmo levando em consideração a densificação do vidro embaixo do penetrador. As tensões residuais de indentações também foram medidas para o vidro soda-cal usando o modelo modificado de Zeng e Rowcliffe. Os perfis de tensão foram medidos em torno de indentações Vickers realizadas com cargas de 50 N e 100 N em temperaturas entre -196 °C e 400 °C. A intensidade do campo aumentou com a temperatura e isso pode ser explicado pela variação da razão E/H com a temperatura. Este trabalho contribui para a compreensão dos mecanismos responsáveis pelas tensões residuais causadas por indentação em vidros.

Palavras-chave: Tensão residual, microscopia de fluorescência, indentação.

ABSTRACT

Residual stress measurements by fluorescence microscopy is a well-established technique which uses the R_1 and/or R_2 fluorescence peaks of Cr^{+3} ions in Al_2O_3 . These peaks are sensitive to the distortion of the lattice and their position changes if the crystal is stressed. Borosilicate (BS) and soda-lime (SL) sintered samples with 10 vol. % Al_2O_3 were produced mixing the glass and alumina powders, uniaxial compressed and sintered at high temperature. Surface morphology and microstructure were characterized by optical and scanning electron microscopies. The porosity obtained was less than 2%. 10 N Vickers indentations were performed and the stresses around the indentations were measured by fluorescence microscopy. Measurements of residual stresses due to thermal expansion mismatch between the glass matrix and the Al_2O_3 were 163 MPa and -35 MPa for BS and SL composites samples, respectively, in agreement with Hseuh & Becher's model. The probe response function was fitted to the fluorescence data taking into account the interaction of the laser beam within the sample and effects of light absorption, refraction and scattering by alumina particles and pores and stresses gradients. The experimental fluorescence shift as a function of the distance from the indentations was compared with Yoffe's model and the PRF function. It was found that the experimental blister field strength is a factor of 10 smaller than that predicted by Yoffe's model, taking into account the densification of the glass underneath the indenter. Indentation residual stresses were also measured for SL glass using the Zeng and Rowcliffe's model. Stress profiles were measured around 50 N and 100 N Vickers indentations performed between -196 °C to 400 °C. The blister field strength increased with temperature and it could be explained by the variation of the E/H ratio with temperature. This work contributes for the understanding of the mechanisms responsible for the indentation residual stresses in glasses.

Keywords: Residual stress; fluorescence microscopy, indentation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Variação do volume específico com a temperatura tanto na cristalização quanto na formação de fase amorfa	29
Figura 1.2: Representação de uma amostra sob tensão e sua curva tensão-deformação.	39
Figura 1.3: Módulo de elasticidade em função de T_g e da concentração dos modificadores .	39
Figura 1.4: Representação de uma amostra sob tração contendo uma falha com extensão 2a por 2b	41
Figura 1.5: Modos de abertura de trinca.	42
Figura 1.6: Representação da deformação/fratura de uma indentação com ponta Vickers.	44
Figura 2.1: Representação do contato indentador superfície durante aplicação de carga. Em cinza a área de contato projetada com raio <i>a</i>	55
Figura 2.2: Cargas p e q aplicadas a um cubo elementar de material elástico.	55
Figura 2.3: Indentação com escoamento sucessivo de várias camadas de material	57
Figura 2.4: Sistema de coordenadas esféricas.	58
Figura 2.5: Representação esquemática do campo de tensão obtido por uma inclusão esférica	59
Figura 2.6: Gráfico da tensão média medida nas plaquetas como função da fração volumétrica.	65
Figura 2.7: Representação de sistemas de trincas de indentação diminuindo com o campo de tensão.	67
Figura 2.8: Diagrama esquemático apresentando a base da análise.	68
Figura 2.9: Trinca semi-elíptica	70
Figura 3.1: Ciclo térmico do processo de sinterização	76
Figura 3.2: Processo de determinação de porosidade por análise de imagem, em uma amostra de borossilicato sinterizada com 10% em volume de alumina.....	82
Figura 3.3: Procedimento para obtenção de tensão residual por indentação pelo modelo de Zeng-Rowcliffe.....	86
Figura 3.4: Ciclo térmico para alívio de tensões.	87
Figura 4.1: Picos referentes à luminescência obtidos para os pós de alumina utilizados neste trabalho.....	90
Figura 4.2: Distribuição granulométrica dos pós de alumina utilizados neste trabalho.	92

Figura 4.3: Microscopia eletrônica de varredura dos pós de alumina, B1 e S1 em diferentes ampliações.....	93
Figura 4.4: Imagens obtidas por MEV de amostras de borossilicato preparadas com diferentes defloculantes.....	94
Figura 4.5: DSC dos pós precursores.....	96
Figura 4.6: Microscopia ótica de aquecimento de misturas de pós precursores (B1 e S1) com 10% de alumina em volume.....	98
Figura 4.7: Curvas de retração obtidas por HM.....	98
Figura 4.8: Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra sinterizada.....	99
Figura 4.9: Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo e microanálise realizadas por EDS.....	100
Figura 4.10: Difrátogramas típicos observados nas amostras sinterizadas.....	101
Figura 4.11: Resultados obtidos por dilatometria para os vidros borossilicato e soda-cal. ...	103
Figura 5.1: Imagens de MO das regiões onde foram realizadas medidas de tensão por espectroscopia de fluorescência em uma amostra de borossilicato com 10% em volume de alumina.....	108
Figura 5.2: Comparativo entre mistura pó precursor com alumina e amostra macerada.....	110
Figura 5.3: Comparativo entre os picos R_1 e R_2 em amostras de borossilicato e soda-cal em regiões com e sem tensões residuais.....	110
Figura 5.4: Diferenças obtidas para os deslocamentos Δv para R_1 e R_2 em uma indentação de uma amostra sinterizada de borossilicato com 10% em volume de alumina.....	111
Figura 5.5: Ajuste da Função PRF Para compósitos de soda-cal, borossilicato e Si.....	112
Figura 5.6: Metodologia empregada na realização das medidas de tensão residual ao redor de indentações.....	114
Figura 5.7: Tensões residuais obtidas por espectroscopia de fluorescência.....	115
Figura 5.8: Tensões residuais obtidas por espectroscopia de fluorescência.....	117
Figura 5.9: Deslocamentos do pico R_1 obtidos ao redor de indentações.....	119
Figura 5.10: Sistema de coordenadas esféricas.....	120
Figura 5.11: Relação entre a volume recuperado de uma indentação e a razão de Poisson ..	122
Figura 5.12: Deslocamentos do pico R_1 previstos pelo modelo de Yoffe e pela função PRF.....	123
Figura 5.13: Deslocamentos do pico R_1 obtidos ao redor de indentações.....	124
Figura 5.14: Imagens de MO obtida por transmissão de uma trinca cônica formada por uma indentação Vickers.....	126

Figura 5.15: Efeito do campo de tensão de uma indentação primária de 100 N sobre as trincas das indentações secundárias de 2 N.....	127
Figura 5.16: Imagens de MO obtida por reflexão e por transmissão de indentações usadas para medidas de tensão residual pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe.	127
Figura 5.17: Relação de H e $2c$ com a temperatura	128
Figura 5.18: Dimensões de uma trinca gerada por uma indentação.	129
Figura 5.19: Tensões residuais obtidas pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe.....	131
Figura 5.20: Tensões residuais obtidas pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe na direção tangencial (trativa) em diferentes temperaturas.	133
Figura 5.21: Tensões residuais obtidas pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe na direção radial (compressiva) em diferentes temperaturas.	134
Figura 6.1: Correlação do presente modelo com outras análises.....	154
Figura 6.2: Representação da aproximação para o modelo revisado de cavidade expandida	155
Figura 6.3: Representação esquemática do modelo do centro de dilatação embutido.....	159

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Composições dos vidros comerciais de soda-cal mais comuns.	33
Tabela 1.2: Propriedades dos vidros comerciais de soda-cal mais comuns.	34
Tabela 1.3: Composições dos vidros comerciais de borossilicato mais comuns.....	35
Tabela 1.4: Propriedades dos vidros comerciais de borossilicato mais comuns.	36
Tabela 1.5: Valores para o módulo de elasticidade (E), energia de superfície (γ) e tenacidade à fratura (KIC) para diferentes vidros.....	38
Tabela 4.1: Comparativo entre os resultados obtidos por WDS e EDS para as composições dos vidros soda-cal e borossilicato e valores obtidos da literatura.	89
Tabela 4.2: Resultados obtidos para porosidade em função da pressão utilizada na prensagem.	95
Tabela 4.3: Propriedades térmica e mecânicas dos vidros Borossilicato e Soda-cal e Alumina	103
Tabela 5.1: Tensão residual para os modelos de Selsing e de Hsueh & Becher	107
Tabela 5.2: Parâmetros obtidos do ajuste da função PRF	112
Tabela 5.3: Tensão residual obtida para o processo de sinterização	113
Tabela 5.4: Parâmetros das curvas ajustadas para a tensão residual ao redor de indentações por espectroscopia de fluorescência.....	116
Tabela 5.5: Tensão residual obtida pelos modelos de Selsing e de Hsueh & Becher e por espectroscopia de fluorescência distante de indentações.	118
Tabela 5.6: Parâmetros das curvas ajustadas para os deslocamentos do pico R_1 ao redor de indentações.	119
Tabela 5.7: Resultados obtidos para o fator geométrico $\Phi *$	129
Tabela 5.8: Parâmetros das curvas ajustadas para a tensão residual ao redor de indentações obtidas pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe em temperatura ambiente.....	132
Tabela 5.9: Parâmetros das curvas ajustadas para a tensão residual ao redor de indentações obtidas pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe em diferentes temperaturas.....	135

LISTAS DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

Abreviações

Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
B1	Pó de vidro borossilicato após moagem e peneirado
B ₂ O ₃	Óxido de boro
CaO	Óxido de cálcio
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
C-LABMU	Complexo de Laboratórios Multiusuário
CMC	Carboximetilcelulose
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
Defis	Departamento de Física
DEMA	Departamento de Engenharia de Materiais
DIL	Dilatometria
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FEG	Microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo
HCl	Ácido clorídrico
HM	Microscopia ótica de aquecimento
Labnano	Laboratório de Propriedades Nanomecânicas
LaMaV	Laboratório de Materiais Vítreos
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MgO	Óxido de magnésio
MO	Microscópio ótico
Na ₂ O	Óxido de sódio
NBO	<i>Non-Bridging Oxygens</i> - oxigênios não-ligados
PROPESP	Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-graduação
PVB	Polivinil butiral
S1	Pó de vidro soda-cal após moagem e peneirado
SDD	<i>Silicon Drift Detector</i>
SiO ₂	Sílica
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa

UFPR	Universidade Federal do Paraná
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
WDS	Espectrometria por dispersão de comprimento de onda

Símbolos latinos

B_0	Intensidade do campo residual do centro de dilatação
C_g	Densidade de empacotamento
E_m	Módulos de elasticidade da matriz
E_p	Módulos de elasticidade do precipitado
G_m	Módulos de cisalhamento da matriz
G_p	Módulos de cisalhamento dos precipitados
K_{IC}	Tenacidade à fratura – fator de intensidade crítica no modo I
K_c	Tenacidade à fratura - fator de intensidade de tensão crítico
K_m	Módulos volumétricos da matriz
K_p	Módulos volumétricos dos precipitados
K_r	Fator de intensidade de tensão residual
K_v	Módulo volumétrico
T_s	Temperaturas de sinterização
$T_{ambiente}$	Temperatura ambiente
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
c_0	Comprimento da trinca sem presença de campo residual
c_1	Comprimento da trinca secundária na direção radial
c_2	Comprimento da trinca secundária na direção tangencial
e_x	Deformação da direção x
e_y	Deformação da direção y
e_z	Deformação da direção z
f_v	Fração volumétrica dos precipitados
g_{xx}	Funções de força pontual direção x
g_{yy}	Funções de força pontual direção y
g_{zz}	Funções de força pontual direção z

k_1	Índice de refração efetivo
k_{10}	Comprimento do volume de interação virtual
k_{11}	Intensidades normalizadas pela da luz não difundida
k_{12}	Intensidades normalizadas pela da luz dispersa
k_2	Profundidade do volume de interação na direção normal
k_7	Correção no deslocamento do foco de superfície
k_9	Coeficiente de absorção
m_{ap}	Massa do líquido deslocado pelo corpo imerso
m_s	Massa do corpo seco
m_u	Massa do corpo com os poros preenchidos pelo líquido
r_0	Distância interatômica
u_r	Deslocamento na direção r
u_θ	Deslocamento na direção θ
w_i	Percentual em peso da fase i
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
$2a$	Comprimento de uma falha
$2b$	Largura de uma falha
$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Gramas por centímetro cúbico
GPa	Gigapascal
J/m^2	Joules por metro quadrado
K	Kelvin
M	Íon metálico
MPa	Megapascal
$\text{MPa m}^{1/2}$	Megapascal raiz de metro
nm	Nanômetro
P	Poises
V	Volume da zona plástica
B	Intensidade do campo residual
D	Espessura da amostra
E	Módulo de elasticidade
G	Módulo de cisalhamento
H	Dureza
I	Intensidade total do sinal

P	Carga aplicada
T	Temperatura
W	Energia de deformação
Y	Tensão de escoamento
a	Diagonal de uma indentação; raio da indentação;
b	Raio da zona plástica hemisférica
c	Comprimento de uma trinca de indentação
d	Profundidade desta trinca
f	Fator responsável pelos processos não conservativos do volume na zona de deformação
$g(z, z_0)$	Função de resposta da sonda
p	Pressão uniforme
q	Pressão lateral
s	Aspecto de forma
t	Tempo entre o pulso e o eco
v	Velocidade da onda

Símbolos gregos

Π_a	Elemento 11 do tensor dos coeficientes piezo-espectroscópicos
Π_c	Elemento 33 do tensor dos coeficientes piezo-espectroscópicos
α_m	Coeficientes de expansão térmica da matriz
α_p	Coeficientes de expansão térmica do precipitado
ε_f	Deformação na ruptura
ε_l	Deformações nas direções longitudinais
ε_t	Deformações nas direções transversais
ρ_{Arq}	Densidade obtida pelo método de Arquimedes
ρ_i	Densidade da fase i
ρ_{ideal}	Densidade ideal
ρ_{liq}	Densidade do líquido
$\bar{\sigma}$	Tensão média
σ_{11}	Elemento 11 da matriz de tensões

σ_{22}	Elemento 22 da matriz de tensões
σ_{33}	Elemento 33 da matriz de tensões
σ_R	Tensão na direção de R
σ_c	Tensão residual compressiva
σ_f	Tensão na ruptura
σ_p	Tensão residual sobre uma partícula
σ_r	Tensão radial
σ_r^s	Tensão radial da interface da cavidade
σ_t	Tensão tangencial
σ_t	Tensão residual trativa
σ_x	Tensão na direção x
σ_y	Tensão na direção y
σ_z	Tensão na direção z
σ_θ	Tensão na direção de θ
σ_φ	Tensão na direção de φ
ν_m	Razão de Poisson da matriz
ν_p	Razão de Poisson do precipitado
χ_r	Constante
2Ψ	Ângulo compreendido entre faces opostas do indentador
β	Indentação relativa
ΔV	Volume deslocado da indentação
Δv	Desvio resultante na posição do pico de fluorescência
ΔT	Variação de temperatura
Φ	Constante relacionada com a geometria da trinca
γ	Energia de superfície
ε	Deformação elástica
ν	Razão de Poisson
ρ	Densidade do material
σ	Tensão

SUMÁRIO

Introdução	21
Objetivos deste trabalho.....	24
Publicação deste trabalho.....	25
Capítulo 1: Vidro	26
1.1 Formação do vidro.....	27
1.2 Definição do vidro.....	28
1.3 Vidros silicatos.....	30
1.3.1 Sílica vítrea.....	31
1.3.2 Vidro soda-cal	32
1.3.3 Vidro borossilicato	34
1.4 Propriedades mecânicas dos vidros.....	37
1.4.1 Resistência mecânica do vidro	37
1.4.1.1 Tenacidade à fratura por indentação.....	42
1.4.2 Razão de Poisson.....	46
1.4.3 Mecanismos de deformação em vidros.....	47
Capítulo 2: Tensões residuais	50
2.1 Tensão residual.....	50
2.1.1 Modelo de Selsing	51
2.1.2 Modelo de Hsueh & Becher	51
2.2 Modelos para os campos de tensões por indentação	52
2.2.1 O modelo de Yoffe	54
2.2.1.1 Processo de escoamento.....	54
2.2.1.2 Campo de Boussinesq	57
2.2.1.3 Campo de tensão por uma inclusão esférica	59
2.2.1.4 Campo uniforme e consideração final sobre o modelo de Yoffe	60
2.2.2 Intensidade do campo residual B	61
2.3 Tensão residual por espectroscopia de fluorescência.....	62

2.3.1	Introdução	62
2.3.2	Tensão residual por espectroscopia de fluorescência	63
2.4	Método de Zeng e Rowcliffe	67
Capítulo 3:	Procedimento experimental.....	72
3.1	Preparação de amostras	72
3.1.1	Composição dos vidros	72
3.1.2	Preparação dos pós	73
3.1.3	Adição de alumina e de defloculantes	74
3.1.4	Processo de mistura	74
3.1.5	Prensagem e sinterização	75
3.2	Análise granulométrica.....	76
3.3	Análises térmicas.....	76
3.3.1	Calorimetria diferencial de varredura	77
3.3.2	Microscopia ótica de aquecimento	78
3.3.3	Dilatação térmica.....	78
3.4	Propriedades mecânicas.....	79
3.4.1	Pulso-Eco	79
3.4.2	Indentação instrumentada	80
3.5	Microscopia ótica e eletrônica de varredura	80
3.6	Densidade e porosidade	81
3.7	Difração de raios x	83
3.8	Tensão residual por espectroscopia de fluorescência.....	83
3.9	Tensão residual pelo Método Modificado de Zeng-Rowcliffe	85
Capítulo 4:	Produção e caracterização das amostras	89
4.1	Composição dos vidros.....	89
4.2	Preparação de amostras	90
4.2.1	Alumina, pós precursores e defloculantes	90
4.2.2	Prensagem e sinterização	94
4.2.3	Homogeneidade, densidade e porosidade das amostras	99
4.2.4	Difração de raios X.....	100
4.3	Dilatometria, propriedades mecânicas e temperatura de transição vítrea	102

4.4	Conclusões sobre a produção de amostras.....	104
Capítulo 5: Tensões residuais		106
5.1	Tensões residuais pelos modelos de Selsing e de Hsueh & Becher.....	106
5.2	Medidas de tensão residual por espectroscopia de fluorescência	107
5.2.1	Amostras e picos de fluorescência	107
5.2.2	Função PRF.....	111
5.2.3	Tensões residuais térmicas.....	113
5.2.4	Tensões residuais das indentações.....	114
5.3	Medidas de tensão residual pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe	125
5.4	Considerações sobre a intensidade do campo residual B	136
5.5	Conclusões sobre as medidas de tensão residual	139
Capítulo 6: Conclusões		141
Sugestões para trabalhos futuros.....		144
Referências.....		145
Apêndice 1: Modelos para tensões residuais ao redor de indentações		152
A.	Modelo da cavidade expandida.....	152
B.	Modelo do centro de dilatação embutido.....	158
Anexo 1: Divulgação dos resultados		164
Anexo 2: Produção científica durante o doutoramento.		166

Introdução

A indentação de vidros e materiais cerâmicos produz deformações permanentes ao seu redor e o surgimento de tensões residuais. Estas tensões surgem da acomodação de uma região com deformação plástica permanente (indentação) imersa em uma região elástica. Como consequência, trincas podem ser nucleadas devido aos altos níveis de tensões. Em materiais frágeis, a nucleação e propagação de trincas ocasiona a falha catastrófica, sendo este, em geral, o principal mecanismo de falha mecânica. A compreensão e a previsão quantitativa e qualitativa destas tensões são importantes por diversos aspectos de importância tecnológica.

Uma das razões para a importância da caracterização da tensão é a sua ampla utilização para a determinação da tenacidade a fratura através das trincas radiais produzidas pela indentação (ANSTIS, CHANTIKUL, *et al.*, 1981; NIIHARA, MORENA e HASSELMAN, 1982). São as tensões residuais que determinam o tamanho destas trincas e estes tamanhos são utilizados para o cálculo da tenacidade à fratura. Quinn e Bradt (QUINN e BRADT, 2007) afirmam que estas expressões para o cálculo da tenacidade à fratura por indentação são baseadas em suposições sobre as tensões que não são verificados experimentalmente e com diversos fatores desconhecidos e que são incorporados através de calibração. Nesse sentido, avanços para tornar este método mais confiável requerem melhores métodos de medir a tensão residual.

Outra razão da necessidade da medida de tensões residuais é que testes de indentação são utilizados como representações simplificadas dos fenômenos que ocorrem em testes de risco, abrasão e polimento. As tensões residuais envolvidas nestes processos levam a remoção de material por deformação plástica ou propagação de trincas nucleadas no processo (QUINN e BRADT, 2007).

Diversos trabalhos utilizaram as trincas produzidas por indentação para a medida de tensões residuais (ZENG e ROWCLIFFE, 1995; PEITL, SERBENA, *et al.*, 2010). Nestes casos, o tamanho da trinca é utilizado para estimar as tensões residuais ao redor de indentações em materiais vitrocerâmicos. Outras técnicas envolvem a utilização de difração de raios-X para a medida de tensões em materiais cristalinos (SERBENA, SOARES, *et al.*, 2011; SERBENA, SOUZA, *et al.*, 2011; SERBENA e ZANOTTO, 2012). Uma das vantagens das medidas de tensões pela técnica de indentação é que permite a medida de tensões em materiais amorfos. Por outro lado, existem também desvantagens, sendo uma delas a

limitação da superfície e também a resolução espacial da ordem de dezenas de micrometros, limitação esta imposta pelo tamanho das trincas.

Outra técnica utilizada para a medida de tensões residuais é a espectroscopia Raman. Esta técnica tem sido utilizada em materiais compósitos com matriz amorfa ou cristalina e em que uma das fases possua modos vibracionais (modos Raman) sensíveis às tensões através do deslocamento de seus picos (SERBENA, SOUZA, *et al.*, 2011; GUO e TODD, 2011). Tais materiais são o Si, o SiC e Y_2O_3 . Outros materiais apresentam sensibilidade à tensão através do seu espectro de fluorescência, sendo os íons de Cr^{3+} na alumina um dos mais comuns. Em geral, o próprio feixe de luz e o sistema de detecção utilizado para espectroscopia Raman são usados para o estudo do espectro de fluorescência.

A espectroscopia de fluorescência tem sido utilizada por diversos autores para a medida de tensões em amostras de alumina e alumina com zircônia (GUO e TODD, 2010a; GUO e TODD, 2011; TODD, BOCCACCINI, *et al.*, 1999). Tensões residuais ao redor de indentações e de riscos têm sido estudados, sendo que algumas vantagens são a alta resolução espacial (alguns micrometros) assim como a automação de aquisição de imagens e espectros.

O campo de tensões ao redor de uma indentação foi descrito, no início da década de 1980, por Chiang e colaboradores (CHIANG, MARSHALL e EVANS, 1982) e, também, por Yoffe (YOFFE, 1982). Chiang e colaboradores basearam o seu modelo em uma esfera com deformação plástica em um meio infinito e com trações apropriadas para simular o efeito da superfície. O modelo consegue descrever a tensão necessária para a nucleação de trincas adequadamente, mas as equações são de difícil tratamento matemático. Já Yoffe assumiu a zona plástica como uma inclusão semiesférica na superfície. As expressões obtidas são mais simples e descrevem bem as diferentes trincas observadas ao redor da indentação (COOK e PHARR, 1990).

Posteriormente, Feng e colaboradores (FENG, QU, *et al.*, 2007; FENG, QU, *et al.*, 2009) assumiram que o centro da zona plástica não está na superfície, como assumido no modelo de Yoffe, mas abaixo da superfície. Também a carga pontual assumida no modelo de Yoffe durante o carregamento foi substituído pelo modelo de Hertz para uma carga com área definida. Suas previsões foram validadas por cálculos por elementos finitos.

Neste trabalho de doutorado é proposta a utilização da espectroscopia de fluorescência para realização de medidas de tensões residuais ao redor de indentações em vidros soda-cal e borossilicato com alumina. Propõe-se também um estudo sobre a técnica de medidas de tensão residual por indentação, aplicando a técnica na determinação de tensões residuais ao

redor de indentações investigar o efeito da temperatura nos campos de tensões residuais produzidos utilizando a técnica de microindentação.

os vidros analisados apresentam diferentes mecanismos de deformação quando submetidos à indentação. O vidro soda-cal sofre deformação plástica majoritariamente por cisalhamento e o vidro borossilicato-sílica por densificação, o qual é relacionado com o módulo de Poisson (GREAVES, GREER, *et al.*, 2011). Isto se reflete em diferentes padrões de trincas produzidos pela indentação. Deste modo, o objetivo é quantificar o campo de tensões residuais da indentação e confrontá-los com modelos existentes na literatura.

Objetivos deste trabalho

O objetivo geral desta proposta de doutorado é a medida de tensões residuais ao redor de indentações em vidros utilizando espectroscopia de fluorescência e o método por microindentação proposto por Zeng e Rowcliffe.

Os objetivos específicos são:

- Produzir amostras sinterizadas de vidros soda-cal e borossilicato com baixa fração volumétrica de alumina e baixa porosidade;
- Desenvolver uma metodologia para o uso da espectroscopia de fluorescência na medida de tensões residuais;
- Aplicar as modificações propostas por Peitl e colaboradores (PEITL, SERBENA, *et al.*, 2010) para as equações de Zeng e Rowcliffe.
- Aplicar o método modificado de Zeng e Rowcliffe em vidros soda-cal e avaliar o efeito da temperatura sobre os campos de tensões;
- Comparar os resultados experimentais com modelos existentes na literatura;
- Obter uma melhor compreensão dos mecanismos de deformação em vidros.

Publicação deste trabalho

Os resultados deste trabalho foram publicados no artigo intitulado “*Indentation Residual Stress in Soda-Lime and Borosilicate Glasses*”, de autoria de André Assmann, Carlos Eugênio Foerster (Co-orientador) e Francisco Carlos Serbena (Orientador) no periódico *Journal of Non-Crystalline*, no ano de 2018.

As divulgações dos resultados deste trabalho são descritas no Anexo 1: Divulgação dos resultados.

Capítulo 1: Vidro

A presença de vidros em nosso ambiente diário é tão comum que raramente notamos sua existência. Esse desprezo ocasional à família de materiais conhecidos como vidros nem sempre existiu. Os primeiros egípcios consideravam o vidro como um material precioso, como pode ser visto, pelas “pérolas de vidro” encontradas em túmulos e em máscaras dos antigos faraós. Os moradores das cavernas usavam pedaços lascados de obsidiana, um vidro vulcânico natural, como ferramentas e armas, *i.e.*, raspadores, facas, machados, e pontas de lanças e flechas (SHELBY, 2005; DOREMUS, 1994).

Uma vez que vidros naturais provaram ser tão úteis para o homem primitivo, não é de estranhar que o desejo de produzir vidros vem sendo desenvolvido há milhares de anos. Além disso, uma vez que todos os vidros conhecidos eram silicatos, não é surpreendente descobrir que os primeiros vidros feitos pelo homem eram também silicatos (SHELBY, 2005). Na verdade, muito poucos vidros não-silicato eram conhecidos antes de 1900.

Entretanto, os progressos nas técnicas de manufatura dos vidros e nas suas aplicações foram de rápido desenvolvimento, paralelamente com outras áreas da tecnologia (DOREMUS, 1994). Até o século XX, muitos destes avanços foram feitos empiricamente, usando o senso comum para guiar a experimentação. Contudo, a aplicação do conhecimento científico básico para produção e para novas aplicações do vidro tem ocorrido apenas nas últimas décadas (MENČÍK, 1992; DOREMUS, 1994). Assim, as primeiras teorias avançadas para explicar porque alguns materiais formam vidros basearam-se fortemente no conhecimento existente sobre o comportamento de silicatos fundidos e a estrutura de cristais a base de silicato. Estas teorias tendem a assumir que uma característica única de certos materiais fundidos leva à formação de vidro, enquanto que a ausência dessa característica impede a formação de vidros de outros materiais (SHELBY, 2005). Nas próximas seções é apresentado que tal característica é, na verdade, a transição vítrea.

Nas últimas décadas, tem sido observada a existência de um grande número de vidros não-silicatos. Na verdade, sabe-se agora que os polímeros e metais também podem ser usados para formar vidros, bem como um grande número de compostos não-óxidos e compostos inorgânicos (DOREMUS, 1994). Isto é, teoricamente todo material pode formar um vidro. Entretanto, as teorias da formação de vidro já não abordam a questão de porque um material específico irá formar um vidro, mas sim a questão do que é necessário fazer para que um dado material forme um vidro. Desde que a ênfase mudou de controle da formação do vidro por

meio da seleção de materiais, para o controle de formação de vidro por alterações no processamento, a importância da cinética de produção tornou-se evidente (BOURHIS, 2008).

1.1 Formação do vidro

Os vidros são sólidos amorfos. Um material é amorfo quando não tem ordem de longo alcance de seus constituintes, isto é, quando não existe regularidade no arranjo de seus constituintes moleculares em uma escala maior do que poucas vezes o tamanho desses grupos (DOREMUS, 1994; MEYERS e CHAWLA, 1999). Por exemplo, a distância média entre os átomos de silício na sílica vítrea (SiO_2) é de cerca de 3,6 Å, e não existe ordem entre esses átomos em distâncias maiores que 10 Å (CALLISTER JR, 2007). Um sólido é um material rígido, ou seja, não escoa quando sujeito a forças moderadas. Quantitativamente, um sólido pode ser definido como um material cuja viscosidade é maior que 10^{15} P (poises) (DOREMUS, 1994).

Os vidros podem ser formados a partir da solidificação de um material fundido, em geral substâncias inorgânicas, sem que ocorra a cristalização (DOREMUS, 1994; BOURHIS, 2008; MENČÍK, 1992). A formação do vidro por esse processo ocorre após a fusão da mistura de compostos. Após a fusão, no estado líquido, a estrutura de substâncias inorgânicas é desorganizada e os átomos estão em movimento contínuo. Como a maioria das substâncias o arrefecimento de seus materiais fundidos origina a cristalização de uma estrutura em uma temperatura precisamente definida e os átomos são arranjados em uma estrutura regular. Contudo, em algumas substâncias a cristalização ocorre muito lentamente devido à alta viscosidade do material fundido na temperatura de cristalização. Se o resfriamento é suficientemente rápido os átomos não podem se organizar em uma estrutura e surge apenas um pequeno rearranjo das partículas vizinhas (MENČÍK, 1992; DOREMUS, 1994). Um líquido super-resfriado é então obtido e sua viscosidade aumenta com o decréscimo da temperatura, fazendo com que o movimento das partículas seja dificultado até que praticamente cesse na então chamada temperatura de transformação. As partículas ficam então “congeladas” em um estado desordenado ou parcialmente ordenado exibindo um comportamento similar ao de um sólido elástico, até chegar a uma dada temperatura quando se tornam sólido rígido (MENČÍK, 1992).

Embora o *melting* seja a forma tradicional para obtenção de vidros existem outras formas, como sol-gel e a sinterização (DOREMUS, 1994). O sol-gel consiste, basicamente, na

reação de uma dispersão estável de partículas coloidais (alcóxidos de metais) em um fluido com sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo, o sol-gel resulta da agregação linear das partículas primárias (HIRATSUKA, SANTILLI e PULCINELI, 1995). Já a sinterização, baseia-se no tratamento térmico de pós de vidros, que são preparados e compactados, em geral, uniaxialmente ou isostaticamente com ou sem auxílio de temperatura. Este tratamento térmico é realizado em temperaturas elevadas, ligeiramente menores que a sua temperatura de fusão. Este processo cria uma alteração na estrutura microscópica dos elementos base devido aos mecanismos de transporte (LABORATÓRIO DE MATERIAL DIDÁTICO DO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS, 2005). Sua finalidade é obter uma peça sólida coerente (DOREMUS, 1994). Este processo permite também a adição de compostos, como impurezas, para obtenção de propriedades específicas, como aumento na resistência mecânica por reforçamento com alumina ou zircônia (BOCCACCINI, PEARCE e TRUSTY, 1997; DOREMUS, 1994; HLAVÁČ, 1983).

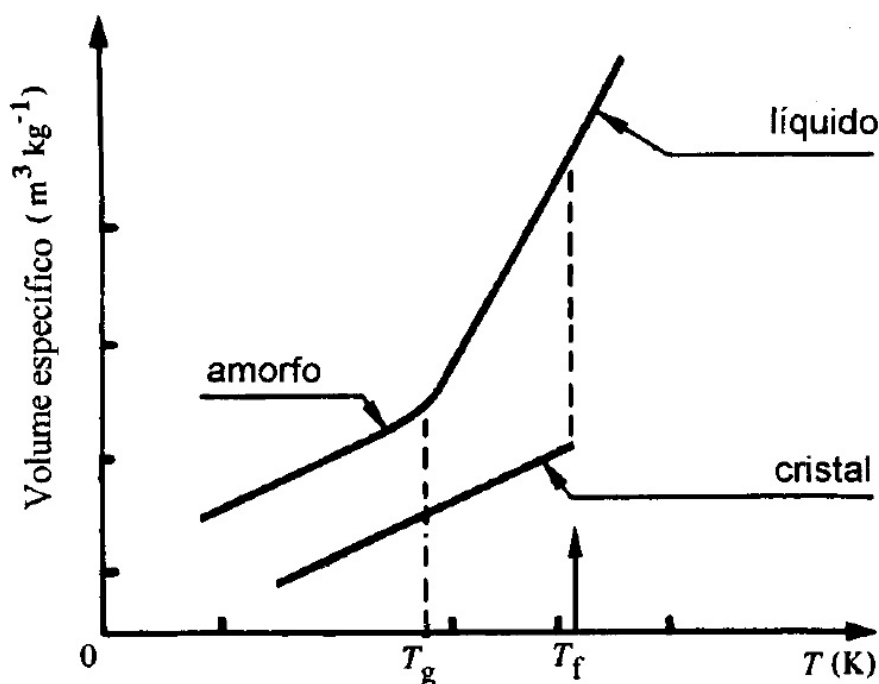
1.2 Definição do vidro

Na seção anterior, o vidro foi descrito como um sólido amorfo, sem ordenamento molecular de longo alcance, mas com ordenamento de curto alcance. Não obstante, apenas este fato é insuficiente para definir um vidro. Alguns autores preferem definir um vidro como “um material formado pelo resfriamento do estado líquido normal, o qual não apresenta mudança descontínua em qualquer temperatura, mas torna-se mais ou menos rígido com um progressivo aumento na sua viscosidade” (RAWSON, 1967), ou ainda como “um produto inorgânico da fusão que foi resfriado até uma condição rígida sem cristalização” (MENČÍK, 1992; DOREMUS, 1994). Entretanto, estes fatos ainda são insuficientes para definir um vidro, visto que, existem materiais amorfos que não são vidros, a exemplo de ligas metálicas de Ni-P, e que, como citado anteriormente, o processo por *melting* não é a única forma para obtenção de um vidro (PADILHA, 1997).

Quando um líquido formador de vidro é arrefecido, algumas de suas propriedades mudam bruscamente em uma estreita faixa de temperatura. A Figura 1.1 apresenta a variação do volume específico com a temperatura tanto para o caso de cristalização quanto para o caso de formação de fase amorfa. Durante o arrefecimento, quando acontece a cristalização, ocorre uma redução abrupta no volume específico na temperatura de fusão (T_f). Por outro lado, no

caso de formação de um sólido amorfo ocorre uma mudança de inclinação na curva de volume específico versus temperatura (SHELBY, 2005; DOREMUS, 1994; CALLISTER JR, 2007). Em outras palavras, a curva não apresenta descontinuidade, mas a taxa de variação do volume específico com a temperatura não é uniforme. A faixa de temperatura em que ocorre a mudança de inclinação é denominada temperatura de transição vítrea (T_g). Esta é uma característica específica dos vidros (DOREMUS, 1994; CALLISTER JR, 2007).

Figura 1.1: Variação do volume específico com a temperatura tanto na cristalização quanto na formação de fase amorfa



Fonte: Adaptado de PADILHA (1997).

Pode-se, então, definir mais rigorosamente o vidro como um material amorfo que apresenta transição vítrea (DOREMUS, 1994; CALLISTER JR, 2007; BOURHIS, 2008; HLAVÁČ, 1983).

Recentemente Zanotto e Mauro (2017) propuseram uma nova definição de vidro, na qual a justificativa é que a estrutura atômica de sólidos cristalinos é configurada em um arranjo termodinamicamente estável e que devem estar sujeitos a uma tensão de escoamento antes que ocorra qualquer deformação plástica ou fluência. Isso acontece de modo que o valor da tensão de escoamento aumenta com a diminuição da temperatura e é sempre maior do que a força da gravidade. Por fim, mesmo em temperaturas suficientemente baixas, um sólido amorfo pode ser capaz de se recristalizar por difusão atômica em uma escala de tempo suficientemente longa, mas não irá exibir escoamento viscoso. Em adição, sob uma condição

de aquecimento contínuo, ou em um tempo infinitamente longo com temperaturas diferentes de 0 K, todos os vidros, em algum momento, irão cristalizar.

Em resumo, o vidro pode ser visto como um estado especial da matéria que apresenta propriedades de sólidos em uma escala de tempo humana, mas sua estrutura não-cristalina, seu escoamento e sua cristalização tornam o vidro mais parecido com líquidos congelados fora do equilíbrio termodinâmico (ZANOTTO e MAURO, 2017).

Deste modo, Zanotto e Mauro (2017) definem o vidro como um estado da matéria, condensado, não-cristalino, fora do equilíbrio termodinâmico, que exhibe transição vítrea. E complementam que as estruturas dos vidros são similares as dos líquidos super-resfriados que os originam, e relaxam espontaneamente até o estado de líquido super-resfriado. Por fim, seu destino final, no limite de um tempo infinito, é a cristalização.

1.3 Vidros silicatos

Os vidros comerciais podem ser divididos em algumas categorias principais. A *sílica vítrea*, que é o vidro comercial de composição menos complexa, é usada para fibras ópticas e sistemas de transmissão ultravioleta e infravermelho, e para as aplicações que requerem altas temperaturas (DOREMUS, 1994; SHELBY, 2005; BOURHIS, 2008). Os vidros de *soda-cal* são os vidros produzidos em maior quantidade. A maior parte são vidros planos utilizados para janelas, espelhos, aplicações automotivas, recipientes e lâmpadas incandescentes (SHELBY, 2005; BOURHIS, 2008; HLAVÁČ, 1983). Os vidros *borossilicato* são conhecidos principalmente por sua resistência ao choque térmico e excelente durabilidade química e são usados para utensílios de cozinha, utensílios de laboratório, os dispositivos de tela plana como telas de televisão, dispositivos eletrônicos portáteis e lâmpadas fluorescentes (DOREMUS, 1994; SHELBY, 2005; BOURHIS, 2008; MENČÍK, 1992). As *fibras de vidro* são utilizadas para isolamento térmico e acústico e para a produção de tecidos de fibra de vidro resistentes à temperatura (DOREMUS, 1994; SHELBY, 2005). *Vidros contendo elementos pesados*, como chumbo, eram usados para tubos de televisão e raios catódicos tradicionais. Muitos outros tipos de vidros são produzidos em pequenas quantidades para aplicações muito restritas, incluindo ópticas, eletrônicas, biológicas, e outros usos (SHELBY, 2005).

As propriedades mais importantes dos vidros comerciais são a densidade, o índice de refração, o coeficiente de expansão térmica, a temperatura de transição vítrea, resistência

mecânica, dureza e módulo de elasticidade, e a durabilidade química (MENČÍK, 1992; HLAVÁČ, 1983; SHELBY, 2005).

Nos próximos itens serão descritos a sílica vítrea e os sistemas soda-cal e borossilicato, estes dois últimos objetos de estudo deste trabalho.

1.3.1 Sílica vítrea

O mais simples dos vidros silicatos é a sílica vítrea (SiO_2) e o estudo de sua estrutura molecular tem sido fundamental para o entendimento das estruturas de outros silicatos (DOREMUS, 1994; HLAVÁČ, 1983; BOURHIS, 2008). Esse entendimento começa com Goldschmidt reconhecendo a importância do arranjo tetraédrico dos íons de oxigênio ao redor dos íons de silício nos silicatos, e com o postulado de Zachariasen da rede tridimensional sem periodicidade, formado pela união desses tetraedros em seus vértices (DOREMUS, 1994).

Em todos os silicatos cristalinos, o número de coordenação dos íons silício para o oxigênio é quatro, então, o tetraedro de silício-oxigênio é o bloco de construção básico para estruturas de silicatos. Estes tetraedros podem estar ligados com nenhum ou até com quatro outros tetraedros por ligações silício-oxigênio em seus vértices, dependendo da concentração dos outros óxidos presentes. Na sílica vítrea cada tetraedro está ligado a outros quatro, gerando uma rede tridimensional (HLAVÁČ, 1983; DOREMUS, 1994). Zachariasen propôs que esta rede não tinha qualquer simetria ou periodicidade, e este modelo de rede aleatória é a mais aceita para descrever a estrutura da sílica vítrea (DOREMUS, 1994). Entretanto, alguns íons podem substituir o silício na rede silício-oxigênio, ou com íons compensadores de carga (alumínio e fosforo) ou não (germânio) (DOREMUS, 1994; HLAVÁČ, 1983).

Quanto um óxido alcalino ou alcalino terroso reage com a sílica para formar vidro, a rede silício-oxigênio é quebrada por um íon alcalino ou alcalino terroso, como é evidenciado pela viscosidade muito menor desses vidros quando comparado ao da sílica vítrea à mesma temperatura. Contanto que o número de unidades de M_2O ou MO , onde M é um íon metálico, seja menor que a razão de um pra um do número de unidades de SiO_2 , a rede de silício-oxigênio é preservada devido a cada tetraedro de silício-oxigênio que está ligado ao menos três outros tetraedros, a tendência de formar vidro da mistura é mantida. Assim, a estrutura base do vidro é preservada e provavelmente é similar a rede aleatória da sílica vítrea (DOREMUS, 1994; HLAVÁČ, 1983). Contudo, a distribuição destes íons de alcalinos ou alcalinos terrosos é incerta. Existem evidências convincentes que estes íons não se distribuem

uniformemente no vidro, mas que sua separação média é consideravelmente menor para uma distribuição uniforme (DOREMUS, 1994).

Quando mais óxidos alcalinos ou alcalinos terrosos são adicionados até uma razão de um pra dois, a rede torna-se cada vez mais interrompida, com alguns tetraedros ligados apenas a dois outros tetraedros. A formação do vidro torna-se progressivamente mais difícil, isso devido às taxas de nucleação e cristalização no vidro tornarem-se mais elevadas com a adição de mais óxidos alcalinos e alcalinos terrosos (DOREMUS, 1994).

1.3.2 Vidro soda-cal

Embora a sílica vítrea tenha muitas propriedades que a tornam desejável para aplicação como vidros planos, recipientes ou lâmpadas, a alta temperatura de fusão necessária para produzir a sílica vítrea ($> 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) opõe-se à sua aplicação para os produtos de consumo mais comuns, onde o custo é a força motriz por trás da escolha de composição do vidro (SHELBY, 2005). Em termos de quantidade, claramente os produtos mais produzidos são placas e recipientes de vidro de composições químicas baseadas no sistema ternário Na_2O - CaO - SiO_2 . Este sistema apresenta uma grande faixa de formação de vidro, precisando ter acima de 50 % em moles de SiO_2 (HLAVÁČ, 1983). O sistema parcial CaO - SiO_2 apresenta separação de fase acima da temperatura *liquidus* (temperatura mínima em que o material é totalmente líquido), *i.e.*, apresenta duas fases líquidas imiscíveis. Esta separação de fases também pode ocorrer no sistema ternário Na_2O - CaO - SiO_2 , mas é facilmente suprimida com a adição de grande quantidade de Na_2O (HLAVÁČ, 1983).

O desenvolvimento de composições do vidro soda-cal-sílica representa um compromisso entre as excelentes propriedades de sílica pura e o custo de produzir as quantidades maciças de vidro necessário para janelas, recipientes e iluminação elétrica. A adição de soda, na forma de carbonato de sódio, na sílica resulta em uma grande diminuição da temperatura de fusão. Infelizmente grandes quantidades de sódio também podem levar a diminuição da durabilidade química do vidro. A substituição de uma parte da soda por “cal vivo” (CaO) compensa parcialmente a redução da durabilidade química e resulta num vidro com uma temperatura de fusão razoável ($\approx 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$), enquanto se mantém propriedades aceitáveis para a maioria das aplicações de consumo (SHELBY, 2005; HLAVÁČ, 1983).

A adição de soda e cal à sílica produz um grande número de oxigênios não-ligados (NBO, *Non-Bridging Oxygens*), ou quebras na conectividade da rede. Estes átomos de

oxigênio não-ligados causam uma grande redução na viscosidade e temperatura de transição vítrea do vidro em relação à sílica vítrea (SHELBY, 2005). A maior parte do vidro comercial baseia-se no sistema ternário de soda-cal-sílica, com adições de pequenas quantidades de outros óxidos para ajustar as propriedades para aplicações específicas. As composições típicas de vidros de soda-cal-sílica comerciais são listadas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Composições dos vidros comerciais de soda-cal mais comuns.

Componente	Janelas	Recipientes	Lâmpadas incandescentes
(% em peso)			
SiO ₂	73	74	72
Na ₂ O	14	13	16
K ₂ O	–	0,3	1
MgO	4	0,2	4
CaO	9	11	3
Al ₂ O ₃	0,1	1,5	2
Fe ₂ O ₃	0,1	0,04	–
SO ₂	–	0,2	–

Fonte: SHELBY (2005)

A temperatura de transição vítrea de vidros de soda-cal-sílica comercial está na faixa de 550 a 580 °C. O coeficiente de expansão térmica é de cerca de $8 \text{ a } 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para os vidros comerciais, o que significa que estes vidros são muito mais suscetíveis a falhas por choques térmicos do que a sílica vítrea. A combinação de uma T_g baixa e um coeficiente de expansão térmico mais elevado limita drasticamente a aplicação de vidros soda-cal para os produtos que requerem um bom desempenho térmico. O uso desses vidros para lâmpadas incandescentes, por exemplo, requer o uso de bulbos com paredes finas, a fim de prevenir a baixa resistência ao choque térmico quando a lâmpada é ligada ou desligada.

O índice de refração e a densidade de vidros soda-cal são maiores do que as da sílica vítrea, devido ao preenchimento de interstícios na rede, por íons de sódio e de cálcio. Como resultado, a densidade aumenta para $\approx 2,5 \text{ g cm}^{-3}$, e o índice de refração para $\approx 1,51$. As pequenas variações destas propriedades com variações típicas na composição de vidro para vidros soda-cal comerciais raramente é de importância prática. A presença de sódio nestes vidros resulta em outra grande mudança em propriedades relativas à sílica vítrea. A sílica vítrea contém apenas níveis de impureza de íons monovalentes, por isso a resistividade elétrica é muito alta. A adição de sódio reduz drasticamente a resistividade elétrica do vidro

(SHELBY, 2005; HLAVÁČ, 1983; BOURHIS, 2008). As propriedades acima descritas para vários tipos de vidros soda-cal encontram-se resumidas na Tabela 1.2.

Tabela 1.2: Propriedades dos vidros comerciais de soda-cal mais comuns.

Propriedade	Janelas	Recipientes	Lâmpadas incandescentes
Densidade (g/cm^3)	2,53	2,52	2,50
Índice de refração	1,520	1,529	1,51
α (10^{-6} K^{-1}) (*)	9,5	9,0	9,5
Ponto de recozimento ($^{\circ}\text{C}$)	545	548	520
Constante dielétrica (**)	7,5	—	—

Fonte: SHELBY (2005)

Notas: (*) α é o coeficiente de expansão térmico; (**) constante dielétrica em 1 MHz e 20 $^{\circ}\text{C}$.

1.3.3 Vidro borossilicato

Os vidros baseados no sistema $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ apresentam uma boa resistência ao choque térmico, ou seja, esses vidros exibem um coeficiente de expansão térmico relativamente baixo ($< 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) em relação aos vidros comuns ($\alpha \approx 9,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para vidros soda-cal) (HLAVÁČ, 1983). Originalmente, estes vidros foram desenvolvidos para uso laboratorial, mas, desde então, tem sido encontrado um grande número de aplicações tecnológicas (HLAVÁČ, 1983). Esforços visando o desenvolvimento de vidros com um coeficiente de expansão mínimo levaram a invenção, e subsequente fabricação de um vidro conhecido sob a marca Pyrex (SULLIVAN e TAYLOR, 1919). Atualmente este tipo de vidro é fabricado como o mais representativo vidro resistente a temperatura em todos os países tecnologicamente desenvolvidos. A grande quantidade de SiO_2 requer alta temperatura de fusão (acima de 1600 $^{\circ}\text{C}$) e fornos com revestimentos refratários de alta qualidade (HLAVÁČ, 1983).

As fusões destes vidros do sistema $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ comumente apresentam o fenômeno da imiscibilidade metaestável, *i.e.*, separação em duas fases líquidas abaixo da temperatura *liquidus*. Tal fenômeno prejudica severamente a durabilidade química e pode ser suprimido por um tratamento térmico realizado abaixo da temperatura na qual ocorre a separação de fase (MENČÍK, 1992). A adição de alumina à composição diminui a temperatura de imiscibilidade para esta composição, permitindo a produção de um vidro, com uma escala de morfologia suficientemente fina para evitar a difusão de luz visível (SHELBY, 2005).

Contudo, a separação de fases originada pela imiscibilidade metaestável pode ser utilizada para obtenção de sílica vítrea de relativa pureza (acima de 98 % em peso). Turner e Winks descobriram em 1926, que B_2O_3 e Na_2O podiam ser quase que completamente extraídos de alguns vidros desse sistema que possuíam acima de 20% de B_2O_3 por lixiviação em solução aquosa de HCl, produzindo um esqueleto frágil de SiO_2 (HLAVÁČ, 1983). Isto era possível devido a este fenômeno ser causado pela separação do vidro em duas fases contínuas e interpenetradas (HLAVÁČ, 1983; SHELBY, 2005).

Vidros borossilicato são produzidos numa grande variedade de composições. As composições mais comuns de alguns vidros comerciais de borossilicato estão listadas na Tabela 1.3. Muitos destes vidros, especialmente aqueles com base no sistema ternário Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 , dependem da existência da separação de fase para que se obtenham suas propriedades desejáveis, enquanto muitos outros são homogêneos. Como resultado, as propriedades destes vidros também variam ao longo de uma vasta faixa de valores (SHELBY, 2005).

Tabela 1.3: Composições dos vidros comerciais de borossilicato mais comuns.

Componente (% em peso)	Material de laboratório (CGW 7740)	Aplicações elétricas (CGW 7070)	Substratos (CGW 7059)
SiO_2	81	72	49
LiO_2	—	0,5	—
Na_2O	4	0,5	—
K_2O	—	1	—
BaO	—	—	25
Al_2O_3	2	1	10
B_2O_3	13	25	15

Fonte: SHELBY (2005)

Em geral, estes vidros são escolhidos para as suas aplicações, porque eles têm tanto melhor resistência ao choque térmico, melhor durabilidade química, ou maior resistividade elétrica do que os vidros de soda-cal (SHELBY, 2005). A melhoria na resistência ao choque térmico resulta de um coeficiente de expansão térmico mais baixo, com valores para vidros de borossilicato típicos entre os de sílica vítrea e vidros de soda-cal-sílica. A melhor durabilidade química e maior resistividade elétrica destes vidros são o resultado de uma morfologia plana para o silicato de boro no caso de vidros com separação de fase, ou na ausência de mobilidade

de íons monovalentes para vidros de borossilicato homogêneos (SHELBY, 2005; HLAVÁČ, 1983; BOURHIS, 2008).

O vidro borossilicato com separação de fase mais conhecido é o Pyrex. Este vidro em particular contém cerca de 81% SiO₂, 13% B₂O₃, 4% de Na₂O, e 2% Al₂O₃ (percentuais em peso) (SHELBY, 2005). Com esta composição aproximada este vidro possui morfologias constituídas por uma matriz rica em sílica ($\approx 98\%$ em peso de sílica), com gotículas dispersas de um vidro que contém a quase totalidade do óxido de sódio e óxido bórico, juntamente com o excesso de sílica não encontrado na matriz de vidro. A adição de alumina à composição inibe a separação de fase, resultando em um vidro macroscopicamente homogêneo. O produto é transparente e incolor (HLAVÁČ, 1983). Uma vez que o vidro da matriz é a sílica quase pura, enquanto que os íons de sódio monovalentes são isolados em gotículas dispersas, a durabilidade química e a resistividade elétrica do produto são idênticas aos da sílica vítrea. Outras propriedades como densidade, índice de refração e o coeficiente de expansão térmica deste vidro são médias ponderadas em volume das propriedades das duas fases vítreas, com valores entre os esperados para os vidros soda-cal e sílica vítrea (SHELBY, 2005). Algumas propriedades dos vidros de borossilicato comuns encontram-se resumidas na Tabela 1.4.

Tabela 1.4: Propriedades dos vidros comerciais de borossilicato mais comuns.

Propriedade	Material de laboratório (CGW 7740)	Aplicações elétricas (CGW 7070)	Substratos (CGW 7059)
Densidade (g·cm ⁻³)	2,33	2,13	2,76
Índice de refração	1,474	1,469	1,53
α (10 ⁻⁶ K ⁻¹) (*)	3,25	3,2	4,6
Ponto de recozimento (°C)	570	496	639
Constante dielétrica (**)	4,6	4,1	5,9

Fonte: SHELBY (2005)

Notas: (*) α é o coeficiente de expansão térmico; (**) constante dielétrica em 1 MHz e 20 °C.

Outros vidros de borossilicato são homogêneos. Estes vidros têm tipicamente temperaturas de fusão consideravelmente superiores aos vidros de soda-cal (SHELBY, 2005; BOURHIS, 2008; HLAVÁČ, 1983). A utilização de concentrações muito mais altas de alumina resulta na supressão ou eliminação de separação de fases. Muitos destes vidros são baseados em sistemas de borossilicato com elementos alcalinos terrosos, em vez do sistema borossilicato e sódio. Como resultado, eles são mais refratários e têm maior durabilidade química e resistividade elétrica de vidros contendo íons monovalentes (SHELBY, 2005).

1.4 Propriedades mecânicas dos vidros

As propriedades dos vidros têm sido o objeto de um grande número de trabalhos envolvendo relações entre as propriedades mecânicas, propriedades térmicas, estrutura e composições químicas dos vidros, bem como os respectivos métodos de medidas (HLAVÁČ, 1983). Nesta seção, são apresentadas as principais características das propriedades mecânicas mais significantes a este trabalho.

1.4.1 Resistência mecânica do vidro

A falha do vidro, em temperaturas abaixo da transição vítrea, tem comportamento frágil. A fratura ocorre em tensões muito menores quando a amostra é carregada sob tração do que quando carregada sob compressão e é de extrema importância para aplicações de vidros (DOREMUS, 1994).

O primeiro a descrever um critério para a tensão ideal de ruptura foi Orowan em 1949 (MEYERS e CHAWLA, 1999). Em seu trabalho, Orowan descreve um critério de ruptura em termos da energia elástica armazenada, energia superficial (duas novas superfícies geradas após a fratura) e a estrutura atômica, que, sob o estado de tensão trativa, foi determinada como (BOURHIS, 2008):

$$\sigma = \sqrt{\frac{E\gamma}{r_0}}, \quad (1.1)$$

onde E é o módulo de elasticidade, γ é a energia de superfície e r_0 é a distância interatômica entre os átomos componentes que, para os vidros silicatos, é a distância entre o oxigênio e o silício. A equação (1.1) mostra que a tensão na fratura aumenta junto com o módulo de elasticidade e com a energia de superfície. A Tabela 1.5 apresenta valores típicos do módulo de elasticidade e energia de superfície para diferentes vidros. Considerando para um vidro soda-cal, $E = 70$ GPa, $\gamma = 0,6$ J/m² (Tabela 1.5) e $r_0 = 0,15$ nm, encontramos uma resistência teórica igual a 16 GPa. Na prática, esse valor está bem acima dos valores experimentais e usuais (50 MPa para o vidro plano). Essa grande discrepância é atribuída à presença de trincas na superfície do vidro (SHELBY, 2005). Contudo, observou-se também, que a resistência era muito dependente da forma do objeto de vidro, por exemplo, as fibras de vidro mostram uma resistência muito maior que a do vidro plano (BOURHIS, 2008).

Tabela 1.5: Valores para o módulo de elasticidade (E), energia de superfície (γ) e tenacidade à fratura (K_{IC}) para diferentes vidros.

Vidro	E (GPa)	γ (J/m ²)	K_{IC} (MPa m ^{1/2})
Sílica	73	0,65	0,74-0,81
Soda-lime	70-75	0,4-1	0,72-0,82
Borossilicato	64-89	0,63	0,75-0,82

Fontes: ABEN e GUILLEMET (1993); SHELBY (2005); BOURHIS (2008).

A Tabela 1.5 mostra, também, o valor de tenacidade à fratura (K_{IC}) em temperatura ambiente para diferentes vidros óxido. Esses valores estão dentro de um pequeno intervalo de 0,7-0,8 MPa·m^{1/2}. Consequentemente, a resistência mecânica de amostras de vidro óxidos depende principalmente dos defeitos (microtrincas). De fato, há uma diferença dramática entre a resistência das fibras de vidro e a de um vidro plano, pois o processo e uso, respectivos, induzem falhas em diferentes escalas (SHELBY, 2005; BOURHIS, 2008).

A maneira mais simples de testar um vidro em tensão é, em princípio, tracionar uma haste ou fibra, embora seja preciso observar que, na prática, existem várias dificuldades em fixar os espécimes no equipamento. A flexão de três e quatro pontos é frequentemente utilizada, bem como a flexão biaxial e os testes de compressão diametral (ZHOU, WANG e XIA, 2006).

O vidro é um material dito frágil em uma temperatura bem abaixo de T_g e deforma-se elasticamente até a fratura (Figura 1.2). No domínio elástico (domínio 1 em Figura 1.2), a curva de carga de tração uniaxial $\sigma(\varepsilon)$ de uma amostra de vidro é então linear.

A tensão σ é escrita como (MEYERS e CHAWLA, 1999):

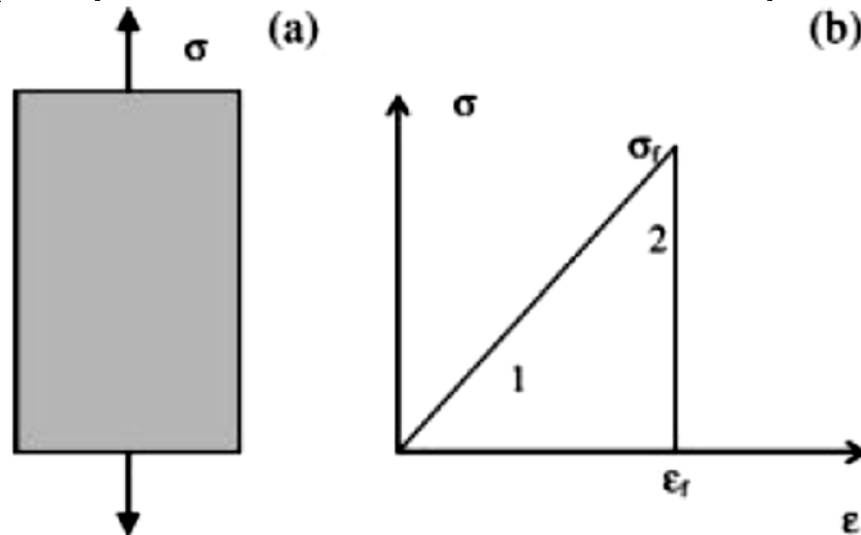
$$\sigma = \varepsilon E, \quad (1.2)$$

onde ε é a deformação elástica e E o módulo de elasticidade.

Um valor maior de E significa um material mais rígido, ou seja, uma maior resistência às deformações elásticas. Enquanto o material se deforma ao longo do eixo de carregamento, também é induzida uma deformação lateral cuja amplitude depende da razão de Poisson. O módulo de elasticidade depende da composição do vidro e reflete tanto a força de ligação interatômica quanto a conectividade da rede (densidade de empacotamento, C_g) (BOURHIS, 2008). Observa-se que os módulos de elasticidade dos vidros aumentam em conjunto com a temperatura de transição vítrea (Figura 1.3(a)). Os vidros metálicos que mostram temperaturas de transição abaixo dos vidros óxidos possuem um módulo de elasticidade muito maior

devido à sua maior densidade de empacotamento ($C_g \sim 0,7$ em comparação com 0,5 para vidros comuns) (GREAVES, GREER, *et al.*, 2011).

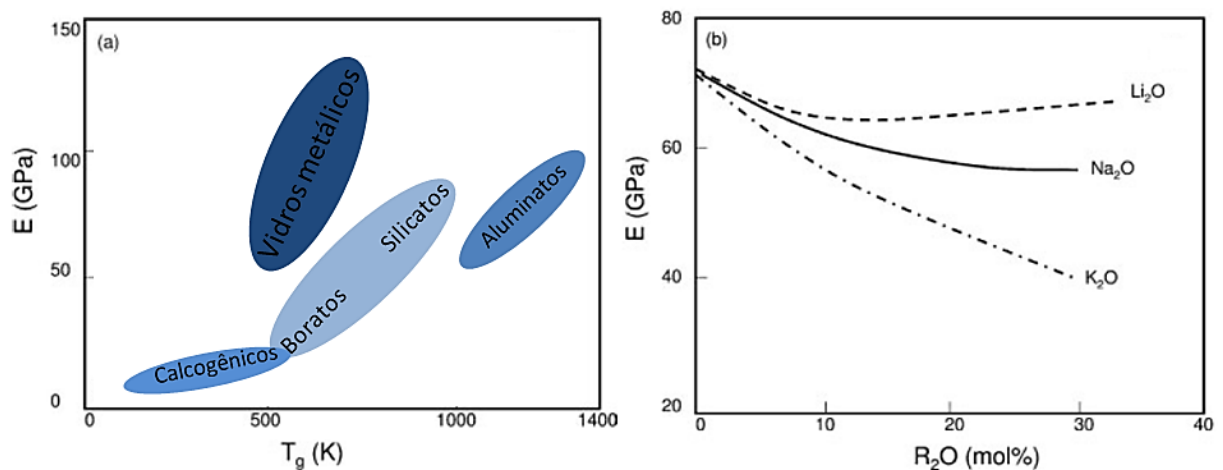
Figura 1.2: Representação de uma amostra sob tensão e sua curva tensão-deformação.



Fonte: Adaptado de BOURHIS (2008).

Notas: (a) representação de uma amostra sob tensão trativa; (b) curva de tensão-deformação ($\sigma - \epsilon$). No domínio 1, a inclinação da reta é o módulo de elasticidade. O domínio 2 corresponde à fratura, onde σ_f e ϵ_f são a tensão e a deformação na ruptura, respectivamente.

Figura 1.3: Módulo de elasticidade em função de T_g e da concentração dos modificadores



Fonte: Adaptado de BOURHIS (2008).

Notas: (a) Módulo de elasticidade em função da temperatura de transição vítrea para diferentes composições; (b) Módulo de elasticidade em função da concentração de modificadores para um vidro silicato.

Quando óxidos modificadores são introduzidos na rede dos vidros óxidos, estes átomos ocupam espaços vazios da rede enquanto enfraquecem a mesma, induzindo NBO's.

Estes dois fenômenos, aumento da densidade de empacotamento e criação de NBO's, desempenham papéis opostos (BOURHIS, 2008). A tendência resultante em vidros silicato é mostrada na Figura 1.3(b), onde é observado que o último fenômeno é predominante, já que os módulos de elasticidade de vidros silicato são observados abaixo do módulo de elasticidade da sílica (Tabela 1.5), seja qual for o tamanho iônico do álcali introduzido ($K^+ > Na^+ > Li^+$). Em contraste como um modificador, o óxido B_2O_3 participa da rede do vidro e permite manter e, até mesmo, aumentar o módulo de elasticidade (LIVSHITS, TENNISON, *et al.*, 1982).

O domínio elástico é terminado por falha catastrófica (domínio 1 na Figura 1.2) e a área sob a curva linear correspondente à energia elástica armazenada no campo. Os vidros metálicos permitem um grande armazenamento de energia elástica pois apresentam elevada resistência. A fratura é um evento dramático que deve ser evitado. As têmperas térmica e química foram desenvolvidas para reforçar o vidro. Na prática, o campo de tensão é muito mais complexo do que o exemplo analisado aqui sob uma tensão trativa uniforme e uniaxial. A fratura ocorrerá em zonas intensamente tensionadas. Portanto, é de extrema importância compreender a fratura para melhorar a resistência e prever o domínio em que os artigos de vidro podem ser utilizados com segurança. A fratura depende das propriedades intrínsecas, mas mais importante sobre elas, as extrínsecas (induzidas por processos e falhas induzidas por danos) que tornam o problema muito complexo (BOURHIS, 2008).

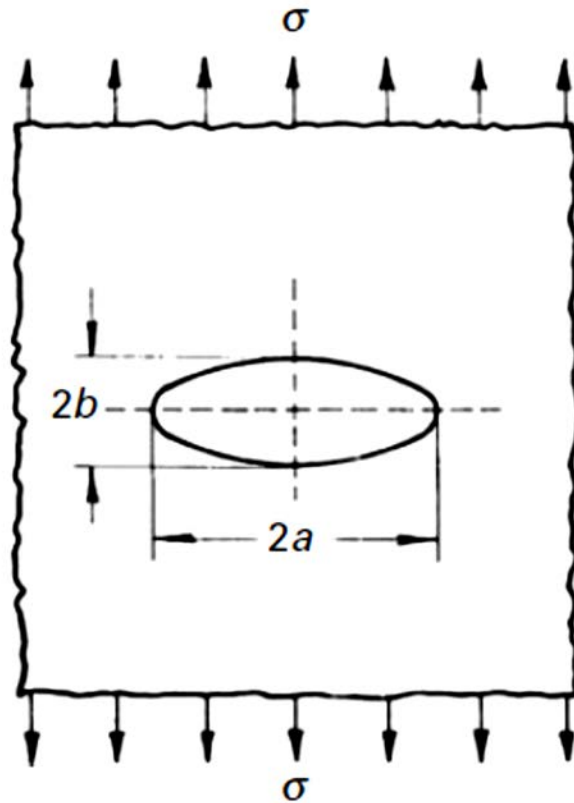
Consideremos um espécime contendo uma falha de tamanho $2a$ carregada sob uma tensão trativa uniforme σ (Figura 1.4).

A concentração de tensão (fator de intensidade de tensão, K), será dada por (MEYERS e CHAWLA, 1999):

$$K = \sigma Y \sqrt{a}. \quad (1.3)$$

A falha irá ocorrer quando K atingir um valor crítico, isto é, K_{IC} , o qual é relacionado com o módulo de elasticidade E e a energia de superfície γ , por $K_{IC} = \sqrt{2E\gamma}$ (BOURHIS, 2008). O parâmetro Y é um fator geométrico relacionado à forma da falha, que pode ser encontrada em (SIH, 1972) e (SCHALKE, 1981). Geralmente $Y = \sqrt{\pi}$ é válido para uma trinca em uma amostra infinita.

Figura 1.4: Representação de uma amostra sob tração contendo uma falha com extensão $2a$ por $2b$.



Fonte: Adaptado de MEYERS e CHAWLA (1999).

Logo, nas condições em que ocorre a trinca, a equação (1.3) pode ser escrita como (BOURHIS, 2008):

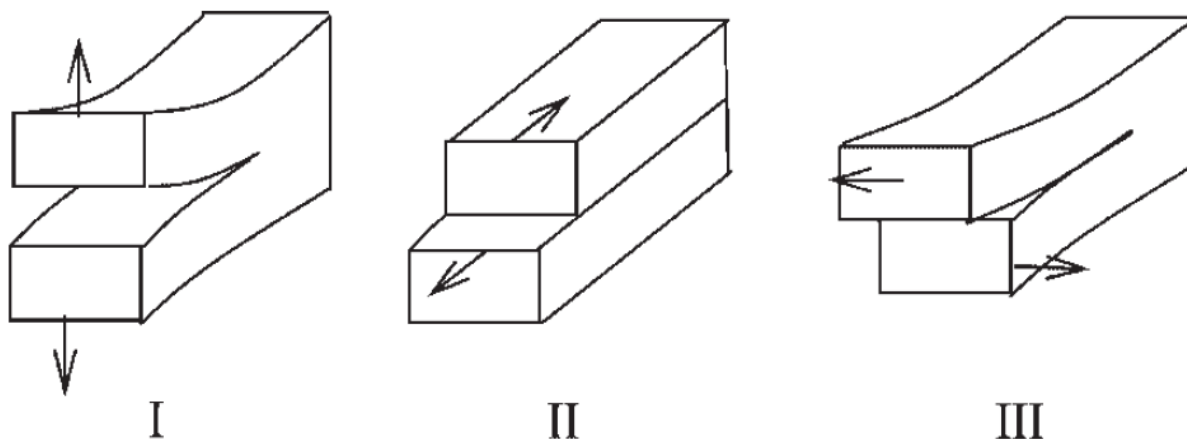
$$K_{IC} = \sigma_f Y \sqrt{a}, \quad (1.4)$$

ou:

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{Y \sqrt{a}}. \quad (1.5)$$

A equação (1.5) mostra que a tensão de fratura aumenta com a tenacidade e diminui com o tamanho da trinca. Neste exemplo, é assumido que não existem tensões residuais, isto é, o vidro está completamente livre de tensões oriundas de uso e processos de fabricação. Além disso, foi considerada apenas a abertura da trinca ocorrendo pelo modo I, a qual é mais comumente observada em comparação com os modos II e III, que correspondem, respectivamente, ao modo de deslizamento e ao “rasgamento” (Figura 1.5).

Figura 1.5: Modos de abertura de trinca.



Fonte: Adaptado de BOURHIS (2008).

Notas: Representação esquemática dos três modos de fratura, nomeadas de modo I, II e III. Modo I: o modo de abertura é causado pelo carregamento perpendicular ao plano da trinca. Modo II: o modo de deslizamento é produzido por forças paralelas ao plano da trinca e perpendicular à linha da trinca. Modo III: o modo de rasgamento é produzido por forças paralelas à superfície da trinca e à linha da trinca.

1.4.1.1 Tenacidade à fratura por indentação

A tenacidade à fratura, ou fator de intensidade de tensão crítica, é um importante parâmetro necessário para a predição do desempenho mecânico de materiais estruturais. Para a realização de sua medida, está disponível, uma grande variedade de métodos experimentais, um desses métodos é o da indentação, o qual fornece valores para o Modo I do fator de intensidade de tensão crítica (K_{Ic}) (NIIHARA, MORENA e HASSELMAN, 1982; JOHNSON, 1970; QUINN e BRADT, 2007). Este método é de grande serventia para materiais frágeis com baixa tenacidade à fratura, uma vez que é simples e rápido, permitindo o uso de amostras de tamanho pequeno. A princípio, o método por indentação necessita de medidas de tamanhos das trincas formadas ao redor da indentação em cargas que excedem a carga crítica (P_c) necessária para gerar trincas na vizinhança da indentação (NIIHARA, MORENA e HASSELMAN, 1982).

O advento da mecânica da fratura por indentação forneceu uma base fundamental para a análise da aparentemente complexa resposta deformação/fratura de materiais cerâmicos em eventos controlados de contato por pontas (FISCHER-CRIPPS, 2007). Com este desenvolvimento na compreensão analítica existe uma crescente percepção de que o penetrador agudo tem um potencial considerável como uma microsonda para caracterizar quantitativamente propriedades mecânicas. Em comparação com outras técnicas de testes convencionais, o conceito da indentação oferece uma simplicidade única e economia na

realização dos testes (FISCHER-CRIPPS, 2004; FISCHER-CRIPPS, 2007). As recentes pesquisas de vários métodos em mecânica da fratura para aplicações em materiais frágeis são importantes para colocar a fratura por indentação em perspectiva no cenário tecnológico atual (FISCHER-CRIPPS, 2007; QUINN e BRADT, 2007).

A ideia de que o tamanho das trincas geradas por indentação pode ser utilizada para quantificar a tenacidade à fratura foi reconhecida por Palmqvist (ANSTIS, CHANTIKUL, *et al.*, 1981) em fundamentações empíricas. Palmqvist trabalhou com carbeto metálico e utilizou um indentador piramidal de diamante do tipo Vickers para produzir trincas padrões. Com certa perspicácia, ele foi hábil em estabelecer algumas das mais importantes variáveis na mecânica da fratura, incluindo a dureza (ANSTIS, CHANTIKUL, *et al.*, 1981; ANDERSON, 2005). No entanto, a extensão da abordagem para vidros e cerâmicas tem sido surpreendentemente lenta.

A primeira tentativa de utilizar métodos de indentação para determinar parâmetros de fratura em materiais mais frágeis foi feita utilizando a geometria de trincas cônicas produzida por penetradores esféricos no contato hertziano (ANDERSON, 2005; ANSTIS, CHANTIKUL, *et al.*, 1981). A parte inicial do cone durante a indentação encontra-se inteiramente abaixo da superfície, o que limita as observações diretas aos materiais transparentes. É a ausência aparente desta limitação nos sistemas de trinca associados com a ponta Vickers e outras pontas agudas, que tem sido o principal responsável pela renovação do interesse da ideia de Palmqvist. As trincas pertinentes, neste caso, formam planos medianos que contêm o eixo de carregamento e os eixos de simetria de impressão da dureza de contato, os traços radiais característicos na superfície da amostra, convenientemente, fornecem um registro do crescimento da trinca, que é facilmente passível de medição após a indentação (ANSTIS, CHANTIKUL, *et al.*, 1981).

A Figura 1.6 apresenta uma representação do padrão de indentação para ponta Vickers, na qual são observadas a deformação e a fratura, onde P é a carga aplicada, a e c são as dimensões características da impressão residual e da trinca radial/mediana, respectivamente.

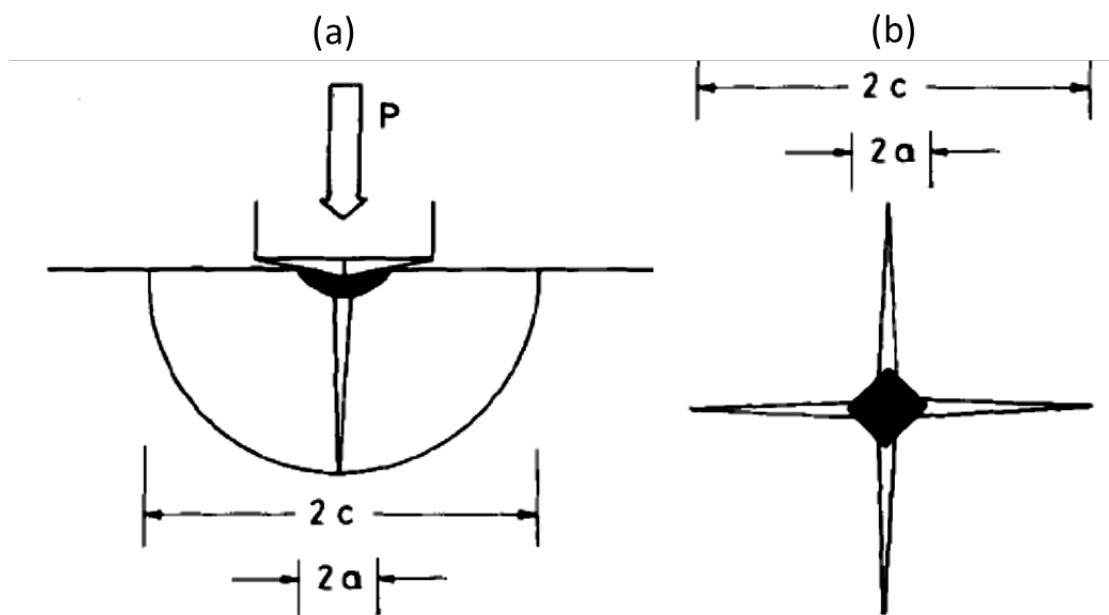
Anstis e colaboradores (ANSTIS, CHANTIKUL, *et al.*, 1981) mostram, por análise dimensional, que estes parâmetros estão relacionados com a dureza (H) e a tenacidade (K_c) do material indentado por:

$$H = \alpha_0 \frac{P}{a^2}, \quad (1.6)$$

$$K_c = \frac{P}{\beta_0 c^{3/2}}, \quad (1.7)$$

onde α_0 e β_0 são constantes numéricas: para o indentador Vickers $\alpha_0 = 1,854$ se a for dado como a meia diagonal da impressão e H for identificado como a pressão média de contato; β_0 corresponde a um complexo fator geométrico, incorporando efeitos de interação devidos a presença de espécimes livres, trincas em múltiplos planos, etc., e é usualmente determinada experimentalmente.

Figura 1.6: Representação da deformação/fratura de uma indentação com ponta Vickers.



Fonte: Adaptado de ANSTIS, CHANTIKUL, *et al.* (1981).

Um segundo sistema de trincas, chamado lateral, é normalmente gerado somando-se ao sistema da trinca radial/mediana, ilustrado na Figura 1.6 (a). As trincas laterais propagam-se para fora da zona de deformação, por baixo da superfície indentada, e pode interagir com o sistema radial. Com alta carga aplicada, elas se dirigem para cima para interceptar a superfície, causando o lascamento. A análise que se segue limita-se a cargas inferiores ao limiar de lascamento, e prossegue na suposição de que as interações lateral/radial podem ser acomodadas dentro de um termo constante χ_r (ANSTIS, CHANTIKUL, *et al.*, 1981).

O campo de tensão contribui com duas componentes para a rede de força motriz no sistema da trinca, isto é, uma componente elástica (reversível) e uma componente residual (irreversível). Na superfície da indentação em um vidro a componente elástica é compressiva,

o componente residual é trativa. Assim, as trincas radiais crescem para seus comprimentos finais (Figura 1.6(b)), tal como a carga do penetrador é removida, isto é, com a remoção do campo de restrição elástica. A força motriz residual é, portanto, a principal responsável pela expansão do sistema de trinca em sua configuração final. Para trincas bem desenvolvidas, $c \gg a$, as trincas tipo semicircular podem ser consideradas como centradas na zona de deformação, caso em que a força de acionamento pode ser adequadamente caracterizada por um fator de intensidade de tensão residual de forma simples (ANSTIS, CHANTIKUL, *et al.*, 1981):

$$K_r = \chi_r \frac{P}{c^{3/2}}, \quad (1.8)$$

Onde χ_r é uma constante. A consideração detalhada de como o volume da impressão plástica é acomodado pela vizinhança elástica mostra que esta constante depende da relação do módulo de Young para a dureza, E/H , para uma potência de aproximadamente meio:

$$\chi_r = \S_V^R \left(E/H \right)^{1/2}, \quad (1.9)$$

onde $\S_V^R$ é uma constante que independe do material para trincas radiais produzidas por indentadores Vickers.

As equações (1.8) e (1.9) fornecem a base para qualquer análise de mecânica da fratura pós-indentação. Supondo que o primeiro sistema de trincas é sujeita a condições de equilíbrio mecânico durante e após o acontecimento do contato, de tal forma que as trincas radiais permanecem estáveis, então $K_r = K_c$. Define-se K_c como fator de intensidade de tensão crítico (MEYERS e CHAWLA, 1999). Denotando $c = c_0$ como a dimensão apropriada da trinca para esta configuração de equilíbrio após a indentação, obtemos:

$$K_c = \chi_r \frac{P}{c_0^{3/2}} = \S_V^R \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c_0^{3/2}}, \quad (1.10)$$

onde a equação (1.10) é a equação básica para avaliar a tenacidade do material. Comparando com a equação (1.8), indica que χ_r se relaciona com a resposta da tensão/deformação intrínseca do material indentado, como refletido pelos parâmetros na equação (1.9), o que dá origem a forças residuais responsáveis pela abertura da trinca. Dada a informação sobre estes parâmetros, segue-se que K_c é obtido a partir de medidas do tamanho da trinca c_0 após o contato, em função da carga máxima P .

1.4.2 Razão de Poisson

A razão de Poisson ν compara as deformações nas direções transversais ε_t e longitudinais ε_l sob tensão uniaxial, de modo que (GREAVES, GREER, *et al.*, 2011):

$$\nu = -\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_l}. \quad (1.11)$$

Para os materiais isotrópicos ν pode ser expresso em termos do módulo volumétrico K_v e do módulo de cisalhamento G , que se relacionam com a mudança de tamanho e forma respectivamente (GREAVES, GREER, *et al.*, 2011):

$$\nu = \frac{3\frac{K_v}{G} - 2}{6\frac{K_v}{G} + 2}. \quad (1.12)$$

Isso define limites numéricos para a razão de Poisson, uma vez que $0 \leq K_v/G < \infty$ têm-se que $-1 \leq \nu \leq 1/2$.

A razão de Poisson está intimamente ligada à forma como os elementos estruturais são compactados. Para vidros metálicos com base em ouro ou platina, por exemplo, que representam alguns dos metais mais densos devido à variedade dos tamanhos de átomos, $\nu \rightarrow 1/2$. Os metais cristalinos tem uma compactação menor para o qual $\nu \approx 1/3$. Em contrapartida, a densidade de sólidos covalentes é menor e também a razão de Poisson (GREAVES, GREER, *et al.*, 2011).

Materiais complexos, como os vidros, seguem tendências simples. Neste caso, a densidade de empacotamento atômica C_g é definida como a relação entre o volume teórico mínimo ocupado pelos íons e o volume efetivo correspondente do vidro. Por exemplo, C_g é cerca de 0,52 para um vidro de janela padrão e 0,45 para vidro de sílica. Uma estimativa da densidade de empacotamento em vidros metálicos pode ser obtida usando os raios atômicos dos metais constituintes correspondentes. A razão de Poisson, que cobre uma ampla gama de vidros inorgânicos, aumenta quase que monotonicamente com C_g . Eventualmente, dentro de intervalos de composição limitados, tendências lineares podem ser observadas (ROUXEL, 2007). Muito antes, em 1975, Makishima propôs que $\nu = \frac{1}{2} - \frac{1}{7,2C_g}$ para vidros silicato, mas sem ter conhecimentos precisos de parâmetros da estrutura atômico do vidro, como distância interatômica e número de coordenação (MAKISHIMA e MACKENZIE, 1975).

No entanto, uma comparação direta da razão de Poisson para amostras de mesma composição e estrutura inicial, mas submetida a tratamentos que afetam a densidade de empacotamento (prensagem isostática, agitação, recozimento para promover o relaxamento estrutural) fornece evidências claras de um aumento sensível de ν na maioria dos casos (ZHA, HEMLEY, *et al.*, 1994; ANTÃO, BENMORE, *et al.*, 2008; NICHOLAS, SINOGEIKIN, *et al.*, 2004). Por exemplo, para o vidro de sílica, ν varia entre 0,15 e 0,19 em condições ambientes. Após tratamentos sob alta pressão (tipicamente acima de 10 GPa), ν aumenta para 0,25 (ROUXEL, JI, *et al.*, 2010), atingindo 0,33 acima de 30 GPa (ZHA, HEMLEY, *et al.*, 1994). O aumento de ν com C_g é observado ao longo de carregamentos no regime elástico ou após densificação permanente (ROUXEL, JI, *et al.*, 2010). Uma manifestação direta das correlações entre ν , C_g e densificação (ROUXEL, JI, *et al.*, 2008) diz respeito à forma como o material se deforma sob alta pressão de contato, como durante a indentação (ROUXEL, JI, *et al.*, 2010). Para materiais com baixo C_g (sílica vítrea e materiais porosos) existe um volume livre suficiente para a densificação, de modo que a tensão seja acomodada pelo colapso do material abaixo da área de contato. Para materiais de alto C_g (metais preciosos, vidros metálicos, argila), a deformação é quase isocórica ou envolve alguma dilatação e procede por cisalhamento localizado (LEWANDOWSKI e GREER, 2006; JI, ROBIN e ROUXEL, 2009; ROUXEL, JI, *et al.*, 2010). A deformação durante a indentação é principalmente uma projeção do comportamento elástico antes de atingir o limite de escoamento plástico, ou seja, se no regime elástico o material altera seu volume, predominantemente haverá compactação; se o material altera sua forma, haverá predominantemente cisalhamento (GREAVES, GREER, *et al.*, 2011).

Os materiais com baixa razão de Poisson são mais facilmente compactados do que cisalhados, enquanto aqueles com alta razão de Poisson resistem à compressão e favorecem o cisalhamento (ROUXEL, JI, *et al.*, 2010). A capacidade de um material dissipar a energia do carregamento elástico por qualquer mecanismo de deformação permanente, em última análise, rege sua resistência ao trincamento (GREAVES, GREER, *et al.*, 2011).

1.4.3 Mecanismos de deformação em vidros

Com o advento de vidros planos para uso em telas de TV, monitores e dispositivos de tela sensível ao toque, as propriedades mecânicas de superfície, como a resistência a riscos e fraturas, emergem como propriedades importantes do material (GROSS, TOMOZAWA e

KOIKE, 2009). Essas propriedades são geralmente avaliadas usando o método de microindentação de vidros, relacionando a dureza com a resistência aos riscos, e, relacionando a resistência ao início da trinca (ou a carga para o início da trinca) à resistência à fratura (SEHGAL e ITO, 1998). Durante o processo de indentação a deformação pode ocorrer de três maneiras diferentes: uma deflexão elástica da superfície totalmente recuperada após o descarregamento, um escoamento plástico de um volume conservativo de material induzido pelas tensões de cisalhamento e uma densificação de um volume não conservado de material em uma região hemisférica sob a indentação (ROUXEL, JI, *et al.*, 2010). Uma compreensão física desses processos de deformação é crucial para estabelecer modelos preditivos precisos de propriedades relacionadas à indentação. Por exemplo, os mecanismos de deformação são usados em um modelo semi-empírico para calcular a dureza de indentação em função da composição (YAMANE e MACKENZIE, 1974). O modelo prevê bem a dureza usando apenas dados qualitativos para a variação composicional dos mecanismos de deformação. Mais recentemente, foi estabelecida uma abordagem para prever a dureza do vidro em função das composições químicas, que se baseia em uma teoria de vínculo dependente da temperatura (SMEDSKJAER, MAURO e YUE, 2010). Os valores de dureza de uma série de vidros podem ser previstos usando esta abordagem e estão de acordo com as medidas. No entanto, essa teoria dependente da temperatura não leva em consideração os diferentes processos de deformação que ocorrem durante a indentação. Isso é o que os autores atribuem como motivo principal das discrepâncias entre os valores de dureza calculados e medidos ao estender o método às composições de vidro de borossilicato (SMEDSKJAER, MAURO e YUE, 2010).

Uma relação entre a fratura do vidro e as contribuições relativas da densificação e deformação plástica tem sido sugerida por Kato e colaboradores (KATO, YAMAZAKI, *et al.*, 2010). Eles discutem que a iniciação da trinca é governada pela tensão residual induzida pela deformação plástica. À medida que a deformação plástica aumenta com a carga aplicada, a tensão residual atingirá um valor crítico em algum momento, assim, as trincas serão iniciadas. Embora a deformação plástica aumente universalmente com a carga aplicada (e a quantidade relativa de densificação diminua), existem diferenças significativas no grau de deformação plástica exibida pelas composições dos vidros, levando à fratura em diferentes cargas (HERMANSEN, MATSUOKA, *et al.*, 2013).

O mecanismo de densificação é predominante em vidros como a sílica, em vidros silicatos e em borossilicatos, os quais apresentam estruturas atômicas de baixa densidade e razão de Poisson inferior a 0,20. Durante o processo de indentação, a compressão local gerada

causa uma quebra da estrutura destes vidros, fazendo com que seu volume diminua e aumente a sua densidade. Por outro lado, vidros com estruturas mais compactas e com a razão de Poisson superior a 0,22 apresentam deformação por bandas de deslizamento como mecanismo predominante. Neste processo, a deformação plástica ocorre pelo deslizamento de camadas de vidro subsequentes, abaixo do indentador, devido à aplicação da carga. Em vidros com razão de Poisson entre 0,20 e 0,22, o mecanismo de deformação é misto como o caso do vidro soda-cal (ROUXEL, JI, *et al.*, 2010; GREAVES, GREER, *et al.*, 2011; HERMANSEN, MATSUOKA, *et al.*, 2013).

Capítulo 2: Tensões residuais

As tensões em que um corpo está sujeito em situação de trabalho podem muitas vezes ser estimadas com técnicas analíticas ou computacionais. Contudo, isto em si não é suficiente para uma previsão confiável do desempenho deste componente. Na verdade, em muitos casos em que ocorre uma falha inesperada, isso se deve à presença de tensões residuais que combinaram com as tensões de trabalho (UHLMANN e KREIDL, 1980; WITHERS e BHADESHIA, 2001). Por outro lado, as tensões de compressão são, às vezes, introduzidas deliberadamente para melhorar a resistência mecânica. Além disso, em materiais multifásicos naturais ou artificiais, tensões residuais podem resultar principalmente de diferenças de expansão térmica e/ou tensão oriunda do processo de produção. Nas últimas décadas, esforços consideráveis estão sendo dedicados ao desenvolvimento de uma teoria básica dentro da qual as tensões residuais possam ser incorporadas no projeto de componentes em inúmeras áreas da indústria (ANDERSON, 2005; WITHERS e BHADESHIA, 2001).

2.1 Tensão residual

A tensão residual é a tensão não nula presente em um corpo que está em equilíbrio com a sua vizinhança (WITHERS e BHADESHIA, 2001; UHLMANN e KREIDL, 1980). A tensão residual pode ser muito prejudicial para o desempenho de um material ou para a vida útil de um componente. Entretanto, as tensões residuais podem ser benéficas quando introduzidas de forma controlada. As tensões residuais são mais difíceis de prever do que as tensões de trabalho com as quais elas se sobrepõem. Por este motivo, é importante ter métodos confiáveis para medir essas tensões e entender o nível de informação que podem fornecer (WITHERS e BHADESHIA, 2001).

A seguir são apresentados dois modelos para tensão residual causada pela diferença de expansão térmica entre partículas e a matriz: os modelos de Selsing e de Hsueh & Becher. Estes modelos descrevem, dentro de suas particularidades, as tensões residuais que atuam sobre partículas incorporadas em matrizes vítreas. Elas são objetos de estudo desta tese, visto que, parte do projeto baseia-se na produção de amostras vítreas com partículas de alumina incorporadas, bem como a realização de medidas de tensão residual por espectroscopia de fluorescência nestas amostras.

2.1.1 Modelo de Selsing

O modelo proposto por Selsing (SELSING, 1961) descreve a tensão residual interna gerada durante o resfriamento entre a fase vítrea e os cristais presentes, por exemplo, em material vitrocerâmico. Esta tensão ocorre devido à diferença nos coeficientes de expansão térmica das diferentes fases durante o resfriamento. Selsing assume que os cristais (precipitados) são esféricos e isotrópicos e que os campos de tensão ao seu redor não se sobrepõem, o que é válido para um baixo volume cristalino (<10%) (SERBENA e ZANOTTO, 2012). A tensão residual σ_p , que atua sobre uma partícula em uma matriz vítrea homogênea é dada por:

$$\sigma_p = \frac{(\alpha_p - \alpha_m) \cdot \Delta T}{\left[\frac{(1 + \nu_m)}{2E_m} + \frac{(1 - 2\nu_p)}{E_p} \right]}, \quad (2.1)$$

onde α_m e α_p são os coeficientes de expansão térmica, E_m e E_p são os módulos de elasticidade, ν_m e ν_p são as razões de Poisson da matriz e dos precipitados, respectivamente, e $\Delta T = T_g - T_{ambiente}$ é a faixa de temperatura ao longo do qual a tensão não é relaxada por processos inelásticos durante o resfriamento.

2.1.2 Modelo de Hsueh & Becher

Em seu modelo Hsueh & Becher (HSUEH e BECHER, 1996a; HSUEH e BECHER, 1996b) calcularam a tensão residual para precipitados incorporados em uma matriz homogênea e isotrópica considerando a forma e a fração volumétrica dos precipitados f_v . A tensão residual σ_p , que atua sobre uma partícula de forma esférica e para uma partícula na forma de plaquetas é dada por:

$$\sigma_p = \frac{(\alpha_p - \alpha_m)\Delta T}{\frac{1}{3K_p} + \frac{1}{4(1 - f_v)G_m} + \frac{1}{3(1 - f_v)K_m}} \quad (esfera), \quad (2.2)$$

$$\sigma_p = \frac{(\alpha_p - \alpha_m)\Delta T}{\frac{1 - \nu_p}{E_p} + \frac{f_v(1 - \nu_m)}{(1 - f_v)E_m}} \quad (plaquetas), \quad (2.3)$$

onde G_m e G_p são os módulos de cisalhamento e K_m e K_p são os módulos volumétricos da matriz e dos precipitados, respectivamente.

2.2 Modelos para os campos de tensões por indentação

A resposta de sólidos à indentação fornece informações de interesse fundamental para importantes fenômenos como a erosão, desgaste, danos mecânico e resistência à fratura (FISCHER-CRIPPS, 2007). Esta associação é particularmente forte em materiais frágeis nos quais a fratura por indentação dita o processo de degradação do material. No entanto, o limite de iniciação de trincas e as tendências no comportamento de fratura com as propriedades do material ainda não foram adequadamente tratadas (QUINN e BRADT, 2007). O grau de plasticidade, a magnitude do campo de tensão elástico/plástico e sua dependência com as propriedades do material tais como a dureza e módulo de elasticidade são questões de importância fundamental para o problema da fratura por indentação (CHIANG, MARSHALL e EVANS, 1982).

A determinação da distribuição de tensão em torno do contato entre dois corpos elasto-plásticos é um problema clássico da mecânica, o qual é importante para a compreensão da resposta do material durante o contato e potencialmente útil para diversos campos, especialmente para indentação instrumentada, que se tornou uma poderosa técnica de caracterização (FISCHER-CRIPPS, 2004). Por exemplo, a distribuição de tensão em torno de uma indentação é crucial para prever a tenacidade à fratura e propriedades de interface por meio da delaminação induzida pela indentação (FISCHER-CRIPPS, 2007). Embora os campos de tensões em torno das indentações puramente elásticos possam ser descritos de forma bem aproximada para penetradores com várias geometrias, o processo de indentação é geralmente elasto-plástico e forma uma zona de deformação plástica induzida pelo contato, tornando a análise muito complexa (FENG, QU, *et al.*, 2007). Vários modelos bidimensionais foram propostos para descrever o campo de tensões em torno de uma indentação e, em meados da década de 1990, um método foi desenvolvido para medir a tensão residual (ZENG e ROWCLIFFE, 1995). Embora a importância prática do campo de tensão residual ser bem reconhecida, as medições experimentais da magnitude e distribuição das tensões residuais em torno de indentações realizadas com penetradores agudos só foram feitas em alguns materiais transparentes que podem ser estudados através de métodos ópticos (ZENG e ROWCLIFFE, 1995).

Em seus trabalhos, Samuels e Mulhearn (SAMUELS e MULHEARN, 1957; MULHEARN, 1959) descobriram que a zona plástica na indentação é geralmente hemisférica. Baseado na observação experimental, Johnson propôs que a indentação de um semi-espaco elasto-plástico é equivalente a uma cavidade esférica em expansão em um meio infinito com a mesma propriedade elasto-plástica. Tal modelo é referido como o modelo de cavidade expandida (JOHNSON, 1970; JOHNSON, 1987). O modelo de Johnson pode prever bem a relação entre H (dureza) e σ_y (tensão de escoamento) para metais, o que indica que o modelo de cavidade expandida detém os aspectos essenciais do problema. No entanto, a simetria esférica em torno de uma cavidade num meio infinito não corresponde perfeitamente à simetria em torno de uma indentação em um semi-espaco que envolve uma superfície livre (FENG, QU, *et al.*, 2007).

Existem três tratamentos elegantes que consideram a superfície livre. O primeiro é o modelo de Yoffe (YOFFE, 1982). Ela, inovadoramente, tratou a zona plástica de uma indentação como uma inclusão esférica em uma superfície de um semi-espaco, aqui chamado de campo de uma semiesfera. Em seguida, ela considerou o campo de tensões de indentação no estado totalmente carregado sendo a soma do campo de uma semiesfera e um campo de Boussinesq (campo gerado por uma força pontual em uma superfície plana de um semi-espaco infinito (LOVE, 1920)), enquanto que o campo de tensões residuais após a descarga é apenas o campo de uma semiesfera.

O segundo modelo para explicar o efeito de superfície é o modelo para cavidade expandida por Chiang e colaboradores (CHIANG, MARSHALL e EVANS, 1982) (Apêndice 1:A). Com base na solução para uma cavidade plasticamente expandida em um meio infinito elasto-plástico, Chiang e colaboradores calcularam um campo auxiliar gerado pelas trações negativas aplicadas sobre a superfície de um semi-espaco, em seguida, puderam representar a superfície livre através da soma do campo auxiliar com a solução original. A abordagem proposta por Chiang e colaboradores pode ser utilizada para prever muito bem o trincamento por indentação. No entanto, a integração numérica é muito difícil, portanto, esta abordagem não tem sido amplamente utilizada na prática (FENG, QU, *et al.*, 2007). A forma geral de análise de tensão fornece uma base para examinar essas características específicas que se relacionam com a dureza, tensão de escoamento e a incidência de fratura. As duas componentes do campo de tensões da indentação são o campo inicial, fornecida pela solução de expansão da cavidade, e a modificação da superfície livre.

O terceiro modelo, proposto por Feng e colaboradores (FENG, QU, *et al.*, 2007; FENG, QU, *et al.*, 2009) (Apêndice 1:B), utiliza um centro de dilatação embutido em um

semiespaço para determinar o campo de tensão fora da zona de deformação plástica. Nesse modelo, o campo de tensão em um estado de carga aplicada é descrito pela soma de um campo gerado pelo centro de dilatação em um semi-espaço infinito com um campo Hertziano, enquanto que a tensão residual é descrita apenas pelo campo gerado pelo centro de dilatação.

A seguir, é realizada uma descrição do Modelo proposto por Yoffe, visto que este foi o modelo utilizado neste trabalho. Os modelos de cavidade expandida e de centro de dilatação embutido são descritos no Apêndice 1:A e Apêndice 1:B a critério de revisão bibliográfica.

2.2.1 O modelo de Yoffe

O trabalho de Elizabeth H. Yoffe (YOFFE, 1982) apresenta uma primeira aproximação a uma teoria baseada principalmente em observações sobre vidros silicatos. A teoria da elasticidade é mantida a uma forma analítica muito simples, de modo que seja fácil de usar. A apresentação deste modelo se dará, primeiramente, de uma breve descrição do processo de escoamento, e depois são apresentados os campos elásticos fundamentais da indentação.

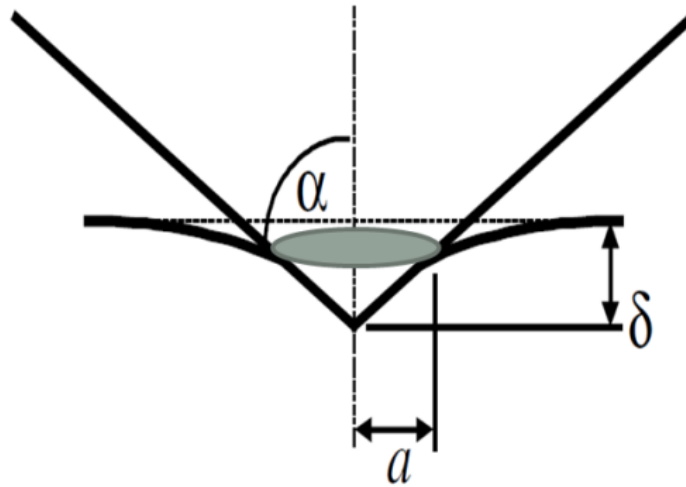
2.2.1.1 Processo de escoamento

Um material frágil pode exibir comportamento dúctil sob uma pressão suficientemente alta, mas somente na região abaixo do indentador onde a carga é aplicada. Assim, podemos restringir essa região dúctil pela área de contato, tendo então uma simetria axial, como pode ser visto na Figura 2.1. A região deformada tem forma hemisférica, de profundidade δ , de acordo com o modo de deformação e o ângulo do penetrador α .

O material pode escoar por compactação ou por cisalhamento, ou ambos. O processo de perda de volume (compactação) é comum em estruturas abertas como na sílica vítrea ou em cerâmicas porosas. Em vidros silicatos, o aumento de íons alcalinos permite “trocar” a densificação por um comportamento de deformação por cisalhamento envolvendo bandas de cisalhamento.

A zona deformada está sob um estado de tensão, tanto antes como depois de escoar, mas o estado final deve ser o de menor energia. Uma vez que a energia de deformação elástica é proporcional aos quadrados das componentes de tensão, existe uma vantagem na distribuição uniforme da carga.

Figura 2.1: Representação do contato indentador superfície durante aplicação de carga. Em cinza a área de contato projetada com raio a .



Fonte: O autor.

Assume-se que isto ocorre e que a primeira região deformada surge abaixo do indutor com carga P , a qual é distribuída com uma pressão uniforme p :

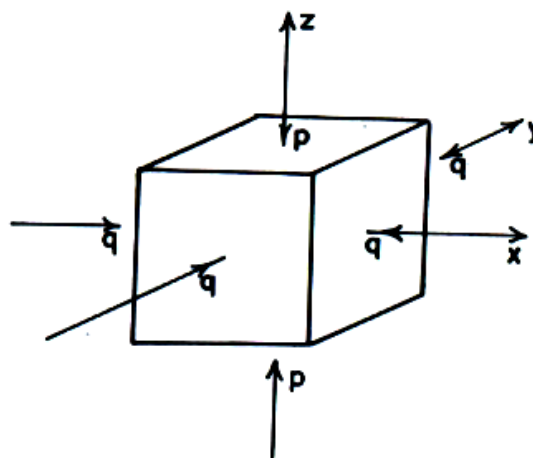
$$\pi a^2 p = P. \quad (2.4)$$

Se a pressão P é fixa, então, apenas a pressão lateral, q (Figura 2.2), pode variar, e pode-se mostrar que a densidade de energia de deformação elástica é mínima quando:

$$q = \nu p / (1 - \nu), \quad (2.5)$$

onde ν é o módulo de Poisson.

Figura 2.2: Cargas p e q aplicadas a um cubo elementar de material elástico.



Fonte: YOFFE (1982)

Pode-se então determinar o valor de q , para o qual a densidade de energia de deformação é mínima.

Sabendo que a energia de deformação é

$$W = \frac{1}{2}(e_x\sigma_x + e_y\sigma_y + e_z\sigma_z), \quad (2.6)$$

as tensões são dadas por:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= -q = \sigma_y, \\ \sigma_z &= -p, \end{aligned} \quad (2.7)$$

e as deformações calculadas são:

$$\begin{aligned} Ee_x &= \sigma_x - v(\sigma_y + \sigma_z) = vp - (1 - v)q, \\ Ee_x &= Ee_y, \\ Ee_z &= 2vq - p. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Logo:

$$2EW = 2(1 - v)q^2 + p^2 - 4vpq. \quad (2.9)$$

Variando q , temos que o mínimo valor de W ocorre quando:

$$\frac{\partial W}{\partial q} = 0, \quad (2.10)$$

isto é:

$$(1 - v)q - vp = 0, \quad (2.11)$$

ou ainda:

$$q = vp / (1 - v). \quad (2.12)$$

Desta forma, q aparece como a pressão de apoio que proporciona o menor estado de energia elástica para o material compactado.

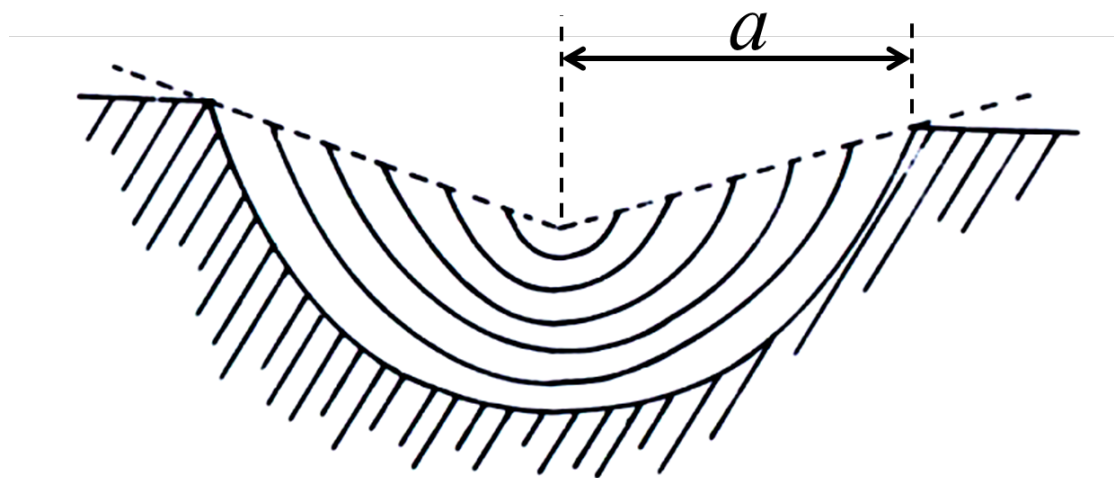
Não se sabe exatamente como o estado obtido na equação (2.5) é alcançado (YOFFE, 1982). Na sílica é provavelmente pela compactação apenas, no vidro soda-cal-sílica, em parte por cisalhamento. Mas em qualquer caso, um pressuposto simples e útil é que a zona escoada repousa sob a aplicação de carga em um estado de mínima energia.

À medida que a carga aumenta, a área de contato estende-se, o penetrador cônico aplica tensões elevadas no novo material da borda (Figura 2.3). Mas uma vez que a pressão

média p permanece efetivamente constante e, uma vez que a primeira zona escoada já está no seu estado estável de pressão, nenhum fluxo adicional ocorre ali.

O novo material escoado ocorre em uma concha esférica fina de material imediatamente fora da primeira zona, e deformando em uma ampla forma rasa alcança o mesmo estado de tensão. O resultado é semelhante, mas de uma zona maior, e assim o processo continua (Figura 2.3).

Figura 2.3: Indentação com escoamento sucessivo de várias camadas de material



Fonte: Adaptado de YOFFE (1982)

O semiespaço elástico é, em seguida, deixado como um grande meio esferoide fixado numa cavidade hemisférica na sua superfície, e reage com a tentativa de empurrar e puxar a inclusão de volta à sua forma original, cedendo frequentemente ao trincamento no processo.

2.2.1.2 Campo de Boussinesq

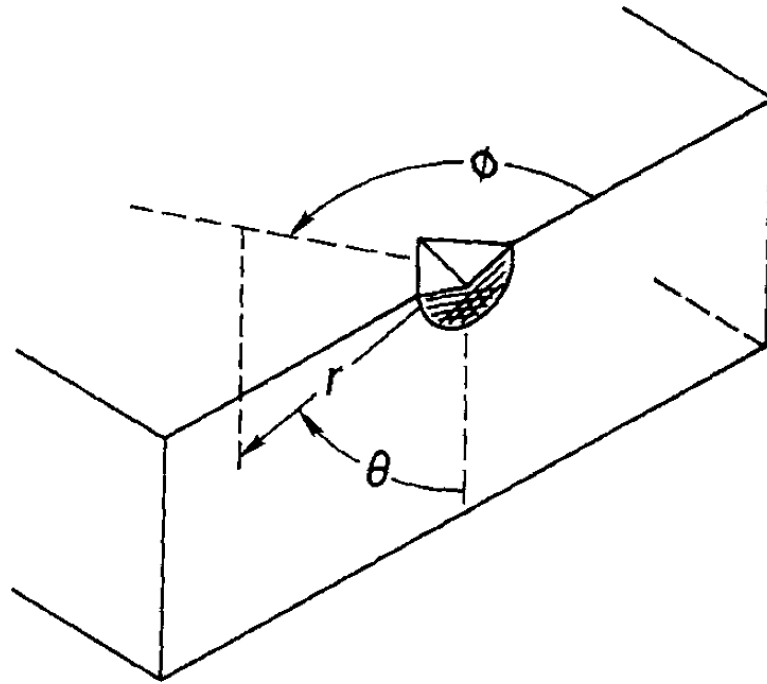
O campo elástico básico do problema indentação é dado pela solução de Boussinesq para uma carga pontual P sobre a superfície plana de um semiespaço infinito. A Figura 2.4 apresenta o sistema de coordenadas utilizado por Yoffe.

Em coordenadas esféricas (Figura 2.4) o campo elástico é obtido dos deslocamentos u_r e u_θ :

$$\begin{aligned}
u_r &= \frac{P}{4\pi Gr} (4(1-\nu) \cos \theta - (1-2\nu)), \\
u_\theta &= \frac{P}{4\pi Gr} \left(\frac{(1-2\nu) \sin \theta}{1 + \cos \theta} - (3-4\nu) \sin \theta \right),
\end{aligned}
\tag{2.13}$$

onde G é módulo de cisalhamento.

Figura 2.4: Sistema de coordenadas esféricas.



Fonte: COOK e PHARR (1990)

As componentes de tensão obtidas de (2.13) são:

$$\begin{aligned}
\sigma_r &= \frac{P}{2\pi r^2} [1 - 2\nu - 2(2-\nu) \cos \theta], \\
\sigma_\theta &= \frac{P}{2\pi r^2} \left(\frac{(1-2\nu) \cos^2 \theta}{1 + \cos \theta} \right), \\
\sigma_\phi &= \frac{P(1-2\nu)}{2\pi r^2} \left(\cos \theta - \frac{1}{1 + \cos \theta} \right), \\
\tau_{r\theta} &= P \frac{(1-2\nu) \sin \theta \cos \theta}{2\pi r^2 (1 + \cos \theta)}.
\end{aligned}
\tag{2.14}$$

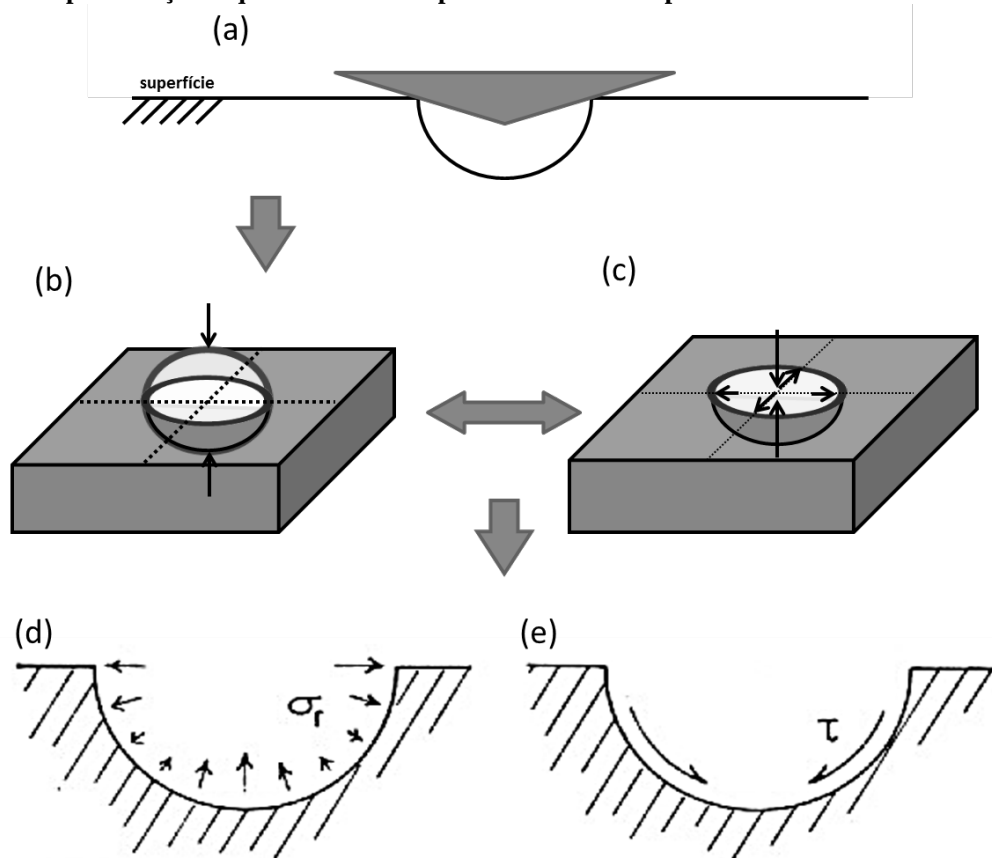
Este é o campo dominante de um indentador carregado com o aumento de r . As tensões que diminuem com r^{-2} , são suficientes para suportar a carga compressiva.

2.2.1.3 Campo de tensão por uma inclusão esférica

A zona deformada sob o indentador muda de forma e volume, no entanto, está ligado ao semiespaço elástico. Por conseguinte, é equivalente, a uma pequena distância, à inclusão de uma superfície transformada, provocando tensões locais proporcionais à r^{-3} do tipo “bolha”, isto é, um núcleo de deformação situado sobre uma superfície livre (YOFFE, 1982).

Assim, o campo de tensão gerado por uma indentação, pode ser obtido de forma equivalente a um campo de tensão gerado por uma inclusão (Figura 2.5 (a)), que de acordo com Love (LOVE, 1920), é obtido pela combinação de um centro simétrico de pressão ($u_r = A/r^2$) incluída no interior de um corpo com uma força dupla na direção z (Figura 2.5 (b)). Isto é equivalente a duas forças duplas para fora no plano de superfície e uma força dupla para o interior de igual magnitude normal à superfície (Figura 2.5 (c)), uma combinação que deixa a superfície $z = 0$ livre de tensão (YOFFE, 1982). O resultado final do campo de tensão por uma inclusão esférica (campo bolha) é representado na Figura 2.5 (d) e Figura 2.5 (e), onde são observadas as tensões resultantes normais σ_r e cisalhantes τ .

Figura 2.5: Representação esquemática do campo de tensão obtido por uma inclusão esférica



Fonte: Figuras (a), (b) e (c): o autor. Figuras (d) e (e): adaptado de (YOFFE, 1982)

Os deslocamentos, segundo Yoffe (YOFFE, 1982), são:

$$\begin{aligned} u_r &= \frac{B}{Gr^2} [2(1 - \nu) - (5 - 4\nu)\cos^2 \theta], \\ u_\theta &= \frac{B}{Gr^2} 2(1 - 2\nu) \sin \theta \cos \theta, \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde B é uma constante e é uma medida da intensidade do campo residual. As componentes de tensão são:

$$\begin{aligned} \sigma_r &= \frac{B}{r^3} 4[(5 - \nu)\cos^2 \theta - (2 - \nu)], \\ \sigma_\theta &= \frac{-B}{r^3} 2(1 - 2\nu)\cos^2 \theta, \\ \sigma_\phi &= \frac{B}{r^3} 2(1 - 2\nu)(2 - 3\cos^2 \theta), \\ \tau_{r\theta} &= \frac{B}{r^3} 4(1 + \nu)\sin \theta \cos \theta, \end{aligned} \quad (2.16)$$

As tensões diminuem com r^{-3} , e, por conseguinte, não contribuem em nada para o suporte da carga a grandes distâncias. O centro de compressão simples ($u_r = A/r^{-2}$) é igualmente localizado e, por essa razão, não deve ser utilizado para representar o campo elástico exterior de uma indentação.

2.2.1.4 Campo uniforme e consideração final sobre o modelo de Yoffe

O sistema de tensão de pressão uniforme p e q como utilizados na equação (2.5) são expressas em coordenadas polares:

$$\begin{aligned} \sigma_r &= -p\cos^2 \theta - q\sin^2 \theta, \\ \sigma_\theta &= -p\sin^2 \theta - q\cos^2 \theta, \\ \sigma_\phi &= -q, \\ \tau_{r\theta} &= (p - q)\sin \theta \cos \theta. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Esses campos de tensão, segundo Yoffe (YOFFE, 1982), são suficientes para descrever qualquer característica observada em indentações elasto-plásticas de materiais frágeis. Assume-se que zona escoada abaixo do penetrador alcança o estado uniforme da equação (2.17) durante a maior parte do seu volume e, portanto, não tende a trincar sob a aplicação de carga.

A forma da zona escoada varia com o ângulo do indentador e com o grau de compactação. A zona deformada deve acomodar o volume da ponta do indentador e é,

portanto, esperado para ser superficial se a compactação ocorrer rapidamente e se o ângulo do indentador for grande, porém será profundo se o material já estiver totalmente densificado. A zona deformada se assemelha à parte de uma esfera cortada pelo plano da superfície na área de contato (Figura 2.1). Na sílica, a zona deformada, é um segmento superficial de uma esfera de profundidade inferior ao raio a (Figura 2.1), isto é, aproximadamente semielíptica, enquanto que no vidro soda-cal a zona deformada tem forma aproximadamente hemisférica (YOFFE, 1982).

Fora desta zona, a campo elástico das equações (2.14) ainda tem de suportar a carga, mas é modificado pelas alterações de forma durante o escoamento, o que aumenta as tensões expressas pelas equações (2.16).

A combinação das equações (2.14) e (2.16) fornece o campo de tensão completo fora da área deformada durante a aplicação de carga pelo indentador. Isto é, sob a carga, o campo de tensões ao redor da zona deformada plasticamente é descrito pela soma do campo de tensão de Boussinesq com o campo de tensões de uma inclusão esférica (YOFFE, 1982). Tal observação foi comprovada experimentalmente por Robert F. Cook e George M. Pharr (COOK e PHARR, 1990), de modo que:

$$\begin{aligned}
 \sigma_r &= \frac{P}{2\pi r^2} [1 - 2\nu - 2(2 - \nu) \cos \theta] + \frac{B}{r^3} 4[(5 - \nu) \cos^2 \theta - (2 - \nu)], \\
 \sigma_\theta &= \frac{P}{2\pi r^2} \left(\frac{(1 - 2\nu) \cos^2 \theta}{1 + \cos \theta} \right) + \frac{-B}{r^3} 2(1 - 2\nu) \cos^2 \theta, \\
 \sigma_\phi &= \frac{P(1 - 2\nu)}{2\pi r^2} \left(\cos \theta - \frac{1}{1 + \cos \theta} \right) + \frac{B}{r^3} 2(1 - 2\nu)(2 - 3\cos^2 \theta), \\
 \tau_{r\theta} &= P \frac{(1 - 2\nu) \sin \theta \cos \theta}{2\pi r^2} + \frac{B}{r^3} 4(1 + \nu) \sin \theta \cos \theta.
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

Contudo, quando retirada a carga do indentador ($P = 0$) a equação (2.18) retorna a forma da equação (2.16).

2.2.2 Intensidade do campo residual B

A constante B está relacionada com o volume extra ΔV mantido dentro da zona plástica devido ao processo de escoamento descrito no item 2.2.1.1. Dessa forma, de acordo com Cook e Pharr (COOK e PHARR, 1990), podemos escrever a relação como:

$$\Delta V = \frac{5\pi B}{6 E}. \tag{2.19}$$

Isto é feito, observando que o volume ΔV deslocado é constante para qualquer hemisfério com centro coincidente com um centro de expansão. Contudo, durante a aplicação de carga, o volume deslocado ΔV pode ser igualado ao volume da indentação, que, para um indentador Vickers, depende da carga P e da dureza H e pode ser escrito como (COOK e PHARR, 1990):

$$\Delta V = 0,068f \left(\frac{P}{H} \right)^{3/2}, \quad (2.20)$$

onde o fator f é responsável pelos processos não conservativos do volume na zona de deformação. Esse fator foi introduzido para contabilizar a densificação que muitas vezes ocorre nos vidros (COOK e PHARR, 1990). Os valores limites de f são zero para acomodação de volume inteiramente por densificação e 1 quando não ocorre a densificação. Assim, relacionando as equações (2.19) e (2.20), pode-se expressar B em termos dos parâmetros da indentação e propriedades do material por:

$$B = 0,026fE \left(\frac{P}{H} \right)^{3/2}. \quad (2.21)$$

Note que o parâmetro B é análogo à β na análise das equações do modelo de cavidade expandida (Apêndice 1: item A), relacionando a relação entre o volume da zona de deformação e o volume da impressão de contato para E/H . E por esse motivo B torna-se um fator fundamental para estimativa do campo residual de indentações.

A equação (2.21) mostra que B pode, por exemplo, diminuir com a densificação ou aumentar com o ângulo do indentador, visto que isto interfere diretamente no valor de H . Ou ainda, B será pequeno em um material poroso ou de rápida densificação, abaixo de um indentador mais embotado, isto é, de grande ângulo, como indentadores esféricos e planos.

2.3 Tensão residual por espectroscopia de fluorescência

2.3.1 Introdução

Nos últimos anos novas técnicas ópticas têm sido exploradas para a avaliação não destrutiva e sem contato das tensões e deformações nos materiais. Estes métodos, denominados piezo-espectroscópicos, têm como base a mudança na frequência vibracional

com a tensão (espectroscopia de infravermelho ou Raman), ou a mudança de energia de uma transição eletrônica com tensão (HSUEH e BECHER, 1996a; SERBENA e ZANOTTO, 2012). De acordo com Molis e Clarke (MOLIS e CLARKE, 1990), estas regiões tão pequenas quanto $\approx 1 \mu\text{m}$ podem, em princípio, ser sondadas por estas técnicas focalizando o feixe óptico até um ponto no limite da difração. Contudo, o desenvolvimento da microscopia Raman removeu esta limitação pela incorporação de um espectrômetro confocal a um microscópio óptico, o que permitiu a resolução espacial lateral da espectroscopia Raman ser comumente inferior a $10 \mu\text{m}$.

Como resultado, esta técnica tem sido utilizada para medir a tensões numa série de materiais (alumina, ítria, zircônia, etc.), que têm coeficientes relativamente grandes de tensão (GUO e TODD, 2010a; GUO e TODD, 2011). Infelizmente, para muitos materiais cerâmicos de interesse a intensidade das linhas de Raman é bastante baixa e os deslocamentos dos picos Raman são pequenos (ítria, zircônia e trióxido de molibdênio são exceções notáveis), de modo que, a medida da tensão em cerâmicas por espectroscopia Raman, inicialmente não se mostrou viável (MOLIS e CLARKE, 1990).

Uma técnica alternativa, a de luminescência estimulada, tem sido empregada para a medida de tensões em alumina dopado Cr^{3+} , em parte por causa da utilização bem estabelecida do deslocamento dos picos na fluorescência de fragmentos de rubi para calibrar a pressão em células de alta pressão (*Diamond Anvil Cell*) (MOLIS e CLARKE, 1990). A principal vantagem da fluorescência de rubi é que as principais linhas são intensas e estreitas, mas até então a utilização da técnica tem sido limitada na resolução espacial lateral pelas técnicas ópticas empregadas (MOLIS e CLARKE, 1990; TODD, BOCCACCINI, *et al.*, 1999).

2.3.2 Tensão residual por espectroscopia de fluorescência

A ideia básica deste método consiste que, quando a rede é deformada devido à aplicação de tensão, os níveis de energia dos estados eletrônicos e vibracionais são modificados, de modo que as transições de energia são afetadas ocasionando um deslocamento nos picos referentes a estas transições (SERBENA e ZANOTTO, 2012).

As medidas de tensão residual por espectroscopia de fluorescência é uma técnica agora estabelecida. Esta técnica utiliza os picos fluorescência R_1 e/ou R_2 do espectro luminescente da alumina (com posições em 14402 cm^{-1} e 14430 cm^{-1} , respectivamente), os quais são uma

consequência da transição eletrônica associada com íons de impureza de Cr^{3+} em sítios de Al^{3+} na rede da alumina (GUO e TODD, 2011; TODD, BOCCACCINI, *et al.*, 1999). As energias de transição são sensíveis a distorções da rede ao redor dos íons de Cr^{3+} , e, portanto, mudam se o cristal está tensionado (TODD, BOCCACCINI, *et al.*, 1999). O desvio resultante na posição do pico é proporcional à tensão aplicada, e para um monocristal de alumina é dado por (TODD, BOCCACCINI, *et al.*, 1999):

$$\Delta\nu = \Pi_a(\sigma_{11} + \sigma_{22}) + \Pi_c\sigma_{33}, \quad (2.22)$$

onde $\Delta\nu$ é a mudança na frequência causada pela aplicação de tensão σ com componentes do sistema cristalográfico de referência, e Π_a e Π_c são coeficientes piezo-espectroscópicos, com valores de $2,8 \text{ cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$ e $2,1 \text{ cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$, respectivamente.

A equação (2.22) mostra que o tensor de tensão completo não pode ser deduzido a partir de simples medidas de desvio de frequência. Além disso, a tensão média (hidrostática) não pode ser calculada com precisão sem um conhecimento prévio das magnitudes relativas das componentes de tensão normais, devido à $\Pi_a \neq \Pi_c$. Segundo Todd e colaboradores (TODD, BOCCACCINI, *et al.*, 1999), no caso de grãos de alumina na forma de plaquetas, as magnitudes relativas dos σ_{11} , σ_{22} e σ_{33} decorrentes da diferença entre os coeficientes de expansão térmica com a matriz de vidro dependem principalmente da relação do “aspecto de forma”, uma vez que o plano das plaquetas coincide com o plano cristalográfico basal. Dois casos extremos podem ser previstos: o primeiro considera os cristais e, aproxima-os para esferas ($s = 1$). Negligenciando a anisotropia da expansão térmica e as constantes elásticas da alumina, o estado de tensão dos cristais é uniforme com $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$. O outro extremo é a considerar os cristais como muito largos e finos ($s=0$), assumindo a forma de plaquetas. Neste caso, a tensão é novamente uniforme, mas com $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ e $\sigma_{33} \approx 0$.

A tensão média, $\bar{\sigma} = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$, para ambos os casos, pode ser deduzido a partir do desvio de frequência medido como segue (TODD, BOCCACCINI, *et al.*, 1999):

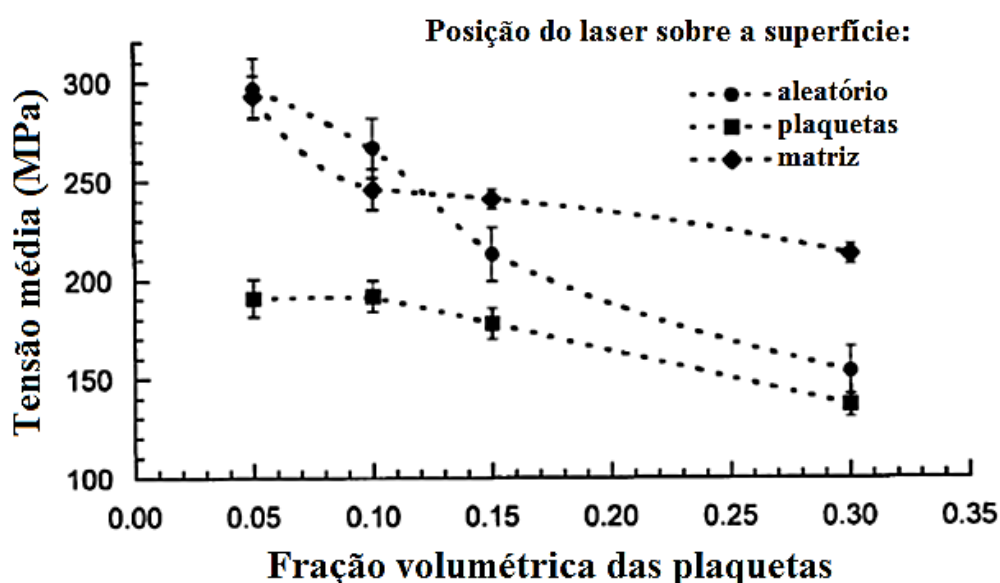
$$\begin{aligned} \bar{\sigma} &= \frac{\Delta\nu}{2\Pi_a + \Pi_c} = \frac{\Delta\nu}{7,7 \text{ cm}^{-1} \text{GPa}^{-1}} \text{ para } (s = 1), \\ \bar{\sigma} &= \frac{\Delta\nu}{3\Pi_a} = \frac{\Delta\nu}{8,4 \text{ cm}^{-1} \text{GPa}^{-1}} \text{ para } (s = 0). \end{aligned} \quad (2.23)$$

Outra análise foi realizada observando se os picos R_1 e R_2 deslocavam-se de maneira igual nos espectros obtidos em regiões com tensão residual oriunda da indentação e/ou do processo de sinterização. Ou seja, o objetivo foi avaliar se os picos R_1 e R_2 tinham a mesma

sensibilidade aos campos de tensão. A Figura 5.3 apresenta de forma qualitativa que os deslocamentos de ambos os picos tem seus centros deslocados de forma proporcional. Em adição, não foi observado na Figura 5.4 diferença significativa para os valores dos deslocamentos Δv dos picos R_1 e R_2 . Entretanto, optou-se por utilizar apenas os valores obtidos para R_1 nas análises dos campos de tensão residual, por este ser mais intenso que R_2 , como observado na Figura 5.3.

A Figura 2.6 é um gráfico das tensões médias medidas nos discos, calculadas assumindo um estado de tensão hidrostática ($s = 1$), como uma função da quantidade de discos comparada com resultados experimentais. A tensão média diminui com o aumento da fração em volume de inclusões para todas as três séries de medidas. No entanto, há significativas diferenças entre os valores absolutos nas três séries, com as tensões medidas a partir de áreas centradas em plaquetas intersectando a superfície, sendo, em média, apenas 70% daquelas obtidas com centro em áreas que não contenham discos na superfície.

Figura 2.6: Gráfico da tensão média medida nas plaquetas como função da fração volumétrica.



Fonte: Adaptado de TODD, BOCCACCINI, *et al.* (1999).

Nota: O laser foi focalizado em superfícies polidas, em posições aleatórias, centradas nas plaquetas, ou em regiões da superfície da matriz isenta de plaquetas.

De acordo com Todd e colaboradores (TODD, BOCCACCINI, *et al.*, 1999), esta observação pode ser explicada em termos da condição de que não haja tensões normais para uma superfície livre. Os discos se intersectam com a superfície e, portanto, têm uma tensão média menor do que aquele abaixo da superfície, devido à tensão residual térmica normal à

superfície ser relaxada. Quando a medida é realizada focando em um disco que intersecta a superfície, a maior parte da amostra de fluorescência provém daquele disco e o valor relaxado na superfície da tensão média é medido. O sinal obtido quando focado em parte da superfície que não contém plaquetas, deve se originar predominantemente de discos abaixo da superfície e, a tensão medida, portanto, reflete o valor sem relaxação abaixo da superfície.

Outra observação importante realizada por Todd e colaboradores (TODD, BOCCACCINI, *et al.*, 1999) é que quando a fração volumétrica de discos é baixa, a maioria das regiões medidas não terão discos superficiais e as tensões medidas serão próximas do valor em volume, conforme observado. Em frações volumétricas maiores, uma proporção maior da região medida terá discos e as tensões medidas tendem para os valores inferiores e relaxados.

É útil comparar resultados com o modelo para as tensões residuais, em parte para verificar que os resultados sejam razoáveis, mas também para uma melhor compreensão da distribuição de probabilidade espacial das tensões, o que não pode ser deduzida diretamente a partir das medições de tensões médias nos discos feitas aqui. Será, portanto, adotada uma abordagem simples defendida recentemente por Hsueh & Becher (HSUEH e BECHER, 1996a), que listaram as soluções isotrópicas elásticas para partículas idealizadas com as proporções extremas de $s = 0, 1$ e ∞ .

As soluções para a tensão residual em partículas, σ_p , para $s = 0$, o que corresponde a discos muito grandes e finos, e uma partícula esférica ($s = 1$) são (HSUEH e BECHER, 1996a; HSUEH e BECHER, 1996b):

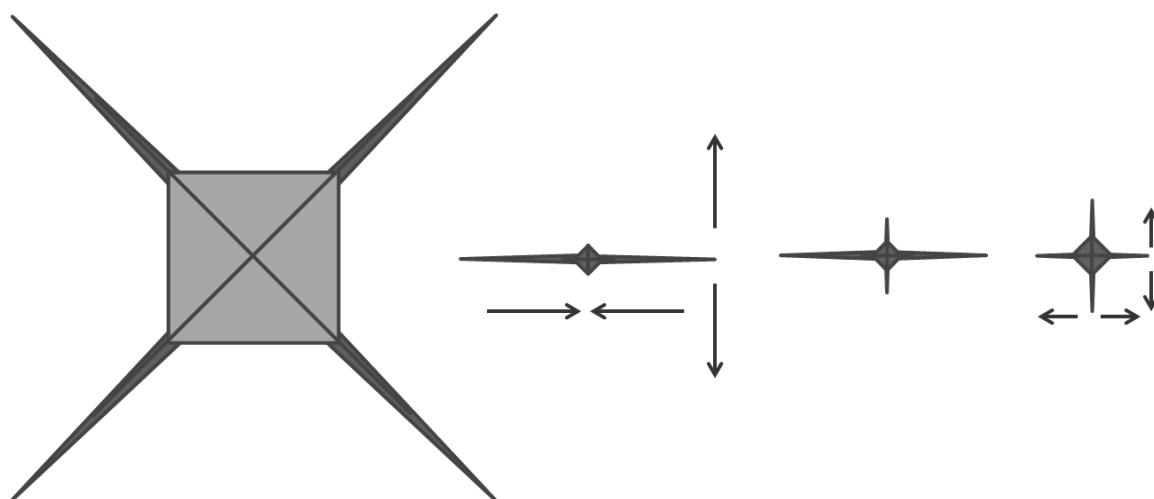
$$\begin{aligned}\sigma_p &= \frac{(\alpha_p - \alpha_m)\Delta T}{\frac{1 - \nu_p}{E_p} + \frac{f_v(1 - \nu_m)}{(1 - f_v)E_m}} \text{ para } (s = 0), \\ \sigma_p &= \frac{(\alpha_p - \alpha_m)\Delta T}{\frac{1}{3K_p} + \frac{1}{4(1 - f_v)G_m} + \frac{1}{3(1 - f_v)K_m}} \text{ para } (s = 1).\end{aligned}\tag{2.24}$$

onde α_m e α_p são os coeficientes de expansão térmica, E_m e E_p são os módulos de Young, ν_m e ν_p são relações de Poisson, G_m e G_p são os módulos de cisalhamento e K_m e K_p são os módulos volumétricos da matriz e inclusões, respectivamente, f_v é a fração volumétrica de inclusões e ΔT é a faixa de temperatura ao longo do qual a tensão não é relaxada por processos inelásticos durante o resfriamento.

2.4 Método de Zeng e Rowcliffe

Quando uma indentação Vickers é feita com uma carga moderada, sobre a superfície de uma amostra frágil, uma impressão permanente é formada com trincas orientadas radialmente com comprimento iguais resultantes a partir dos cantos da impressão. Se o mesmo material contém um campo de tensão residual, então os comprimentos das trincas serão afetados pela magnitude local, sinal e direção do campo de tensões. A Figura 2.7 representa um sistema em que a indentação primária no lado esquerdo gera uma tensão compressiva para o lado direito atuando sob as indentações secundárias, de modo que as trincas tangenciais das indentações menores diminuem sob o efeito do campo de tensão enquanto que as trincas radiais aumentam.

Figura 2.7: Representação de sistemas de trincas de indentação diminuindo com o campo de tensão.



Fonte: o Autor.

Assim, trincas acionadas por tensões de tração serão maiores do que trincas sem tensão, enquanto trincas submetidas a tensões de compressão serão correspondentemente menores. Medindo os comprimentos destas trincas e comparando-os com o comprimento da trinca desenvolvida com a mesma carga, mas sem o efeito de qualquer tensão externa, o campo de tensões residuais então pode ser calculado usando uma análise simples.

A análise descrita a seguir é desenvolvida para o caso em que a trinca secundária situa-se num campo de tensões residuais decrescente. Em tal campo de tensões Figura 2.8, a trinca secundária prolonga-se a partir de c_0 , que é o comprimento da trinca, sem os efeitos da tensão externa, até c , devido ao efeito da tensão residual trativa $\sigma_t(x)$ ou a tensão de compressão $\sigma_c(x)$ da indentação primária. Aqui x é a distância a partir do centro da

$$K_c = \chi_r \frac{P}{c_0^{3/2}}. \quad (2.27)$$

Nota-se que, como a trinca se propaga, o fator de intensidade de tensão K diminui até atingir o valor de K_{Ic} , e a trinca para de propagar.

Assim, quando $x = c_1$, ou $x = c_2$ então $K = K_c$ na ponta da trinca. Sob estas condições, a tensão na ponta da trinca tem um valor fixo. Pelas trincas na direção radial, a tensão trativa é σ_t quando $x = c_1$, onde c_1 é o comprimento da trinca secundária na direção radial em relação à indentação primária.

Esta trinca é estendida para longe da indentação primária devido à tensão de tração residual da indentação primária. Da mesma forma, σ_c representa a tensão que atua sobre a trinca c_2 na direção tangencial em relação à indentação primária e submetida à tensão residual compressiva da indentação primária. Assim, as equações (2.25) e (2.26) podem ser simplificadas como:

$$K_c = \chi_r \frac{P}{c_1^{3/2}} + \sigma_t \Phi \sqrt{c_1} \quad (\text{tensão trativa}), \quad (2.28)$$

$$K_c = \chi_r \frac{P}{c_2^{3/2}} - \sigma_c \Phi \sqrt{c_2} \quad (\text{tensão compressiva}), \quad (2.29)$$

onde Φ é uma constante relacionada com a geometria da trinca e condições de carregamento. Substituindo χ_r e P das equações (2.28) e (2.29), obtemos a tensão trativa residual na indentação primária:

$$\sigma_t = K_c \frac{1 - \left(\frac{c_0}{c_1}\right)^{3/2}}{\Phi \sqrt{c_1}}, \quad (2.30)$$

e a tensão compressiva residual na indentação primária:

$$\sigma_c = -K_c \frac{1 - \left(\frac{c_0}{c_2}\right)^{3/2}}{\Phi \sqrt{c_2}}. \quad (2.31)$$

Segundo Zeng e Rowcliffe (1994), se forem apenas consideradas as trincas da superfície, o problema pode ser simplificado a um problema no plano de tensões, isto é, a

trinca é assumida ser uma trinca bidimensional infinita que começa na superfície, de modo que $\Phi = \sqrt{\pi}$.

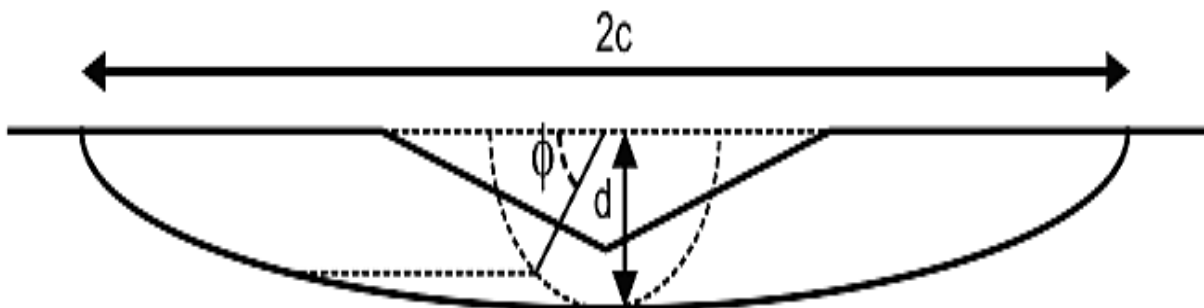
Entretanto, Peitl e colaboradores (2010) determinaram tensões residuais na matriz vítrea ao redor de precipitados cristalinos em uma vitrocerâmica bioativa pela técnica de indentação de Vickers de Zeng e Rowcliffe e compararam as tensões obtidas por difração de raios x. Foi observado que se a morfologia da trinca é assumida como trincas semicirculares, como no modelo original, a tensão estimada é muito menor do que as tensões medidas por difração de raios x (nos cristais) e previstas pelo modelo de Selsing. Uma correção para o fator de geometria de trinca, assumindo uma forma de trinca semielíptica, restaura a concordância entre as tensões residuais experimentais pelo método de Zeng-Rowcliffe e os valores medidos por difração de raios x e teoricamente previstos. Assim, se um cálculo correto da geometria real da trinca for tomado, a técnica de indentação de Zeng-Rowcliffe pode ser usada com sucesso.

Por fim, Peitl e colaboradores (2010) observando que a geometria da trinca em vitrocerâmicas bioativas não era semicircular e sim semielíptica (Figura 2.9), propuseram o Método Modificado de Zeng-Rowcliffe, onde o termo $\Phi = \sqrt{\pi}$ deveria ser substituído por:

$$\Phi^* = \left(\frac{d}{c}\right) \left[1,243 - 0,099 \left(\frac{d}{c}\right) \right] \sqrt{\frac{\pi}{1 + 1,464 \left(\frac{d}{c}\right)^{1,65}}}, \quad (2.32)$$

onde c é o meio comprimento de uma trinca semielíptica e d é a profundidade desta trinca.

Figura 2.9: Trinca semielíptica



Fonte: Adaptado de PEITL, SERBENA, *et al.* (2010).

Desta forma, as equações (2.30) e (2.31) tornam-se, respectivamente:

$$\sigma_t = K_c \frac{1 - \left(\frac{c_0}{c_1}\right)^{3/2}}{\Phi^* \sqrt{c_1}} \quad (\text{tensão trativa}), \quad (2.33)$$

$$\sigma_r = -K_c \frac{1 - \left(\frac{c_0}{c_2}\right)^{3/2}}{\Phi^* \sqrt{c_2}} \quad (\text{tensão compressiva}). \quad (2.34)$$

Estas duas equações resumem o Método Modificado de Zeng-Rowcliffe e são então utilizadas para calcular as tensões residuais em qualquer ponto em torno da indentação primária, a partir da medida das variações dos comprimentos da trinca da indentação secundária.

Capítulo 3: Procedimento experimental

Neste capítulo serão descritos os procedimentos e metodologias utilizadas na preparação de amostras de vidros borossilicato e soda-cal com adição de alumina para medidas de tensão residual por espectroscopia de fluorescência e de vidro soda-cal para medidas de tensão residual pelo Método modificado de Zeng-Rowcliffe. Serão abordadas também as técnicas experimentais utilizadas na caracterização morfológica e estrutural e determinação das propriedades mecânicas e térmicas. Por fim, serão descritos os procedimentos empregados para realização das medidas de tensão residual por espectroscopia de fluorescência e pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe.

3.1 Preparação de amostras

Para realização deste trabalho fez-se necessária a produção de amostras de vidros borossilicato e soda-cal sinterizadas com alumina que satisfizessem às condições de aplicação dos modelos de interesse. Todos os modelos citados no Capítulo 2, são válidos para amostras vítreas, homogêneas e com baixa porosidade, de forma que, o objetivo desta etapa do trabalho foi a de preparação de amostras com tais características.

3.1.1 Composição dos vidros

As composições dos vidros comerciais soda-cal e borossilicato utilizados para fazer os pós foram determinadas por espectrometria por dispersão de comprimento de onda (WDS) e por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Na análise de EDS, a fluorescência de raios-X emitida pela amostra é direcionada para um detector de estado sólido que produz uma distribuição de pulsos “contínuos” proporcionais à energia dos fótons. Este sinal é processado por um analisador multicanal, que produz um espectro digital acumulado que pode ser processado para obtenção de dados analíticos. Na análise por WDS, a fluorescência de raios-X emitida pela amostra é dirigida para um monocromador de grade de difração. A grade de difração utilizada normalmente é um monocristal. Ao variar o ângulo de incidência sobre o cristal, um único comprimento de onda de raios X pode ser selecionado. Na análise por EDS, a dispersão e a detecção ocorrem

em uma única operação. A detecção é realizada por contadores proporcionais ou de estado sólido (Si(Li), Ge(Li), *Silicon Drift Detector* SDD). Todos eles compartilham do mesmo princípio de detecção: um fóton de raio x ioniza um grande número de átomos do detector, com a quantidade de carga produzida sendo proporcional à energia do fóton. A carga é então medida e o processo se repete para o próximo fóton. O espectro é então construído dividindo-se o espectro de energia em faixas discretas e contando o número de pulsos registrados em cada faixa de energia. Na análise por WDS, a radiação de um único comprimento de onda produzido pelo monocromador passa por um fotomultiplicador, que conta os fótons individualmente à medida que eles atravessam. O sinal é amplificado e transformado em uma contagem digital acumulada. Estas contagens são então processadas para obtenção de dados analíticos.

As composições foram obtidas com o uso de um espectrômetro WDS da marca Rigaku, modelo ZSX Primus II, com tubo de Rh, utilizando o método qualitativo, com 60 kV, e um espectrômetro EDS da marca Oxford Instruments, modelo INCA X-Act, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG) da marca Tescan, modelo Mira3, com energia de 15 kV, em áreas variando entre 324 e 625 μm^2 . Ambos os equipamentos estão alocados no Complexo de Laboratórios Multiusuário (C-LABMU/PROPESP) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Estas análises foram realizadas utilizando amostras com dimensões de (20x20x0,6) mm, contudo, para a análise por EDS as amostras estavam recobertas com ouro.

3.1.2 Preparação dos pós

Os pós precursores foram obtidos através da moagem de vidros comerciais de borossilicato e soda-cal, sendo adquiridos na forma de recipiente de vidro (“travessa” comercial da marca Marinex®) para uso doméstico e de vidros de janelas (adquirido junto ao comércio local), respectivamente. Primeiramente os vidros foram quebrados e moídos manualmente. Este primeiro pó foi peneirado com auxílio de telas metálicas com aberturas de aproximadamente 1 mm^2 . Em seguida, este segundo pó, foi submetido à moagem de baixa energia, utilizando um moinho misturador de bolas configurado em 25 rpm, com adição de pequenos corpos de alumina de diferentes formas e tamanhos na proporção de 1:1 em peso de corpos de alumina para o pó do vidro. A moagem de baixa energia foi realizada por 24 e 96 horas, com e sem a adição de álcool isopropílico. Quando adicionado, a quantidade de álcool

isopropílico foi tal que cobrisse o pó de vidro e os corpos de alumina dentro do jarro. Após a moagem de baixa energia, a solução resultante (pó de vidro e álcool) foi levada à estufa por 2 horas, em 90 °C, para evaporação do álcool isopropílico. Em seguida, foi peneirado novamente agora em malha de 325 mesh (aberturas com $\approx 45 \mu\text{m}$). O material resultante foi um pó fino, seco de aspecto esbranquiçado, o qual foi armazenado em local livre de umidade e de possíveis agentes contaminantes.

Os pós resultantes obtidos nesse processo foram denominados B1 para o vidro borossilicato e S1 para o vidro soda-cal, sendo estes, os pós precursores para preparação das amostras.

3.1.3 Adição de alumina e de defloculantes

A necessidade da adição de alumina nas amostras se deu devido ao seu espectro fluorescente susceptível a tensões mecânicas. Em outras palavras, a alumina atuou como um “*probe*”, de modo que as posições dos picos referentes à fluorescência de contaminantes da alumina fossem sensíveis a tensões na estrutura, possibilitando inferir quantitativamente estas tensões na amostra.

Deste modo, para obter amostras com sinais fluorescentes confiáveis, parâmetros como a quantidade de alumina, sua pureza e distribuição nas amostras, foram avaliados. Para este fim, foram utilizadas aluminas na forma de pó de diferentes empresas, uma da marca Alfa Aesar (Puratronic®) com 99,995% de pureza, e outra da marca Alcoa (calcinada) com 99,5% de pureza. Amostras foram preparadas com diferentes quantidades de alumina, variando entre 5 e 50% em volume.

Diferentes defloculantes, bem como suas quantidades, foram testados para avaliar e garantir que a alumina não aglomerasse, formando grandes partículas, e que se distribuíssem de forma mais homogênea na amostra. Os defloculantes utilizados foram CMC (carboximetilcelulose), ácido oleico e PVB (polivinil butiral) em quantidades variando entre 0,5 e 2% em peso.

3.1.4 Processo de mistura

A mistura dos pós precursores, com alumina e defloculantes, ocorreu de dois modos diferentes. O primeiro processo consistiu em misturar o pó precursor e o pó de alumina e

álcool isopropílico (em mesmo volume dos pós) com auxílio do moinho de baixa energia, com e sem corpos de alumina, durante períodos de 0,5 e 12 horas. Em seguida, foi adicionado o defloculante, e novamente misturado em moinho de baixa energia por 12 horas, com auxílio de corpos de alumina.

No segundo modo de mistura, o pó precursor, o pó de alumina e os defloculantes, foram colocados juntos no jarro, com corpos de alumina e álcool isopropílico em quantidade de volume, de modo que, $\frac{1}{3}$ da solução era o pó precursor, pó de alumina, defloculantes, $\frac{1}{3}$ era corpos de alumina e o último $\frac{1}{3}$ era álcool isopropílico. A mistura foi realizada com tempos entre 12 e 96 horas em moinho de baixa energia.

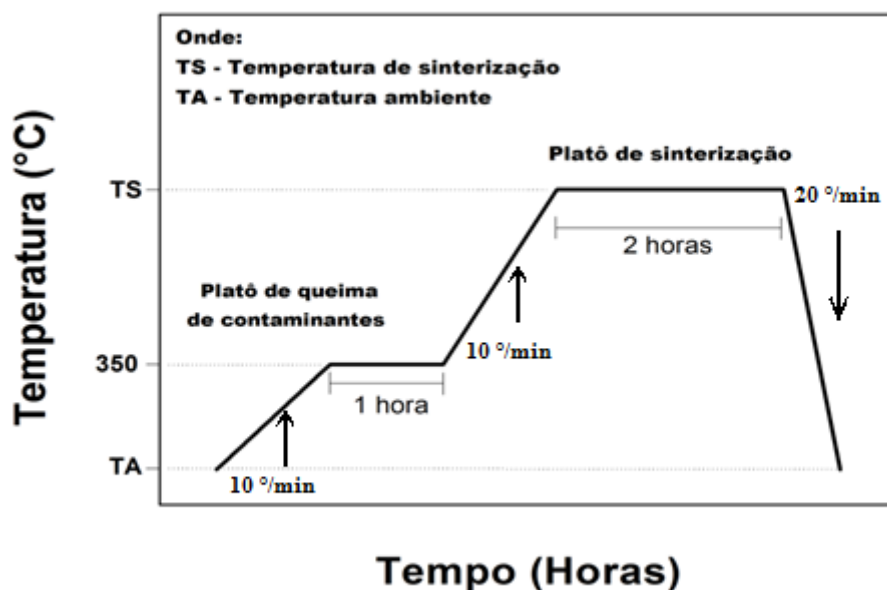
Ambos os processos foram finalizados com a mistura resultante sendo levada à estufa por 2 horas em 90 °C para evaporação do álcool isopropílico e o material seco resultante então era desaglomerada com o uso de uma peneira com malha de 150 mesh (abertura de aproximadamente 105 μm).

Nos dois processos, as quantidades de material nos jarros de mistura nunca ultrapassaram 50% do volume do mesmo. Estes jarros foram confeccionados em nylon, de maneira que, caso houvesse contaminação pelo jarro, esta contaminação seria eliminada no processo de aquecimento da amostra antes da sinterização ocorrer.

3.1.5 Prensagem e sinterização

As misturas foram prensadas uniaxialmente com pressões entre 70 e 350 MPa por cerca de 2 minutos gerando pastilhas de forma cilíndrica com altura entre 5 e 8 mm e diâmetro entre 13 e 15 mm (dependendo do diâmetro do pastilhador utilizado). O ciclo térmico do processo de sinterização é apresentado na Figura 3.1. As amostras foram sinterizadas em muflas (fornos) com temperaturas de sinterização (T_s) entre 733 e 845 °C para amostras com pó precursor B1 (borossilicato) e em 677 °C para amostras com pó precursor S1 (soda-cal). A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min e taxa de arrefecimento de 20 °C/min (ou inércia térmica da mufla). Na sinterização de algumas amostras foi adicionado um platô térmico em 350 °C com 1 hora de duração, durante o aquecimento (Figura 3.1), a fim de garantir a eliminação de resíduos do processo de mistura como o defloculante e nylon do jarro de mistura (indicado como platô de queima de contaminantes).

Figura 3.1: Ciclo térmico do processo de sinterização



Fonte: O autor

3.2 Análise granulométrica

O tamanho das partículas encontradas nos pós precursores foram analisadas por um granulômetro a laser da marca Cilas Instrumentation, modelo 920, alocado no Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG. Este equipamento é capaz de medir partículas com tamanhos entre $0,3$ e $400\text{ }\mu\text{m}$.

Nesta análise, coloca-se uma fração da amostra, aproximadamente 5 g , dentro de um compartimento no aparelho onde a amostra é agitada por meio de um sistema ultrassônico. Em seguida, a amostra passa por um recipiente por onde os feixes de laser que interagem com as partículas espalhando a luz por difração. Detectores captam a luz difratada e um software quantifica o ângulo de espalhamento e, a partir deste, obtém uma distribuição dos tamanhos das partículas que compõem a amostra.

3.3 Análises térmicas

Um dos pontos fundamentais para a produção de amostras é a temperatura de sinterização (T_s). Para os testes iniciais, a temperatura de sinterização dos vidros utilizada foi dada por:

$$T_S \approx T_g + 100 \text{ }^{\circ}\text{C} , \quad (3.1)$$

onde T_g é temperatura de transição vítrea (em $^{\circ}\text{C}$). Desta forma, obter o valor de T_g torna-se imprescindível a este trabalho.

A determinação de T_g foi realizada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e, posteriormente, T_S por microscopia ótica de aquecimento (HM).

3.3.1 Calorimetria diferencial de varredura

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica de análise térmica que registra o fluxo de energia calorífica associada a transições nos materiais em função da temperatura. É um método de variação de entalpia, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambas são submetidas a um mesmo programa de aquecimento e/ou arrefecimento, rigorosamente controlado.

Estas medidas fornecem dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos (absorção de energia calorífica) e exotérmicos (libertação de energia calorífica), permitindo obter informações referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas como, por exemplo: Temperaturas características (fusão, cristalização, transição vítrea).

As medidas de DSC foram realizadas em um equipamento da marca Setaram LabSys Evo (S60/58868) lotado no Complexo Multiusuário (C-Labmu/PROPESP) da UEPG, com amostras de borossilicato e soda-cal na forma de pó (B1 e S1) com massas de aproximadamente 30 mg em um ciclo de aquecimento/arrefecimento com temperatura máxima de 800 $^{\circ}\text{C}$, taxa de aquecimento e arrefecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Uma segunda análise foi realizada no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) do Departamento de Engenharia de Materiais (DeMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Nesta análise foi utilizado um calorímetro diferencial de varredura da marca Netzsch DSC 404.

As amostras, na forma de pó, com massas de 31,5 e 35,5 mg para B1 e S1, respectivamente, foram submetidas a um ciclo de aquecimento/arrefecimento com temperatura máxima de 900 $^{\circ}\text{C}$, taxa de aquecimento e arrefecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

3.3.2 Microscopia ótica de aquecimento

A microscopia ótica de aquecimento é aplicada na observação de materiais com propriedades fortemente dependente da temperatura. Esta técnica estuda o comportamento dimensional de uma amostra durante um processo de aquecimento e determina curvas de retração e temperaturas características (sinterização, amolecimento, esfera, semiesfera, de fusão).

O equipamento empregado para esta técnica é composto por três unidades principais montados em um banco óptico, sendo: uma fonte de luz, um forno elétrico com transporte de amostra e uma unidade de observação com câmara de CCD e sistema de gravação. Estes instrumentos são capazes de adquirir e armazenar imagens de uma amostra submetida a um ciclo de aquecimento, a intervalos de tempo ou temperatura predeterminados, enquanto que todos os parâmetros dimensionais (altura, comprimento, área..., etc.) são medidos durante o teste, a fim de identificar os pontos característicos do material. A característica mais importante desta técnica analítica é a capacidade de medir as dimensões da amostra em função da temperatura, no interior do forno sem entrar em contato com a amostra. A fim de garantir um aquecimento homogêneo do espécime, uma pequena amostra cilíndrica é usada e o termopar perto da amostra administra o perfil de aquecimento.

As medidas de Microscopia ótica de aquecimento (HM) foram realizadas no LaMaV da UFSCar. A técnica foi utilizada para determinar a melhor temperatura de sinterização. As medidas foram realizadas em um equipamento da marca Misura, modelo HSM ODHT—Expert System Solutions. Os corpos de prova tinham forma cilíndrica com aproximadamente 5 mm de altura e 4 mm de diâmetro. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min e temperatura máxima de 1200 °C. Foram realizadas medidas em amostras compostas apenas por B1 e S1, e em amostras com de B1 e S1 com adição de 10% em volume de Al_2O_3 .

3.3.3 Dilatação térmica

Muitos materiais sofrem alterações em suas propriedades termomecânicas durante aquecimento ou resfriamento. Por exemplo, mudanças de fase, transição vítrea ou amolecimento também podem ocorrer devido à expansão térmica.

A análise de dilatação térmica ou Dilatometria (DIL - dilatômetro vertical) determina mudanças de comprimento de uma amostra submetida a uma força desprezível. A análise de

dilatação térmica pode fornecer informações valiosas sobre a composição, a estrutura, coeficiente de expansão térmico, as condições de produção ou de possibilidade de aplicação de diferentes materiais.

As medidas de DIL foram realizadas em um equipamento da marca Seteram SetSys Evolution (S60/58507) lotado no Complexo Multiusuário (C-Labmu/PROPESP) da UEPG, com amostras de borossilicato e soda-cal na forma de barras (B1 e S1) com base quadrada de (2x2) mm e alturas de 13,25 mm e 10,25 mm, para B1 e S1 respectivamente, ciclo de aquecimento/arrefecimento com temperatura máxima de 460 °C, taxa de aquecimento e arrefecimento de 10 °C/min.

3.4 Propriedades mecânicas

3.4.1 Pulso-Eco

As propriedades elásticas foram obtidas por um sistema Pulso-Eco. Esse sistema consiste em medir a velocidade de propagação de ondas mecânicas longitudinais e transversais, aplicadas por um transdutor piezoelétrico em um dado material. Este transdutor é acoplado na superfície do material com uso de salol, e então, recebe ondas elétricas de um gerador de pulsos, os quais são convertidos em ondas mecânicas que se propagam no material. A onda mecânica é refletida pela interface da outra extremidade do corpo e é captado pelo transdutor que a converte em onda elétrica novamente. Todo sistema é monitorado por um osciloscópio que registra a diferença de tempo entre a onda mecânica gerada (pulso) e a de retorno (eco). Desta forma temos que a velocidade de propagação da onda é dada por (KRAUTKRÄMER e KRAUTKRÄMER, 1990):

$$v = \frac{2D}{t}, \quad (3.2)$$

onde v é a velocidade da onda (transversal ou longitudinal, dependendo do transdutor), D é a espessura da amostra e t é o tempo entre o pulso e o eco.

Sabendo as velocidades de propagação transversal (v_t), longitudinal (v_l) e a densidade do material (ρ) pode-se obter os valores do módulo de Poisson (ν) e do módulo elástico (E) pelas seguintes relações respectivamente (KRAUTKRÄMER e KRAUTKRÄMER, 1990):

$$\nu = \frac{1 - 2 \left(\frac{v_t}{v_l} \right)^2}{2 - 2 \left(\frac{v_t}{v_l} \right)^2}, \quad (3.3)$$

$$E = \frac{v_l^2 \rho (1 + \nu)(1 - 2\nu)}{1 - \nu}. \quad (3.4)$$

Os ensaios de pulso-eco foram realizados no Laboratório de Física dos Materiais do Departamento de Física da UEPG utilizando um gerador de pulsos marca JSR Ultrasonics, modelo DPR300 Pulser/Receiver, e um osciloscópio Agilent Technologies, modelo DSO1014A. Foram utilizadas amostras retangulares de borossilicato e soda-cal com 11,2 mm e 13,2 mm de altura com base (6 x 6) mm recobertas com ouro, com transdutores de quartzo de 5 KHz, em cortes X e Y, acoplados com salol (salicilato de fenila) na parte superior da amostra.

3.4.2 Indentação instrumentada

Os testes de indentação instrumentada foram realizadas no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (Labnano/Defis/UFPR), utilizando um NanoIndenter XP, fabricado pela MTS Systems.

A dureza e o módulo de elasticidade foram determinadas pelo método de Oliver & Pharr (OLIVER e PHARR, 1992; FISCHER-CRIPPS, 2004). A taxa de carregamento utilizada foi de 40 mN/s. A carga máxima utilizada durante os ensaios foi de 400 mN aplicada por 15 s, com 10 ciclos de carregamento/descarregamento. A ponta utilizada foi do tipo Berkovich (piramidal de base triangular). As indentações foram distribuídas em uma matriz 5x5 e separadas por uma distância de 100 µm entre cada indentação de modo a evitar que o campo de tensão induzido por uma indentação influenciasse outra indentação ocasionando uma medida incorreta das propriedades mecânicas da superfície.

3.5 Microscopia ótica e eletrônica de varredura

A qualidade dos pós precursores produzidos, da alumina, bem como análise das amostras sinterizadas foram analisadas por imagens produzidas por microscópio ótico (MO),

microscópio eletrônico de varredura (MEV) e microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG).

As imagens de MO foram obtidas em um microscópio Olympus modelo BX51 locado no Laboratório de Física dos Materiais do Departamento de Física da UEPG. As imagens de MEV, e FEG foram obtidas por equipamentos, ambos, fabricados pela Tescan, modelos Mira3 (FEG) e Vega3 (MEV) lotados no Complexo Multiusuário (C-Labmu/PROPESP) da UEPG.

3.6 Densidade e porosidade

A densidade e a porosidade das amostras, bem como dos vidros precursores (borossilicato e soda-cal comercial), foram determinadas pelo método de Arquimedes e por análise de imagem.

Para determinação da densidade e da porosidade pelo método de Arquimedes, primeiramente, foi determinada a densidade teórica (ideal) utilizando a regra das misturas, a qual é dada por:

$$\rho_{ideal} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{w_i}{\rho_i}}, \quad (3.5)$$

onde ρ_{ideal} é a densidade ideal para a mistura escolhida, e w_i e ρ_i são o percentual em peso e a densidade da fase respectivamente e n é a n -ésima fase da mistura.

Em seguida, a densidade aparente foi obtida pelo método de Arquimedes, o qual permite determinar a densidade de um corpo relacionando a massa desse corpo com a massa de um líquido de igual volume. Desta forma, temos para sólidos porosos:

$$\rho_{Arq} = \left(\frac{m_s}{m_u - m_{ap}} \right) \rho_{liq}, \quad (3.6)$$

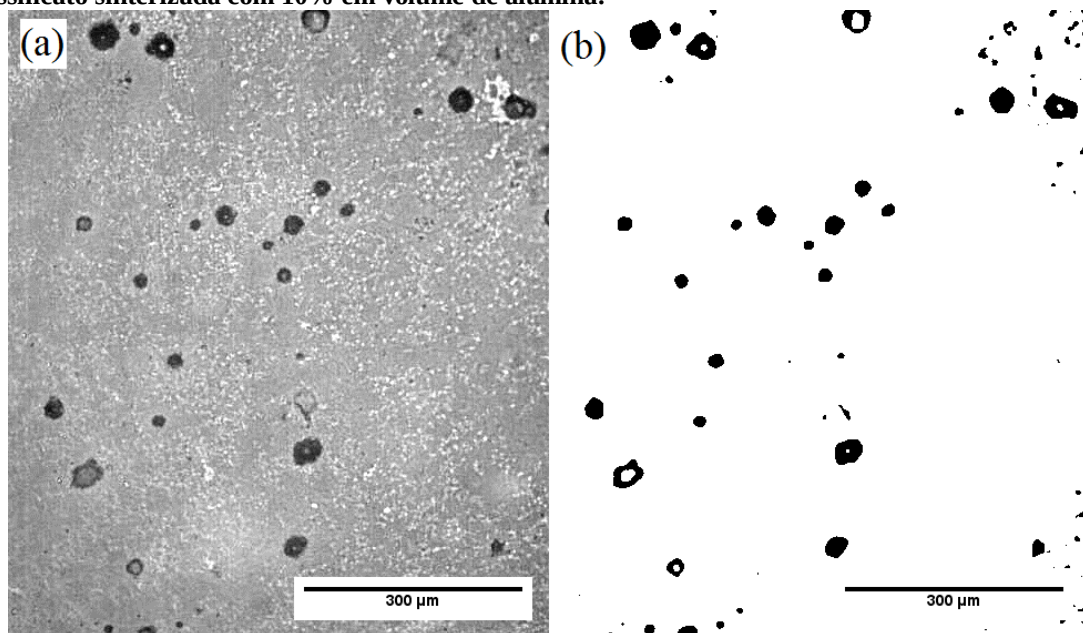
onde ρ_{Arq} é a densidade obtida pelo método de Arquimedes, ρ_{liq} é a densidade do líquido, m_s , m_u e m_{ap} são, respectivamente, as massa do corpo seca, massa com os poros preenchidos pelo líquido e massa do líquido deslocado pelo corpo imerso e suspenso no líquido com seus poros preenchido pelo líquido.

A diferença percentual obtida expressa os valores de porosidade das amostras a partir da comparação dos valores teóricos (regra das misturas) com os valores obtidos experimentalmente (método de Arquimedes).

O método por análise de imagem utilizado para determinar a porosidade consiste na obtenção de imagens por MO ou MEV. Estas imagens foram tratadas com o Programa *ImageJ* (software gratuito), utilizando filtros que destacaram os poros em relação à superfície (Figura 3.2), e em seguida essas áreas foram quantificadas, rendendo um valor percentual de toda a superfície. Valores médios de porosidade, para cada amostra, foram obtidos pela análise de pelo menos 12 imagens em regiões aleatórias. Regiões específicas das amostras, como centro e próximo às bordas, também foram analisadas separadamente.

As medidas referentes à densidade e porosidade foram realizadas com uso de microscópio ótico (descrito no item 3.5), balança analítica marca Shimadzu, modelo AUY220, com precisão de 1 mg, e termopar tipo K (cromel/alumel), acoplado a um multímetro marca Minipa, modelo ET-2600 do Laboratório de Física dos Materiais do Departamento de Física da UEPG, bem como acessório para medidas de densidade do Complexo Multiusuário (C-Labmu/PROPESP) da UEPG.

Figura 3.2: Processo de determinação de porosidade por análise de imagem, em uma amostra de borossilicato sinterizada com 10% em volume de alumina.



Fonte: O autor

Nota: Em (a) imagem original e em (b) imagem tratada.

3.7 Difração de raios x

A técnica de difração de raios x foi empregada para obtenção dos padrões de difração da alumina utilizada, bem como na observação da estrutura vítrea das amostras, ou formação de alguma fase cristalina oriunda do processo de sinterização.

Os padrões de raios x foram obtidos no Complexo Multiusuário (C-Labmu/PROPESP) da UEPG, por meio de um difratômetro marca Rigaku, modelo Ultima IV, utilizando radiação de CuK_α ($\lambda=0,15406$ nm) com a geometria Bragg-Brentano (θ - θ), coletado entre 5 e 90° em modo de varredura contínua com velocidade de 2° por minuto ou em modo *step scan*, com passo 0,02° e tempo de contagem de 2 s. Os picos de difração foram identificados utilizando a base de dados do ICSD.

3.8 Tensão residual por espectroscopia de fluorescência

Para a determinação de tensão residual por espectroscopia de fluorescência foram realizadas indentações Vickers por meio de um microindentador da marca Shimadzu, modelo HMV-2T, lotado no Laboratório de Microscopia do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG, com cargas entre 1 e 10 N. O tempo de carregamento foi de 15 s e o tempo de carga máxima aplicada foi de 10 s.

Foram realizadas medidas de espectroscopia de fluorescência utilizando um espectrômetro micro-Raman produzido pela Bruker, modelo Senterra, não modificado, lotado no Complexo Multiusuário (C-Labmu/PROPESP) da UEPG. Foram obtidos espectros em misturas não sinterizadas de pó precursor (B1 e S1) com 10% alumina, para obtenção de dados livres de qualquer tensão residual. Nas amostras sinterizadas, os espectros foram coletados na superfície, dentro e ao redor das indentações, bem como em regiões distantes das indentações, estes últimos, para obtenção de dados livres de tensões resultantes da indentação. As medidas de espectroscopia de fluorescência foram realizadas logo após a realização das indentações.

Para obtenção dos espectros foi utilizado um laser de comprimento de onda de 532 nm e potência de 2 mW. As medidas foram realizadas com lente objetiva de 100x (LMPlanFL N – 100x /0,80 – FN26,5) com abertura de *pin-hole* 25 μm , resultando em um feixe com diâmetro aproximado de 4,5 μm sobre a amostra. O diâmetro do feixe foi determinado utilizando uma régua padrão utilizada em calibrações de microscópios óticos. Tal régua tem

suas marcações gravadas em baixo relevo em metal e evidenciadas por pigmentação escura. Medidas de espectroscopia micro-Raman foram realizadas em linha de uma posição distante 25 μm da linha em direção da mesma, com passo de 0,4 μm . Neste perfil formado pelos espectros micro-Raman foi observado que picos específicos do pigmento da marcação eram detectados a cerca de 2,2 μm de distância entre o centro da medida e o início da marcação.

A tensão foi determinada pela quantificação dos deslocamentos dos centros dos picos referentes ao espectro luminescente da alumina em regiões com tensões induzidas pelas indentações e regiões sem indentação em relação aos centros picos obtidos nas misturas não sinterizadas. Relacionando as medidas obtidas para as misturas não sinterizadas (livre de tensão) e medidas em regiões sem indentação determinou-se a tensão residual resultante do processo de sinterização. Do mesmo modo, relacionando as medidas obtidas para as misturas não sinterizadas com medidas obtidas ao redor das indentações determinou-se a tensão residual devido a indentação.

Os espectros obtidos foram ajustados com auxílio do *software* PeakFit® Viewer, versão #4. O ajuste foi realizado pela amplitude da curva usando o método residual com a função Pseudo-Voigt. A linha base foi obtida da subtração de uma reta traçada entre dois pontos de cada lado dos picos.

Antes da realização das medidas do espectro luminescente para determinação das tensões residuais, foi realizada uma calibração do espectrômetro micro-Raman utilizando além da alumina em forma de pó (a mesma utilizada na produção das amostras), os padrões fornecidos pela fabricante do equipamento, no caso: poliestireno, tilenol, carbonato de cálcio, silício e nylon. Os valores experimentais obtidos para os picos típicos referentes a cada padrão foram comparados com valores teóricos para determinação de uma curva de calibração do sistema. Assim, os valores medidos para os espectros luminescentes na obtenção de tensões residuais foram ajustados por essa curva evitando erros devido à calibração do sistema. Essa calibração foi realizada antes de cada série de medidas.

A intensidade e posição do pico de fluorescência dependem do volume de amostragem do feixe de laser na amostra. Isso é afetado pela absorção de luz, refração, espalhamento por partículas de alumina e poros e tensões gradientes no volume de interação. Pelo fato do vidro ser transparente, o volume de amostragem deve ser grande, mesmo o microscópio sendo confocal. A intensidade total do sinal I a uma profundidade z_0 é a soma do sinal de fluorescência coletado em todas as profundidades (GUO e TODD, 2011; MA e CLARKE, 1993):

$$I(z_0) = \int_0^t g(z, z_0) dz, \quad (3.7)$$

onde t é a espessura da amostra e $g(z, z_0)$ é a função de resposta da sonda (PRF). Uma forma adequada do PRF é (GUO e TODD, 2010b):

$$I(z_0) = \int_0^t e^{-2k_9 z} \left(k_{11} \frac{k_2}{k_2^2 + [z - k_1(\Delta z - k_7)]} + k_{12} \frac{k_{10}}{k_{10}^2 + [z - k_1(\Delta z - k_7)]} \right) dz, \quad (3.8)$$

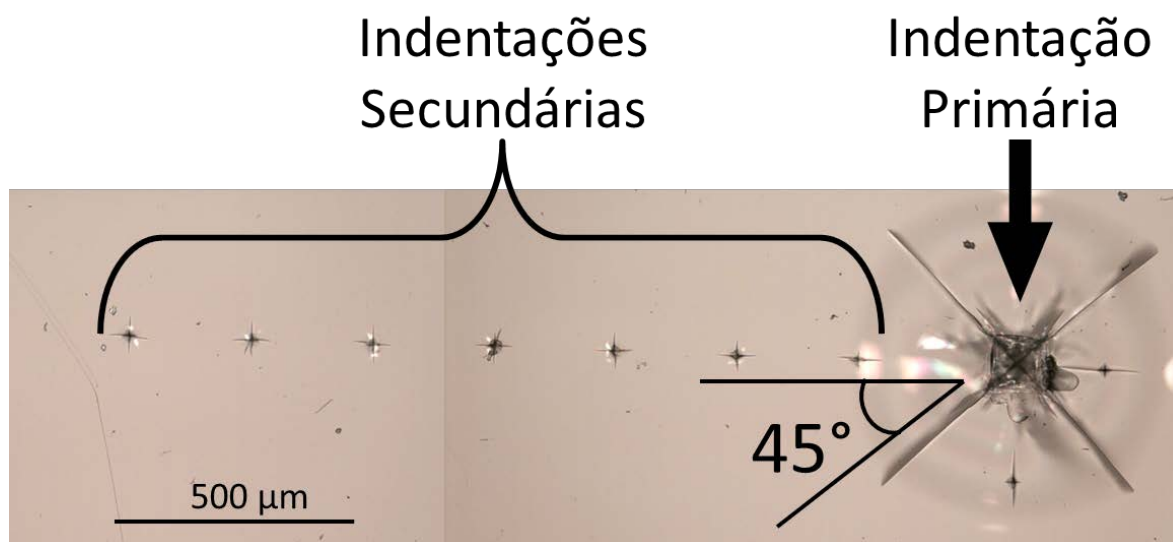
onde o primeiro termo é a contribuição do próprio instrumento para a intensidade coletada e o segundo termo é a contribuição do espalhamento elástico da luz por poros e partículas de alumina. k_1 é um índice de refração efetivo, k_2 é a profundidade do volume de interação na direção normal a superfície da amostra, k_{10} é o comprimento do volume de interação virtual na direção normal na contribuição do espalhamento, k_7 é uma correção no deslocamento do foco de superfície, k_9 é o coeficiente de absorção e k_{11} e k_{12} são intensidades normalizadas por parâmetros relacionados com a contribuição relativa da luz não difundida e dispersa, respectivamente. A relação k_{11}/k_{12} dá uma contribuição relativa da radiação espalhada à intensidade total medida. Medidas da variação da intensidade do pico Raman em uma pastilha de Si com a variação da posição vertical da lente objetiva revelaram uma resolução axial do volume de interação de 1 μm . No entanto, devido à maior transparência dos compósitos e à dispersão produzida pelas partículas e poros de alumina, espera-se que a resolução axial do volume de interação seja maior. A PRF foi determinada pela varredura da intensidade do pico de fluorescência em função da posição vertical da lente em intervalos entre -400 μm e +400 μm e -100 μm e +100 μm tomando a superfície como referência zero para compósitos de soda-cal e borossilicato. O sinal foi coletado em sete locais aleatórios diferentes nas superfícies. O valor de k_1 foi considerado o índice de refração dos vidros soda-cal e borossilicato, os quais foram determinados usando o *software* SciGlass. O valor de k_2 foi fixado medindo a largura do pico Raman de uma superfície de Si opaco.

3.9 Tensão residual pelo Método Modificado de Zeng-Rowcliffe

A determinação da tensão residual por indentação foi realizada utilizando o método modificado de Zeng-Rowcliffe (ZENG e ROWCLIFFE, 1995; PEITL, SERBENA, *et al.*, 2010). O método consiste, basicamente, em realizar uma indentação primária com carga

elevada com a finalidade de gerar um campo de tensões na amostra. Em seguida, realizar uma indentação secundária com carga inferior à da indentação primária, porém suficiente para produzir trincas radiais nas direções das diagonais da indentação. A indentação secundária é realizada de maneira que uma das diagonais é orientada na direção radial ao centro da indentação primária, e, no caso do uso de uma ponta do tipo Vickers, a outra diagonal orienta-se tangencialmente à direção radial, como visto na Figura 3.3. As componentes da tensão residual são então obtidas, relacionando os tamanhos das trincas na direção desejada (radial ou tangencial), com trincas obtidas para uma indentação secundária fora do campo de tensão gerado pela indentação primária, conforme descrito nas equações (2.33) e (2.34).

Figura 3.3: Procedimento para obtenção de tensão residual por indentação pelo modelo de Zeng-Rowcliffe



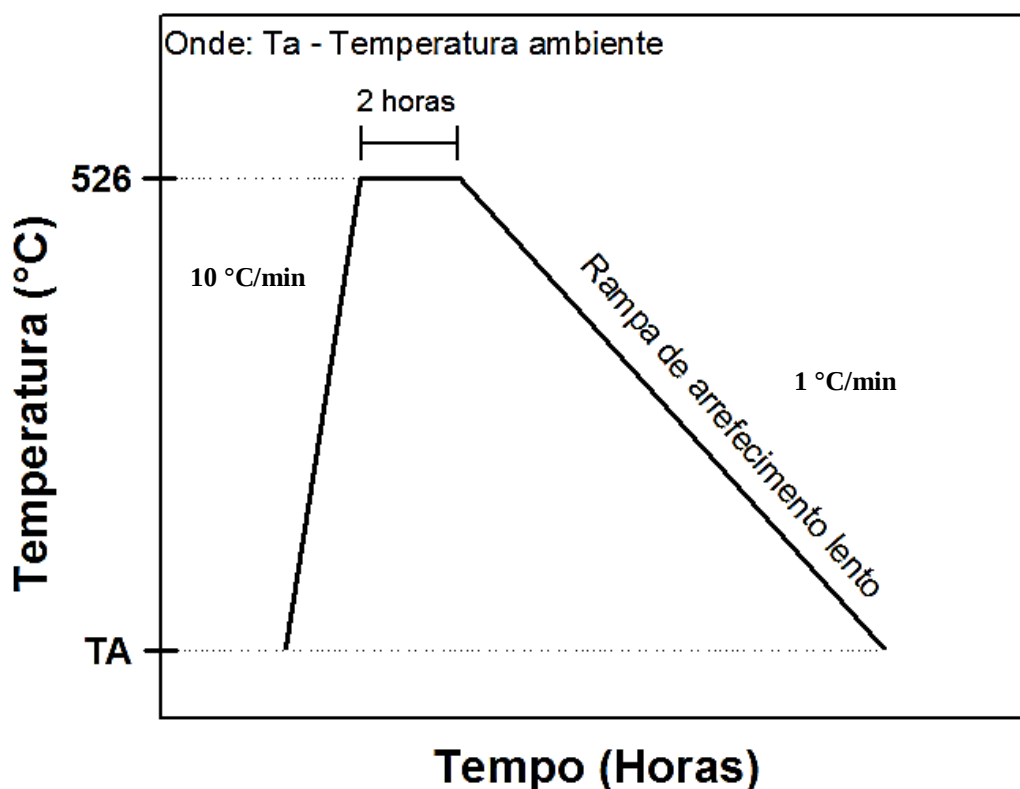
Fonte: O autor

Notas: As cargas aplicadas para a indentação primária e secundária foram de 100 N e 3 N, respectivamente. A indentação primária foi realizada em temperatura de -196 °C

As medidas de tensão residual realizadas pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe foram realizadas em amostras de vidro soda-cal livre de tensões residuais oriundas do processo de fabricação. Para a obtenção de amostras nesta condição, as placas de vidro, como recebido, foram cortadas nas dimensões de 2 cm por 1 cm com 0,8 cm de espessura. Em seguida, estas amostras foram tratadas termicamente para alívio de tensões, seguindo o ciclo térmico apresentado em Figura 3.4. Neste ciclo térmico, as amostras passam por uma rampa de aquecimento, com taxa 10 °C/min, até 526 °C, permanecem nesta temperatura por 2 horas, e em seguida são arrefecidas lentamente até a temperatura ambiente, com taxa de 1 °C/min. Tipicamente, a temperatura de alívio de tensões é de 5 a 20 °C abaixo de T_g (SHELBY,

2005), assim, para o caso do vidro soda-cal, onde T_g é de 546 °C, usa-se a temperatura 526 °C. Ao fim deste processo, as amostras apresentam um estado praticamente livre de tensões. Tal fato minimiza a possibilidade de uma interpretação incorreta da tensão em regiões distantes das indentações primárias.

Figura 3.4: Ciclo térmico para alívio de tensões.



Fonte: O autor.

Nota: A temperatura de 526 °C foi obtido por $T_g - 20$ °C, onde $T_g = 546$ °C para o vidro soda-cal.

A escolha da espessura das amostras foi realizada para minimizar possíveis erros na determinação das medidas de tensão residual. A espessura das amostras foi escolhida de tal forma que os campos de tensão gerados pelas indentações primárias não atingissem a superfície inferior das amostras gerando anomalias nos campos de tensão. O campo de tensão gerado por uma indentação na direção perpendicular a aplicação de carga se estende por até 20 vezes o tamanho da diagonal, dependendo do material. Considerando as indentações realizadas com 100 N que apresentaram diagonais de até 250 μm (em 400 °C), tem-se uma distância de 5 mm. Desta forma, acrescentando uma margem de segurança, optou-se pelo uso de amostras com 8 mm de espessura.

Para a determinação da tensão residual pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe, foram realizadas indentações primárias utilizando uma ponta piramidal de base quadrada do

tipo Vickers, com cargas de 50 e 100 N em amostras de vidro soda-cal. O tempo de carregamento utilizado foi de 15 s e tempo de carga máxima aplicada de 10 s. Indentações secundárias, com carga de 3 N, foram realizadas em linha, iniciando distante da indentação primária, seguindo para perto da indentação primária. As indentações secundárias foram realizadas em linha com uma de suas diagonais formando um ângulo de 45° com as diagonais das indentações primárias, como apresentado na Figura 3.3.

As indentações primárias foram realizadas em uma máquina de ensaio universal da marca Shimadzu, modelo AGS-X 5 kN, lotada no Laboratório de Física dos Materiais do Departamento de Física da UEPG, adaptada para ensaios de indentação. Já as indentações secundárias foram realizadas em um microindentador da marca Shimadzu, modelo HMT-2T, lotado no Laboratório de Microscopia do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG. Em seguida, foram obtidos os valores das distâncias dos centros das indentações secundárias em relação ao centro da indentação primária, bem como o tamanho das trincas das indentações primárias e secundárias.

As indentações primárias foram realizadas em diferentes temperaturas: temperatura ambiente ($\approx 22^\circ\text{C}$), -196°C , 200°C e 400°C . Para a temperatura de -196°C foi montado um sistema no qual a amostra foi parcialmente imersa em nitrogênio líquido, de modo que o nitrogênio líquido estivesse no mesmo nível que a superfície da amostra a ser indentada. Já para as temperaturas de 200°C e 400°C foi utilizado um forno circular vertical montado em torno da amostra. As temperaturas foram medidas utilizando um termopar tipo K acoplado sob a amostra. Foram realizadas cerca de 20 indentações primárias para cada temperatura. As indentações secundárias foram sempre realizadas uma hora após o término da realização das indentações primárias em temperatura ambiente (entre 21 e 23°C) e umidade entre 76 e 81 %. Esse foi o tempo necessário para que as amostras tanto em altas temperaturas quanto em baixa temperatura tivessem tempo para entrar em equilíbrio térmico com o ambiente. Para fins de comparação, as medidas realizadas em temperatura ambiente tiveram também intervalos de uma hora entre a realização das indentações primárias e a realização das indentações secundárias. As medidas dos tamanhos das trincas, tanto das indentações primárias, quanto das indentações secundárias, foram tomadas imediatamente após a realização das indentações secundárias.

A realização de indentações primárias em temperaturas diferentes da temperatura ambiente teve por objetivo avaliar o comportamento da tensão residual ao redor destas indentações como função da temperatura de realização da indentação.

Capítulo 4: Produção e caracterização das amostras

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados significativos obtidos para a caracterização e escolha dos pós precursores, alumina e defloculante, bem como a escolha dos processador de preparação de amostras de vidros borossilicato e soda-cal sinterizadas com adição alumina.

4.1 Composição dos vidros

A Tabela 4.1 apresenta um comparativo entre os resultados obtidos por WDS e EDS e valores encontrados na literatura (SHELBY, 2005) para as composições químicas (% em peso de óxidos) para os vidros soda-cal e borossilicato. Para os vidros soda-cal e borossilicato os resultados de WDS e EDS apresentaram significativa concordância entre si e com a literatura. A variação do B_2O_3 , quando comparado com a literatura, para o vidro borossilicato se deve ao fato de ser um elemento de baixo número atômico, o dificulta a sua quantificação. O SiO_2 difere de 2 à 5 % em peso a menos em relação a literatura. O Na_2O difere em aproximadamente 2 % em peso a mais que a literatura. O mesmo aconteceu com o B_2O_3 medido por EDS, que difere em quase 2% em peso a mais que a literatura. No geral, os resultados obtidos estão em acordo com a literatura.

Tabela 4.1: Comparativo entre os resultados obtidos por WDS e EDS para as composições dos vidros soda-cal e borossilicato e valores obtidos da literatura.

Componente (% em peso)	Vidro Soda-Cal			Vidro Borossilicato		
	WDS	EDS	Literatura*	WDS	EDS	Literatura*
SiO_2	73,1	73,3	73	76,9	76,1	81
Na_2O	12,7	13,5	14	6,1	5,9	4
MgO	4,5	3,8	4	–	–	–
CaO	8,9	8,6	9	<0,1	–	–
Al_2O_3	0,7	0,6	0,1	2,1	2,1	2
B_2O_3	–	–	–	14,6	15,8	13
Outros	<0,1	<0,2	0,1	<0,1	<0,1	–

Fonte: O autor.

Nota: Os valores referentes à Literatura* foram extraídos da Tabela 1.1 para o vidro soda-cal e da Tabela 1.3 para o vidro borossilicato.

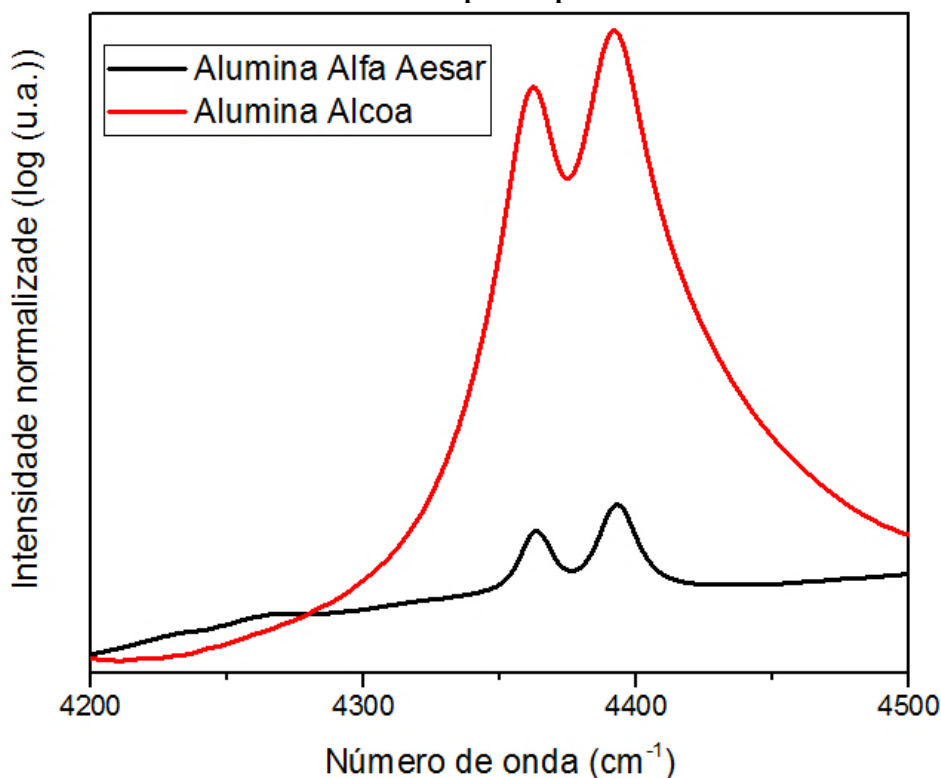
4.2 Preparação de amostras

4.2.1 Alumina, pós precursores e defloculantes

A escolha da alumina baseou-se em dois fatos: sinal obtido na espectroscopia de fluorescência e granulometria. Na espectroscopia de fluorescência foi levada em consideração a intensidade e a forma dos picos referentes à fluorescência da alumina no espectro. Já para a granulometria foi avaliada a distribuição dos tamanhos de grão, frequências e dispersão.

Na avaliação do sinal de fluorescência a alumina da marca Alcoa apresentou intensidades de seus picos 15 vezes maior em relação à alumina da marca Alfa Aesar (Puratronic®) conforme Figura 4.1. Tal fato é atribuído à alta pureza da alumina da marca Alfa Aesar (Puratronic®) que se encontra em 99,995%, visto que a luminescência é devida a transição eletrônica associada com íons de impureza de Cr^{3+} em sítios de Al^{3+} na rede da alumina. Tal fato foi decisivo para a escolha da alumina da marca Alcoa.

Figura 4.1: Picos referentes à luminescência obtidos para os pós de alumina utilizados neste trabalho.



Fonte: O autor

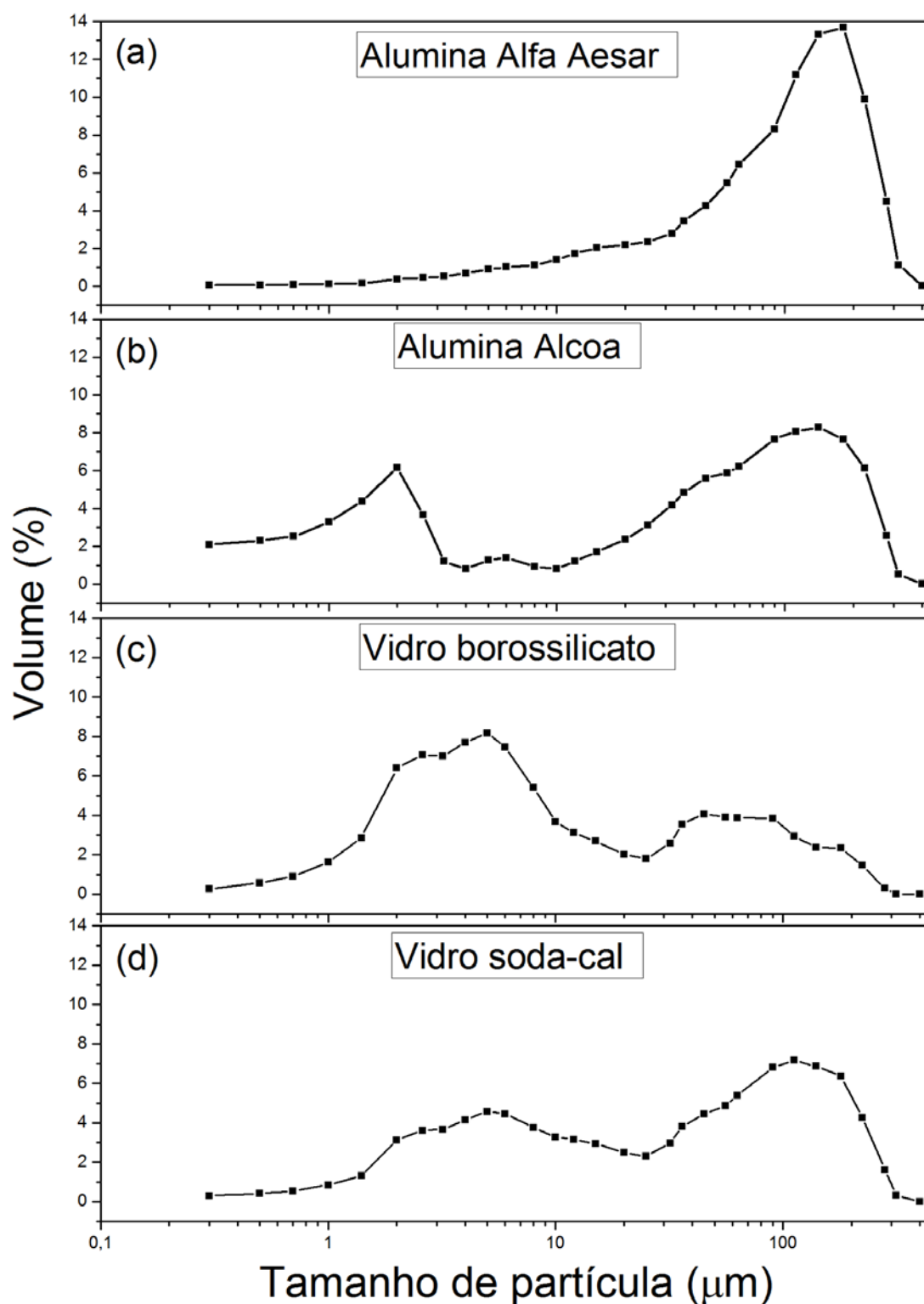
Nota: Alumina da marca Alcoa apresenta um sinal 15 vezes maior que a alumina da marca Alfa Aesar, assim sendo, o logaritmo foi aplicado no eixo da ordenada para melhor visualização do espectro menos intenso. Os espectros foram obtidos nas mesmas condições experimentais.

A Figura 4.2 apresenta as análises granulométricas dos pós de alumina das marcas Alfa Aesar e Alcoa e dos vidros borossilicato e soda-cal antes do uso da peneira com malha de 325 mesh. A análise granulométrica dos pós de alumina utilizadas apresentaram diferentes distribuições de tamanho de partícula. A alumina da marca Alfa Aesar, (Figura 4.2 (a)), apresentou uma distribuição monomodal com centro em 140 μm enquanto a alumina da marca Alcoa apresentou uma distribuição bimodal (Figura 4.2(b)) com centros em aproximadamente 2 μm e 100 μm . Uma análise sobre estes dados indica que a alumina Alfa Aesar apresenta partículas predominantemente com tamanhos grandes, cerca de 50% de suas partículas com tamanhos superiores a 100 μm e apenas 2% com menos de 3 μm . Contudo, a alumina Alcoa exibe uma distribuição com aproximadamente 35% das partículas com diâmetros superiores a 100 μm e quase 25% com diâmetros inferiores à 3 μm . Ambos os pós de vidros apresentaram distribuições bimodais, com centros em aproximadamente 3 μm e 60 μm para o vidro borossilicato (Figura 4.2 (c)) e 5 μm e 90 μm para o vidro soda-cal (Figura 4.2 (d)). Observa-se que o pó do vidro borossilicato tem mais 60 % de suas partículas com tamanho inferior a 10 μm , enquanto que o pó de vidro soda-cal apresenta menos de 35 % de suas partículas para a mesma faixa de tamanho.

A Figura 4.3 apresenta imagens obtidas por MEV em diferentes ampliações para alumina da marca Alcoa e os pós-base B1 e S1 submetidos à moagem de baixa energia por 96 horas após peneira de 45 μm . A Figura 4.3(a) mostra alumina da marca Alcoa com partículas com tamanho inferior a 2 μm e algumas partículas maiores ($\approx 40 \mu\text{m}$). Contudo, observam-se na Figura 4.3(b), que estas partículas maiores são pequenas partículas aglomeradas. Na Figura 4.3(c) observa-se partículas de borossilicato, quase que em sua maioria, com tamanho inferior a 40 μm . O mesmo é observado para as partículas de soda-cal da Figura 4.3(e). Tanto na Figura 4.3(d) para o borossilicato, quanto na Figura 4.3(f) para o soda-cal, são observadas que estes pós-base apresentam partículas com tamanhos variando entre poucos micrômetros (menor que 2 μm) até 40 μm .

Observa-se também (Figura 4.3) uma regularidade na forma das partículas de vidro borossilicato e soda-cal, as quais tendem para esferoides. Esta homogeneidade no tamanho e na forma de partícula é o reflexo da eficácia no processo de moagem por 96 horas. Os processos de moagem dos pós precursores envolvendo tempos inferiores também obtiveram partículas de pequeno tamanho, entretanto a regularidade na forma não foi observada.

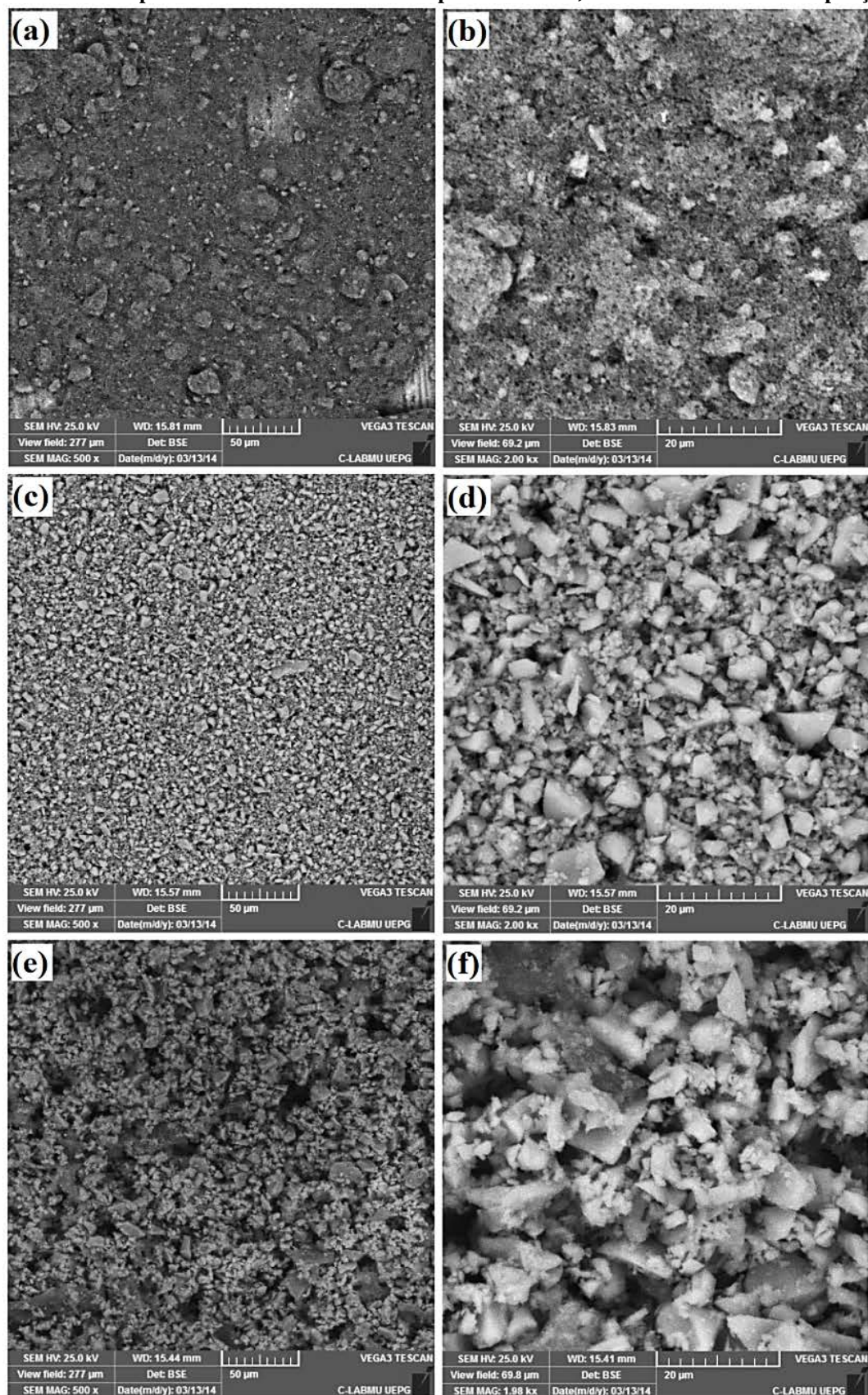
Figura 4.2: Distribuição granulométrica dos pós de alumina utilizados neste trabalho.



Fonte: O autor

Nota: (a) alumina da marca Alfa Aesar apresentando uma distribuição monomodal, enquanto, (b) alumina Alcoa apresenta distribuição bimodal. Resultados obtidos antes do uso da peneira com malha de 325 mesh.

Figura 4.3: Microscopia eletrônica de varredura dos pós de alumina, B1 e S1 em diferentes ampliações.



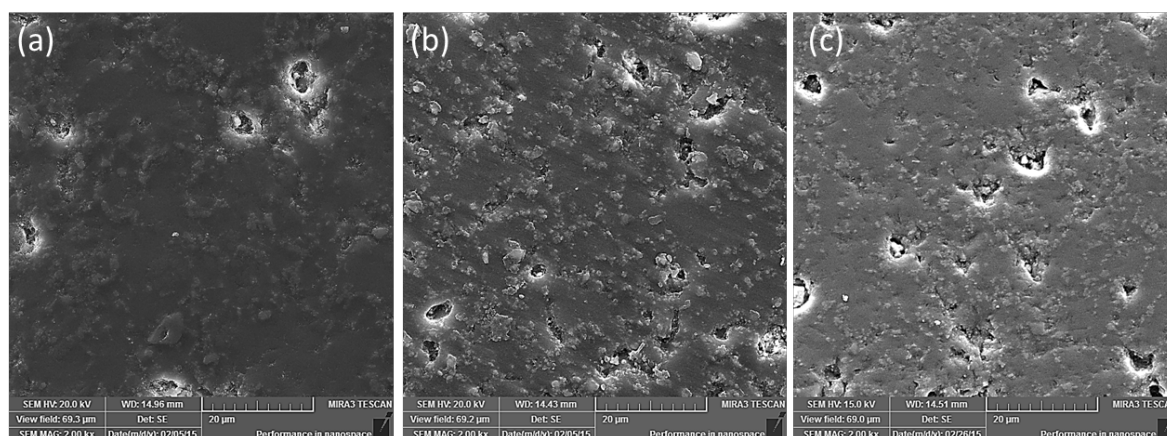
Fonte: O autor

Nota: (a) e (b) alumina Alcoa em diferentes ampliações; (c) e (d) pó-base B1 (borossilicato) em diferentes ampliações; e (e) e (f) pó-base S1 (soda-cal) em diferentes ampliações.

Estes resultados foram determinantes para escolha do melhor processo de moagem e preparação dos pós precursores, bem como para a escolha da alumina a ser utilizada. Entretanto, outro resultado importante na escolha da alumina foi a intensidade dos picos do seu espectro fluorescente.

A comparação das imagens obtidas por MEV (Figura 4.4) em amostras preparadas sob as mesmas condições variando apenas o defloculante, não apresentou diferença significativa. Esta comparação baseou-se no grau de homogeneidade da distribuição da alumina no entorno dos grãos de B1 ou S1 após a sinterização. Entretanto, a homogeneidade da distribuição da alumina mostrou-se mais dependente do processo de mistura dos componentes (pó precursor, alumina e defloculantes em álcool isopropílico) do que do tipo de defloculante. Foi observada uma pequena diminuição na porosidade. Assim sendo, optou-se pelo uso do CMC.

Figura 4.4: Imagens obtidas por MEV de amostras de borossilicato preparadas com diferentes defloculantes



Fonte: O autor

Nota: Amostras de borossilicato com 10% em volume de alumina da marca Alcoa com diferentes defloculantes: (a) CMC, (b) PVA e (c) ácido oleico.

4.2.2 Prensagem e sinterização

A prensagem foi realizada em pastilhador cilíndrico com aplicação de pressão de 70 e 350 MPa, apenas sobre o eixo do pistão do pastilhador (uniaxial). Foram utilizadas pressões semelhantes às encontradas na literatura (TODD, BOCCACCINI, *et al.*, 1999; BOCCACCINI, PEARCE e TRUSTY, 1997). Sempre que misturas eram preparadas dos pós precursores com alumina de diferentes marcas em diferentes quantidades, diferentes defloculantes em diferentes processos de mistura dos componentes para diferentes

temperaturas de sinterização, a mistura era dividida em duas prensagens feitas em pressões diferentes.

Um comparativo realizado com os resultados obtidos para porosidade das amostras (Tabela 4.2) revelou que as amostras prensadas em 350 MPa apresentaram valores para a porosidade menores que as amostras prensadas em 70 MPa. Este comportamento foi observado tanto para amostras de borossilicato, quanto para amostras de soda-cal. Com exceção da pressão utilizada e temperatura de sinterização, a qual é específica para cada vidro, os demais parâmetros utilizados foram os mesmos: tempo de moagem dos pós precursores (B1 e S1) de 96 horas, 10% em volume de alumina, 1% em peso de CMC, tempo de mistura de 72 horas com álcool isopropílico em moinho de baixa energia e sinterização com platô térmico de 350 °C por 1 hora.

Tabela 4.2: Resultados obtidos para porosidade em função da pressão utilizada na prensagem.

Amostra	Pressão (MPa)	Porosidade por Arquimedes (%)	Porosidade por imagem (%)
Borossilicato	70	3±1	3,1±0,9
Borossilicato	350	1,8±0,6	1,5±0,4
Soda-cal	70	3±1	2,6±0,8
Soda-cal	350	2,4±0,7	1,9±0,3

Fonte: o autor.

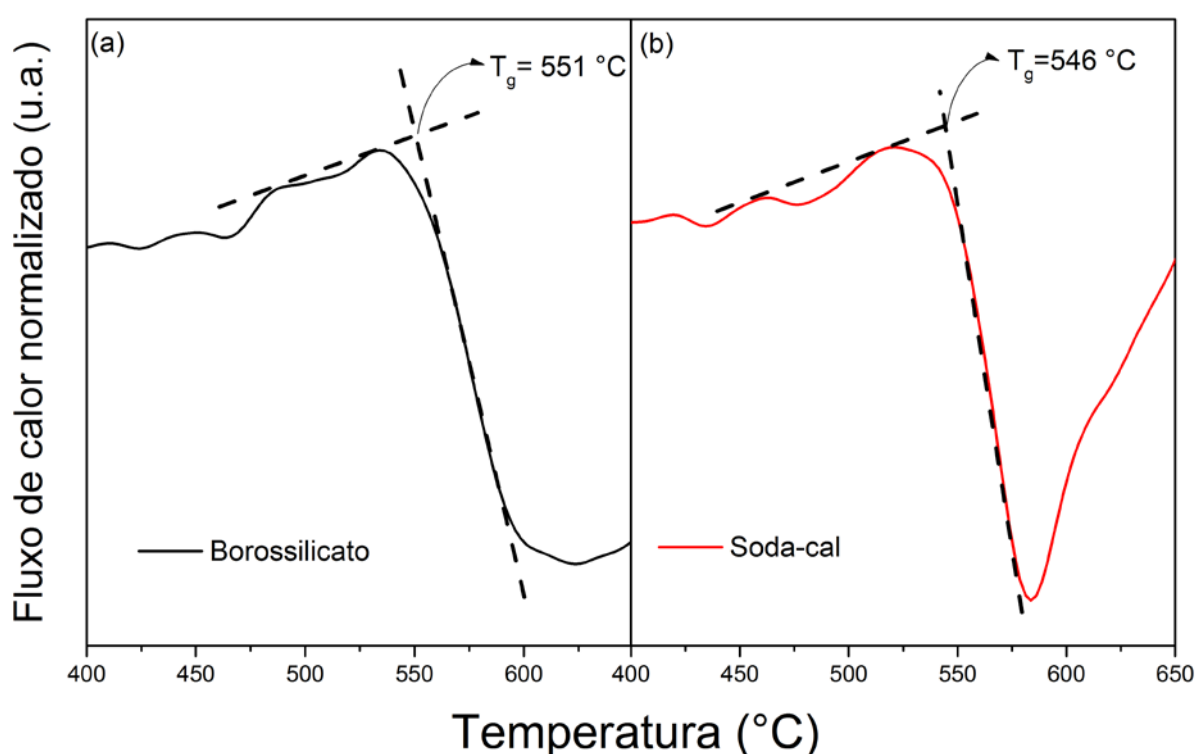
Nota: Todas as amostras foram preparadas com o vidro base (borossilicato e soda-lime) com 10% em volume de alumina da marca Alcoa e 1% em peso de CMC. A “Porosidade por Arquimedes” é obtida comparando a densidade obtida por Arquimedes com a densidade obtida pela regra das misturas.

A determinação da temperatura de sinterização foi obtida por dois processos diferentes. O primeiro consistiu, primeiramente, em obter a temperatura de transição vítrea por análise térmica DSC, e, posteriormente, com o uso da equação (3.1), determinar a temperatura de sinterização. O segundo permitiu obter diretamente a temperatura de sinterização com o da máxima taxa de variação da área da amostra durante o ensaio de HM (microscopia ótica de aquecimento).

A Figura 4.5 apresenta os resultados de DSC dos pós precursores de borossilicato e soda-cal. As linhas contínuas apresentam os resultados obtidos para a análise e as linhas tracejadas são retas auxiliares utilizadas para determinação de T_g . A determinação de T_g por DSC é feita pelo uso de duas retas auxiliares colocadas na região onde ocorre a variação na diferença de temperatura. A primeira reta prolonga a linha “base” da curva e a segunda prolonga a nova inclinação da curva. T_g é obtido na temperatura de intersecção destas duas

retas. As T_g 's obtidas foram 551 °C e 546 °C para o pó precursor de borossilicato e para o pó precursor de soda-cal, respectivamente. Logo, de acordo com a equação (3.1) as temperaturas de sinterização (T_s) são 651 °C e 646 °C, respectivamente. Contudo, este procedimento é difícil e pouco preciso para estas medidas. Numa tentativa de melhorar a precisão destas temperaturas, algumas amostras de borossilicato foram sinterizadas em 631 °C e 671 °C, isto é, $T_s \pm 20$ °C.

Figura 4.5: DSC dos pós precursores.



Fonte: O autor

Nota: (a) Vidro borossilicato e (b) vidro soda-cal. As linhas contínuas ilustram os resultados obtidos. As linhas auxiliares tracejadas foram utilizadas para determinação de T_g .

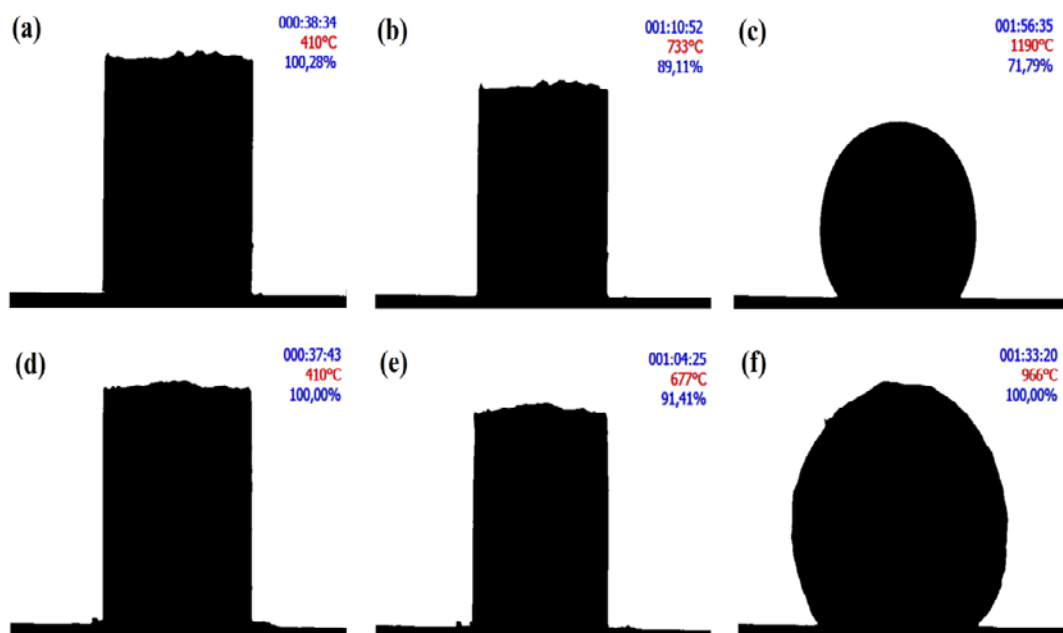
O valor obtido para T_g do vidro soda-cal apresenta-se ligeiramente abaixo da faixa valores comuns da literatura (SHELBY, 2005; BOURHIS, 2008), entre 550 °C e 580 °C. Segundo Shelby (SHELBY, 2005), o efeito da água sobre T_g do vidro soda-cal é significativo, de modo que T_g diminua 4 °C para cada 100 ppm de água em peso. Desta forma, uma vez que a concentração de água nos vidro de silicato pode ser facilmente variada no laboratório em mais de 1000 ppm por peso, podem encontrar-se variações de T_g para o mesmo vidro de até 40 °C. Já a T_g obtida para o vidro borossilicato pode ser explicada pelo comportamento anômalo do Boro. Esta anomalia é observada com um aumento na quantidade de boro na

composição, a qual é observada (na forma de óxido de boro) nos resultados de EDS e WDS da Tabela 4.1, que ocasiona na formação de mais NBO's, o que resulta em uma inversão na tendência das propriedades em função da composição (SHELBY, 2005). Assim, o aumento na T_g pode ser atribuído ao aumento da formação de NBO's devido ao excedente de óxido de boro.

Posteriormente, foram realizadas medidas de HM, as quais medem diretamente a temperatura de sinterização para o dado composto. Imagens típicas das silhuetas observadas nos testes de HM são apresentadas na Figura 4.6, na temperatura inicial (a) e (d); temperatura de sinterização (b) e (e); e temperatura de esferilização (c) e (f). A Figura 4.6(a, b, c) são referentes à de mistura B1 com 10% em volume de alumina, e as Figura 4.6(d, e, f) são referentes à de mistura S1 com 10% em volume de alumina. Das imagens obtidas nos testes de HM, observa-se as temperaturas de sinterização de 733 °C e 677 °C para as mistura de B1 e S1 com 10% em volume de alumina. Testes foram realizados a fim de estabelecer a melhor temperatura de sinterização. Estes testes consistiram em sinterizações de amostras em temperaturas que variavam ± 10 °C, ± 20 °C e ± 30 °C a partir das temperaturas obtidas por HM. Contudo, os melhores resultados em termos de porosidade e densificação foram obtidos para as temperaturas de 733 °C e 677 °C para as mistura de B1 e S1 com 10% em volume de alumina, respectivamente, sendo assim, estas foram as temperaturas utilizadas para a sinterização das amostras.

A temperatura de sinterização obtida por HM é obtida pela determinação do ponto de inflexão da curva de retração em função da temperatura, como mostrado na Figura 4.7. Esta temperatura corresponde a uma maior taxa de densificação do composto, resultante da maior coalescência das partículas e compactação dos poros. A fim de estabelecer a melhor temperatura de sinterização, testes foram realizados em temperaturas próximas ($\pm 10^\circ\text{C}$, $\pm 20^\circ\text{C}$ e $\pm 30^\circ\text{C}$) as obtidas por HM. Estes testes não apresentaram resultados superiores aos obtidos com as temperaturas obtidas por HM, sendo estas temperaturas utilizadas para a confecção das amostras.

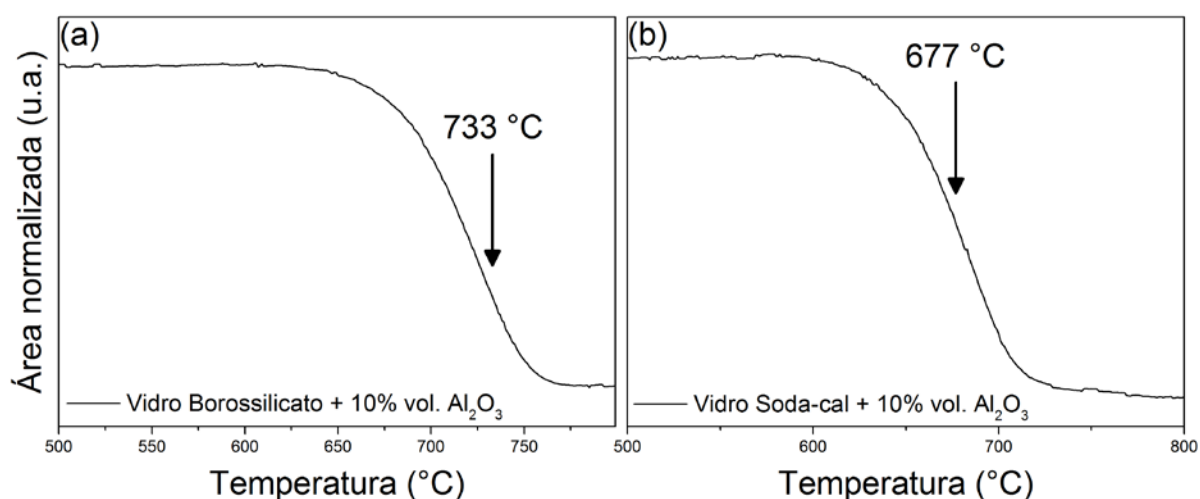
Figura 4.6: Microscopia ótica de aquecimento de misturas de pós precursores (B1 e S1) com 10% de alumina em volume



Fonte: O autor

Nota: Medidas de HM para mistura B1 com 10% em volume de alumina (a, b, c) e para mistura S1 com 10% em volume de alumina (d, e, f) apresentando silhuetas em: (a) e (d) temperatura inicial; (b) e (e) temperatura de sinterização 733 °C e 677 °C para as mistura de B1 e S1 com 10% em volume de alumina, respectivamente; e (c) e (f) temperatura de esferulização.

Figura 4.7: Curvas de retração obtidas por HM



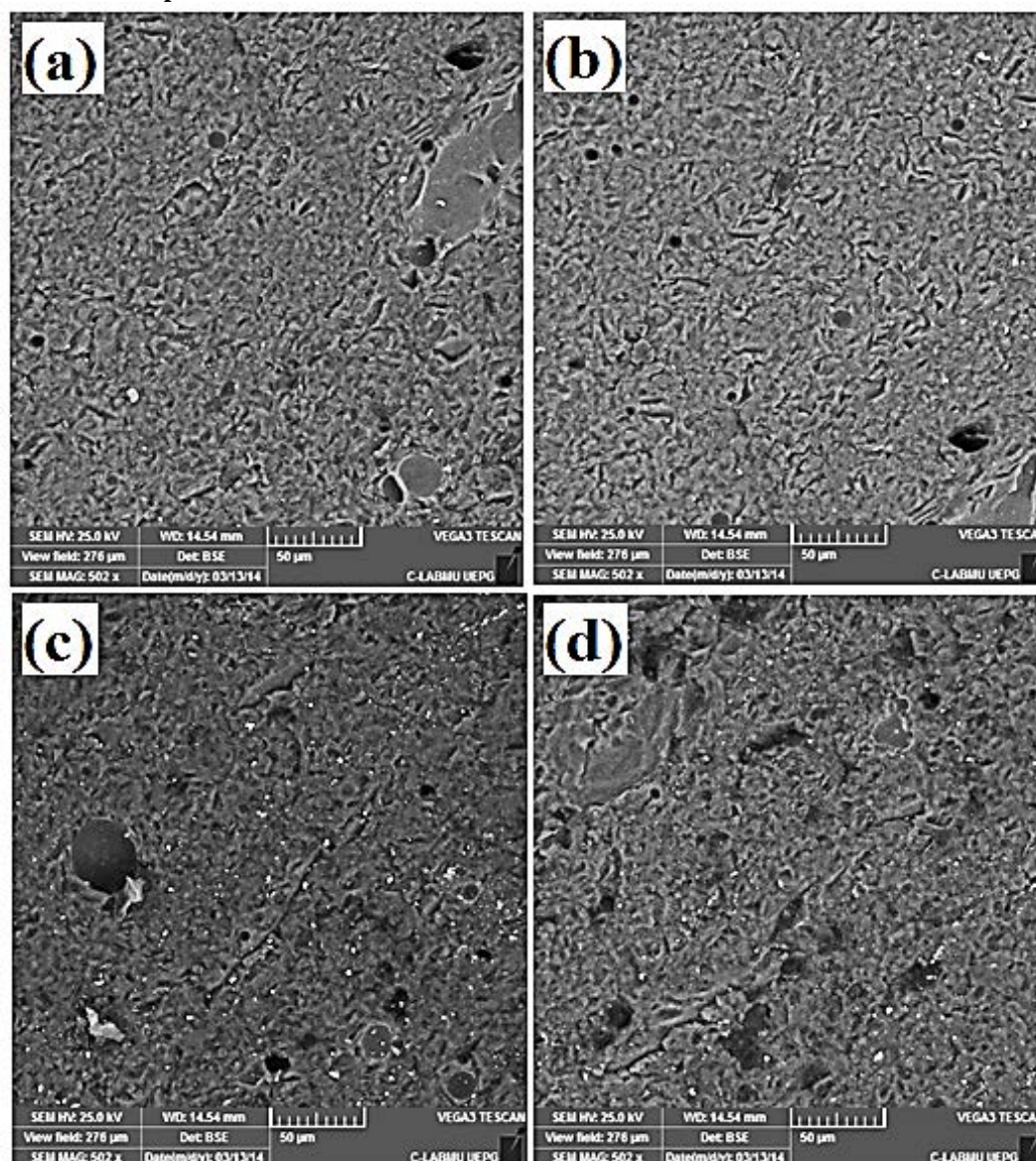
Fonte: O autor

Nota: Medidas de HM para retração das misturas (a) B1 com 10% em volume de alumina e (b) para S1 com 10% em volume de alumina. As temperaturas de sinterização obtidas foram de 733 °C e 677 °C para as mistura de B1 e S1 com 10% em volume de alumina, respectivamente.

4.2.3 Homogeneidade, densidade e porosidade das amostras

A Figura 4.8 apresenta imagens obtidas por MEV de uma das amostras de borossilicato sinterizada com 10% em volume de alumina. A Figura 4.8(a) foi realizada na região central da amostra enquanto que (d), foi realizada em regiões próximas à borda. As regiões mostradas nas Figura 4.8(b) e (c) são regiões intermediárias obedecendo a ordem do centro para a borda. Em todas as imagens a amostra apresenta significativa densificação representada nas imagens pela pouca ou nenhuma presença de poros, bem como boa coalescência entre as partículas sinterizadas, independente do tamanho e forma da partícula.

Figura 4.8: Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra sinterizada.



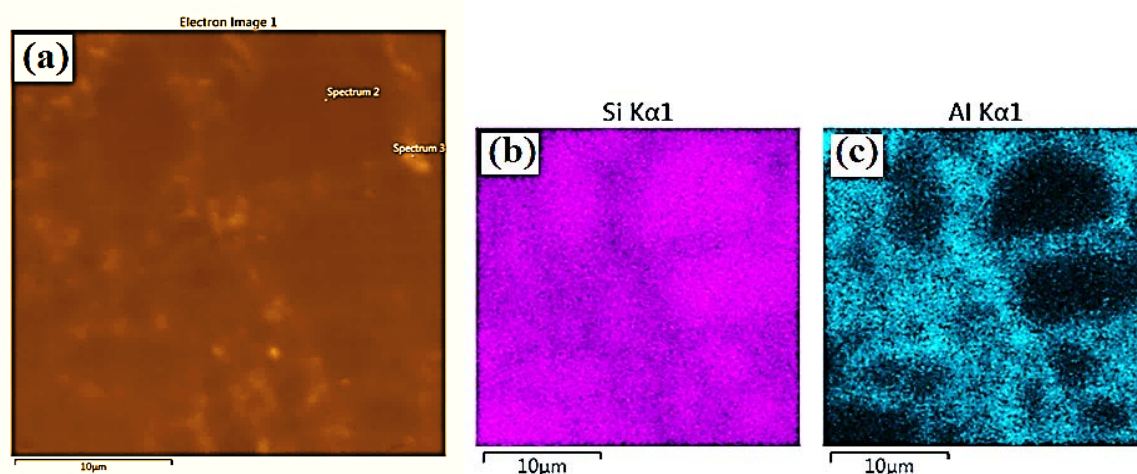
Fonte: O autor

Nota: Imagens obtidas do centro da amostra (a) até a borda (d) passando por regiões intermediárias consecutivas (b) e (c) com distancias entre si de aproximadamente 2,2 mm.

Outra informação importante observada na Figura 4.8 é o aumento da quantidade de poros (em área) das regiões mais próximas da borda (c) e (d), em relação às regiões mais centrais, (a) e (b). Contudo, esta informação foi observada em todas as amostras analisadas por MEV/FEG. Este resultado está associado com o processo de prensagem uniaxial, sendo uma característica típica deste processo.

A Figura 4.9 apresenta uma imagem obtida por FEG em uma região central (a) bem como microanálises das distribuições do Si (b) e Al (c) na mesma amostra apresentada na Figura 4.8. Na Figura 4.9(a) é observado, novamente, boa coalescência entre as partículas de vidro sinterizadas. Na Figura 4.9(b), como esperado, observa-se que o Si (na forma de SiO_2) concentra-se nas regiões onde estão localizadas as partículas em (a). Na Figura 4.9(c) constata-se que o Al (na forma de Al_2O_3) concentra-se nas regiões entre as partículas de vidro de forma homogêneas, isto é, sem formar aglomerados, ou grãos, de alumina.

Figura 4.9: Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo e microanálise realizadas por EDS.



Fonte: O autor

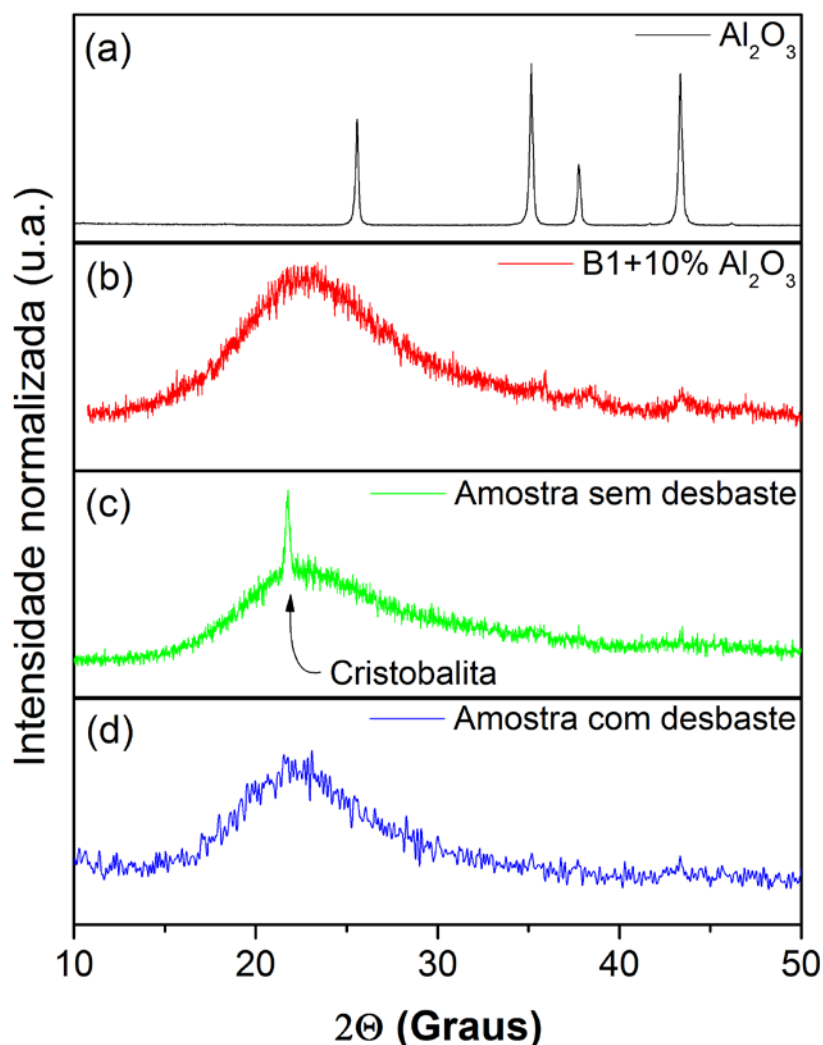
Nota: Em (a) imagem obtida por FEG em uma região central; e em (b) e (c) microanálises das distribuições do Si e Al.

4.2.4 Difração de raios X

A Figura 4.10 apresenta os difratogramas obtidos para: (a) alumina da marca Alcoa; (b) mistura B1 com 10% em volume de alumina; (c) uma amostra de borossilicato sinterizada (sem desbaste); e (d) mesma amostra de borossilicato sinterizada após a remoção de 400 μm (com desbaste). O difratograma da alumina mostra-se característico (Figura 4.10(a)), apresentando os picos bem definidos referentes à alumina. O padrão de difração da mistura

B1 com 10% de alumina em volume, na Figura 4.10(b), apresenta um pico largo, na forma de um “ombro” com centro em aproximadamente 22° , característico de sólidos amorfos, e picos de baixa intensidade referentes à alumina. Na Figura 4.10(c), o padrão de difração da amostra sinterizada apresenta uma forma similar à observada na mistura, com a exceção do pico identificado como cristobalita, uma forma alotrópica do SiO_2 . Entretanto foi observado que a cristobalita era formada apenas na superfície da amostra sinterizada, e que após um novo polimento (desbaste de $400\ \mu\text{m}$) da superfície, a cristobalita não era mais observada, como visto na Figura 4.10(d). Resultados similares foram observados para misturas do vidro soda-cal com 10% em volume de alumina e amostras sinterizadas de vidro com 10% em volume de alumina.

Figura 4.10: Difratogramas típicos observados nas amostras sinterizadas



Fonte: O autor.

Nota: Em (a) difratograma da alumina da marca Alcoa; em (b) de uma mistura B1 com 10% em volume de alumina; em (c) de uma amostra de borossilicato sinterizada (sem desbaste); e em (d) da mesma amostra de borossilicato sinterizada com remoção de $400\ \mu\text{m}$ (com desbaste).

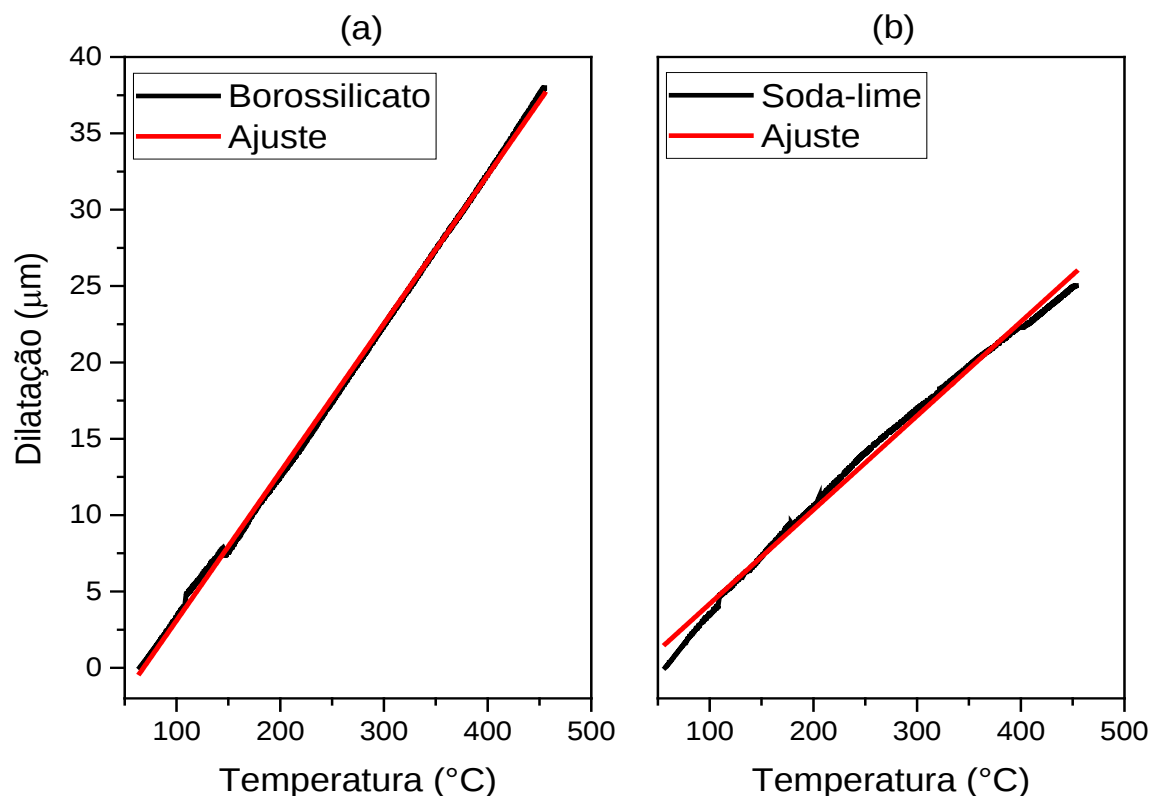
O surgimento da cristobalita foi observado também em outras amostras, tanto de vidro borossilicato como de vidro soda-cal, sendo possível concluir que sua formação era um efeito da sinterização na superfície. Estes resultados estão em acordo com os trabalhos de Jean e colaboradores (JEAN e GUPTA, 1993; JEAN, KUAN e GUPTA, 1995), nos quais é demonstrado que a adição de 10% em peso de alumina inibe a formação de cristobalita em volume de vidros borossilicato durante o processo de sinterização.

4.3 Dilatometria, propriedades mecânicas e temperatura de transição vítrea

Os resultados obtidos por dilatometria para os vidros borossilicato e soda-cal são apresentados na Figura 4.11. Para obtenção dos coeficientes de expansão térmicos, foi realizada uma reta de ajuste (regressão linear) sobre os resultados experimentais, de tal forma que o coeficiente angular da reta equivale numericamente ao coeficiente de expansão térmico. Os valores obtidos para os coeficientes de expansão térmicos foram de $(4,686 \pm 0,005) \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ e $(9,474 \pm 0,004) \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para os vidros borossilicatos e soda-cal, respectivamente. Estes valores são apresentados na Tabela 4.3. Tais valores estão em acordo com resultados obtidos na literatura (TODD, BOCCACCINI, *et al.*, 1999; BOURHIS, 2008; HLAVÁČ, 1983; HSUEH e BECHER, 1996b). O coeficiente de expansão térmico apresentado para a alumina ($8,68 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) foi obtido da ficha de especificações do fabricante (ALCOA - Alumina calcinada, 2002).

A Tabela 4.3 resume os resultados obtidos para as propriedades essenciais aos modelos e métodos utilizados para medidas de tensão residual. Especificamente, o coeficiente de expansão térmico (α) obtido por dilatometria; a temperatura de transição vítrea (T_g) obtida por DSC; o módulo de Poisson (ν) e módulo elástico (E), obtidos por Pulso-Eco; a Dureza (H) e módulo elástico (E) obtido por indentação instrumentada; e, a tenacidade à fratura (K_{IC}) obtida por microindentação. Os valores das propriedades apresentados para a alumina foram obtidos da ficha de especificação do produto fornecida pelo fabricante (ALCOA - Alumina calcinada, 2002).

Figura 4.11: Resultados obtidos por dilatometria para os vidros borossilicato e soda-cal.



Fonte: O autor.

Nota: (a) Em preto, resultados experimentais obtidos para o vidro borossilicato e em vermelho resultados obtidos para o ajuste da curva. (b) Em preto, resultados experimentais obtidos para o vidro soda-cal e em vermelho, resultado obtido para o ajuste da curva.

Tabela 4.3: Propriedades térmica e mecânicas dos vidros Borossilicato e Soda-cal e Alumina

Amostra	Dilatometria	Transição Vítrea	Pulso-Eco		Indentação Instrumentada		Tenacidade à Fratura
	α ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	ν	E (GPa)	E (GPa)	H (GPa)	K_C ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
Borossilicato	$4,686\pm0,005$	551	0,20	65 ± 2	63 ± 3	$5,9\pm0,4$	-----
Literatura	3,2-3,6	525-565	0,2	63	63	5,5-6,5	
Soda-cal	$9,474\pm0,004$	546	0,22	72 ± 2	73 ± 3	$6,1\pm0,3$	$0,71\pm0,02^{(a)}$
Literatura	8,6-9,5	550-580	0,22	72	72	5-6,5	0,6-0,8
Alumina^(b)	8,68	-----	0,23	370	370	-----	-----

Fonte: O autor.

Nota: ^(a) obtido pela equação (1.10). ^(b) Os resultados apresentados para a Alumina foram obtidos da ficha de especificações do produto fornecido pelo fabricante.

Os valores obtidos para a temperatura de transição vítrea (T_g) foram 551 °C e 546 °C (Tabela 4.3). Tais valores foram primeiramente apresentados no item 4.2.2, no qual, também, foram discutidos.

Os valores de E , obtidos por pulso-eco e por indentação instrumentada, apresentam excelente concordância entre si e em relação à literatura (HSUEH e BECHER, 1996b; MAKISHIMA e MACKENZIE, 1975; BOURHIS, 2008; CALLISTER JR, 2007). Os valores de ν também apresentam boa concordância com a literatura (GREAVES, GREER, *et al.*, 2011; BOCCACCINI, PEARCE e TRUSTY, 1997; TODD, BOCCACCINI, *et al.*, 1999).

A dureza, H , obtida por indentação instrumentada e a tenacidade à fratura, K_C , apresentam também boa concordância com a literatura (ZENG e ROWCLIFFE, 1995; FISCHER-CRIPPS, 2004; BOURAS, MADJOUBI, *et al.*, 2009). Observa-se que K_C do vidro soda-cal foi obtido pela equação (1.10).

4.4 Conclusões sobre a produção de amostras

De acordo com estes resultados as melhores condições de preparação de amostras consistem em:

- Pós precursores: moagem de baixa energia, por 96 horas e desaglomeração em peneira com malha de 325 mesh;
- Alumina: 10% em volume, da marca Alcoa após passar por peneira de 325 mesh;
- Defloculante: CMC;
- Mistura: B1 ou S1, alumina e CMC misturados simultaneamente, com álcool e corpos de alumina, por 72 horas e secagem por 2 horas em 90 °C e novamente desaglomerado em peneira com malha de 150 mesh;
- Prensagem: utilizando pressão de 350 MPa;
- Sinterização: nas temperaturas de 733 °C e 677 °C para B1 e S1, respectivamente, por 2 horas;
- Polimento: remoção da camada superficial (pelo menos 400 μm).

O uso do platô de queima de orgânicos em 350 °C por 1 hora foi adotado como padrão no processo de sinterização, mesmo não tendo apresentado diferença no resultado final da preparação de amostras.

Esta metodologia de preparo resultou na confecção de amostras homogêneas, amorfas e com porosidades médias inferiores a 2%, o que possibilitou a aplicação dos modelos descritos no Capítulo 2:.

Contudo, a realização de medidas deve ser concentrada em regiões centrais da amostra, onde a porosidade apresenta-se menor.

Capítulo 5: Tensões residuais

Neste capítulo, serão apresentados os resultados dos modelos e métodos utilizados para a determinação de tensões residuais oriundas do processo de sinterização e ao redor de indentações em amostras sinterizadas de vidros borossilicato e soda-cal com adição de alumina, bem como no vidro soda-cal em diferentes temperaturas.

5.1 Tensões residuais pelos modelos de Selsing e de Hsueh & Becher

Os modelos de Selsing e de Hsueh & Becher descrevem a tensão residual, seja trativa ou compressiva, atuante sobre uma partícula imersa em um vidro resultante de qualquer processo de produção realizado, desde que este seja inicializado acima de T_g , como por exemplo, *melting* ou sinterização. Como descrito nos itens 2.1.1 e 2.1.2, estes modelos levam em consideração os coeficientes de expansão térmicos, os módulos de Poisson e os módulos elásticos das partículas e dos vidros, a T_g dos vidros e a temperatura ambiente. Especificamente, apenas o modelo de Hsueh & Becher leva em consideração a fração volumétrica das partículas imersas no vidro.

Neste caso, assume-se um estado de pressão hidrostática uniforme dentro das partículas de alumina. Isso é válido até mesmo para partículas perto da superfície. Mindlin e Cheng (MINDLIN e CHENG, 1950b) demonstraram que os estados de tensão no interior dos precipitados próximos à superfície são os mesmos que os do volume (pressão hidrostática uniforme), até onde a sua profundidade medida do centro à superfície é superior ao seu diâmetro. Como o diâmetro médio das partículas de alumina é de 3 μm e a resolução do volume de interação é maior do que isso, o sinal de fluorescência coletado é de partículas de alumina mais profundas no volume, com um estado de tensão hidrostática uniforme.

Os valores da tensão residual oriunda do processo de produção de amostras (sinterização) obtidos para os modelos de Selsing, equação (2.1), e de Hsueh & Becher para partículas esféricas, equação (2.2), a partir dos valores da Tabela 4.3, são apresentados na Tabela 5.1. Vale ressaltar que estes modelos apresentam valores de tensão sobre as partículas imersas no vidro, de forma que as amostras de borossilicato apresentam tensões trativas enquanto que as amostras de soda-cal apresentam tensões compressivas. Os valores obtidos apresentam significativa concordância com a literatura (SELSING, 1961; HSUEH e BECHER, 1996a; TODD, BOCCACCINI, *et al.*, 1999).

Tabela 5.1: Tensão residual para os modelos de Selsing e de Hsueh & Becher

Amostra	Modelos	
	Selsing (MPa)	Hsueh & Becher (MPa)
Borossilicato	189	163
Soda-cal	-40	-35

Fonte: O autor.

Nota: Os resultados apresentados foram obtidos de acordo com o modelo de Selsing, equação (2.1), e de Hsueh & Becher, equação (2.2) para $S = 0$ (partículas esféricas), usando os valores da Tabela 4.3.

Os valores obtidos, tanto para a amostra de borossilicato quanto a de soda-cal, para ambos os modelos, apresentam valores na mesma ordem de grandeza, contudo suas diferenças se devem que o modelo de Hsueh & Becher leva em consideração a fração volumétrica das partículas em relação ao volume. Isto resulta em valores de menor magnitude para o modelo de Hsueh & Becher, visto que esta fração é descontada do volume total. A direção de aplicação da tensão residual, *i.e.*, tensão trativa para as partículas de alumina no vidro borossilicato ou compressiva para as partículas de alumina no vidro soda-cal, são explicadas pelas diferenças dos coeficientes de expansão térmicos entre os vidros e a alumina (SERBENA e ZANOTTO, 2012; HSUEH e BECHER, 1996a; HSUEH e BECHER, 1996b). No caso do vidro borossilicato, o coeficiente de expansão térmico do vidro é menor que o coeficiente de expansão térmico da alumina. Na temperatura de sinterização as partículas de alumina e a matriz vítrea estão em equilíbrio, contudo, à medida que são resfriados a alumina se contrai mais que o vidro borossilicato, gerando uma tensão trativa na interface alumina/vidro. Para o vidro soda-cal, o processo é o oposto. O vidro soda-cal sofre maior retração que as partículas de alumina, gerando compressão sobre as partículas de alumina.

5.2 Medidas de tensão residual por espectroscopia de fluorescência

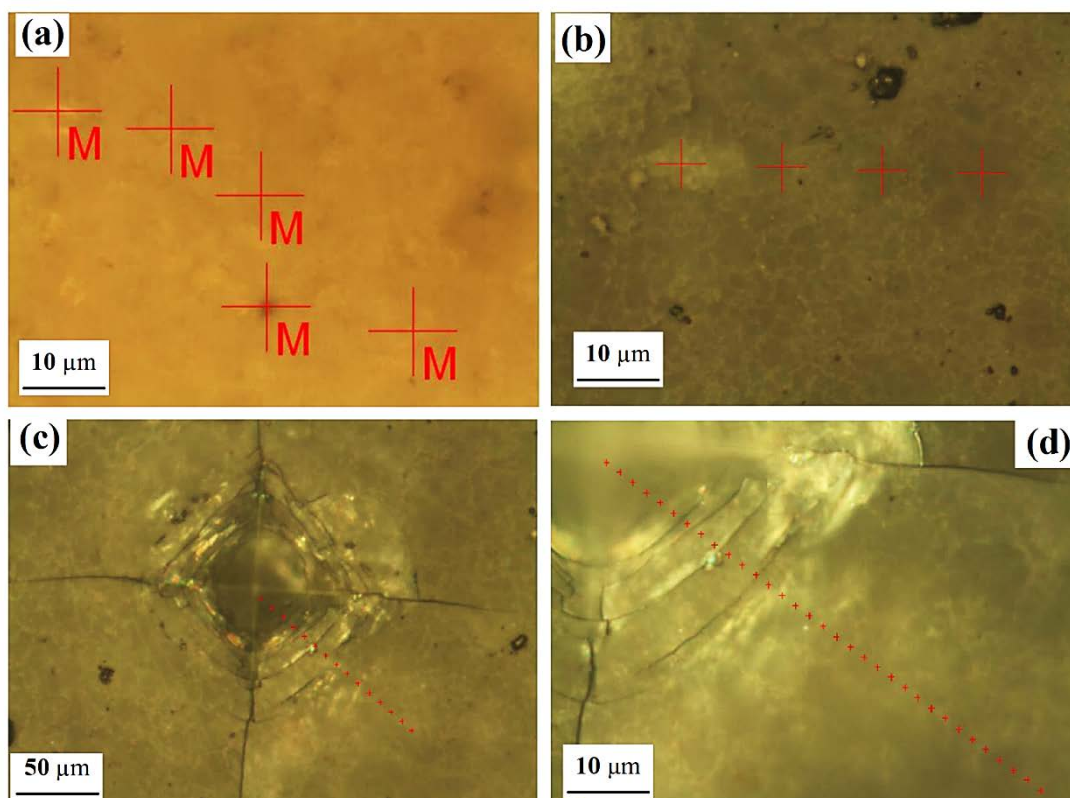
5.2.1 Amostras e picos de fluorescência

As medidas de tensão por espectroscopia de fluorescência foram realizadas em amostras que atendessem as condições necessárias para aplicação dos modelos, *i.e.*, amostras amorfas, homogêneas e de baixa porosidade (ver item 3.1).

A Figura 5.1 apresenta imagens obtidas por MO das regiões onde foram realizadas medidas de tensão por espectroscopia de fluorescência: (a) mistura pó base e alumina; (b) região distante da indentação; e (c) e (d) em indentações e suas vizinhanças.

Como descrito na seção 3.8, a obtenção dos espectros segue três etapas. Na primeira foram obtidos espectros em uma mistura do pó precursor (B1 ou S1) com alumina, estes livres de tensões para atuarem como valores de referência (Figura 5.1(a)). A segunda etapa consistiu na realização de medidas em regiões distantes das indentações, e assim livres de tensões resultantes da indentação, como observado na Figura 5.1(b), porém susceptíveis às tensões residuais oriundas do processo de sinterização e da diferença entre os coeficientes de expansão térmica do vidro base e da alumina. Por fim, na terceira etapa, foram realizadas as medidas de fluorescência na indentação e em seu entorno, como apresentado nas Figuras 5.1(c) e (d).

Figura 5.1: Imagens de MO das regiões onde foram realizadas medidas de tensão por espectroscopia de fluorescência em uma amostra de borossilicato com 10% em volume de alumina.



Fonte: O autor.

Nota: Medidas realizadas em (a): pó (parte da amostra macerada); (b): região distante de indentação; em (c) e (d) região da indentação e sua vizinhança. A indentação em (c) e (d) foi realizada com carga de 10 N.

Após a obtenção dos espectros, os picos referentes à fluorescência das impurezas da alumina, R_1 e R_2 , foram analisados de modo a se obter as posições de seus centros, como

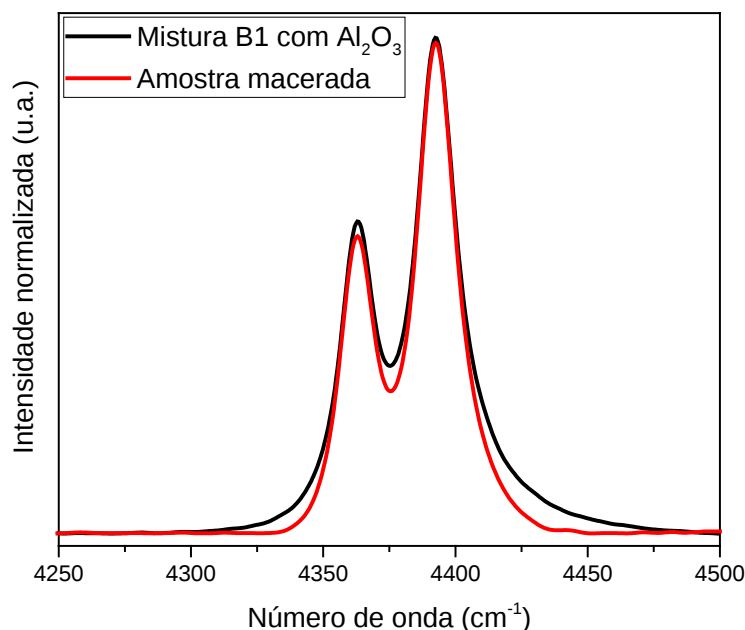
representado na Figura 5.3. As diferenças obtidas em relação ao pó, tanto nas regiões sem indentação como nas regiões de indentação, forneceram, quando comparados aos modelos, valores referentes à tensão local.

Cuidados adicionais foram tomados para que as medidas de espectroscopia não fossem realizadas em regiões da amostra que apresentassem delaminação ou excessiva concentração de trincas, como observado nas Figura 5.1(c) e (d). Tais morfologias indicaram uma relaxação das tensões nestas regiões o que pode acarretar em erros na medida. Outro cuidado especial foi adotado para garantir que o foco do laser do espectrômetro estivesse sempre ajustado na superfície a ser medida. Uma vez que à medida que se movimentou da borda para o centro da indentação, o foco localizou-se alguns micrômetros abaixo da superfície da amostra.

Uma análise foi realizada nos espectros obtidos de dois pós, um oriundo da mistura de pó precursor B1 (borossilicato) com 10% de alumina em volume e outro obtido de uma parte da amostra de borossilicato sinterizada, que foi então macerado. Esta análise teve por finalidade avaliar se havia alguma diferença nas posições dos picos R_1 e R_2 nos pós analisados, visto que, estes pós estariam em um estado livre de tensões. Contudo, observou-se, na Figura 5.2, que ambos os espectros apresentavam os picos R_1 e R_2 nas mesmas posições. Desta forma optou-se pelos espectros obtidos pela mistura para as posições de referência, visto que, a mistura foi obtida com maior facilidade do que o pó macerado.

Outra análise foi realizada observando se os picos R_1 e R_2 deslocavam-se de maneira igual nos espectros obtidos em regiões com tensão residual oriunda da indentação e/ou do processo de sinterização. Ou seja, o objetivo foi avaliar se os picos R_1 e R_2 tinham a mesma sensibilidade aos campos de tensão. A Figura 5.3 apresenta de forma qualitativa que os deslocamentos de ambos os picos tem seus centros deslocados de forma proporcional. Em adição, não foi observado na Figura 5.4 diferença significativa para os valores dos deslocamentos $\Delta\nu$ dos picos R_1 e R_2 . Entretanto, optou-se por utilizar apenas os valores obtidos para R_1 nas análises dos campos de tensão residual, por este ser mais intenso que R_2 , como observado na Figura 5.3.

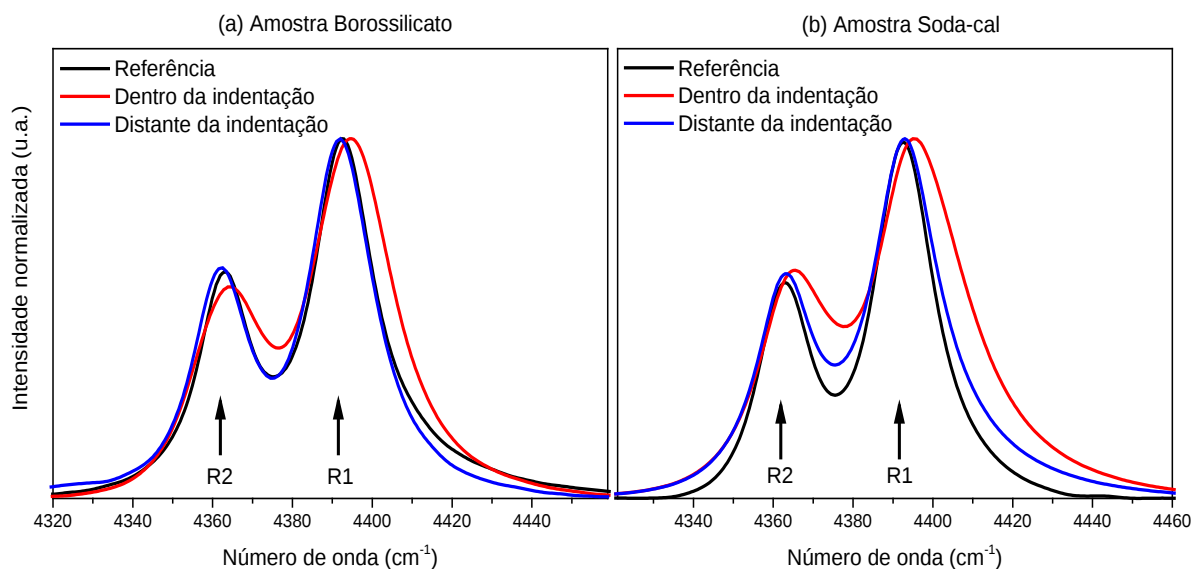
Figura 5.2: Comparativo entre mistura pó precursor com alumina e amostra macerada



Fonte: O autor.

Nota: Em preto: mistura não sinterizada composta de pó precursor B1 (borossilicato) com 10% em volume de alumina com 1% em peso de CMC; em vermelho: pó resultante da maceração de uma amostra de borossilicato sinterizada produzida com a mesma mistura anteriormente referida.

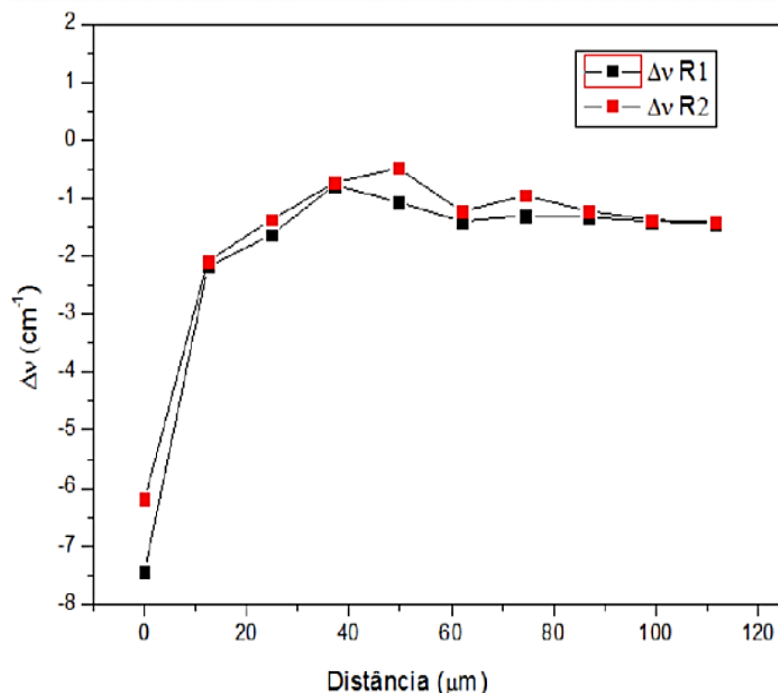
Figura 5.3: Comparativo entre os picos R₁ e R₂ em amostras de borossilicato e soda-cal em regiões com e sem tensões residuais



Fonte: O autor.

Nota: Em preto: espectros referentes às misturas não sinterizada composta de pó precursor B1 em (a) e S1 em (b) com 10% em volume de alumina com 1% em peso de CMC; em vermelho: espectros obtidos na região central de indentações de amostras de borossilicato em (a) e soda-cal em (b); em azul: espectros obtidos em regiões distantes da indentação apresentando deslocamentos referentes apenas as tensões residuais do processo de sinterização para amostras de borossilicato em (a) e soda-cal em (b).

Figura 5.4: Diferenças obtidas para os deslocamentos Δv para R_1 e R_2 em uma indentação de uma amostra sinterizada de borossilicato com 10% em volume de alumina.



Fonte: O autor.

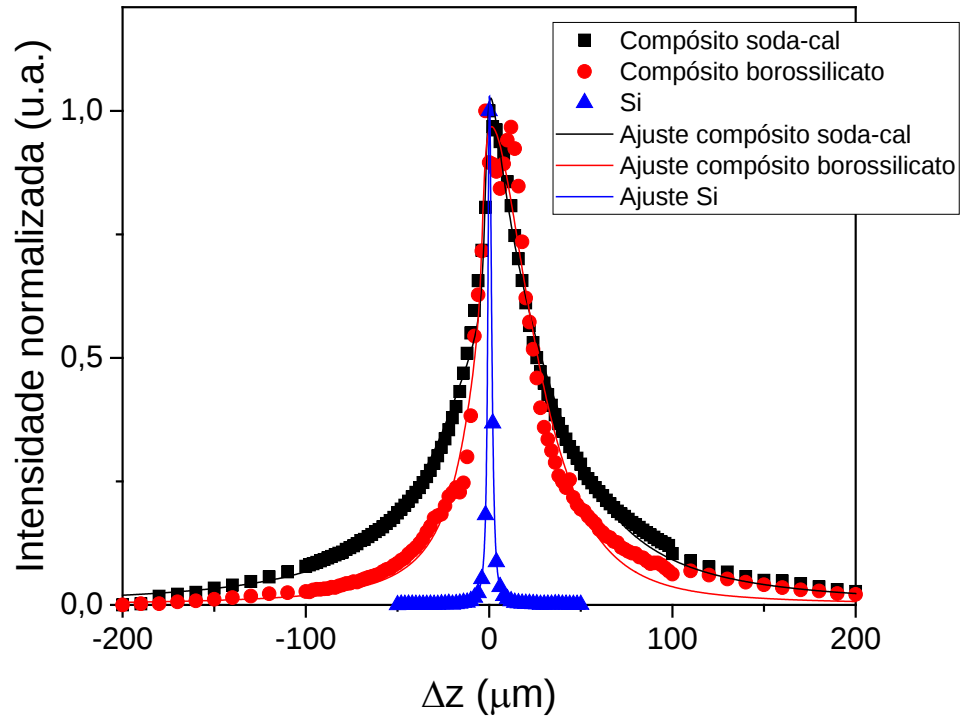
Nota: Deslocamentos Δv para R_1 e R_2 referentes à mistura do pó precursor B1 com 10% em volume de Alumina e 1% em peso de CMC. O zero da abscissa refere-se ao centro da indentação no centro da indentação.

5.2.2 Função PRF

A Figura 5.5 mostra o ajuste da função PRF definida pela equação (3.8) para o pico R_1 de intensidade normalizada para amostras sinterizadas de soda-cal e borossilicato. As intensidades se espalharam muito mais para as amostras sinterizadas do que quando a mesma medida foi realizada em uma superfície de silício. Isso demonstra que a luz espalhada pelos poros e grãos de alumina foi coletada em maiores profundidades. A Tabela 5.2 exibe os coeficientes ajustados usando a equação (3.8). A resolução axial do volume de interação com feixe foi de 2,6 μm , conforme determinado pela largura a meia altura da intensidade máxima do pico medido em uma superfície Si, conforme mostrada na Figura 5.5. A intensidade mais alta para a amostra sinterizada de soda-cal do que a intensidade da amostra sinterizada de borossilicato indica uma maior dispersão de luz para a amostra sinterizada de soda-cal. Isto é observado pela relação k_{12}/k_{11} das intensidades dispersas e não difundidas (Tabela 5.2). A contribuição relativa da luz difusa é 3,5 vezes maior na amostra sinterizada de soda-cal do que na amostra sinterizada de borossilicato. Isso é consistente com o fato de que o espalhamento

melhora a resolução devido a uma menor profundidade de penetração do feixe. A amostra sinterizada de soda-cal teve uma menor resolução virtual do volume de interação k_{10} (60 μm) do que o compósito de borossilicato (100 μm) e também um coeficiente de absorção k_9 mais alto.

Figura 5.5: Ajuste da Função PRF Para compósitos de soda-cal, borossilicato e Si



Fonte: Adaptado de (ASSMANN, FOERSTER e SERBENA, 2018).

Nota: Intensidade normalizada do pico de fluorescência R1 em função da profundidade de varredura Δz e ajuste da função PRF definida pela equação (3.8) aos dados experimentais para os compósitos de soda-cal e de borossilicato e uma superfície de referência de silício. Superfície está em $\Delta z = 0$ e os compósitos estão no intervalo $\Delta z > 0$.

Tabela 5.2: Parâmetros obtidos do ajuste da função PRF

	k_1	k_2 (μm)	k_9 (μm^{-1})	k_{10} (μm)	k_{11}	k_{12}	k_{12}/k_{11}
SL composto	1.5261	2.6	0.029 ± 0.006	60 ± 20	0.3 ± 0.1	1.9 ± 0.6	7 ± 2
BS composto	1.5195	2.6	0.018 ± 0.004	100 ± 60	0.3 ± 0.3	0.8 ± 0.2	2 ± 1

Fonte: O autor.

Nota: Os resultados apresentados foram obtidos de acordo com o proposto por (GUO e TODD, 2010b).

5.2.3 Tensões residuais térmicas

Os valores de referência de material livre de tensão foram obtidos realizando 30 medidas em diferentes regiões nas misturas de pós precursores B1 ou S1 com adição de 10% em volume de alumina e 1% em peso de CMC. As misturas foram depositadas em uma lamínula e então niveladas. Para cada medida, os picos R_1 e R_2 foram ajustados. O valor médio para a posição do pico R_1 foi de $(4392,76 \pm 0,05) \text{ cm}^{-1}$, enquanto que a posição R_2 foi de $(4361,43 \pm 0,05) \text{ cm}^{-1}$. As medidas de tensão residual oriundas do processo de sinterização foram realizadas em regiões distantes de indentações e livre de defeitos como poros ou trincas. Cerca de 7 regiões diferentes foram avaliadas realizando pelo menos 5 medidas, de forma que fossem aproveitados no mínimo 30 espectros. Foram realizadas medidas em 5 amostras sinterizadas de cada pó precursor (B1 e S1).

As posições médias para o centro do pico R_1 foram de $(4391,28 \pm 0,03) \text{ cm}^{-1}$ para amostras de borossilicato e $(4392,45 \pm 0,03) \text{ cm}^{-1}$ para amostras de soda-cal. As tensões residuais devido aos deslocamentos dos picos referentes a estas posições são de $(192 \pm 5) \text{ MPa}$ e $(-40 \pm 4) \text{ MPa}$ de acordo com as equações (2.24) para esferoides ($s = 1$), respectivamente para amostras sinterizadas de borossilicato e soda-cal.

A Tabela 5.3 compara os valores de tensão residual obtidos por espectroscopia de fluorescência com os resultados obtidos para os modelos de Selsing e de Hsueh & Becher (Tabela 5.1). Constata-se que os valores obtidos por espectroscopia de fluorescência estão em pleno acordo com os resultados obtidos para ambos os modelos, mas principalmente para Selsing (Tabela 5.3), validando, assim, as medidas realizadas por espectroscopia de fluorescência em posições livres de campos residuais oriundos de indentações.

Tabela 5.3: Tensão residual obtida para o processo de sinterização

Amostra	Modelos		Tensão residual por Fluorescência (MPa)
	Selsing (MPa)	Hsueh & Becher (MPa)	
Borossilicato	189	163	192±5
Soda-cal	-40	-35	-40±4

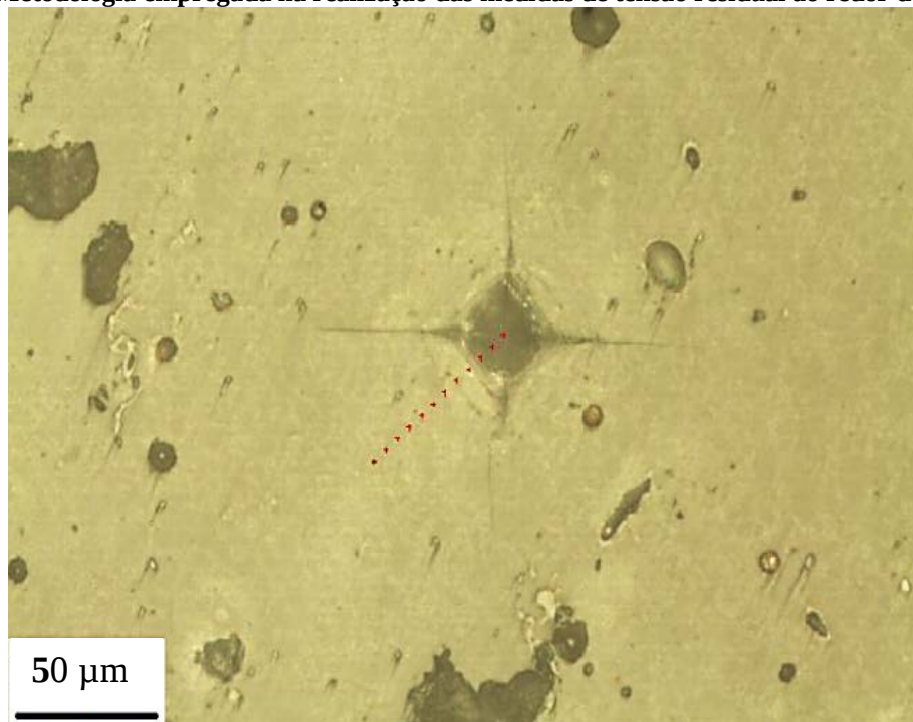
Fonte: O autor.

Nota: Os resultados apresentados para os modelos de Selsing e de Hsueh & Becher (para partículas esféricas) foram retirados da Tabela 5.1.

5.2.4 Tensões residuais das indentações

Para as medidas realizadas ao redor de indentações, foram realizadas 20 indentações em regiões centrais de cada amostra com distâncias mínimas de 1,5 mm entre cada indentação. Este distanciamento foi usado para prevenir que os campos de tensão de cada indentação interagissem entre si. Utilizou-se 5 amostras sinterizadas de cada pó precursor (B1 e S1). As medidas foram realizadas sempre traçando um perfil iniciando no centro da indentação seguindo para fora em um ângulo de 45° com as diagonais das indentações, como apresentado na Figura 5.6. Os perfis eram sempre traçados em regiões livres de poros, delaminação ou trincas, a fim de se evitar medidas errôneas.

Figura 5.6: Metodologia empregada na realização das medidas de tensão residual ao redor de indentações



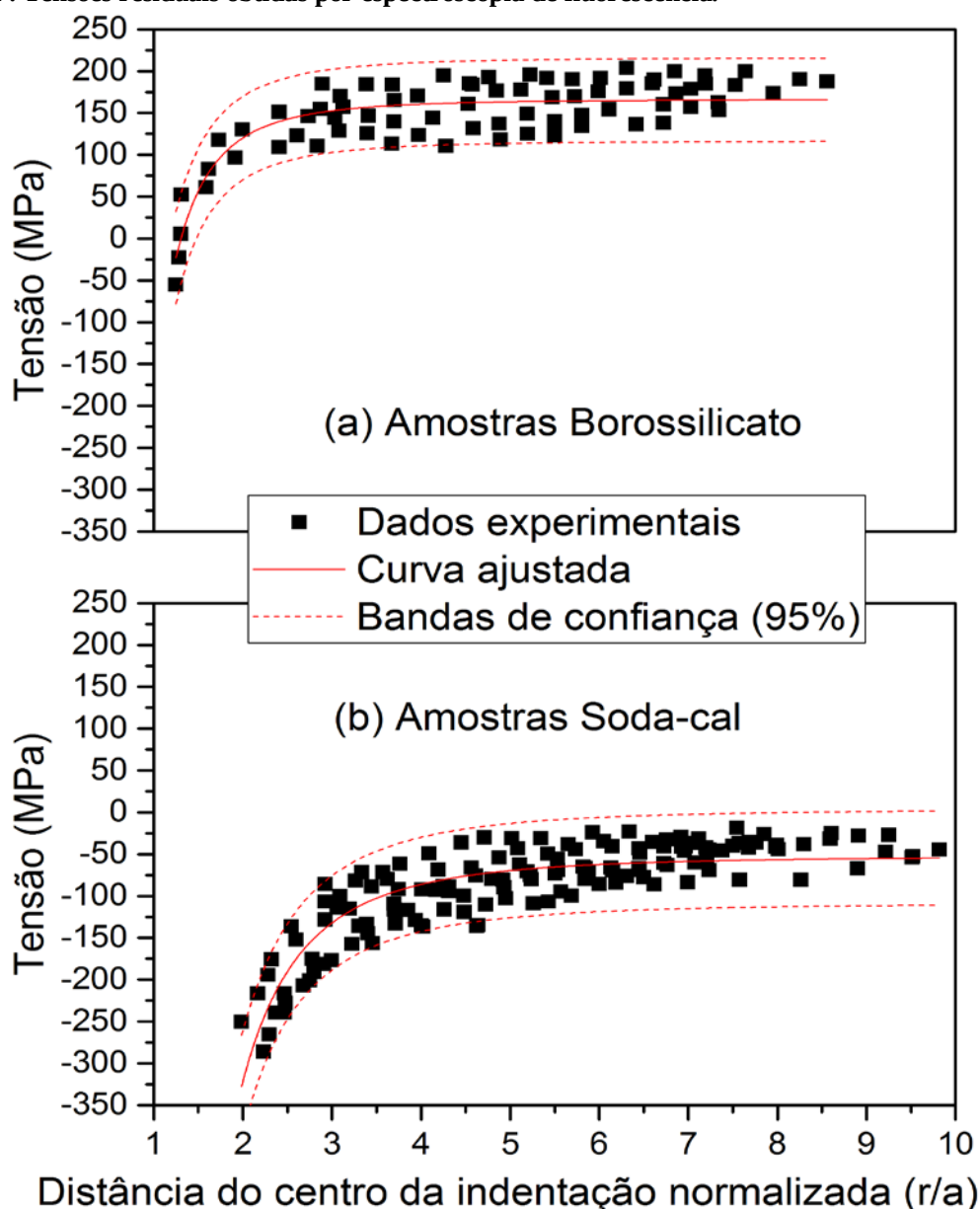
Fonte: O autor.

Nota: Imagem obtida por MO de uma indentação realizada com carga de 10 N, onde foram realizadas medidas de tensão residual por espectroscopia de fluorescência.

A Figura 5.8 apresenta as tensões residuais obtidas ao redor de indentações realizadas com carga de 10 N, em amostras sinterizadas de vidro borossilicato (Figura 5.8(a)) e soda-cal (Figura 5.8(b)). Na Figura 5.8, o eixo das abscissas expressa a distância onde foi realizada a medida em relação ao centro da indentação (r) normalizado pela distância do centro da indentação primária até a sua borda (a), enquanto que, no eixo das ordenadas é expressa a intensidade da tensão obtida pelos deslocamentos dos picos R_1 com a equação (2.23). Foram

descartadas medidas muito próximas da indentação, visto que eram localizadas em regiões contendo trincas. Os ajustes nas curvas foram realizados utilizando uma equação com forma geral de $y = a + bx^c$, com c fixado em -3. Os intervalos de confiança foram de 95%. Para refinar a curva ajustada e as bandas de confiança, os parâmetros foram plotados e os dados localizados fora dos intervalos de confiança foram descartados e, em seguida, os parâmetros eram novamente calculados. Este processo foi repetido até que todos os dados estivessem dentro do intervalo de confiança de 95%.

Figura 5.7: Tensões residuais obtidas por espectroscopia de fluorescência.



Fonte: O autor.

Nota: Amostras sinterizadas de (a) vidro borossilicato; (b) vidro soda-cal. Em preto: resultados experimentais; em vermelho: curva ajustada e em vermelho tracejado: bandas de confiança em 95% do espaço amostral.

O parâmetro a está associado com a tensão residual causada pela sinterização enquanto que o parâmetro b está associado com as variáveis que causam tensões devido à indentação. Assim, pode-se interpretar a equação de ajuste $y = a + bx^c$ como $\sigma = \sigma_r + \sigma_i \left(\frac{r}{a}\right)^{-3}$. Essas tensões são calculadas a partir dos deslocamentos do pico R_1 com a equação (2.23) para esferoides. A Tabela 5.4 apresenta os parâmetros obtidos para as curvas ajustadas para o campo de tensão residual ao redor de indentações em amostras sinterizadas de vidros borossilicato e soda-cal.

Tabela 5.4: Parâmetros das curvas ajustadas para a tensão residual ao redor de indentações por espectroscopia de fluorescência.

Amostra	Parâmetros ajustados		
	σ_r (MPa)	σ_i (MPa)	c
Borossilicato	166±3	-370±30	-3
Soda-cal	-52±3	-2200±100	-3

Fonte: O autor.

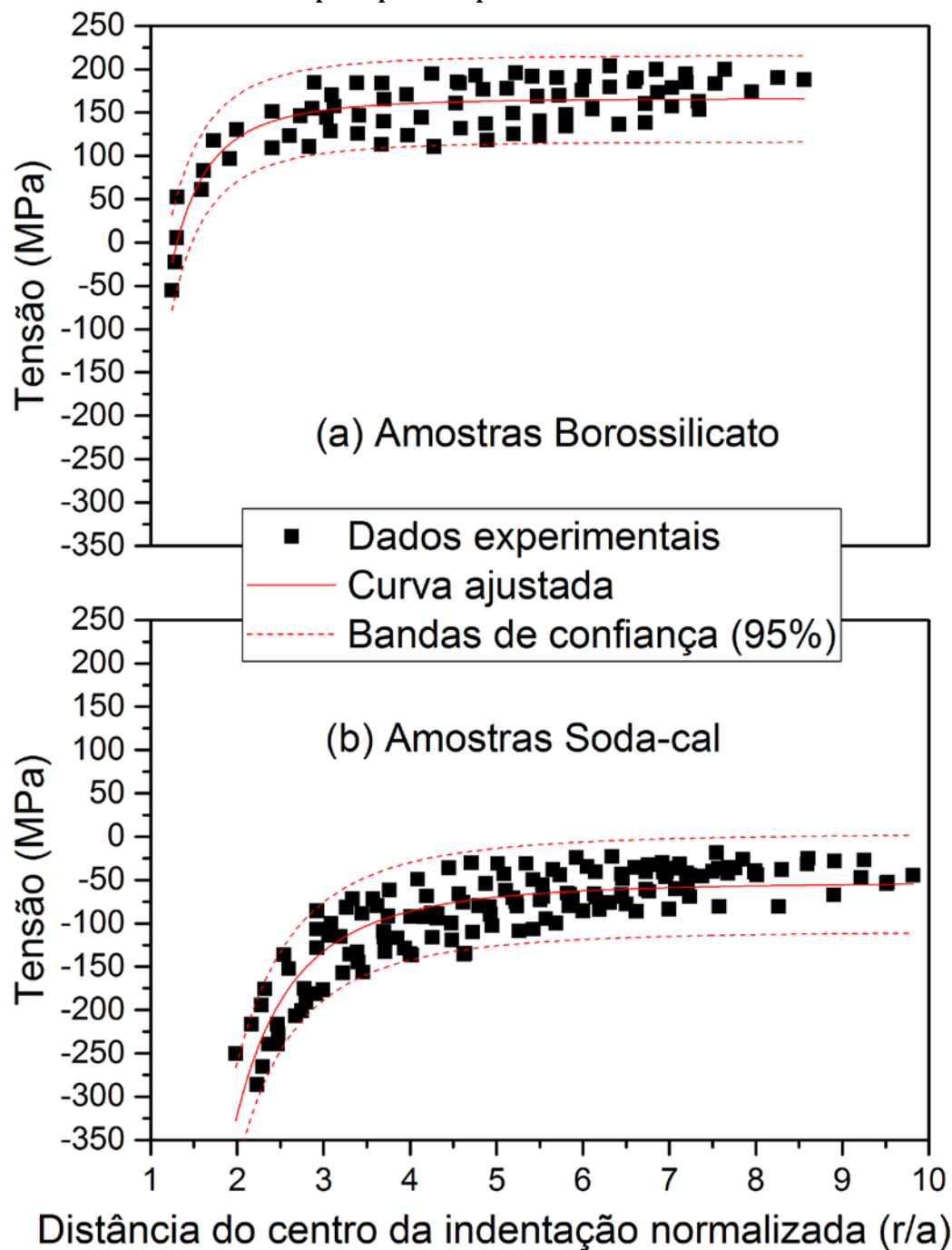
Nota: Os resultados apresentados para curvas do tipo $y = a + bx^c$. O valor de c foi fixado em -3.

Na Figura 5.8(a), é observado uma menor densidade de dados. Isto se deve ao fato dos dados obtidos para borossilicato ter maior dispersão, acarretando em um maior descarte de dados no processo de ajuste da curva. Tal fato não ocorre para os dados obtidos para amostras sinterizadas de soda-cal (Figura 5.8(b)), visto que apresentaram menor dispersão nos dados experimentais e, conseqüentemente, um menor descarte de dados durante o refinamento da curva de ajuste.

As curvas ajustadas na Figura 5.8 iniciam em valores relativos a tensões de compressão (valores negativos). Tal comportamento é esperado visto que a indentação é um processo de compressão. Contudo, as intensidades divergem de forma significativa. À medida que a alumina nas amostras de soda-cal já se encontra em estado de compressão oriunda do processo de sinterização, a tensão compressiva em regiões mais próximas da indentação apresenta-se em aproximadamente -300 MPa. Já a alumina nas amostras sinterizadas de borossilicato, que se encontra sob um estado de tensão trativa, próxima da indentação apresenta tensões da ordem de -50 MPa. O que sugere que o estado de tensão inicial é predominante sob os campos de tensões gerados pelas indentações. Contudo, as curvas ajustadas convergem para valores de tensão residual, causados pelo processo de sinterização

(Tabela 5.4). Esta afirmação é válida, pois, o parâmetro a em uma curva do tipo $y = a + bx^c$ é o termo independente que intercepta o eixo das ordenadas para $x = 0$.

Figura 5.8: Tensões residuais obtidas por espectroscopia de fluorescência.



Fonte: O autor.

Nota: (a) Resultados obtidos para amostras sinterizadas de vidro borossilicato; (b) resultados obtidos para amostras sinterizadas de vidro soda-cal. Em preto: resultados experimentais; em vermelho: curva ajustada e em vermelho tracejado: bandas de confiança em 95% do espaço amostral.

A Tabela 5.5 resume os valores obtidos para o processo de sinterização comparando os resultados obtidos pelos modelos de Selsing e de Hsueh & Becher com os resultados obtidos por espectroscopia de fluorescência em regiões sem a interação de campos residuais devidos à indentações. Nota-se a concordância entre todos os valores, tanto no sentido da tensão residual (trativa ou compressiva), quanto na ordem de grandeza.

Tabela 5.5: Tensão residual obtida pelos modelos de Selsing e de Hsueh & Becher e por espectroscopia de fluorescência distante de indentações.

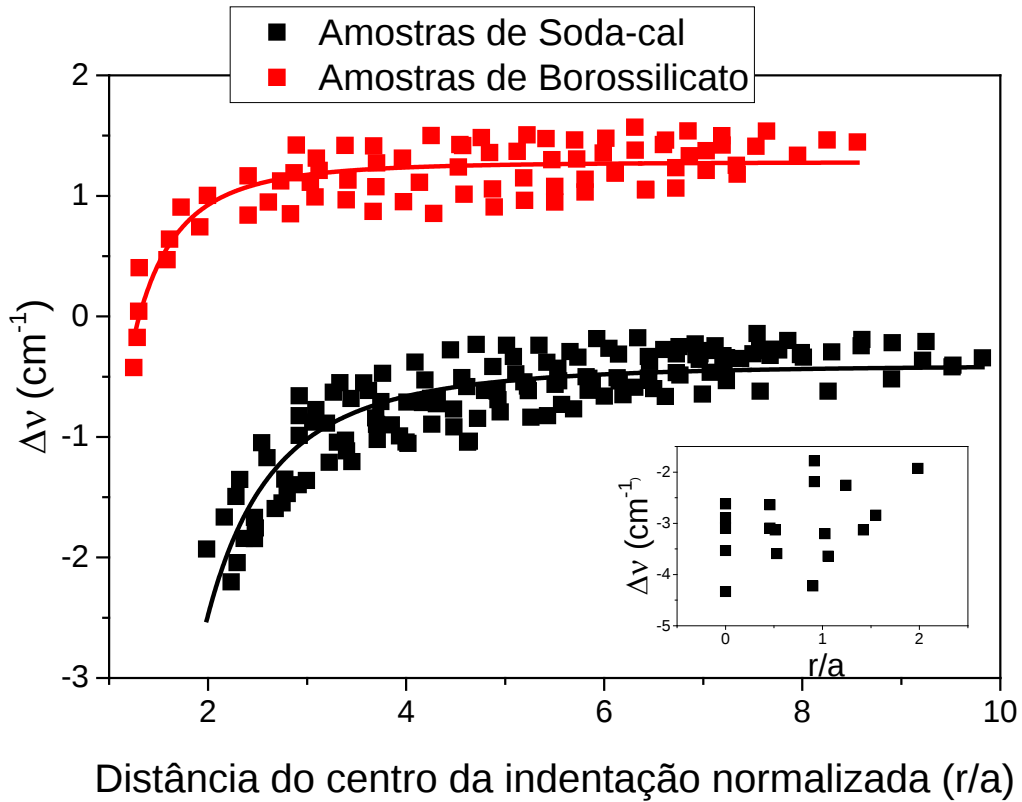
Amostra	Modelos		Tensão residual por Fluorescência (MPa)	Curvas ajustadas para tensão residual por Fluorescência (MPa)
	Selsing (MPa)	Hsueh & Becher (MPa)		
Borossilicato	189	163	192±5	166±3
Soda-cal	-40	-35	-40±4	-52±3

Fonte: O autor.

Nota: Os resultados apresentados para os modelos de Selsing e de Hsueh & Becher foram retirados da Tabela 5.1.

Contudo, outra análise pode ser realizada avaliando o comportamento do deslocamento dos picos R_1 . A Figura 5.9 mostra o deslocamento do pico R_1 de fluorescência devido a tensões residuais em torno de indentações em amostras de soda-cal e borossilicato em função da distância normalizada r/a , onde r é a distância do centro de indentação, e a é a distância entre o centro de indentação e a borda da indentação alinhada ao longo da direção onde as medidas de tensão foram realizadas. Uma função matemática, que é semelhante ao decaimento das tensões residuais ao redor das indentações (YOFFE, 1982; GUO e TODD, 2011), e igual a $\Delta v = \Delta v_r + \Delta v_i \left(\frac{r}{a}\right)^{-3}$, foi ajustada aos dados de tensão. Similarmente ao que foi dito anteriormente, Δv_i está relacionado à tensão σ_i na borda da indentação e Δv_r está relacionado à tensão residual σ_r devido à incompatibilidade dos coeficientes de expansão térmica das fases presentes nas amostras. Os desvios dos picos de fluorescência medidos no intervalo $0 < r/a < 2$ são mostrados na inserção da Figura 5.9 (quadro situado no canto inferior direito) para amostras de vidro soda-cal. Existe uma grande variação nestes dados, de $-4,3 \text{ cm}^{-1}$ até $-1,8 \text{ cm}^{-1}$. Essa variação pode ser uma indicação da existência de trincas sob a indentação. Neste caso, as tensões residuais são aliviadas. A grande dispersão no deslocamento de fluorescência nesta região deve-se à natureza estatística do tamanho e da nucleação das trincas. Os coeficientes obtidos para Δv_r e Δv_i são apresentados na Tabela 5.6.

Figura 5.9: Deslocamentos do pico R_1 obtidos ao redor de indentações.



Fonte: O autor.

Nota: O a figura inserida no canto inferior esquerdo apresenta a dispersão dos valores obtidos para amostras de soda-cal no intervalo $0 < r/a < 2$.

Tabela 5.6: Parâmetros das curvas ajustadas para os deslocamentos do pico R_1 ao redor de indentações.

Amostra	Parâmetros ajustados		
	Δv_r (cm^{-1})	Δv_i (cm^{-1})	c
Borossilicato	$1,28 \pm 0,02$	$-2,8 \pm 0,2$	-3
Soda-cal	$-0,40 \pm 0,02$	$16,9 \pm 0,8$	-3

Fonte: O autor.

Nota: Os resultados apresentados para curvas do tipo $y = a + bx^c$. O valor de c foi fixado em -3.

A discussão dos resultados dos deslocamentos do pico R_1 por espectroscopia de fluorescência ao redor de indentações está baseada no método desenvolvido por Guo e Todd (GUO e TODD, 2011; ASSMANN, FOERSTER e SERBENA, 2018), no qual suas equações serão desenvolvidas de modo a revelar a dependência com a razão de Poisson, uma vez que os vidros soda-cal e borossilicatos são ligeiramente diferentes. Yoffe calculou os componentes de tensão residual de uma indentação após o descarregamento, considerando-o como um centro de expansão com intensidade do campo residual B (YOFFE, 1982). Yoffe propôs que a

intensidade do campo residual B do campo bolha está relacionada ao volume deslocado na zona plástica ΔV dado como:

$$\Delta V = \frac{4\pi B(1+\nu)(1-2\nu)}{3E}. \quad (5.1)$$

Cook e Pharr (COOK e PHARR, 1990) consideraram ΔV como sendo o volume deslocado pela indentação Vickers $\Delta V = 0,068f(P/H)^{3/2}$, onde f é uma constante relacionada à densificação do material sob o penetrador, variando de 0 a 1. Como $H = 1,854 P/d^2$, temos:

$$B = 0,00643f \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} d^3. \quad (5.2)$$

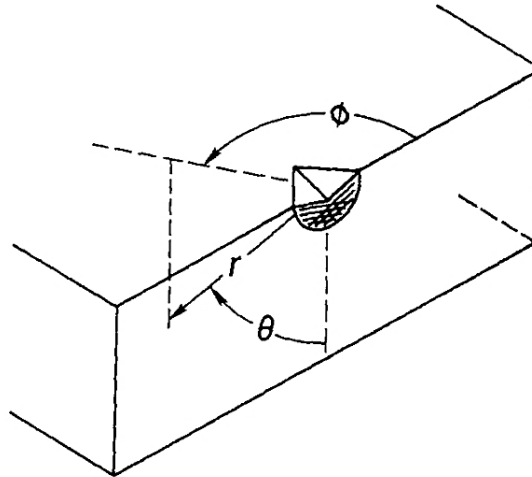
Guo e Todd assumiram que, se as partículas de alumina são orientadas aleatoriamente e são menores do que a resolução do instrumento, o deslocamento da frequência, a partir da equação (2.23), é dado por:

$$\Delta\nu = (2\Pi_a + \Pi_c) \frac{(\sigma_r + \sigma_\theta + \sigma_\phi)}{3}, \quad (5.3)$$

onde $(\sigma_r + \sigma_\theta + \sigma_\phi)$ é a soma das componentes de tensões, em coordenadas esféricas (Figura 5.10), dadas pelas equações (2.16):

$$\begin{aligned} \sigma_r &= \frac{B}{r^3} 4[(5-\nu) \cos^2 \theta - (2-\nu)], \\ \sigma_\theta &= \frac{-B}{r^3} 2(1-2\nu) \cos^2 \theta, \\ \sigma_\phi &= \frac{B}{r^3} 2(1-2\nu)(2-3\cos^2 \theta), \end{aligned} \quad (5.4)$$

Figura 5.10: Sistema de coordenadas esféricas.



Fonte: Adaptado de COOK e PHARR (1990)

Assim relacionando o conjunto de equações (2.16) com a equação (5.3) obtemos:

$$\Delta v = (2\Pi_a + \Pi_c) \frac{4B[(1 + \nu)(3 \cos^2 \theta - 1)]}{3R^3}. \quad (5.5)$$

Considerando a medida realizada na superfície, isto é, $\theta = \pi/2$, temos:

$$\Delta v = -(2\Pi_a + \Pi_c) \frac{4B(1 + \nu)}{3R^3}. \quad (5.6)$$

A equação (5.6) expressa o deslocamento na frequência esperado para o modelo de Yoffe, onde Π_a e Π_c são coeficientes piezo-espectroscópicos, com valores de $2,8 \text{ cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$ e $2,1 \text{ cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$, respectivamente. No entanto, o deslocamento do pico de fluorescência é afetado pela resolução axial da sonda devido à dependência da tensão com o ângulo θ . À medida que a distância r/a se aproxima da indentação, o gradiente do campo de tensão residual é maior. Portanto, a luz incide em volumes com diferentes níveis de tensões.

Guo e Todd usaram a convolução do sinal medido e a variação de tensões dentro do volume medido usando a função PRF e calcularam o deslocamento de fluorescência resultante. O deslocamento de frequência experimental é o deslocamento médio de frequência de todas as profundidades medidas, o qual é dado por:

$$\overline{\Delta v} = \frac{\int_0^t \Delta v(z) g(z, 0) dz}{\int_0^t g(z, 0) dz}, \quad (5.7)$$

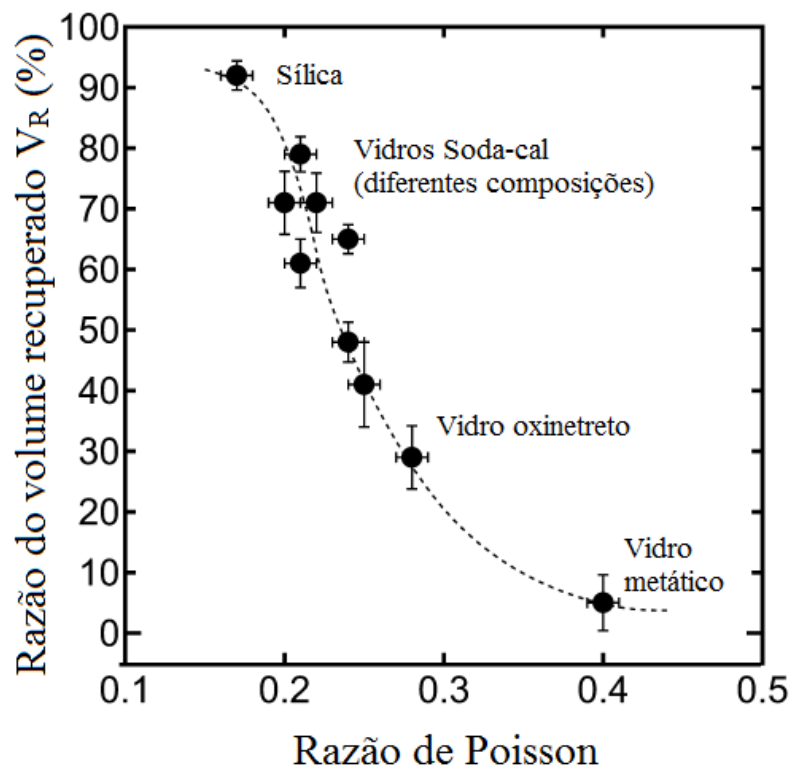
onde $\Delta v(z)$ é o deslocamento da frequência na profundidade z dada pela equação (5.5) e $g(z, 0)$ é definido de acordo com as equações (3.7) e (3.8). Usando as coordenadas $R = \sqrt{r^2 + z^2}$ e $\cos \theta = z/\sqrt{r^2 + z^2}$ na equação (5.5), temos:

$$\Delta v = -(2\Pi_a + \Pi_c) \frac{4B[(1 + \nu) - (4 + \nu) z/\sqrt{r^2 + z^2}]}{3\sqrt{r^2 + z^2}^3}. \quad (5.8)$$

Aplicando os resultados expressos na Tabela 5.2, é possível calcular $\overline{\Delta v}$ e comparar com os resultados experimentais obtidos. Para tal, foram utilizados os dados da Tabela 4.3, $d = 45 \text{ }\mu\text{m}$ para amostra sinterizada de soda-cal, e, $d = 46 \text{ }\mu\text{m}$ para a amostra sinterizada de borossilicato $t = 2 \text{ mm}$ para ambas as amostras. A constante f foi assumida como sendo $1 - V_r$, onde V_r é a razão do volume da indentação recuperada após o recozimento a $0,9T_g$ por 2 h (YOSHIDA, SANGLEBEOUF e ROUXEL, 2007). Yoshida e colaboradores (2007) mostraram que para vidros existe uma dependência de V_r com a razão de Poisson ν (Figura 5.11). Com base em seu trabalho, foram assumidos os valores de $f=0,39$ para o vidro soda-cal

e $f=0,2$ para o vidro borossilicato. Os valores de intensidade do campo residual B são $33414 \text{ GPa}\cdot\mu\text{m}^3$ e $16192 \text{ GPa}\cdot\mu\text{m}^3$ para as amostras sinterizadas de soda-cal e borossilicato, respectivamente.

Figura 5.11: Relação entre a volume recuperado de uma indentação e a razão de Poisson

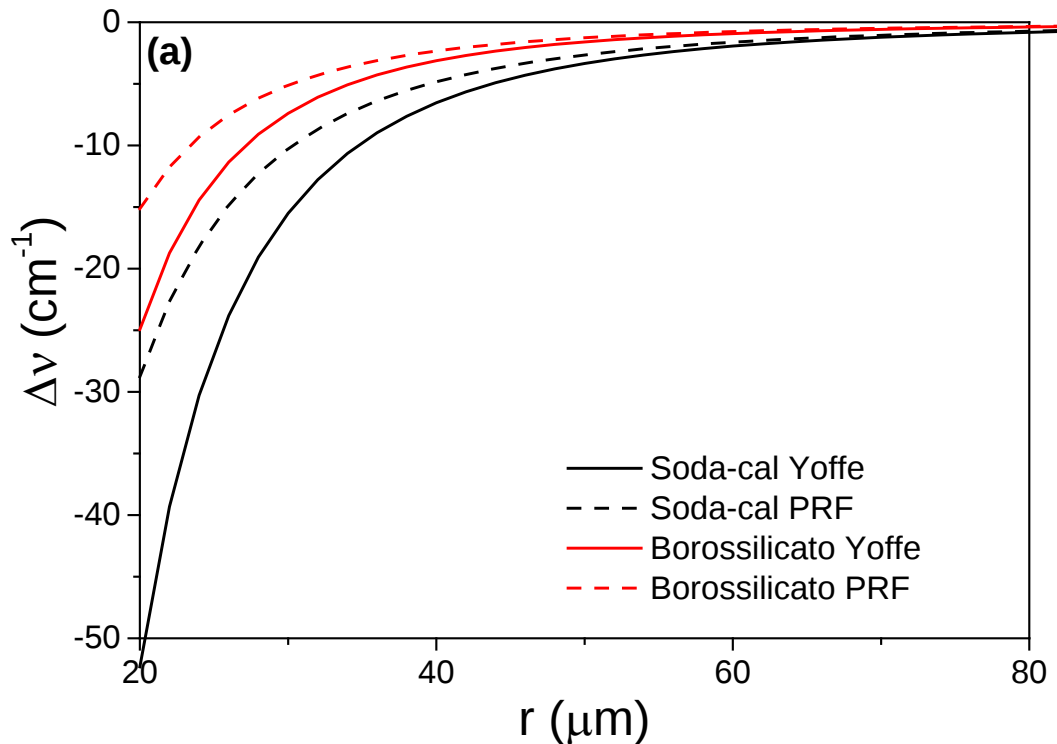


Fonte: Adaptado de YOSHIDA, SANGLEBOEUF e ROUXEL (2005).

Nota:

A Figura 5.12 mostra a dependência dos deslocamentos de frequência calculada com a distância, conforme previsto pela convolução do modelo de Yoffe pela função PRF. Os deslocamentos previstos são 40 à 45% menores do que o deslocamento previsto pelo modelo de Yoffe. Isto é devido à baixa absorção de luz e dispersão das amostras sinterizadas, as quais se apresentam como compósitos. Além disso, o expoente de tensão diminui com distâncias menores. O expoente -3 ajusta bem a curva longe da indentação, mas quando o ajuste é feito com o expoente livre, o valor do expoente que melhor ajusta a curva próximo da borda da indentação diminui para -2,5 para a amostra sinterizada de soda-cal e -2,65 para a amostra sinterizada de borossilicato. Isso também foi observado por Guo e Todd (GUO e TODD, 2011). Uma comparação dos deslocamentos dos picos da Figura 5.12 com os deslocamentos dos picos medidos experimentalmente da Figura 5.9 revela que os deslocamentos calculados pela função PRF são aproximadamente 10 vezes maiores.

Figura 5.12: Deslocamentos do pico R_1 previstos pelo modelo de Yoffe e pela função PRF.



Fonte: O autor.

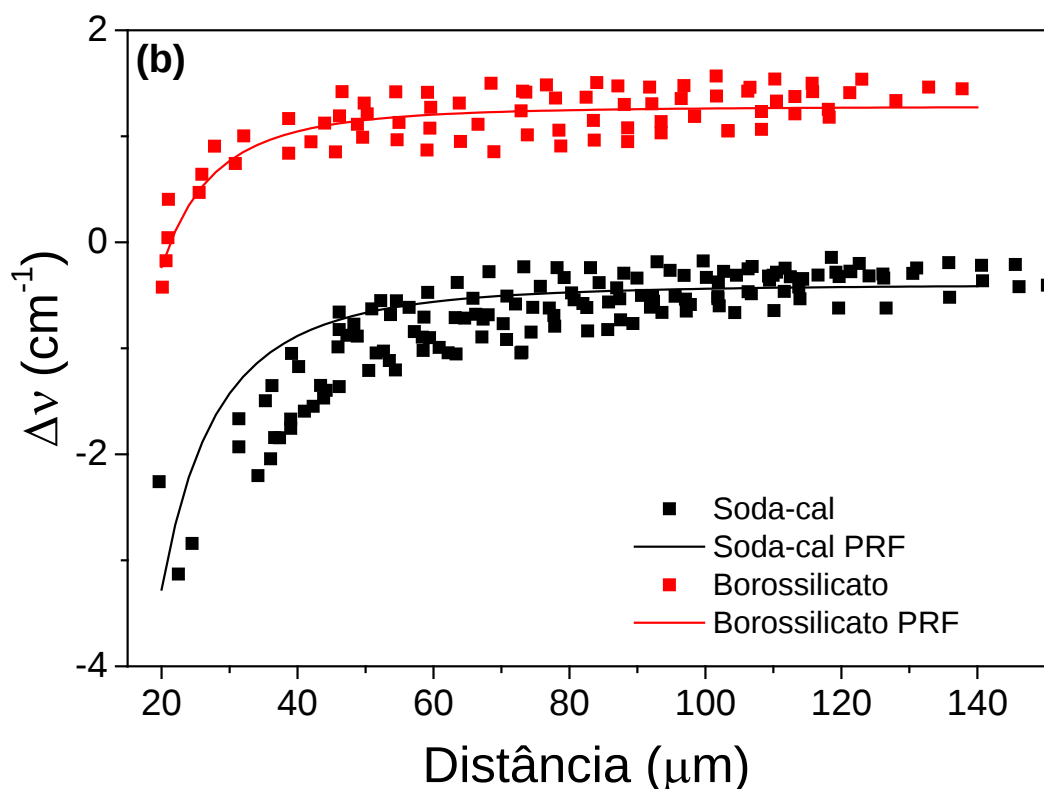
Nota: Linhas contínuas representam os valores previstos para os deslocamentos do pico R_1 pelo modelo de Yoffe; enquanto que, as linhas tracejadas representam os valores previstos pela PRF.

A Figura 5.13 compara a dependência do deslocamento de frequência com a posição prevista pela função PRF com uma redução da intensidade do campo residual B por um fator 10 em relação à intensidade do campo residual B usada na Figura 5.12. Pode-se mostrar das equações (2.16) que para uma razão de Poisson de 0,2, um valor típico para vidros, $\sigma_r/\sigma_\theta = -3$ ($\theta = \pi/2$) (ASSMANN, FOERSTER e SERBENA, 2018). Isto contrasta com um centro de expansão no volume onde o modelo de Selsing (SELSING, 1961) prediz que $\sigma_r/\sigma_\theta = -2$. Desta forma, o efeito da superfície livre é aumentar a componente radial.

Como os deslocamentos previstos a partir do modelo de Yoffe são 65 a 80% maiores do que a função PRF, as tensões reais na superfície são aproximadamente 1/17 daqueles do modelo de Yoffe. Assumindo $a = 17 \mu\text{m}$, o modelo de Yoffe prevê $\sigma_r = -50 \text{ GPa}$ e $\sigma_\phi = 16 \text{ GPa}$ para a amostra sinterizada de soda-cal e $\sigma_r = -25 \text{ GPa}$ e $\sigma_\phi = 8 \text{ GPa}$ para a amostra sinterizada de borossilicato na borda da indentação. Se o fator 17 é assumido, as tensões reais são $\sigma_r = -2,9 \text{ GPa}$ e $\sigma_\phi = 0,9 \text{ GPa}$ para a amostra sinterizada de soda-cal e $\sigma_r = -1,4 \text{ GPa}$ e

$\sigma_\phi = 0,5$ GPa para a amostra sinterizada de borossilicato. Devido às condições de contorno entre a zona deformada e o volume elástico ao redor da indentação, a tensão radial é a mesma nessa região. Portanto, espera-se que a tensão radial tenha uma boa estimativa das tensões radiais na zona deformada. As medidas de dureza Vickers apresentaram os valores de $(4,8 \pm 0,4)$ GPa para a amostra sinterizada de soda-cal e $(4,9 \pm 0,4)$ GPa para a amostra sinterizada de borossilicato. Portanto, as tensões residuais são $\sim H/1,7$ para a amostra sinterizada de soda-cal e $H/3,5$ para a amostra sinterizada de borossilicato. A diferença entre as amostras sinterizadas é atribuída principalmente à maior densificação do vidro borossilicato.

Figura 5.13: Deslocamentos do pico R_1 obtidos ao redor de indentações.



Fonte: O autor.

Nota: Dados experimentais com o ajuste da curva feita pelo valores previstos pela PRF.

Os altos valores de B previstos teoricamente, quando comparados com os dos experimentos, são devidos principalmente aos mecanismos de relaxação de tensão não considerados no modelo (COOK e PHARR, 1990). A suposição original de que a intensidade do campo residual B está relacionada ao volume original deslocado pela indentação não considera vários outros mecanismos. Um desses mecanismos é a recuperação elástica, a qual é

observada na indentação instrumentada, com uma significativa recuperação elástica da profundidade de indentação para cerâmicas e vidros (OLIVER e PHARR, 1992). Outro mecanismo é a relaxação da tensão por trincamento, que enquanto nos metais é observado que as altas tensões resultam em deformação plástica, em cerâmicas e vidros, devido à limitação de plasticidade pelo caráter frágil dos mesmos, o acúmulo de tensões causa a nucleação e crescimento de trincas radiais, medianas e laterais como um mecanismo de alívio de tensão (COOK e PHARR, 1990; BARLET, DELAYE, *et al.*, 2015). Outro mecanismo é a densificação. Foi demonstrado que os vidros se deformam pela densificação ou por cisalhamento (PETER, 1970; ARORA, MARSHALL, *et al.*, 1979). Vidros com baixa razão de Poisson se deformam principalmente pela densificação, como é o caso de vidros borossilicato e ricos em sílica. Por outro lado, vidros com alta razão de Poisson se deformam principalmente pelo cisalhamento (YOSHIDA, SANGLEBEOUF e ROUXEL, 2007). Quanto maior a densificação, maior o alívio de tensão.

Como afirmado anteriormente, através de experimentos de tratamento térmico de vidros indentados permitiram a recuperação de uma porcentagem substancial do volume de indentação inicial devido ao relaxamento do volume densificado. Estimou-se que a fração recuperada, f , fosse 0,39 e 0,2 para os compósitos de soda-cal e borossilicato, respectivamente.

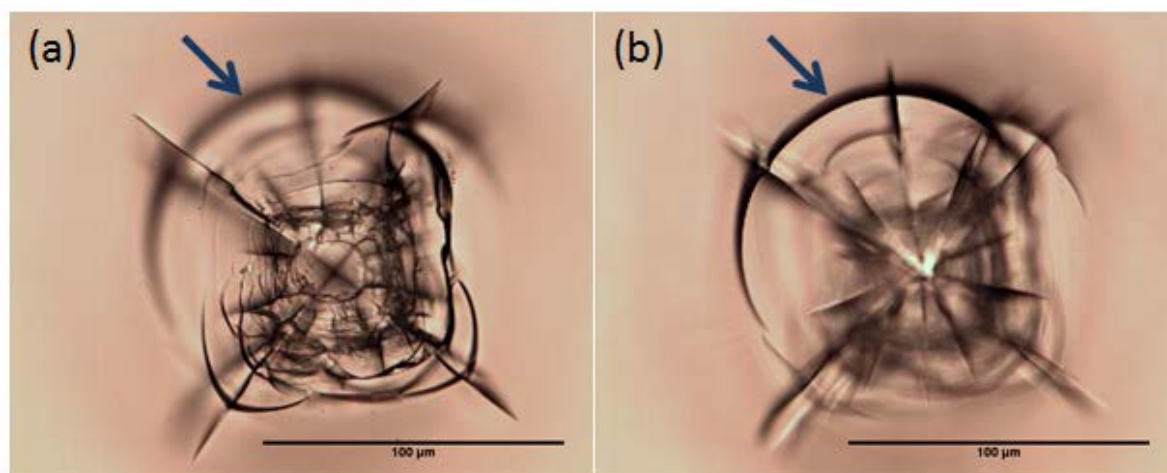
5.3 Medidas de tensão residual pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe

As medidas de tensão residual realizadas pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe foram realizadas em amostras de vidro soda-cal livre de tensões residuais oriundas do processo de fabricação, conforme descrito no item 3.9. A não utilização do método modificado de Zeng-Rowcliffe em amostras de borossilicato deve-se ao fato de que em indentações com cargas elevadas (50 N ou 100 N), com as quais são realizadas as indentações primárias, o vidro borossilicato apresenta, predominantemente, trincas cônicas. Tal tipo de trinca é oriundo de processos de deformação por densificação. Todavia, o método modificado de Zeng-Rowcliffe tem por um de seus pressupostos que a deformação ocorre predominantemente por cisalhamento e avalia trincas do tipo radial e mediana.

A Figura 5.14 apresenta imagens em vidro borossilicato de uma indentação Vickers realizada com carga de 50 N. A seta indica a posição da trinca cônica, a qual se apresenta circulando boa parte da indentação. Na Figura 5.14(a), a imagem foi obtida com o foco na

superfície a fim de evidenciar a presença de trincas radiais/semicircular, além de apresentar a trinca cônica (desfocada). Na Figura 5.14(b), a imagem foi obtida com o foco na parte superior da trinca cônica, logo abaixo da superfície, evidenciando toda sua extensão.

Figura 5.14: Imagens de MO obtida por transmissão de uma trinca cônica formada por uma indentação Vickers



Fonte: O autor.

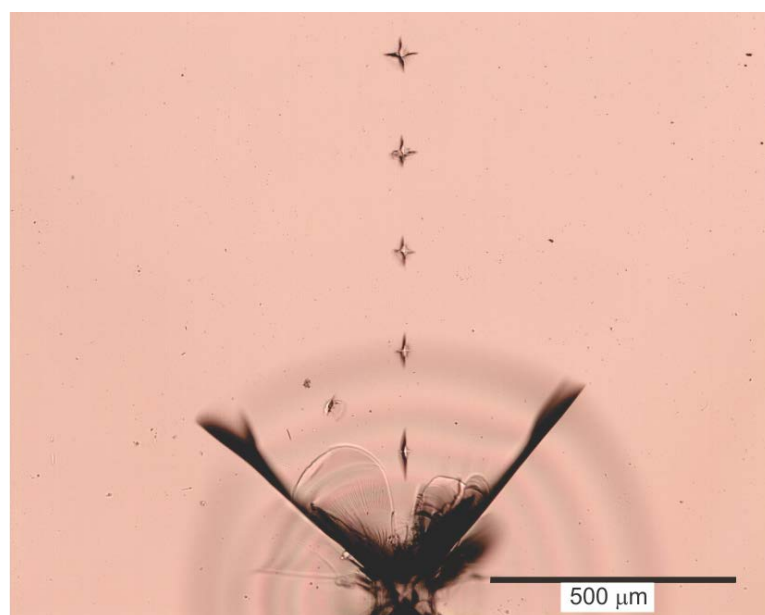
Nota: Imagens obtidas por MO de uma trinca cônica gerada por uma indentação Vickers realizada com carga de 50 N. Em (a) imagem realizada com foco na superfície, em (b) imagem realizada com o foco na trinca cônica.

A Figura 5.15 mostra uma indentação primária de 100 N produzida à temperatura ambiente e uma indentação secundária de 2 N em uma amostra de vidro soda-cal exibindo o efeito das tensões residuais da indentação primária sobre o comprimento das trincas das indentações secundárias. As trincas da indentação secundária ao longo da direção tangencial são mais longas quando comparadas com indentações realizadas em regiões distantes da indentação primária. Por outro lado, as trincas de indentação secundária ao longo da direção radial são menores. Isso indica um componente de tensão residual tangencial e radial de compressão. Isso é equivalente a um centro de expansão produzido pela deformação plástica da indentação secundária.

Uma metodologia foi adotada para a realização das medidas das trincas das indentações secundárias, de forma que se pudesse aumentar a precisão na medida da trinca e garantir que a trinca fosse única (sem bifurcação da trinca ou trinca secundária). Para tal, foram sempre analisadas as imagens obtidas por reflexão e por transmissão. A Figura 5.16 apresenta duas imagens obtidas por reflexão (a) e por transmissão (b) da mesma região, onde se podem visualizar três situações distintas: na indentação “1”, é possível observar uma trinca secundária (indicada pela seta) tanto por reflexão quanto por transmissão; na indentação “2”,

só é possível ver a trinca secundária (indicada pela seta) apenas por transmissão; e por fim, a indentação “3”, não apresenta trinca secundária ou bifurcação de trinca, sendo assim, a única indentação apta para utilização neste trabalho.

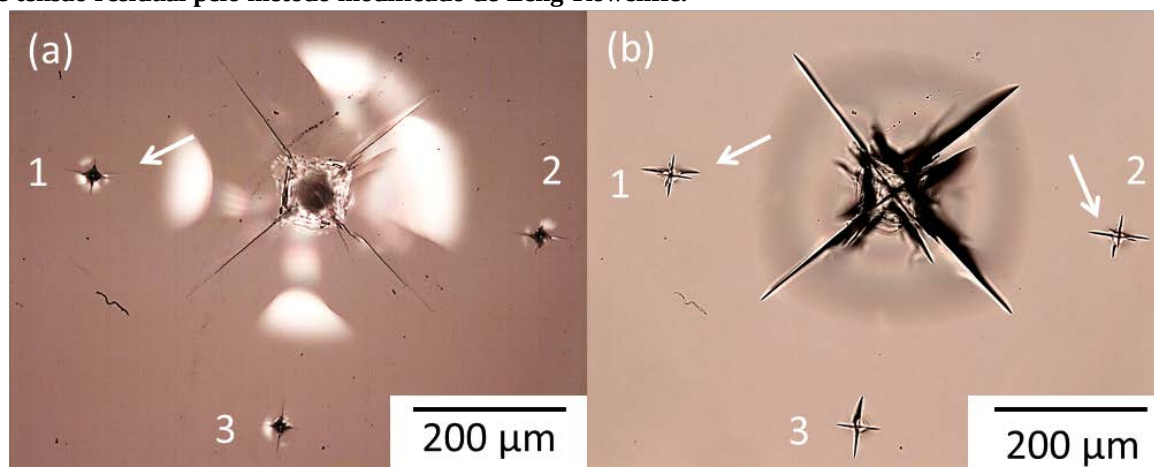
Figura 5.15: Efeito do campo de tensão de uma indentação primária de 100 N sobre as trincas das indentações secundárias de 2 N.



Fonte: O autor.

Nota: Imagens obtidas por MO por de uma indentação Vickers primária de 100 N e indentações Vickers secundárias de 2 N e suas respectivas trincas radiais. Todas as indentações foram realizadas em temperatura ambiente.

Figura 5.16: Imagens de MO obtida por reflexão e por transmissão de indentações usadas para medidas de tensão residual pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe.

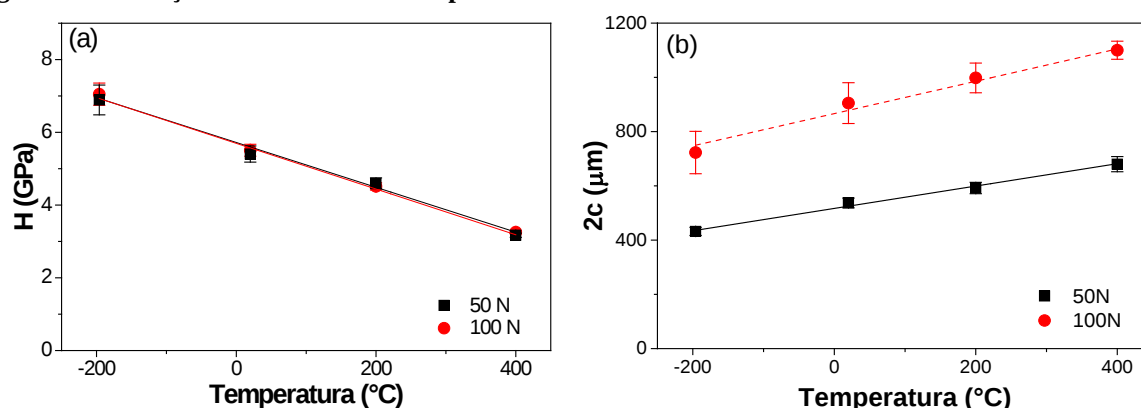


Fonte: O autor.

Nota: Imagens obtidas por MO de uma indentação primária realizada com carga de 100 N e indentações secundárias realizadas com carga de 3 N, onde foram realizadas medidas de tensão residual pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe. Em (a) imagem por reflexão, em (b) imagem por transmissão.

A variação da dureza (H) e do comprimento da trinca radial ($2c$) em função da temperatura são mostradas nas Figura 5.17(a) e Figura 5.17(b), respectivamente. À medida que a dureza diminui de 7 GPa em $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ para 3,2 GPa a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, a trinca radial aumenta em aproximadamente 35% com o aumento da temperatura. Este comportamento foi observado anteriormente e deve-se à variação da relação E/H com a temperatura (MICHEL, MIKOWSKI, *et al.*, 2004; MICHEL, SERBENA e LEPIENSKI, 2006; K. KESE, 2008). Anstis *et al.* propuseram que a tenacidade à fratura por indentação K_c é dado por $K_c = S_V^R \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}$ (Item 1.4.1.1, equação (1.10)), onde S_V^R é uma constante e P é a carga de indentação (ANSTIS, CHANTIKUL, *et al.*, 1981). À medida que a temperatura aumenta, E não varia significativamente com a temperatura, mas H sim. Portanto, a relação E/H aumenta com a temperatura. Como consequência, o tamanho da trinca radial ($2c$) aumenta com a temperatura.

Figura 5.17: Relação de H e $2c$ com a temperatura



Fonte: O autor.

Nota: (a) Variação da dureza e (b) comprimento total da trinca radial em função da temperatura. As linhas são os ajustes lineares dos dados experimentais.

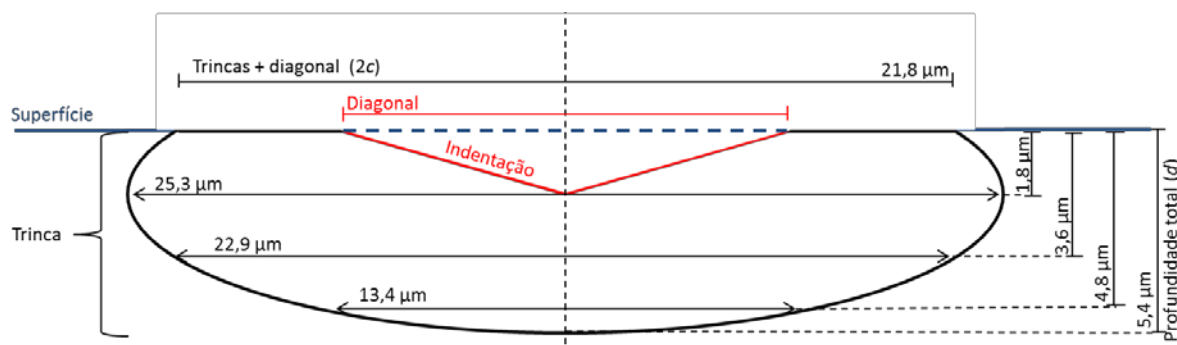
Para a determinação dos valores dos campos de tensão pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe, com o uso das equações (2.33) e (2.34), foi necessário determinar do coeficiente Φ^* . Para tal, amostras de vidro soda-cal com espessura de 8 mm e tratadas termicamente para alívio de tensões (Figura 3.4) foram indentadas, utilizando um indentador Vickers, com cargas entre 0,5 e 10 N e, os comprimentos das diagonais e das trincas foram mensuradas. Em seguida, as amostras foram desbastadas de forma controlada, em panos de feltro com uma solução de água destilada e óxido de cério, e a espessura, bem como os comprimentos das diagonais e das trincas, foram medidas em intervalos regulares de tempo. O

objetivo final deste procedimento foi delinear as dimensões das trincas e obter a relação entre o meio comprimento c a profundidade d da trinca.

A Figura 5.18 ilustra as dimensões de uma trinca gerada por uma indentação Vickers realizada com carga de 0,5 N. A trinca formada caracteriza-se por um formato elíptico com centro coincidindo, aproximadamente, com o final da indentação. A relação d/c para esta indentação é de 0,49. Contudo, a Tabela 5.7 mostra que as indentações realizadas com cargas de 2; 3; 5 e 10 N, apresentam valores muito próximos para d/c , de forma constante. Os valores apresentados na Figura 5.18 e na Tabela 5.7 levam em consideração a recuperação elástica do vidro soda-cal (PEITL, SERBENA, *et al.*, 2010).

A Tabela 5.7, apresenta, também, os valores obtidos para o fator geométrico Φ^* calculados pela equação (2.32). Similarmente à relação d/c , os valores obtidos para Φ^* são muito próximos, apresentando uma baixa dispersão, inferior a 4%, visto que o valor médio obtido foi de $\Phi^*_{\text{médio}} = 0,74 \pm 0,02$.

Figura 5.18: Dimensões de uma trinca gerada por uma indentação.



Fonte: O autor.

Nota: Resultados obtidos para as dimensões de uma trinca semi-elíptica gerada por uma indentação Vickers realizada com carga de 0,5 N.

Tabela 5.7: Resultados obtidos para o fator geométrico Φ^*

Carga (N)	c (µm)	d (µm)	d/c	Φ^*
0,5	10,9±1,5	4,3 ±0,7	0,40	0,74
2	35,9±4,2	13,5±1,8	0,38	0,71
3	38,0±3,8	15,4±2,1	0,41	0,75
5	64,4±6,5	25,7±5,4	0,40	0,74
10	118,0±13,1	50,2±8,7	0,43	0,78
$\Phi^*_{\text{médio}}$				0,74±0,02

Fonte: O autor.

Nota: Resultados obtidos para as dimensões de trincas semi-elípticas geradas por uma indentação Vickers.

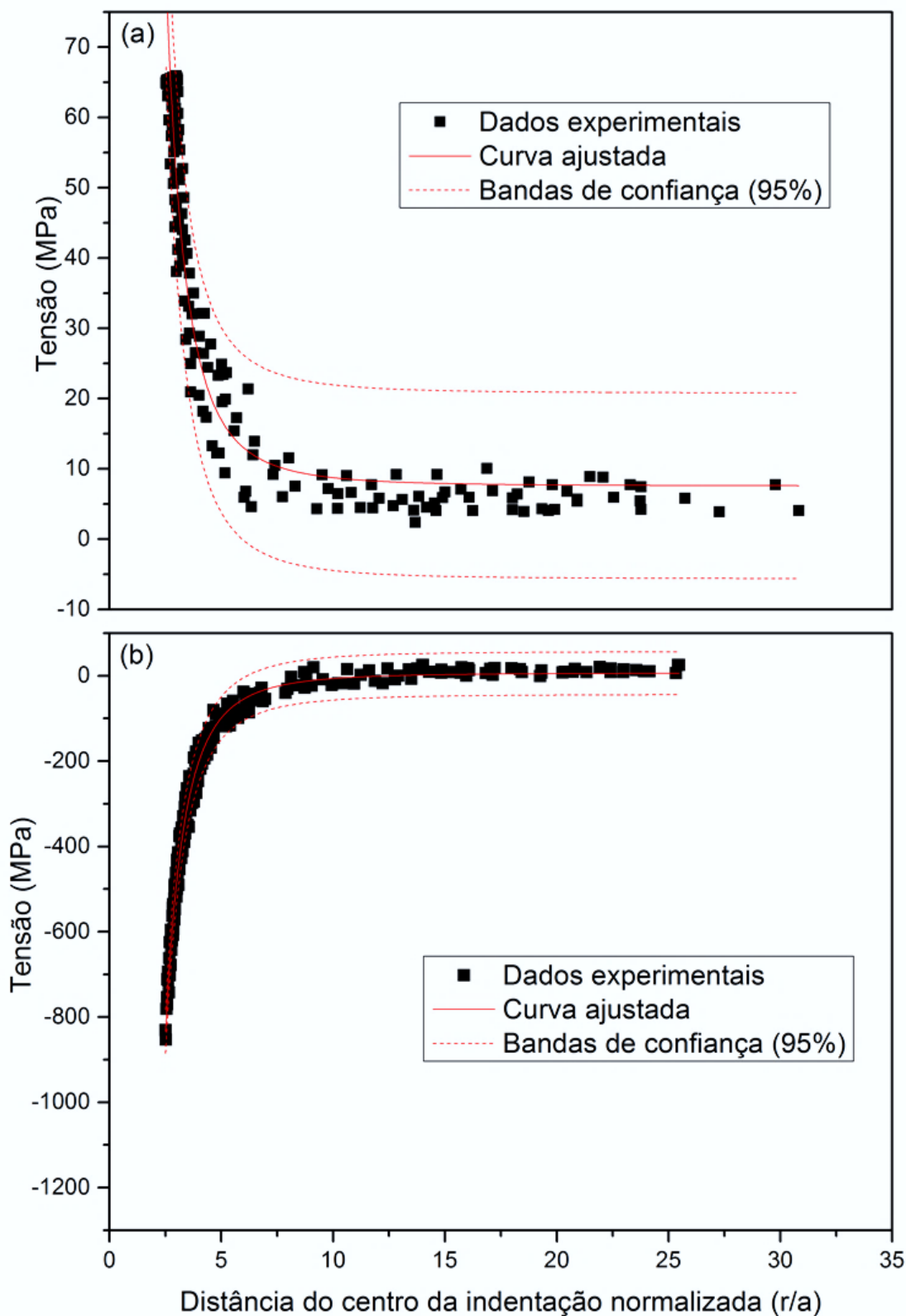
A Figura 5.19 apresenta os resultados obtidos para o campo de tensões residuais obtidos pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe para amostras de soda-cal indentadas em temperatura ambiente obtidas pelas equações (2.33) e (2.34) com $\Phi^* = 0,74$ obtido pela equação (2.32). Na Figura 5.19, o eixo das abscissas expressa a distância onde foi realizada a medida em relação ao centro da indentação primária (r) normalizado pela distância do centro da indentação primária até a sua borda (a), enquanto que, no eixo das ordenadas, é expressa a intensidade da tensão.

Da mesma forma que no item anterior (item 5.2), as curvas de ajuste foram realizadas com equação do tipo $y = a + bx^c$, com c fixado em -3. As bandas de confiança foram configuradas em 95% do espaço amostral válido. Para o refinamento da curva ajustada e das bandas de confiança, os parâmetros foram plotados e os dados localizados fora das bandas de confiança foram descartados e, em seguida, os parâmetros foram novamente plotados. Este processo foi realizado até que todos os resultados estivessem dentro das bandas de confiança. Desta forma, o ajuste pode ser interpretado como $\sigma = \sigma_B + \sigma_0 \left(\frac{r}{a}\right)^{-3}$, com σ sendo a tensão residual total, σ_B a tensão residual já presente na amostra, oriunda de processos de preparação e fabricação, e σ_0 é a tensão gerada pela indentação primária.

A Figura 5.19 (a) apresenta o campo de tensões trativas, onde é observado um valor máximo para a tensão de aproximadamente 67 MPa, em distâncias próximas da borda da indentação ($r/a \approx 3$), em seguida, é observado uma convergência da tensão para valor de (8 ± 1) MPa. Os valores obtidos na região mais próxima da indentação apresentam menos dispersão quando comparados a valores de regiões mais distantes. O mesmo comportamento é observado na Figura 5.19 (b), onde é apresentado o campo de tensões compressivas com valores medidos próximos à indentação primária da ordem de -900 MPa, sendo seguido por uma convergência para valor de (7 ± 3) MPa. É importante destacar que o método modificado de Zeng-Rowcliffe, a princípio, proporciona medidas independentes para as tensões trativa e compressiva, enquanto que as medidas de tensão por espectroscopia de fluorescência apresentam valores de tensão resultantes sentidas pela rede ao redor dos íons de Cr^{3+} .

A Tabela 5.8 apresenta os parâmetros obtidos para as curvas ajustadas para o campo de tensão residual ao redor de indentações em amostras de soda-cal indentadas em temperatura ambiente. Contudo, como as amostras utilizadas nestes ensaios passaram por um processo de alívio de tensões, descrito anteriormente na Figura 3.4, esperava-se que σ_B convergisse para valores muito próximos à zero.

Figura 5.19: Tensões residuais obtidas pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe.



Fonte: O autor.

Nota: Resultados obtidos em temperatura ambiente para amostras de vidro soda-cal; em (a) tensão trativa; em (b) tensão compressiva. Em preto: resultados experimentais; em vermelho: curva ajustada e em vermelho tracejado: bandas de confiança em 95% do espaço amostral.

Obs.: Chama-se a atenção para uso de diferentes escalas, em (a) e (b), no eixo das ordenadas. Para o eixo das abscissas as escalas são as mesmas.

Tabela 5.8: Parâmetros das curvas ajustadas para a tensão residual ao redor de indentações obtidas pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe em temperatura ambiente.

Componente da		Parâmetros ajustados		
Tensão		σ_b (MPa)	σ_0 (GPa)	c
Trativa		9±1	1,71±0,04	-3
Compressiva		8±4	-15,5±0,1	-3

Fonte: O autor.

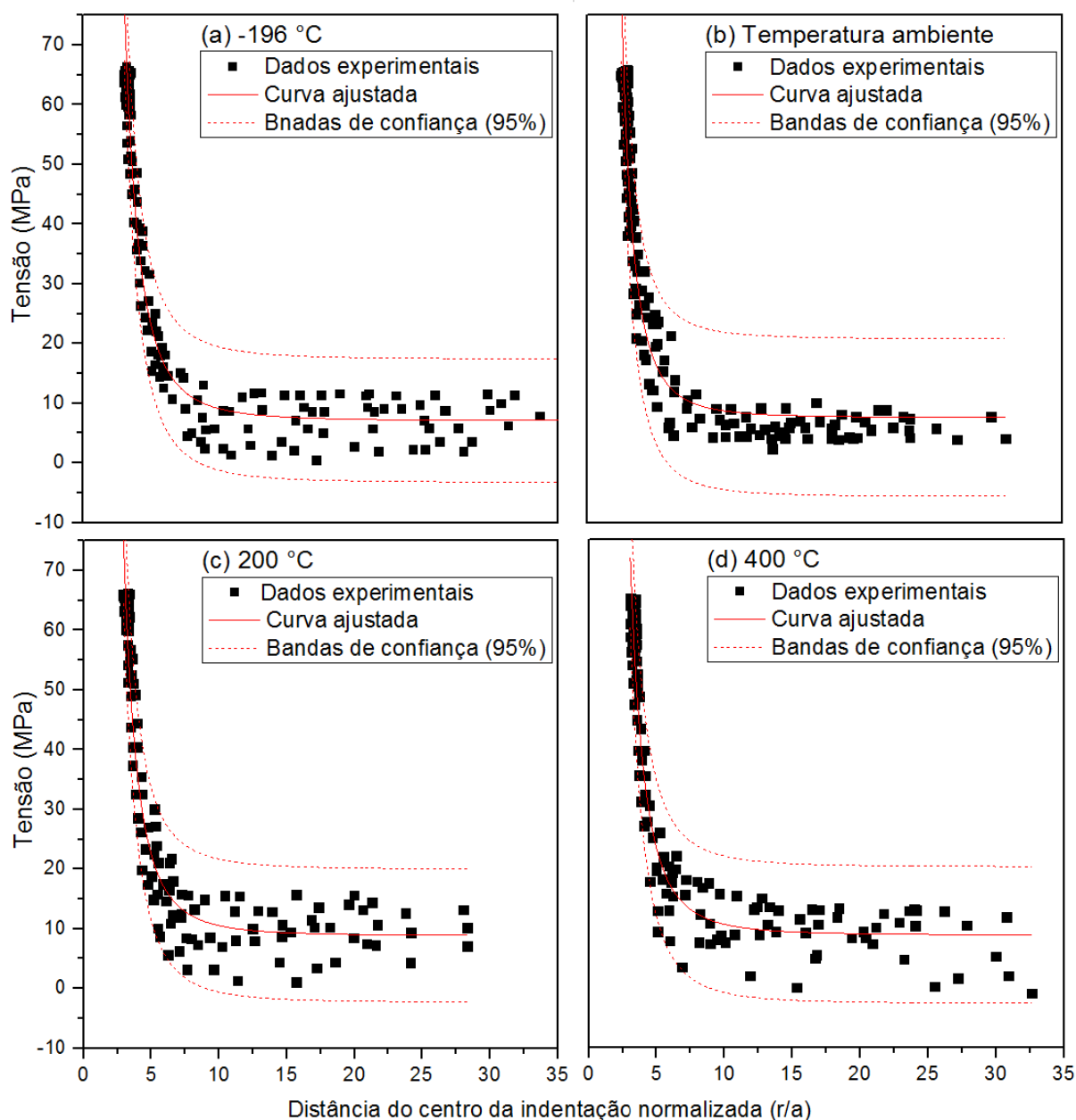
Nota: Os resultados obtidos para curvas do tipo $y = a + bx^c$. O valor de c foi fixado em -3.

A Figura 5.20 e Figura 5.21 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos para o campo de tensões trativas e compressivas obtidas pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe para amostras de soda-cal indentadas em diferentes temperaturas (-196, temperatura ambiente, 200, 400 °C), obtidas pelas equações (2.33) e (2.34) com $\Phi^* = 0,74$ obtido pela equação

(2.32). Similarmente ao observado para temperatura ambiente, em -196 °C, 200 °C e 400 °C, os valores medidos para tensão trativa (Figura 5.20) próximos às indentações primárias ($r/a \approx 3$) apresentam um valor máximo de 67 MPa. Contudo, a dispersão das medidas é maior para temperaturas diferentes da ambiente. Na Figura 5.21 observa-se que a tensão compressiva aumenta a intensidade com a temperatura em regiões próximas das indentações primárias ($r/a \approx 2,5$), variando de -672 MPa, para 196 °C, até -1160 MPa, para 400 °C. Tanto para as componentes trativas, quanto compressivas, os valores de tensão sempre convergem para valores entre 5 e 15 MPa, tais valores podem estar relacionados a algum erro sistemático do processo de medida.

A Tabela 5.9 fornece os parâmetros obtidos para as curvas ajustadas referentes aos campos de tensão residual trativos e compressivos ao redor de indentações em amostras de soda-cal indentadas em diferentes temperaturas. Os valores obtidos para o parâmetro σ_0 , tanto para a componente trativa quanto para a compressiva, revelam uma relação deste parâmetro com a temperatura. À medida que a temperatura na qual a indentação foi realizada, o parâmetro σ_0 tem um acréscimo no seu valor de forma aparentemente linear.

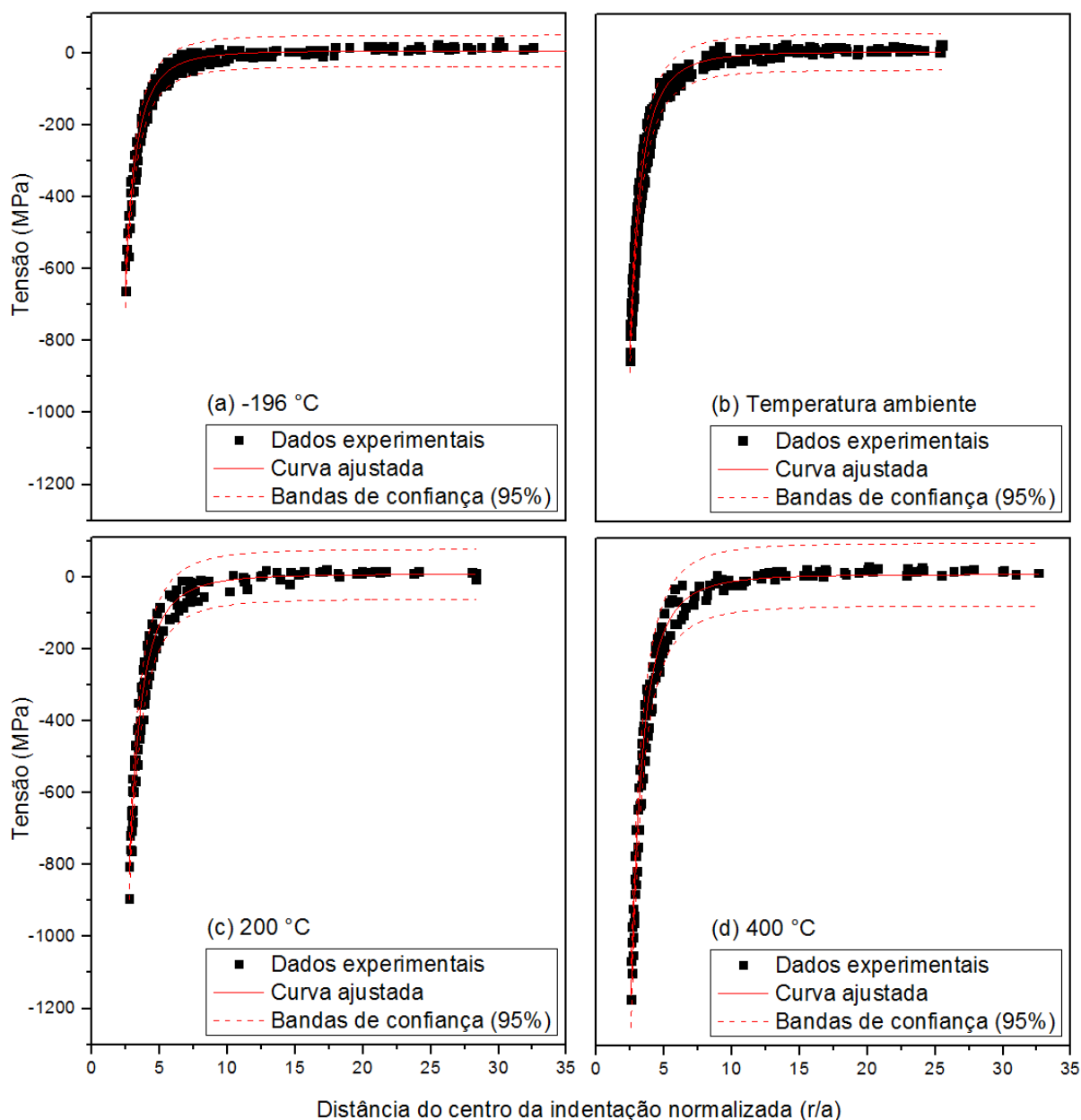
Figura 5.20: Tensões residuais obtidas pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe na direção tangencial (trativa) em diferentes temperaturas.



Fonte: O autor.

Nota: Resultados obtidos para a tensão trativa em diferentes temperaturas para amostras de vidro soda-cal; em (a) -196 °C; em (b) temperatura ambiente; em (c) 200 °C; em (d) 400 °C. Em preto: resultados experimentais; em vermelho: curva ajustada e em vermelho tracejado: bandas de confiança em 95% do espaço amostral.

Figura 5.21: Tensões residuais obtidas pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe na direção radial (compressiva) em diferentes temperaturas.



Fonte: O autor.

Nota: Resultados obtidos para a tensão compressiva em diferentes temperaturas para amostras de vidro soda-cal; em (a) -196 °C; em (b) temperatura ambiente; em (c) 200 °C; em (d) 400 °C. Em preto: resultados experimentais; em vermelho: curva ajustada e em vermelho tracejado: bandas de confiança em 95% do espaço amostral.

Um cálculo simples pode ser realizado com os parâmetros da Tabela 5.9 para prever os valores das tensões imediatamente à borda da indentação, isto é, para a condição $r/a = 1$. Os resultados indicam tensões compressivas variando de -10 GPa nas bordas de indentações realizadas em -196 °C, até aproximadamente -20 GPa nas bordas de indentações realizadas em 400 °C. Enquanto que para as componentes trativas temos tensões variando entre, aproximadamente, 1,3 GPa e 1,7 GPa para as temperaturas de -196 °C e 400 °C.

Tabela 5.9: Parâmetros das curvas ajustadas para a tensão residual ao redor de indentações obtidas pelo método modificado de Zeng-Rowcliffe em diferentes temperaturas.

Temperatura	Parâmetro ajustados				
	Componente Trativa		Componente Compressiva		Fixo
	σ_b (MPa)	σ_0 (GPa)	σ_b (MPa)	σ_0 (GPa)	c
-196 °C	8±1	1,57±0,04	8±2	-11,88±0,01	-3
Ambiente	9±1	1,71±0,04	8±4	-15,51±0,01	-3
200 °C	11±1	1,86±0,05	11±5	-20,73±0,03	-3
400 °C	11±1	2,01±0,05	12±6	-23,76±0,03	-3

Fonte: O autor.

Nota: Os resultados obtidos para curvas do tipo $y = a + bx^c$. O valor de c foi fixado em -3 tanto para a componente trativa, quanto para a compressiva.

Com relação à medida das tensões residuais pelo método modificado de Zeng e Rowcliffe, as indentações secundárias permitiram medir os componentes de tensões tangenciais e radiais do campo de tensão residual na superfície de indentações primárias realizadas em diferentes temperaturas. Os valores previstos de σ_0 para a tensão tangencial aumentaram com a temperatura na qual a indentação foi realizada, variando de 1,6 GPa em -196 °C para 2 GPa a 400 °C. Comportamento semelhante foi observado para os valores de σ_0 para a tensão radial. Entretanto, σ_0 para tensão radial foi 10 vezes maior que σ_0 para a tensão tangencial. Apresentando uma variação de -11,8 GPa em -196 °C para -23,7 GPa em 400 °C. Esses valores são muito superiores à dureza do material.

Isto foi observado por Zeng e Rowcliffe em vidro soda-cal (ZENG e ROWCLIFFE, 1995). Uma possível explicação é que as quatro trincas radiais da indentação primária relaxam a componente tangencial devido à condição da tensão normal à superfície das trincas, ser zero nas faces das trincas. Além disso, trincas laterais também foram observadas sob a superfície, as quais contribuem para diminuir a intensidade da componente de tensão σ_ϕ abaixo da superfície. Vale ressaltar que tal fato não é tão crítico, visto que essa componente da tensão já apresentava um baixo valor perto da superfície devido à existência das trincas radiais das indentações primárias que quebram a simetria axial do campo de tensão das mesmas indentações (ASSMANN, FOERSTER e SERBENA, 2018).

Outro ponto a ser considerado é que as altas tensões σ_0 para as tensões radiais calculadas pela regressão dos dados experimentais podem ser uma consequência dos baixos valores obtidos para os comprimentos das trincas radiais das indentações secundárias. Isso

pode ser afetado por dois fatores: a) a propagação da trinca radial secundária, que está sob efeito da tensão trativa, devido ao campo de tensão tangencial e; b) o canto de indentação. As grandes trincas secundárias tangenciais afetam a distribuição do campo de tensões residuais da indentação secundária, relaxando sua tensão tangencial, bem como a própria intensidade do campo residual B da indentação secundária. A região mais afetada fica perto da borda da indentação secundária, onde as trincas radiais crescem. Além disso, todos os modelos consideram, para fins de simplificação, a zona de deformação plástica tendo uma forma hemisférica. Os modelos ignoram o efeito dos cantos de indentação, os quais atuam como concentradores de tensão, quebrando a simetria esférica do campo de tensão. Esta é a região onde também a zona de deformação plástica da indentação primária pode ser menor do que a diagonal da indentação secundária, causando um carregamento local extra pelo canto do indentador, que se estende além da zona elástica da indentação, depois da realização da indentação secundária. Trincas curtas são mais propensas a serem afetadas. Seus comprimentos menores as tornam muito mais suscetíveis aos campos de tensão residual quando mais próximas a eles. Portanto, pode-se concluir, que medidas de tensões usando indentações com cantos agudos, como os gerados por indentações Vickers, não são apropriadas até que esses efeitos sejam considerados nos modelos.

Foi observado por Cook e Pharr (COOK e PHARR, 1990) que a magnitude dos componentes de tensão para propagação de trincas produzidas por indentações depende da relação E/H . Para uma relação E/H baixa, as trincas cônicas são favorecidas. Para altas relações E/H , as trincas radiais são promovidas. À medida que a dureza diminui com a temperatura, a relação E/H aumenta. Isso foi observado em indentações de vidros soda-cal desde a temperatura ambiente até 400 °C (MICHEL, MIKOWSKI, *et al.*, 2004) e em temperatura do nitrogênio líquido (KURKJIAN, KAMMLOTT e CHAUDHRI, 1995). Como a técnica modificada de Zeng e Rowcliffe mede a força motriz para propagação de trinca radial, espera-se que a intensidade do campo residual B aumente com a temperatura. Isto é observado com o aumento da temperatura na Tabela 5.9.

5.4 Considerações sobre a intensidade do campo residual B

A intensidade do campo residual B , apresenta o ponto de partida para a obtenção das componentes do campo de tensão residual gerado por uma indentação, visto que, como

apresentado no item 2.2.2, B pode ser escrito como função dos parâmetros da indentação, bem como das propriedades do vidro a ser indentado, como segue (COOK e PHARR, 1990):

$$B = 0,026fE\left(\frac{P}{H}\right)^{3/2}. \quad (5.9)$$

Pode-se reescrever a equação (5.9) como:

$$B = 0,026f\frac{E}{H}\frac{Pd}{\kappa}, \quad (5.10)$$

onde d é a diagonal da indentação e κ é uma constante que engloba fatores geométricos da indentação. A equação (5.10) apresenta, agora, uma relação importante em B , o fator $f\frac{E}{H}$, a qual expressa diretamente características do vidro indentado.

Uma análise pode ser realizada utilizando a equação (5.10) nas equações de Yoffe durante aplicação e remoção de carga (equações (2.18)):

$$\begin{aligned} \sigma_r &= \frac{P}{2\pi r^2} [1 - 2\nu - 2(2 - \nu) \cos \theta] + \frac{B}{r^3} 4[(5 - \nu) \cos^2 \theta - (2 - \nu)], \\ \sigma_\theta &= \frac{P}{2\pi r^2} \left(\frac{(1 - 2\nu) \cos^2 \theta}{1 + \cos \theta} \right) + \frac{-B}{r^3} 2(1 - 2\nu) \cos^2 \theta, \\ \sigma_\phi &= \frac{P(1 - 2\nu)}{2\pi r^2} \left(\cos \theta - \frac{1}{1 + \cos \theta} \right) + \frac{B}{r^3} 2(1 - 2\nu)(2 - 3\cos^2 \theta), \\ \tau_{r\theta} &= P \frac{(1 - 2\nu) \sin \theta \cos \theta}{2\pi r^2 (1 + \cos \theta)} + \frac{B}{r^3} 4(1 + \nu) \sin \theta \cos \theta. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Segundo Cook e Pharr (COOK e PHARR, 1990), diferentes sistemas de trincas são acionados por diferentes componentes do campo de tensão:

$$\begin{aligned} \sigma^{cone} &= \sigma_r (\theta = \pi/2), \\ \sigma^{radial} &= \sigma_\phi (\theta = \pi/2), \\ \sigma^{mediana} &= \sigma_\theta (\theta = 0), \\ \sigma^{lateral} &= \sigma_r (\theta = 0), \end{aligned} \quad (5.12)$$

para sistema de trinca cônica, radial, mediana e lateral, respectivamente.

Uma combinação das equações (5.9), (5.11) e (5.12), com $r = a$ leva às seguintes expressões, para as tensões normalizadas em relação à dureza, durante aplicação de carga:

$$\begin{aligned}
\frac{\sigma^{cone}}{H} &= \left(0,159 - 0,511f \frac{E}{H}\right), \\
\frac{\sigma^{radial}}{H} &= -\left(0,159 - 0,146f \frac{E}{H}\right), \\
\sigma^{mediana} &= \left(0,159 - 0,1446f \frac{E}{H}\right) / 2, \\
\sigma^{lateral} &= -6 \left(0,159 - 0,511f \frac{E}{H}\right).
\end{aligned} \tag{5.13}$$

A princípio pode parecer curioso que essas equações não mostrem nenhuma dependência da carga P . Esse resultado surge da semelhança geométrica do problema. Observa-se que, em todos os casos, o parâmetro do material que controla a magnitude e o sinal da tensão invariante de tração da trinca é $f E/H$. Como consequência dessa independência em relação à carga, espera-se que as trincas se formem imediatamente na aplicação da carga, se a tensão for de tração e de magnitude suficiente para propagar um núcleo de trinca existente.

No descarregamento, a descrição das tensões é diferente. Como o campo associado ao centro de expansão é gerado pela formação irreversível da zona de deformação plástica, o parâmetro B na equação (5.11) é fixado em um valor máximo determinado por $P = P_{m\acute{a}x}$ na equação (5.9). Da mesma forma, o valor de r é agora fixado no valor $a_{m\acute{a}x}$ determinado por $P_{m\acute{a}x}$. Assim, as tensões no descarregamento são dadas por (COOK e PHARR, 1990):

$$\begin{aligned}
\frac{\sigma^{cone}}{H} &= \left(0,159 \frac{P}{P_{m\acute{a}x}} - 0,511f \frac{E}{H}\right), \\
\frac{\sigma^{radial}}{H} &= -\left(0,159 \frac{P}{P_{m\acute{a}x}} - 0,146f \frac{E}{H}\right), \\
\sigma^{mediana} &= \left(0,159 \frac{P}{P_{m\acute{a}x}} - 0,1446f \frac{E}{H}\right) / 2, \\
\sigma^{lateral} &= -6 \left(0,159 \frac{P}{P_{m\acute{a}x}} - 0,511f \frac{E}{H}\right),
\end{aligned} \tag{5.14}$$

onde a dependência de P exibida no primeiro termo é uma consequência da avaliação das tensões de acionamento da trinca em um local fixo. Em contraste com o comportamento de carregamento, as trincas podem se formar em vários pontos no ciclo de descarregamento como consequência dessa dependência da carga P .

A sequência exata de trincamento no ciclo completo de indentação dependerá do parâmetro material $f E/H$. Para ilustrar isso Cook e Pharr (COOK e PHARR, 1990), consideraram $\frac{\sigma^{radial}}{H}$ durante o ciclo de indentação para vários valores de $f E/H$ usando as equações (5.13) e (5.14). No limite de $f E/H = 0$ a pressão é compressiva durante o ciclo de carregamento e aumenta durante o descarregamento até zero no final da indentação. Como as tensões não são trativas em nenhum lugar, nenhuma trinca radial é esperada. O aumento do valor de $f E/H$ para valores ligeiramente mais altos resulta em tensões trativas perto do final do descarregamento, de modo que as trincas radiais podem ser esperadas, mas apenas perto do final do ciclo de indentação. Como $f E/H$ é ainda aumentado, atinge um valor crítico de $f \frac{E}{H} = 1,09$, acima do qual as trincas radiais poderiam se formar durante o carregamento. O quadro geral que emerge é que, para valores pequenos de $f E/H$, trincas radiais são esperadas em algum lugar no ciclo de descarregamento, enquanto, para valores maiores que um valor crítico, trincas radiais podem se formar imediatamente no carregamento.

Um cálculo simples pode ser realizado a partir dos valores da Tabela 4.3 e, utilizando f como 0,85 e 0,99 para os vidros soda-cal e borossilicato, respectivamente, resultando em $f \frac{E}{H} = 10,9$ e $f \frac{E}{H} = 10,5$ para os vidros soda-cal e borossilicato, respectivamente. Esses valores deixam clara a formação de trincas radiais e medianas e laterais nas indentações realizadas neste trabalho. Fato este que pode explicar a diferença entre os valores obtidos pela convolução da função PRF em relação ao próprio modelo de Yoffe.

Uma consideração final é que os modelos de campos de tensão residual que descrevem apenas as tensões não tem uma condição suficiente para descrever completamente o sistema. A intensidade do campo residual B é um parâmetro de grande potencial, que em uma análise mais complexa pode permitir a considerar o surgimento e o efeito das trincas sobre as componentes da tensão residual. Uma compreensão completa envolve também a consideração das falhas das quais as trincas crescem.

5.5 Conclusões sobre as medidas de tensão residual

Tensões residuais ao redor de indentações Vickers foram medidas em amostras sinterizadas de soda-cal e de borossilicato por espectroscopia de fluorescência e no vidro soda-cal pelo método modificado de Zeng e Rowcliffe. A espectroscopia de fluorescência revelou uma tensão residual compressiva de -52 MPa para a amostra sinterizada de soda-cal e

uma tensão residual de tração de 166 MPa para a amostra sinterizada de borossilicato. Estes resultados estão de acordo com as previsões de Hsueh e Becher para partículas esféricas. Os deslocamentos de frequência foram maiores mais próximos da borda da indentação. O modelo de Yoffe previu um deslocamento de frequência muito maior do que os deslocamentos experimentais observados. Considerando a convolução da dispersão e absorção de luz do feixe incidente e o gradiente de tensão do campo de tensão de indentação, os deslocamentos de frequência previstos foram cerca de 50% menores do que os previstos pelo modelo de Yoffe. A diferença é um efeito dos mecanismos de relaxamento de tensão da indentação por propagação de trincas, recuperação elástica e densificação.

As medidas de tensão residual pelo método modificado de Zeng e Rowcliffe previram uma tensão radial de compressão e uma tensão tangencial de tração. A tensão tangencial foi aproximadamente 10 vezes menor que a tensão radial. As tensões residuais calculadas na borda da indentação aumentaram linearmente com a temperatura na qual a indentação foi realizada. Esse comportamento foi explicado pela dependência da intensidade do campo residual do campo de tensão devido à indentação na relação E/H . As tensões residuais calculadas foram muito superiores às esperadas teoricamente. Essa diferença foi discutida como sendo um efeito da propagação da trinca secundária radial sob o efeito da tensão tangencial e da influência do canto de indentação que causa alívio das tensões pela densificação e pelo trincamento.

Capítulo 6: Conclusões

Este trabalho teve por principal objetivo estudar e avaliar as tensões residuais ao redor de indentações em vidros utilizando a espectroscopia de fluorescência e o método por microindentação proposto por Zeng e Rowcliffe e modificado por Peitl e colaboradores (PEITL, SERBENA, *et al.*, 2010).

Para tal, fez-se necessário, primeiramente, produzir amostras que atendessem aos modelos estudados, isto é, produzir amostras sinterizadas por pó de vidros soda-cal e borossilicato com baixa fração volumétrica de alumina e baixa porosidade. Foi apresentada no item 4.3, uma rotina para produção de amostras com características que supriram as condições impostas pelos modelos. A mesma é descrita abaixo:

- Pós precursores: moagem de baixa energia, por 96 horas e desaglomeração em peneira com malha de 325 mesh.
- Alumina: 10% em volume, da marca Alcoa após passar por peneira de 325 mesh.
- Defloculante: CMC.
- Mistura: B1 ou S1, alumina e CMC misturados simultaneamente, com álcool e corpos de alumina, por 96 horas e secagem por 2 horas em 90 °C e novamente desaglomerado em peneira com malha de 150 mesh.
- Prensagem: utilizando pressão de 350 MPa por 2 minutos.
- Sinterização: nas temperaturas de 733 °C e 677 °C para B1 e S1 respectivamente, com uso de um platô para queima de compostos orgânicos em 350 °C por 2 horas.
- Polimento: remoção da camada superficial (pelo menos 400 µm) por polimento com óxido de cério.

As medidas de tensão residual por espectroscopia de fluorescência foram realizadas com cuidado, com o foco em desenvolver uma metodologia que garantisse a qualidade das medidas, sem inferência de erros significativos oriundos de qualquer parte do procedimento de medida. Esta metodologia foi apresentada no item 5.2, e, resumidamente consiste em: Calibração do sistema e ajuste do espectro pelo uso de padrões; obtenção da resolução do sistema, determinando o *spot size* do feixe e obtendo a função PRF através do ajuste dos dados de fluorescência; medidas de espectros em uma mistura do pó precursor (B1 ou S1)

com alumina, estes livres de tensões para atuarem como valores de referência; medidas em regiões distantes das indentações e, assim, livres de tensões resultantes da indentação, susceptíveis às tensões residuais oriundas do processo de sinterização e da diferença entre os coeficientes de expansão térmica do vidro base e da alumina diferença entre os coeficientes de expansão térmica do vidro base e da alumina; medidas de fluorescência na indentação e em seu entorno; após a obtenção dos espectros, foram obtidas as posições dos centros do pico R_1 e as diferenças obtidas em relação ao pó, tanto das regiões sem indentação como nas regiões de indentação forneceram, valores referentes à tensão local. Medidas de espectroscopia não foram realizadas em regiões da amostra que apresentassem delaminação oriunda de trincas laterais ou excessiva concentração de trincas.

As modificações propostas por Peitl e colaboradores (PEITL, SERBENA, *et al.*, 2010) para as equações de Zeng e Rowcliffe foram aplicadas. Os perfis das trincas radiais foram obtidos da seguinte forma: inicialmente foi determinada a razão entre o comprimento c a profundidade d da trinca de amostras de vidro soda-cal com espessura de 8 mm e tratadas termicamente, para alívio de tensões foram indentadas utilizando um indentador Vickers, com cargas entre 0,5 e 10 N e os comprimentos das diagonais e das trincas foram mensuradas; as amostras foram desbastadas de forma controlada, em panos de feltro com uma solução de água destilada e óxido de cério, e a espessura, bem como os comprimentos das diagonais e das trincas, foram medidas em intervalos regulares de tempo; com este procedimento foi obtido um valor de $\Phi^* = 0,74$, cerca de 40% menor do que o proposto originalmente.

O método modificado de Zeng e Rowcliffe foi aplicado em amostras de vidro soda-cal em diferentes temperaturas e seu efeito sobre os campos de tensões foi avaliado à medida que a temperatura aumenta, E não varia significativamente com a temperatura, mas H sim. À medida que a dureza diminui de 7 GPa em -196 °C para 3,2 GPa a 400 °C, a trinca radial aumenta em aproximadamente 35% com o aumento da temperatura. Portanto, a relação E/H aumenta com a temperatura. Como consequência, o tamanho da trinca radial ($2c$) aumenta com a temperatura.

Comparações dos resultados experimentais com modelos existentes na literatura foram realizadas e os resultados obtidos para tensão residual por espectroscopia de fluorescência em regiões distantes de indentações apresentaram excelente concordância com os modelos de Selsing e de Hsueh e Becher. As medidas de tensões residuais realizadas próximas às bordas das indentações, por espectroscopia de fluorescência, apresentaram valores para os deslocamentos dos picos R_1 muito menores dos que os previstos pelo modelo de Yoffe. Essa diferença obtida entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo de Yoffe foi

atribuído aos mecanismos de relaxamento de tensão da indentação por propagação de trincas, recuperação elástica e densificação. As medidas de tensões residuais calculadas pelo método modificado de Zeng e Rowcliffe na borda da indentação aumentaram linearmente com a temperatura na qual a indentação foi realizada. Esse comportamento foi explicado pela dependência da intensidade do campo residual B associado à indentação da relação E/H . As tensões residuais calculadas foram muito superiores às esperadas teoricamente para as trincas na direção radial. Essa diferença foi discutida como sendo um efeito da propagação da trinca secundária radial sob o efeito da tensão tangencial e da influência do canto de indentação.

É importante destacar os itens que, para o desenvolvimento desse trabalho, apresentaram aspectos de originalidade. Estes itens são a realização de medidas dos desvios dos picos de luminescência associados à tensão residual em vidros soda-cal e borossilicato; a realização de medidas de tensões residuais usando a convolução da função PRF em vidros; a utilização do método modificado de Zeng e Rowcliffe no vidro soda-cal indentado em diferentes temperaturas e; a realização de medidas da intensidade do campo residual B em função da temperatura usando o método modificado de Zeng e Rowcliffe e por fluorescência.

Sugestões para trabalhos futuros

Com o objetivo de dar continuidade ao estudo iniciado na presente tese, apresenta-se como sugestões para trabalhos futuros a realização de medidas da tensão residual por espectroscopia de fluorescência em diferentes temperaturas, bem como, a realização de medidas de tensão residual utilizando o método modificado de Zeng e Rowcliffe em amostras de vidro soda-cal com adição de alumina e comparar com resultados obtidos por espectroscopia de fluorescência. E, com isso, obter modelos matemáticos que expressem a tensão residual, bem como suas componentes, em função dos parâmetros experimentais e das propriedades do material.

Referências

- ABEN, H.; GUILLEMET, C. **Photoelasticity of Glass**. Berlin: Springer-Verlag, 1993.
- ALCOA - Alumina calcinada. **Site da Sudametal**, 2002. Disponível em: <<http://www.sudametal.com/info/alumina%20calcinada%20a-2%20y%20a-2g.pdf>>. Acesso em: 02 nov. 2016.
- ANDERSON, T. L. **Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications**. Boca Raton: CRC Press - Taylor & Francis Group, 2005. 610 p.
- 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**, 64, n. 9, Setembro 1981. 533 - 538.
- ANTAO, S. M. et al. Network rigidity in GeSe₂ glass at high pressure. **Physical Review Letters**, 100, 2008. 115501.
- ARORA, A. et al. Indentation deformation/fracture of normal and anomalous glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 31, 1979. 415–428.
- ASSMANN, A.; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C. Indentation Residual Stress in Soda-Lime and Borosilicate Glasses. **Journal of Non-crystalline**, tttt, 2018. xxx-xxxx. Para atualizar.
- BARLET, M. et al. Hardness and toughness of sodium borosilicate glasses via Vickers's indentations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 417–418, 2015. 66–79.
- BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. New York: Taylor & Francis Group, 2003. 624 p.
- BOCCACCINI, A. R.; PEARCE, D. H.; TRUSTY, P. A. Pressureless sintering and characterization of Al₂O₃-platelet-reinforced barium-magnesium aluminosilicate glass-ceramic composites. **Composites - Part A**, v. 28A, p. 505-510, 1997.
- BOURAS, N. et al. Thermal and mechanical characterization of borosilicate glass. **Physics Procedia**, 2, 2009. 1135-1140.
- BOURHIS, E. L. **Glass - Mechanics and Technology**. 1a. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. 390 p.
- CALLISTER JR, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7ª Edição. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

- CHIANG, S. S.; MARSHALL, D. B.; EVANS, A. C. The response of solids to elastic/plastic indentation. I. Stresses and residual stresses. **Journal of Applied Physics**, 53, n. 1, 1982. 289-311.
- COOK, R. F.; PHARR, G. M. Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 787-817, 1990.
- DOREMUS, R. H. **Glass Science**. Second Edition. ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1994. 340 p.
- FENG, G. et al. An analytical expression for the stress field around an elastoplastic indentation/contact. **Acta Materialia**, 55, 2007. 2929-2938.
- FENG, G. et al. A quantitative analysis for the stress field around an elastoplastic indentation/contact. **Journal of Materials Research**, 24, n. 3, 2009. 704-718.
- FISCHER-CRIPPS, A. C. **Nanoindentation**. New York: Springer-Verlag, 2004.
- FISCHER-CRIPPS, A. C. **Introduction to Contact Mechanics**. 2. ed. New York: Springer, 2007. 240 p.
- GERMAN, R. M. **Sintering: Theory and Practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 568 p.
- GREAVES, G. N. et al. Poisson's ratio and modern materials. **Nature Materials**, v. 10, p. 823-837, 2011.
- GROSS, T. M.; TOMOZAWA, M.; KOIKE, A. A glass with high crack initiation load: role of fictive temperature-independent mechanical properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 355, 2009. 563-568.
- GUO, S.; TODD, R. I. Cr³⁺ microspectroscopy measurements and modelling of local variations in surface grinding stresses in polycrystalline alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, 30, 2010a. 2533-2545.
- GUO, S.; TODD, R. I. Confocal fluorescence microscopy in alumina-based ceramics: Where does the signal come from? **Journal of the European Ceramic Society**, 30, 2010b. 641-648.
- GUO, S.; TODD, R. I. Quantitative optical fluorescence microprobe measurements of stresses around indentations in Al₂O₃ and Al₂O₃/SiC nanocomposites: The influence of depth resolution and specimen translucency. **Acta Materialia**, 59, 2011. 2637-2647.
- 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**, n. 364, 2013. 40-43.
- HILL, R. **The Mathematical Theory of Plasticity**. New York: Oxford university Press Inc., 1983. 355 p.

- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELI, S. H. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- HLAVÁČ, J. **The Technology of Glass and Ceramics - An Introduction**. Amsteram: Elsevier Scientific Publishing Company, 1983. 430 p.
- HSUEH, C. H.; BECHER, P. F. RESIDUAL THERMAL-STRESSES IN CERAMIC COMPOSITES: 1. WITH ELLIPSOIDAL INCLUSIONS. **Materials science & engineering**, 212, n. 1, 1996a. 22-28.
- HSUEH, C. H.; BECHER, P. F. RESIDUAL THERMAL-STRESSES IN CERAMIC COMPOSITES: 2. WITH SHORT FIBERS. **Materials science & engineering**, 212, n. 1, 1996b. 29-35.
- JEAN, J. H.; GUPTA, T. K. Alumina as a Devitrification Inhibitor during Sintering of Borosilicate Glass Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, 76, n. 8, 1993. 2010-2016.
- JEAN, J. H.; KUAN, T. H.; GUPTA, T. K. Crystallization inhibitors during sintering of Pyrex borosilicate glass. **Journal of Materials Science Lett**, 14, 1995. 1068-1070.
- Jl, H.; ROBIN, E.; ROUXEL, T. Physics and mechanics of the deformation of plasticine: macroscopic indentation behaviour for temperature between 103–293 K. **Journal of Mechanics of the Materials**, 41, 2009. 199-209.
- JOHNSON, K. L. The correlation of indentation experiments. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, 18, n. 2, 1970. 115-129.
- JOHNSON, K. L. **Contact Mechanics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1987.
- K. KESE, J. C. S. T. R. Effect of high-temperature ambience during sharp indentation on the residual contact site properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 41, 2008. 074025(8pp).
- KATO, Y. et al. Effect of densification on crack initiation under Vickers indentation test. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 356, 2010. 1768-1773.
- KRAUTKRÄMER, J.; KRAUTKRÄMER, H. **Ultrasonic Testing of Materials**. 4th. ed. Berlin: Springer-Vedag Berlin Heidelberg , 1990. 677 p.
- KURKJIAN, C. R.; KAMMLOTT, G. W.; CHAUDHRI, M. M. Indentation Behavior of Soda-Lime Silica Glass, Fused Silica, and Single-Crystal Quartz at Liquid Nitrogen Temperature. **Journal of the American Ceramic Society**, 78, 1995. 737–744.
- LABORATÓRIO DE MATERIAL DIDÁTICO DO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. Ciência dos Materiais Multimídia, 2005. Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org/>>. Acesso em: Julho 2014.

- LEWANDOWSKI, J. J.; GREER, A. L. Temperature rise at shear bands in metallic glasses. **Nature Materials**, 5, 2006. 15-18.
- LIVSHITS, Y. et al. Acoustic and Elastic Properties of Glasses in the Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ System. **The Soviet journal of glass physics and chemistry**, 8, n. 6, 1982. 463.
- LOVE, A. E. H. **A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity**. 3. ed. London: Cambridge University Press, 1920. 625 p.
- MA, Q.; CLARKE, D. R. Measurement of residual stresses in sapphire fiber composites using optical fluorescence. **Acta Metallurgical et Materialia**, 41, 1993. 1817-1823.
- MAKISHIMA, A.; MACKENZIE, J. D. Calculation of bulk modulus, shear modulus and Poisson's ratio of glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 17, 1975.
- MENČÍK, J. **Strength and Fracture of Glass and Ceramics**. 1^a Edition. ed. Amsterdam: Elsevier, 1992. 357 p.
- MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. New Jersey: Prentice Hall, 1999.
- MICHEL, M. D. et al. High temperature microhardness of soda-lime glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 348, 2004. 131-138.
- 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.
- MINDLIN, R. D. **FORCE AT A POINT IN THE INTERIOR OF A SEMI-INFINITE SOLID**. Nova York: Columbia University, 1953. 11 p.
- MINDLIN, R. D.; CHENG, D. H. Nuclei of Strain in the Semi-Infinite Solid. **Journal of Applied Physics**, 21, 1950a. 926-930.
- MINDLIN, R. D.; CHENG, D. H. Thermoelastic Stress in the Semi-Infinite Solid. **Journal of Applied Physics**, 21, 1950b. 931-933.
- MOLIS, S. E.; CLARKE, D. R. Measurement of Stress Using Fluorescence in an Optical Micropobe: Stress around indentations in a Chromium-Doped Sapphire. **Journal of American Ceramics Society**, 73, n. 11, 1990. 3189-3194.
- MULHEARN, T. O. Deformation of metals by vickers-type pyramidal indenter. **Journal of The Mechanics and Physics of Solids**, 7, 1959. 85-88.
- NICHOLAS, J. et al. A high pressure Brillouin scattering study of vitreous boron oxide up to 57 GPa. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 349, 2004. 30-34.

- NIIHARA, K.; MORENA, R.; HASSELMAN, D. P. H. Evaluation of KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. **Journal of Materials Science Letters**, 1, 1982. 13 - 16.
- OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. **Journal of Material Research**, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.
- PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. 1ª Edição. ed. São Paulo: Hemus, 1997.
- PEITL, O. et al. Internal residual stress measurements in a bioactive glass-ceramic using vickers indentation. **Journal of American Ceramic Society**, 93, n. 8, 2010. 2359-2368.
- PETER, K. W. Densification and flow phenomena of glass in indentation experiments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 5, 1970. 103-115.
- QUINN, G. D.; BRADT, R. D. On The Vickers Indentation Fracture Toughness Test. **Journal of the American Ceramic Society**, 90, n. 3, 2007. 673-680.
- RAWSON, H. **Inorganic Glass-Forming Systems**. London: Academic Press, 1967. xxx-xxx p.
- ROUXEL, T. Elastic properties and short-to-medium range order in glasses. **Journal of American Ceramics Society**, 90, 2007. 3019-3039.
- ROUXEL, T. et al. Poisson's ratio and the densification of glass under high pressure. **Physical Review Letters**, 100, 2008. 225501.
- ROUXEL, T. et al. Indentation deformation mechanism in glass: densification versus shear flow. **Journal of Applied Physics**, 107, 2010. 094903.
- SAMUELS, L. E.; MULHEARN, T. O. An experimental investigation of the deformed zone associated with indentation hardness impressions. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, 5, n. 2, 1957. 125-134.
- SCHALKE, K. **Test Technique in Fracture**. 1ª. ed. Oxford: Pergamon Press, 1981.
- SEHGAL, J.; ITO, S. A New Low-Brittleness Glass in the Soda-Lime-Silica Glass Family. **Journal of the American Ceramic Society**, 81, n. 9, 1998. 2485-2488.
- SELSING, J. Internal Stresses in Ceramics. **Journal of The American Ceramic Society**, 1961. 419.
- SERBENA, F. C. et al. Internal residual stress in partially crystallized photo-thermo-refractive glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, p. 671-674, 2011.

- SERBENA, F. C. et al. Internal residual stress in sintered and commercial low expansion $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, p. 1206-1214, 2011.
- SERBENA, F. C.; ZANOTTO, E. D. Internal residual stresses in glass-ceramics: A review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 358, n. 6-7, 2012. 975–984.
- SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2ª Edição. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005. 312 p.
- SIH, G. C. **Mechanics of Fracture**. 1ª. ed. Pennsylvania: Wolters Noordhoff, 1972.
- SMEDSKJAER, M. M.; MAURO, J. C.; YUE, Y. Prediction of Glass Hardness Using Temperature-Dependent Constraint Theory. **Physical Review Letters**, 105, 2010. 115503.
- SULLIVAN, C. E.; TAYLOR, C. W. **Pyrex glass formula patent**. 1,304,623, 27 May 1919.
- TODD, R. I. et al. Thermal residual stresses and their toughening effect in Al_2O_3 platelet reinforced glass. **Acta Materialia**, 47, n. 11, 1999. 3233-3240.
- UHLMANN, D. R.; KREIDL, N. J. **Elasticity and strength in glasses**. New York: Academic Press, INC, v. 5, 1980. 282 p.
- WITHERS, P. J.; BHADESHIA, H. K. D. H. Residual stress: Part 1 – Measurement techniques. **Materials Science and Technology**, 17, 2001. 355 - 365.
- YAMANE, M.; MACKENZIE, J. D. Vicker's hardness of glass. **Journal of the Non-Crystalline Solids**, 15, 1974. 153-164.
- YOFFE, E. H. Elastic stress fields caused by indenting brittle materials. **Philosophical Magazine A**, 46, 1982. 617–628.
- YOSHIDA, S.; SANGLEBOEUF, J.-C.; ROUXEL, T. Indentation-induced densification of soda-lime silicate glass. **International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift fuer Metallkunde)**, 98, n. 5, 2007. 360-364.
- YOSHIDA, S.; SANGLEBOEUF, J.-C.; ROUXEL, T. Quantitative evaluation of indentation-induced densification in glass. **Journal of Material Research**, 20, n. 12, 2005. 3404-3412.
- ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 471, 2017. 490-495.
- ZENG, K.; ROWCLIFFE, D. Experimental Measurement of Residual Stress Field around a Sharp Indentation in Glass. **Journal of American Ceramic Society**, 77, n. 2, 1994. 524-530.
- ZENG, K.; ROWCLIFFE, D. J. Vickers indentations in glass I. Residual stress fields and iso-stress contour maps. **Acta Metallurgica et Materialia**, 43, n. 5, 1995. 1935-1943.
- ZHA, C. S. et al. Acoustic velocities and refractive index of SiO_2 glass to 57.5 GPa by Brillouin scattering. **Physical Review D**, 50, 1994. 13105–13112.

ZHOU, J.; WANG, Y.; XIA, Y. M. Mode-I fracture toughness measurement of PMMA with the Brazilian disk test. **Journal of Materials Science**, 2006. 5778–5781.

Apêndice 1: Modelos para tensões residuais ao redor de indentações

A. Modelo da cavidade expandida

As observações sobre plasticidade decorrentes de indentações realizadas por Samuels e Mulhearn (SAMUELS e MULHEARN, 1957; MULHEARN, 1959) revelaram dois modos fundamentalmente diferentes de resposta à deformação. Foi observado um processo de corte para penetradores cônicos (e equivalentes) com ângulos agudos, com a forma da zona plástica de acordo com as expectativas para um corpo rígido/plástico (por exemplo, o campo *slip-line*). Para penetradores de ângulo grande, a zona plástica mostra simetria esférica (geralmente hemisférica), mesmo em materiais sujeitos a plasticidade imediata (por exemplo, latão recozido). Esta deformação (referido como compressão radial) apresenta analogias com a deformação elástico-plástica esperada em torno de uma cavidade sujeito à pressão interna. A diferença entre as duas respostas de deformação por indentação também se manifesta no grau de acumulação de material ao redor da indentação (*pile-up*). No regime rígido/plástico, observa-se que o material desloca-se para a superfície e, por conseguinte, dá origem a uma borda levantada em torno da indentação, enquanto que para a compressão radial o acúmulo de material é pequeno (CHIANG, MARSHALL e EVANS, 1982).

A noção central adotada para a presente análise requer que o grau de plasticidade, tal como manifestado no volume da zona plástica V , seja essencialmente ditada pelo trabalho plástico da indentação. Em consequência, devido ao trabalho plástico ser o produto da pressão da indentação p e o volume da indentação ΔV , o volume da zona plástica deve ser completamente definido por p e ΔV . Os resultados das medidas de dureza realizadas em uma variedade de sólidos frágeis demonstram que a pressão de indentação não é dependente da forma do penetrador ao longo de uma ampla variedade de geometrias (penetradores com geometria esférica e piramidal com ângulos entre 60° e 160°). A invariância da pressão da indentação, juntamente com a hipótese anterior, requer que o volume da zona plástica seja exclusivamente regido pelo volume de indentação (CHIANG, MARSHALL e EVANS, 1982).

Esta proposta encontra fundamentação em estudos anteriores de plasticidade por indentação realizados Hill (HILL, 1983) e por Samuels e Mulhearn (SAMUELS e MULHEARN, 1957; MULHEARN, 1959). Observações experimentais e cálculos numéricos

indicam que a zona plástica exibe uma simetria semiesférica, independentemente da geometria do indentador, e que os limites da zona plástica são idênticos aos desenvolvidos para indentações com penetradores esféricos e piramidais (tipo Vickers, Berkovich, etc.) de igual volume (FENG, QU, *et al.*, 2007).

A unicidade da relação entre V e ΔV constitui a base para a análise subsequente. A geometria de referência conveniente é a indentação hemisférica, de raio a , com zona plástica hemisférica, de raio b . O raio de indentação pode ser considerado como a substituição do núcleo incompressível de Johnson (JOHNSON, 1970; FISCHER-CRIPPS, 2007). Mas, aqui, o núcleo tem um significado explícito, em virtude da associação direta com o volume de indentação.

As dimensões da indentação relativa β na geometria de referência podem ser facilmente relacionadas com o volume de indentação ΔV e com o volume V da zona plástica pela relação (CHIANG, MARSHALL e EVANS, 1982):

$$\beta \equiv \frac{b}{a} = \left(\frac{V}{\Delta V} \right)^{1/3}, \quad (6.1)$$

Para indentações piramidais com zona plástica hemisférica, temos:

$$\frac{b}{a} = \left(\frac{b}{\bar{a}} \right) \left(\frac{2^{1/2}\pi}{\cot \psi} \right)^{1/3}, \quad (6.2)$$

onde $2\bar{a}$ é a diagonal da indentação e 2ψ é o ângulo compreendido entre faces opostas da pirâmide. Para um penetrador Vickers, $\psi = 68^\circ$, e $a = 0.45\bar{a}$.

A análise preliminar da plasticidade por indentação é conduzida, adotando os resultados da solução cavidade esférica, de acordo com as hipóteses anteriores (CHIANG, MARSHALL e EVANS, 1982):

$$\begin{aligned} \frac{p}{Y} &= \frac{2}{3} [1 + \ln(\beta)^3], \\ \frac{E}{Y} &= 3(1 - \nu)(\beta)^3 - 2(1 - 2\nu), \end{aligned} \quad (6.3)$$

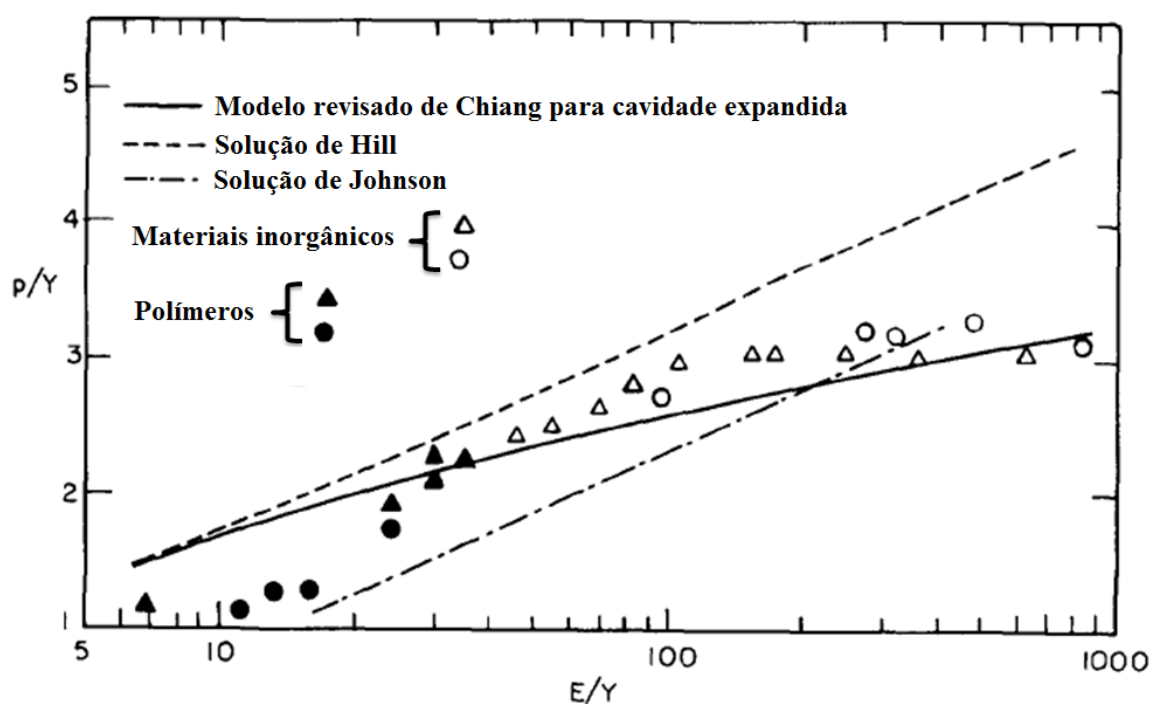
onde p é a pressão, Y é a tensão de escoamento, E é o módulo elástico e ν é o módulo de Poisson. Estas relações podem ser reorganizadas para originar expressões que são adequados para a comparação direta com os resultados experimentais (Figura 6.1):

$$\frac{E}{Y} = \frac{9 \left[(1-\nu)(\beta)^3 - 2 \frac{(1-2\nu)}{3} \right]}{2[1 + \ln(\beta)^3]}, \quad (6.4)$$

$$\frac{p}{Y} = \frac{2}{3} \left\{ 1 + \ln \left[\frac{E/Y + 2(1-2\nu)}{3(1-\nu)} \right] \right\}.$$

Estas expressões são plotadas na Figura 6.1, junto com a solução de Hill e a análise de Johnson. É observada a qualidade do presente modelo com os demais. Em particular, é observado que, os resultados experimentais implicam que uma diminuição na pressão da indentação é necessária para obter uma zona plástica de dimensões equivalente em um semiespaço. Uma tendência consistente com a redução da restrição elástica do semiespaço infinito.

Figura 6.1: Correlação do presente modelo com outras análises.



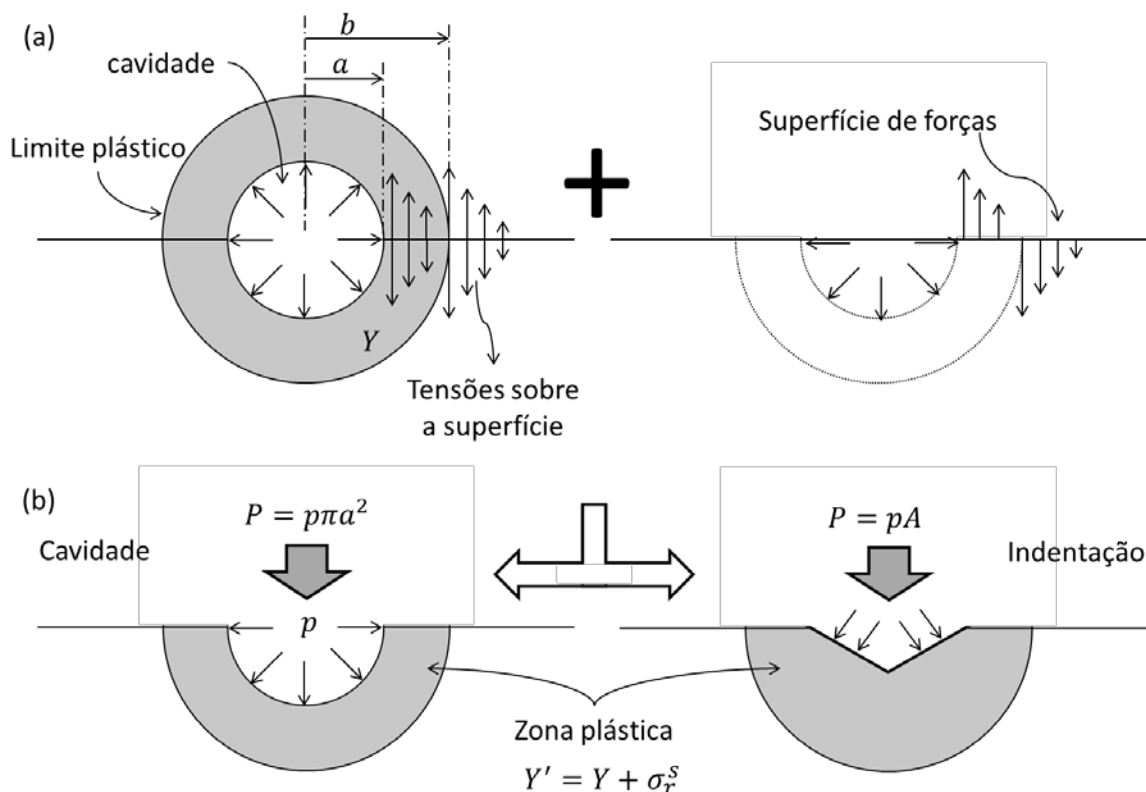
Fonte: Adaptado de CHIANG, MARSHALL e EVANS (1982).

A abordagem realizada por Chiang e colaboradores, começa com a solução elasto-plástica para uma cavidade esférica, de raio a , sob uma pressão p , que cria uma zona plástica esférica, de raio b (Figura 6.2(a)). Isso fornece um campo elasto-plástico inicialmente simétrico. Em seguida, uma superfície livre é criada eliminando o campo de tensão tangencial agindo sobre um plano através do centro da cavidade (Figura 6.2(a)). Isto é conseguido

usando as soluções de força pontual pertinentes ao problema de semiplano infinito fornecido por Mindlin (MINDLIN e CHENG, 1950a; MINDLIN, 1953), ou seja, forças pontuais que não criam tensão normal ou tensões de cisalhamento na superfície. As tensões que resultam dessas forças se sobrepõem a tensão inicial, de forma simétrica, para gerar o campo de tensões da indentação (Figura 6.2(b)).

A aplicação de uma “superfície de forças”, ou seja, várias forças pontuais, induz uma tensão radial σ_r^s , na localização da interface da cavidade. Para obter o campo de tensão, enquanto a pressão está sendo aplicada, a tensão σ_r^s , cria uma pressão modificada p' ($p' = p - \sigma_r^s$). Esta pressão modificada pertence às dimensões da zona plástica e da cavidade e torna-se assim a pressão de indentação (ou dureza, H) associada a uma zona plástica de tamanho relativo β . Todas as tensões devem ser referidas à pressão p' (CHIANG, MARSHALL e EVANS, 1982).

Figura 6.2: Representação da aproximação para o modelo revisado de cavidade expandida



Fonte: O autor, baseado em CHIANG, MARSHALL e EVANS (1982).

Nota: Em (a) representação esquemática do modelo de cavidade expandida e da superfície de forças que somadas resultam em (b) uma cavidade em um semiplano com superfície livre equivalente a uma indentação Vickers.

A aplicação de uma superfície de forças ao longo de um plano que divide a cavidade também deve gerar tensões de cisalhamento dentro do semiplano que irão sobrepor-se às tensões de cisalhamento fornecidas pela solução de cavidade simétrica. No entanto, dentro da zona plástica, a tensão de cisalhamento principal máxima deve ser uniforme para satisfazer o critério de escoamento de Tresca (para este caso: $\sigma_r - \sigma_t \leq Y$). É implícito no cálculo, portanto, que as forças de superfície resultam em uma tensão de cisalhamento principal constante na zona de deformação plástica. A tensão de cisalhamento adicional irá sobrepor-se às tensões fornecidas pela solução simétrica; em essência, alterando a resistência ao escoamento do material, de Y para Y' (CHIANG, MARSHALL e EVANS, 1982).

A razão de esperar que as forças de Mindlin proporcionem uma tensão de cisalhamento relativamente uniforme na zona plástica baseia-se na simetria esférica observada no limite da zona plástica. Essa premissa é justificada por Chiang e colaboradores, pelos resultados dos seus cálculos. Especificamente, os cálculos indicam contornos esfericamente simétricos de tensões de cisalhamento constante dentro da zona plástica. Assim, a solução satisfaz ambas as condições de contorno: a saber, uma superfície livre de tensão e uma tensão de cisalhamento aproximadamente uniforme dentro da zona plástica.

A forma geral de análise de tensão fornece uma base para examinar essas características específicas que se relacionam com a dureza, resistência ao escoamento e a incidência de fratura. As duas componentes de campo de tensão são a indentação do campo inicial, a qual a solução é fornecida por expansão de uma cavidade, e a modificação da superfície livre, de modo que (CHIANG, MARSHALL e EVANS, 1982):

$$\left. \begin{aligned} \frac{\sigma_r^{pl}}{p} &= \left[\frac{3 \ln \left(\frac{r}{a} \right)}{1 + \ln \beta} \right] - 1 \\ \frac{\sigma_t^{pl}}{p} &= \left[\frac{3 \ln \left(\frac{r}{a} \right) + \frac{1}{2}}{1 + 3 \ln \beta} \right] - 1 \end{aligned} \right\} \left(\beta > \frac{r}{a} > 1 \right),$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\sigma_r^{el}}{p} &= \frac{-\beta^3}{\left(\frac{r}{a} \right)^3 (1 + 3 \ln \beta)} \\ \frac{\sigma_t^{el}}{p} &= \frac{\beta^3}{2 \left(\frac{r}{a} \right)^3 (1 + 3 \ln \beta)} \end{aligned} \right\} \left(\frac{r}{a} > \beta \right), \quad (6.5)$$

onde os índices: pl é zona plástica; el é a zona elástica; σ_r é a componente radial da tensão; σ_t é a componente tangencial, e r é a distância do centro da cavidade.

As tensões equivalentes após a remoção de carga são:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\sigma_r^{pl}}{p} &= \left[\frac{3 \ln \left(\frac{r}{a} \right)}{1 + \ln \beta} \right] - 1 + \frac{1}{\left(\frac{r}{a} \right)^3} \\ \frac{\sigma_t^{pl}}{p} &= \left[\frac{3 \ln \left(\frac{r}{a} \right) + \frac{1}{2}}{1 + 3 \ln \beta} \right] - 1 - \frac{1}{2 \left(\frac{r}{a} \right)^2} \end{aligned} \right\} \left(\beta > \frac{r}{a} > 1 \right),$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\sigma_r^{el}}{p} &= \frac{1}{\left(\frac{r}{a} \right)^3} \left[1 - \frac{\beta^3}{(1 + 3 \ln \beta)} \right] \\ \frac{\sigma_t^{el}}{p} &= \frac{1}{2 \left(\frac{r}{a} \right)^3} \left[\frac{\beta^3}{(1 + 3 \ln \beta)} - 1 \right] \end{aligned} \right\} \left(\frac{r}{a} > \beta \right),$$
(6.6)

onde σ_r se refere ao campo residual.

As tensões σ^S criado pelas forças de superfície têm a forma geral:

$$\frac{\sigma_{mm}^S}{p} = \int_{plastico} dA \frac{\sigma_t^j}{p} g_{mm} + \int_{elastico} dA \frac{\sigma_t^k}{p} g_{mm}, \quad (6.7)$$

em que $j = pl$, $k = el$ em pico de carga, $j = rpl$, $k = rel$ para o campo residual, $mm = xx$, xz , ou zz (distribuição de tensões em coordenadas cartesianas), ou r, t, ϕ (em coordenadas esféricas) e g_{mm} são as funções de forças pontuais dadas por:

$$\begin{aligned} g_{xx} &= \frac{z}{2\pi R^3} \left[1 - 2v - 3 \left(\frac{x}{R} \right)^2 - \frac{1 - 2v}{(R + z)^2} \left(R^2 - x^2 + \frac{R}{z} (R^2 - 2x^2) \right) \right], \\ g_{yy} &= \frac{z}{2\pi R^3} \left[1 - 2v - 3 \left(\frac{y}{R} \right)^2 - \frac{1 - 2v}{(R + z)^2} \left(R^2 - y^2 + \frac{R}{z} (R^2 - 2y^2) \right) \right], \\ g_{zz} &= \frac{-3z^3}{2\pi R^5}, \\ g_{xz} &= \frac{-3xz^2}{2\pi R^5}, \end{aligned} \quad (6.8)$$

As tensões finais são obtidas por sobreposição das equações acima.

B. Modelo do centro de dilatação embutido

A descrição que segue sobre o modelo de centro de dilatação embutido baseia-se nos trabalhos de Feng e colaboradores (FENG, QU, *et al.*, 2007; FENG, QU, *et al.*, 2009). Nestes trabalhos, os autores relatam um centro de dilatação como um típico tipo de núcleo de deformação equivalente a uma cavidade esférica com uma pressão interna. Ela pode ser estabelecida por três conjuntos de forças duplas com mesma magnitude mutuamente perpendiculares umas as outras (LOVE, 1920). O campo de tensão para um centro de dilatação em um meio infinito linearmente elástico em coordenadas esféricas (r, θ, φ) com a origem centrada no centro de dilatação é (HILL, 1983):

$$\begin{aligned}\sigma_R(R) &= -\frac{B_0}{R^3}, \\ \sigma_\varphi(R) &= \sigma_\theta(R) = \frac{B_0}{2R^3},\end{aligned}\tag{6.9}$$

onde:

$$B_0 = p_0 a^3.\tag{6.10}$$

Neste caso B_0 pode ser chamado de “intensidade do campo residual” do centro de dilatação, e p_0 é a pressão interna da cavidade esférica com raio igual a a .

Como descrito por Hill (HILL, 1983), para uma cavidade esférica em um meio infinito elasto-plástico com pressão interna igual a p (Figura 6.3(a)), de acordo com o critério de Tresca, para $p < \frac{2}{3}Y$, a deformação do meio é puramente elástica, onde Y é a tensão de escoamento do meio. Enquanto que, para $p > \frac{2}{3}Y$, uma zona plástica é formada com um raio c , e então temos:

$$p = 2Y \ln \beta + \frac{2Y}{3},\tag{6.11}$$

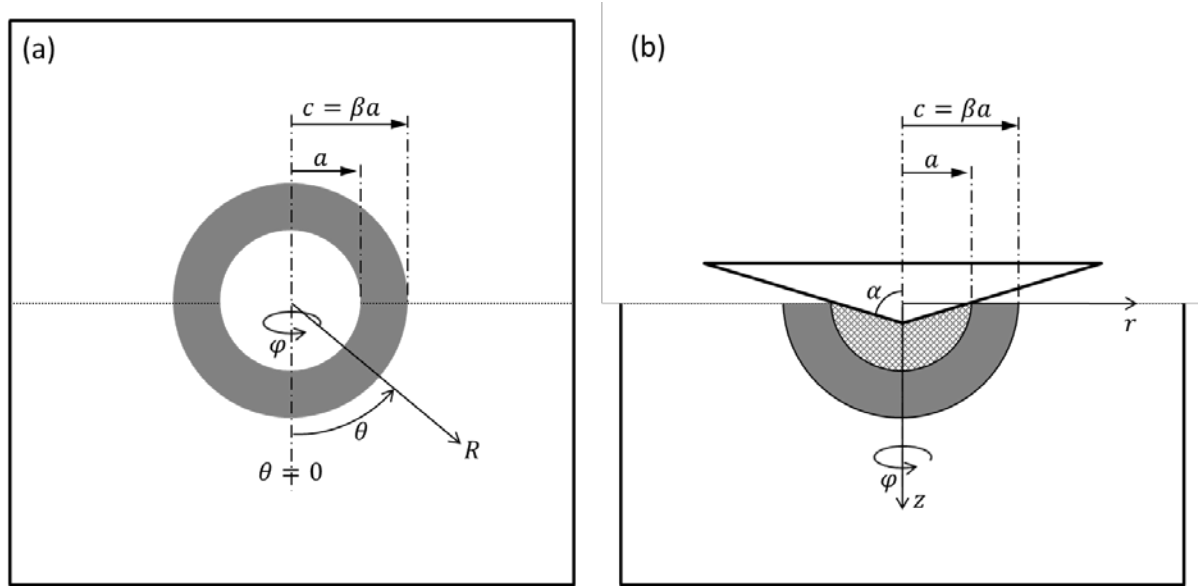
Onde β é um parâmetro adimensional definido como:

$$\beta = \frac{c}{a}.\tag{6.12}$$

Em coordenadas esféricas, para $p > \frac{2}{3}Y$, o campo de tensão na zona plástica ($a < R < c$) visto na Figura 6.3(a) é (JOHNSON, 1987):

$$\begin{aligned}\sigma_R(R) &= -2Y \ln \frac{c}{R} - \frac{2Y}{3}, \\ \sigma_\varphi(R) &= \sigma_\theta(R) = -2Y \ln \frac{c}{R} - \frac{Y}{3},\end{aligned}\tag{6.13}$$

Figura 6.3: Representação esquemática do modelo do centro de dilatação embutido.



Fonte: Adaptado de FENG, QU, *et al.* (2009).

Nota: em (a) representação esquemática de um centro de dilatação embutido e o sistema de coordenadas esféricas. Em (b) representação esquemática de uma indentação elasto-plástica e o sistema de coordenadas cilíndricas. As regiões com linhas cruzadas em (b) representa o núcleo de indentação (uma parte da zona de plástica).

E o campo de tensões na zona elástica ($R > c$)

$$\begin{aligned}\sigma_R(R) &= -\frac{2Yc^3}{3R^3}, \\ \sigma_\varphi(R) &= \sigma_\theta(R) = \frac{Yc^3}{3R^3},\end{aligned}\tag{6.14}$$

Comparando as equações (6.9) e (6.14), pode-se ver que a cavidade com uma zona plástica é equivalente a um centro de dilatação com intensidade do campo residual igual a:

$$B_0 = \frac{2Yc^3}{3}.\tag{6.15}$$

De acordo com a equivalência entre uma cavidade expandida e um centro de dilatação em um meio infinito, pode-se esperar que uma cavidade em expansão em um semiespaço também seja equivalente a um centro de dilatação em semiespaço, como assumido por Yoffe (YOFFE, 1982; FENG, QU, *et al.*, 2007). Samuels e Mulhearn (SAMUELS e MULHEARN, 1957; MULHEARN, 1959) descobriram que a zona plástica da indentação tem forma esférica com o centro da esfera ligeiramente abaixo do ponto de contato inicial da indentação. Assim, para ter uma solução geral, pode-se assumir que o centro de dilatação está no semiespaço em vez de na superfície, como assumido por Yoffe. O campo de tensão devido a um centro de dilatação em um semi-espaco foi dado por Mindlin, que pode ser expresso em coordenadas cilíndricas (r, φ, z) da Figura 6.3(b), como (MINDLIN e CHENG, 1950b):

$$\begin{aligned}
\sigma_\varphi &= B' \left[\frac{1}{R_1^3} + \frac{3-8\nu}{R_2^3} - \frac{6z(z+d)}{R_2^5} + \frac{12\nu(z+d)^2}{R_2^5} \right], \\
\sigma_r &= \sigma_\varphi - 3B'r^2 \left[\frac{1}{R_1^5} + \frac{3-4\nu}{R_2^5} - \frac{10z(z+d)}{R_2^7} \right], \\
\sigma_z &= B' \left[\frac{1}{R_1^3} - \frac{1}{R_2^3} - \frac{18z(z+d)}{R_2^5} + \frac{3(z+d)^2}{R_2^5} - \frac{3(z-d)^2}{R_1^5} + \frac{30z(z+d)^3}{R_2^7} \right], \\
\sigma_{rz} &= -3B'r \left[\frac{z-d}{R_1^5} + \frac{3z+d}{R_2^5} - \frac{10z(z+d)}{R_2^7} \right],
\end{aligned} \tag{6.16}$$

onde d é a profundidade da localização do centro de dilatação, B' é a intensidade do campo residual se:

$$\begin{aligned}
R_1 &= \sqrt{r^2 + (z-d)^2}, \\
R_2 &= \sqrt{r^2 + (z+d)^2}.
\end{aligned} \tag{6.17}$$

Se $d = 0$, o conjunto de equações (6.16) torna-se as equações (2.18) do modelo de Yoffe com $B = B'$ (Obs.: os conjuntos de equações (2.18) e (6.16) estão em diferentes sistemas de coordenadas, esféricas e cilíndricas respectivamente). Se $d \rightarrow \infty$, o conjunto de equações (6.16) torna-se as equações (6.9) do modelo de Hill com $B' = \frac{B_0}{2}$.

O efeito da zona plástica é assumido ser equivalente a um centro de dilatação embutido, fazendo com que a tensão local seja proporcional a $1/R^3$. Por outro lado, sob uma carga de indentação de P , o campo de tensão distante da indentação recupera a solução para um ponto de força P , ou seja, o campo Boussinesq, para o qual a tensão diminui como $1/R^2$. Portanto, Yoffe assumiu que o campo de tensão de indentação seria estimado por uma soma do campo bolha e do campo de Boussinesq. No entanto, o contato entre o indentador e o material indentado não está em um ponto, mas em uma área finita e a distribuição da força de contato depende da forma do indentador e das propriedades do material, o que pode ter um efeito significativo na vizinhança elástica da zona plástica. Uma vez que o nível de tensão na região elástica tende a ser maior na vizinhança da zona plástica onde, para a distribuição da força de contato, seja necessária uma melhor estimativa do que de uma força singular. As formas de indentadores mais populares são Vickers e Berkovich, que podem ser bem tratados como um indentador cônico com um semiângulo igual a $70,3^\circ$ (FISCHER-CRIPPS, 2004). Para um indentador cônico, Yoffe (YOFFE, 1982) menciona que uma pressão de contato uniforme pode ser uma escolha melhor do que uma força singular para uma indentação elasto-plástica.

De fato, para o contato elástico entre um indentedor cônico rígido e um semiespaço elástico, o nível de tensão é singular na localização no semiespaço logo abaixo do ápice do indentedor (JOHNSON, 1987; HILL, 1983; FISCHER-CRIPPS, 2007), e a singularidade da tensão seria removida se o semiespaço pode ser plasticamente deformado. Por conseguinte, a distribuição da pressão de contato é relaxada para ser quase uniforme. No entanto, embora as distribuições de tensão na superfície e ao longo do eixo de carregamento possam ser resolvidas analiticamente para uma pressão de contato uniforme aplicada em um semiespaço, a tensão em um local arbitrário não possui expressão de forma aproximada e pode ser calculada apenas numericamente (FENG, QU, *et al.*, 2007). Assim, em comparação com um ponto singular, uma esfera pode ser uma estimativa muito melhor para a forma do indentedor efetivo. Em um sistema de coordenadas cilíndricas como na Figura 6.3(b), o campo Hertziano pode ser expresso por (JOHNSON, 1987; HILL, 1983; FISCHER-CRIPPS, 2007):

$$\begin{aligned}\sigma_\phi &= -\frac{P}{\pi a^2} \left\{ \frac{1-2\nu}{2} \frac{a^2}{r^2} \left(1 - \frac{z^3}{w^3} \right) + \frac{3z}{2w} \left[2\nu + (1-\nu) \frac{w^2}{a^2 + w^2} - (1+\nu) \frac{w}{a} \arctan \frac{a}{w} \right] \right\}, \\ \sigma_z &= -\frac{P}{\pi a^2} \frac{3}{2} \frac{z^3}{w^3} \frac{a^2 w^2}{w^4 + a^2 z^2}, \\ \sigma_r &= -(\sigma_\phi - \sigma_z) - 3 \frac{P}{\pi a^2} \frac{z}{w} (1+\nu) \left[1 - \frac{w}{a} \arctan \frac{a}{w} \right], \\ \sigma_{rz} &= -\frac{P}{\pi a^2} \frac{3}{2} \frac{r w z^2}{w^4 + a^2 z^2} \frac{a^2}{a^2 + w^2},\end{aligned}\tag{6.18}$$

onde:

$$w = \sqrt{\frac{(r^2 + z^2 + a^2) + \sqrt{(r^2 + z^2 + a^2)^2 + 4a^2 z^2}}{2}},\tag{6.19}$$

Sabe-se que o campo de tensão na superfície fora da área carregada é o mesmo para qualquer distribuição de pressão de contato assimétrica (JOHNSON, 1987), o que não é verdade abaixo da superfície. O campo de Boussinesq e o campo Hertziano estão ambos em forma aproximada nas equações (2.18) e (6.18) (JOHNSON, 1987).

Conforme discutido anteriormente, a zona plástica da indentação é equivalente a um centro de dilatação embutido, enquanto a pressão de contato induzida por um indentedor cônico é efetivamente equivalente à de um indentedor esférico. Assim, semelhante ao modelo de Yoffe, Feng e colaboradores (FENG, QU, *et al.*, 2007; FENG, QU, *et al.*, 2009), propuseram que o campo de tensão para uma indentação elasto-plástica no estado totalmente carregado possa ser estimado pela superposição de um campo gerado pelo centro de dilatação embutido (equações (6.16)) e um campo Hertziano (equações (6.18)). Enquanto que o campo

de tensão residual pode ser estimado apenas pelo campo do centro de dilatação embutido dado por Mindlin. Durante o descarregamento, é possível estimar a componente do campo Hertziano inserindo a carga instantânea P e o raio de contato instantâneo a nas equações (6.18). Uma vez que o processo de descarga é quase elástico para indentações cônicas (FENG, QU, *et al.*, 2007), pode-se esperar que a componente de campo gerado pelo centro de dilatação seja quase o mesmo durante o descarregamento; e consequentemente, B' e d devem ser quase constantes durante o descarregamento. Finalmente, o centro de dilatação é equivalente a uma cavidade em expansão apenas fora da zona plástica, indicando que as equações (6.16) são estimativas válidas apenas fora da zona plástica. Para muitos casos práticos, as distribuições de tensão na superfície e ao longo do eixo de carregamento são muito mais interessantes, que são seguidas de acordo com as equações (6.16) e (6.18). A distribuição de tensão na superfície no estado totalmente carregado é (FENG, QU, *et al.*, 2007):

$$\begin{aligned}\sigma_\phi &= -\frac{(1-2\nu)a^2}{2} \frac{P}{r^2 \pi a^2} + 4B' \frac{(1-2\nu)r^2 + (1+\nu)d^2}{(r^2 + d^2)^{5/2}}, \\ \sigma_r &= \frac{(1-2\nu)a^2}{2} \frac{P}{r^2 \pi a^2} - 4B' \frac{(2-\nu)r^2 - (1+\nu)d^2}{(r^2 + d^2)^{5/2}}.\end{aligned}\quad (6.20)$$

Enquanto que a distribuição de tensão ao longo do eixo de carregamento no estado totalmente carregado é:

$$\begin{aligned}\sigma_\phi = \sigma_r &= \frac{P}{\pi a^2} \left\{ \frac{3(1+\nu)}{2} \left[\frac{z}{a} \arctan\left(\frac{a}{z}\right) - 1 \right] + \frac{3}{4} \frac{a^2}{z^2 + a^2} \right\} + \\ &\quad B' \left[\frac{1}{(z-d)^3} - \frac{6z}{(z+d)^4} + \frac{3-4\nu}{(z+d)^3} \right], \\ \sigma_z &= -\frac{P}{\pi a^2} \frac{3}{2} \frac{a^2}{z^2 + a^2} - 2B' \left[\frac{1}{(z-d)^3} - \frac{7z+d}{(z+d)^4} \right].\end{aligned}\quad (6.21)$$

Contudo, como mencionado anteriormente, a distribuição de tensão ao longo do eixo de carregamento para uma pressão de contato uniforme pode ser calculada analiticamente, de modo que uma melhor estimativa para a distribuição de tensão ao longo do eixo de carregamento seria (JOHNSON, 1987; HILL, 1983; FISCHER-CRIPPS, 2007):

$$\begin{aligned}\sigma_\phi = \sigma_r &= -\frac{P}{\pi a^2} \left[\frac{(1+2\nu)}{2} - \frac{(1+\nu)z}{(z^2 + a^2)^{1/2}} + \frac{a^2}{2(z^2 + a^2)^{3/2}} \right] + \\ &\quad B' \left[\frac{1}{(z-d)^3} - \frac{6z}{(z+d)^4} + \frac{3-4\nu}{(z+d)^3} \right], \\ \sigma_z &= -\frac{P}{\pi a^2} \left[1 - \frac{z^3}{(z^2 + a^2)^{3/2}} \right] - 2B' \left[\frac{1}{(z-d)^3} - \frac{7z+d}{(z+d)^4} \right].\end{aligned}\quad (6.22)$$

Assim, a tensão residual correspondente pode ser simplesmente expressa pelos termos das equações (6.22), que envolvem apenas B' . Conforme mencionado anteriormente, durante a descarga, podemos estimar o campo de tensão ao inserir a carga instantânea P e o raio de contato instantâneo a nas equações (6.22) e também mantendo B' e d aproximadamente igual aos valores no estado totalmente carregado.

Anexo 1: Divulgação dos resultados

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

ASSMANN, A.; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.

Indentation Residual Stress in Soda-Lime and Borosilicate Glasses. **Journal of Non-Critallyne**, 2018. (*in press*).

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. **ASSMANN, A.**; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.

Residual stress measurements around indentation in sintered soda-lime and borosilicate glasses In: XI Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2017, Curitiba.

Book of Abstracts XI Brazglass. , 2017.

2. **ASSMANN, A.**; FREITAS, G. P.; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.

Residual Stress Measurements by Fluorescence Spectroscopy around Indentations in Sintered Borosilicate and Soda-Lime Glasses with Al₂O₃ in: X BraSGlass - Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2014, São Carlos - SP, Brazil.

Abstract book. , 2014.

3. **ASSMANN, A.**; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.; LEPIENSKI, C. M.

Si phase transformation produced by instrumented indentation In: XII Encontro da SBPMat, 2013, Campos do Jordão - SP.

Livro de Resumos. , 2013.

Apresentação de trabalho e palestra

1. **ASSMANN, A.**; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.

Residual stress measurements around indentation in sitered soda-lime and borosilicate glasses, 2017. (Simpósio,Apresentação de Trabalho)

2. **ASSMANN, A;** FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.

Fluorescence micro-spectroscopy measurements of residual stress in sintered borosilicate glass with Al_2O_3 , 2015. (Outra,Apresentação de Trabalho)

3. **ASSMANN, A;** FREITAS, G. P.; Foerster, C. E.; SERBENA, F. C.

Residual Stress Measurements by Fluorescence Spectroscopy around Indentations in Sintered Borosilicate and Soda-Lime Glasses with Al_2O_3 , 2014. (Simpósio,Apresentação de Trabalho)

4. **ASSMANN, A;** FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.; LEPIENSKI, C. M.

Si phase transformation produced by instrumented indentation, 2013. (Comunicação,Apresentação de Trabalho)

Anexo 2: Produção científica durante o doutoramento.

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. SOMER, A; CAMILOTTI, F; COSTA, G F; JURELO, A R; **ASSMANN, A**; DE SOUZA, G B; CINTHO, O M; BONARDI, C; NOVATSKI, A; CRUZ, G K

Effects of thermal oxidation on the effective thermal diffusivity of titanium alloys. Journal of Physics. D, Applied Physics (Print). , v.47, p.385306 - , 2014.

2. PRANDEL, L. V.; SOMER, A.; **ASSMANN, A**; CAMELOTTI, F.; COSTA, G.; BONARDI, C.; JURELO, A. R.; RODRIGUES, J. B.; CRUZ, G. K.

Plasma nitriding process by direct current glow discharge at low temperature increasing the thermal diffusivity of AISI 304 stainless steel. Journal of Applied Physics. , v.113, p.063507 - , 2013.

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. SOUZA, A. C.; **ASSMANN, A**; OLIVEIRA, R. C. S.

Arte e cultura gaúcha: envolvendo gerações In: VI Congresso Ibero-Americano de Programas Universitários para Adultos Maiores, 2015, Ponta Grossa.

Anais VI Congresso Ibero-americano de Programas Universitários para Adultos Maiores. , 2015.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. **ASSMANN, A**; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.

Residual stress measurements around indentation in sintered soda-lime and borosilicate glasses In: XI Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2017, Curitiba. Book of Abstracts XI Brazglass. , 2017.

2. **ASSMANN, A**; FREITAS, G. P.; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.

Residual Stress Measurements by Fluorescence Spectroscopy around Indentations in Sintered Borosilicate and Soda-Lime Glasses with Al₂O₃ In: X BraSGlass - Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2014, São Carlos - SP, Brazil. Abstract book. , 2014.

3. NOVATSKI, A.; SOMER, A.; CAMILOTTI, F.; COSTA, G. F.; **ASSMANN, A**; SOUZA, G. B.; CINTHO, O. M.; BONARDI, C.; CRUZ, G. K.

Estudo dos filmes de TiO₂ crescidos termicamente sobre materiais de implante dentário por Espectroscopia Raman In: III Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, 2013, Fortaleza - CE. Livro de Resumos. , 2013.

4. **ASSMANN, A**; GONCALVES, A.; CRUZ, G. K.; SERBENA, F. C.; NOVATSKI, A.

Role of BaO in the spectroscopic properties of tellurite glasses In: XII Encontro da SBPMat, 2013, Campos do Jordão - SP. Livro de Resumos. , 2013.

5. **ASSMANN, A**; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.; LEPIENSKI, C. M.

Si phase transformation produced by instrumented indentation In: XII Encontro da SBPMat, 2013, Campos do Jordão - SP. Livro de Resumos. , 2013.

6. SALEM, V.; SERBENA, F. C.; **ASSMANN, A**; FOERSTER, C. E.

Teste de Dureza em alta Temperatura em Aços Nitretados In: 22º Encontro Anual de Iniciação Científica - 22º EAIC e 3º Encontro Anual de Iniciação Tecnológica e Inovação, 2013, Foz do Iguaçu. Livro de Resumos. , 2013.

7. SALEM, V.; SERBENA, F. C.; Lepiensi, C. M.; **ASSMANN, A**

Adequação de um microdurômetro instrumentado para testes em alta temperatura In: 21º Encontro Anual de Iniciação Científica - 21º EAIC e 2º Encontro Anual de Iniciação Tecnológica e Inovação, 2012, Maringá Livro de resumos. , 2012.

8. **ASSMANN, A**; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.; CHINELATTO, A. L.; LEPIENSKI, C. M.

Comparative study on the Mechanical Properties of the Duplex Stainless Steel LDX 2101 Nitriding by Different Ion Beam Process In: XI Encontro da SBPMat, 2012, Florianópolis. Livro de Resumos. , 2012.

9. **ASSMANN, A**; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.; LEPIENSKI, C. M.

Espectroscopia micro-Raman em Si submetido à indentação instrumentada In: X Workshop em Física Molecular e Espectroscopia, 2012, Recife. Livro de Resumos. , 2012.

10. SCHIBICHESKI, B. C. E.; da Silva, S.L.R.; **ASSMANN, A**; FOERSTER, C. E.; ALVES JR, C.

Nitretação iônica em amostras de aços austeníticos das classes AISI 304 e AISI 316 por Descarga Luminosa (Plasma DC) In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMat, 2012, Joinville. Livro de Resumos. , 2012.

Apresentação de trabalho e palestra

1. **ASSMANN, A**; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.

Residual stress measurements around indentation in sintered soda-lime and borosilicate glasses, 2017. (Simpósio, Apresentação de Trabalho)

2. SOUZA, A. C.; **ASSMANN, A**; OLIVEIRA, R. C. S.

Arte e cultura gaúcha: envolvendo gerações, 2015. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

3. **ASSMANN, A**; BOCCARDI, E.; ELSAYED, H.; DECHANDT, I. C. J.; LEPRY, W. C.; JOHNSON, K.

Bioactive Glasses for Nerve Regeneration, 2015. (Outra, Apresentação de Trabalho)

4. **ASSMANN, A**; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.

Fluorescence micro-spectroscopy measurements of residual stress in sintered borosilicate glass with Al₂O₃, 2015. (Outra, Apresentação de Trabalho)

5. **ASSMANN, A**; FREITAS, G. P.; Foerster, C. E.; SERBENA, F. C.

Residual Stress Measurements by Fluorescence Spectroscopy around Indentations in Sintered Borosilicate and Soda-Lime Glasses with Al₂O₃, 2014. (Simpósio, Apresentação de Trabalho)

6. NOVATSKI, A.; SOMER, A.; CAMILOTTI, F.; COSTA, G. F.; **ASSMANN, A**; SOUZA, G. B.; CINTHO, O. M.; BONARDI, C.; CRUZ, G. K.

Estudo dos filmes de TiO₂ crescidos termicamente sobre materiais de implante dentário por Espectroscopia Raman, 2013. (Comunicação, Apresentação de Trabalho)

7. **ASSMANN, A**; GONCALVES, A.; CRUZ, G. K.; SERBENA, F. C.; NOVATSKI, A.

Role of BaO in the spectroscopic properties of tellurite glasses, 2013. (Comunicação, Apresentação de Trabalho)

8. **ASSMANN, A**; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.; LEPIENSKI, C. M.

Si phase transformation produced by instrumented indentation, 2013. (Comunicação, Apresentação de Trabalho)

9. **ASSMANN, A**; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.; CHINELATTO, A. L.; LEPIENSKI, C. M.

Comparative study on the Mechanical Properties of the Duplex Stainless Steel LDX 2101 Nitriding by Different Ion Beam Process, 2012. (Comunicação, Apresentação de Trabalho)

10. **ASSMANN, A**; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.; LEPIENSKI, C. M.

Espectroscopia micro-Raman em Si submetido à indentação instrumentada, 2012. (Outra, Apresentação de Trabalho)

Educação e Popularização de C&T

Apresentação de trabalho e palestra

1. **ASSMANN, A**; FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.; LEPIENSKI, C. M.

Espectroscopia micro-Raman em Si submetido à indentação instrumentada, 2012. (Outra, Apresentação de Trabalho)