

**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

MARIANA SOARES DA SILVA

**EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA SOBRE AS PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE VIDROS PLANOS**

São Paulo
2023

**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

MARIANA SOARES DA SILVA

**EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA SOBRE AS PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE VIDROS PLANOS**

Trabalho apresentado à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Engenheira de
Materiais.

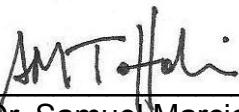
Orientador:
Prof. Dr. Samuel Marcio Toffoli

Co-orientador:
Dr. Mauro Akerman

São Paulo
2023

Eu, Mariana Soares da Silva, autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Eu, Samuel Marcio Toffoli, responsável por este trabalho, autorizo a publicação na biblioteca da USP da versão final deste trabalho para fins de divulgação científica.



Prof. Dr. Samuel Marcio Toffoli

Catalogação-na-publicação

Silva, Mariana Soares da
EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA SOBRE AS PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE VIDROS PLANOS / M. S. Silva -- São Paulo, 2023.
40 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Vidros planos 2.Propriedades Mecânicas 3.Composição química de vidros I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de registrar minha gratidão aos meus pais, Maria Eurídice e Suner Rafael, por todo incentivo e liberdade dada para decidir meu próprio caminho, mas principalmente por todo apoio recebido independente do que foi escolhido. Agradeço também minha irmã Taís, por ser a única pessoa a falar que não queria que eu viesse para São Paulo porque é longe (é longe mesmo), por ter a sinceridade que eu nem sempre queria mas as vezes precisava, por sempre dar qualquer jeito para me ajudar e por ser minha melhor amiga. Não tem como não agradecer meu cunhado Roberto pela paciência e a minha irmã Mel por ser a companhia que eu precisava no momento mais difícil.

Diversos amigos, de dentro e fora da Poli, foram importantes para chegar até aqui. Agradeço a Gabi pelas intermináveis conversas, em especial as que me acalmavam no começo da graduação. Agradeço aos poliedros pelas conversas mais aleatórias, enquanto estávamos fazendo trabalho claro. O Henrique por ter as melhores fofocas e sempre estar ali pra surtar comigo, com calma, e a Bia e o João por serem pacientes para explicar qualquer coisa sem surtar.

É impossível deixar de citar as pessoas que o CMR me apresentou. Em especial, o meu namorado Gustavo que conseguiu me acalmar todas as vezes em que eu tinha a absoluta certeza de que tudo iria dar errado, muito obrigada. Também deixo registrado meu agradecimento aos nossos companheiros de chapa tuba, André, Beatriz, Camila e Cho, por todos os momentos intensos. A Poli me fez conhecer várias pessoas incríveis e, em nome de todas elas, gostaria de demonstrar meu carinho especial ao Alan, Iracema e Thiago.

Por fim, agradeço a todos professores, monitores, técnicos, funcionários e especialistas que me fizeram chegar até aqui. Não posso deixar de mencionar meu orientador Samuel Toffoli e meu co-orientador Mauro Akerman pela paciência e disposição, independente das circunstâncias, e por todo o conhecimento, seja acadêmico ou da prática da indústria, que me transmitiram. A todos, meu muito obrigada.

RESUMO

O presente trabalho aborda a influência da composição química na determinação das propriedades mecânicas dos vidros, com foco especial nos vidros com constituição semelhante aos vidros planos produzidos por processos industriais. Diante da escassez de literatura técnica sobre esse assunto, a pesquisa investiga e coleta informações relevantes, visando preencher essa lacuna. Dessa forma, esse trabalho é uma revisão de literatura que fornece elementos que elucidam a relação existente entre a composição química e as propriedades mecânicas dos vidros de acordo com diferentes fontes. Para atingir esse objetivo, foram explorados diversos mecanismos que podem influenciar o comportamento mecânico desses materiais, evidenciando a importância de uma análise abrangente e a consideração de múltiplos aspectos para uma compreensão completa das propriedades mecânicas dos vidros.

Palavras-chave: Vidros planos; propriedades mecânicas; composição química.

ABSTRACT

This paper addresses the influence of chemical composition in the mechanical properties of glasses, with special focus on glasses with constitution similar to flat glasses produced by industrial processes. Given the lack of technical literature on this subject, the research investigates and collects relevant information, aiming to fill this gap. Thus, this work is a literature review that provides elements that elucidate the existing relationship between the chemical composition and mechanical properties of glasses according to different sources. To achieve this goal, various mechanisms that may influence the mechanical behavior of these materials were explored, highlighting the importance of a comprehensive analysis and the consideration of multiple aspects for a complete understanding of the mechanical properties of glasses.

Keywords: Flat glasses; mechanical properties; chemical composition.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Esquematização do processo float [9]..... | 14 |
| Figura 2: a) Tetraedro de silício-oxigênios; b) Rede de tetraedros interconectados, segundo proposta de Zachariasen [17]..... | 16 |
| Figura 3: Retrato da composição rica em modificadores de um silicato sodo-cálcico 64-18-18. Esferas azuis e vermelhas representam os átomos de cálcio e sódio, respectivamente. A estrutura da rede (SiO_2) é representada por barras simples [21].. | 18 |
| Figura 4: Força f como uma função de dimensão da falha crítica a ($K_{IC} = 0.7\text{mpA m}^{1/2}$, $Y = \pi$). Dano a superfície do vidro reduz a performance [2]..... | 21 |
| Figura 5: O módulo de elasticidade volumétrico de vidros de diferentes sistemas químicos como função da energia de dissociação por mol de grama-átomo. A linha horizontal tracejada intersecta com diferentes composições de vidros exibindo o mesmo valor de K [16]..... | 25 |
| Figura 6: Módulo de Young a 293 K (exceto para gelo amorfо: é considerado $T = 77$ K) e temperatura de transição vítreia de vidros. TAS e 2S2G representam Te ₂ As ₃ Se ₅ e Ga ₂ Ge ₂₀ Sb ₁₀ S ₆₅ , respectivamente. Os vidros E e R são vidros aluminosilicatos industriais de alta resistência [29]..... | 26 |
| Figura 7: A dureza dos vidros (majoritariamente medida através do método de indentação Vickers) como função da temperatura de transição vítreia [16]..... | 27 |
| Figura 8: A tenacidade à fratura (intrínseca) de vidros com diferentes sistemas químicos em função da dureza..... | 28 |
| Figura 9: Tenacidade à fratura versus coeficiente de Poisson para diferentes composições [22]..... | 28 |
| Figura 10: Módulo de Young E para vidros silicatos como função da concentração do modificador [2]..... | 29 |
| Figura 11: Influências das adições de componentes selecionados no módulo de elasticidade (módulo de Young) de um vidro base específico [31]..... | 35 |
| Figura 12: Exemplo de um perfil de difusão de estanho para a superfície do vidro float em contato com o banho de estanho fundido [33]..... | 36 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Composição química normalizada em peso (% em peso) e a incerteza global das amostras analisadas. Adaptado de [18]..... | 17 |
| Tabela 2: Densidade, dureza Vickers, tenacidade à fratura e fragilidade dos vidros estudados. O código dos vidros está na forma MpCqSr, onde p, q e r são o conteúdo molar de MgO, CaO e SiO ₂ , respectivamente. Adaptado de [22]..... | 31 |
| Tabela 3: Módulo de Young, módulo de cisalhamento, coeficiente de Poisson, módulo de elasticidade volumétrico e temperatura de transição vítreia para os vidros estudados. O código dos vidros está na forma MpCqSr, onde p, q e r são o conteúdo molar de MgO, CaO e SiO ₂ , respectivamente. Adaptado de [22]..... | 32 |

LISTA DE ABREVIAÇÕES

- a - Tamanho de falha crítica
A_p - Área projetada na superfície
B - Fragilidade
C_g - Densidade de empacotamento
E - Módulo de Young
F - Força
G - Módulo de cisalhamento
H - Dureza
K - Módulo de elasticidade volumétrico
K_{IC} - Tenacidade à fratura
r₀ - Distância interatômica
U₀ - Energia de dissociação
 ζ - Energia de superfície
 σ - Tensão
 σ_f - Tensão crítica de rompimento
 σ_{th} - Tensão teórica máxima antes do rompimento
 ν - coeficiente de Poisson

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 11 |
| 2. HISTÓRIA DO VIDRO..... | 12 |
| 2.1 A história do vidro..... | 12 |
| 2.2 A história dos vidros float..... | 13 |
| 2.3 O processo float..... | 14 |
| 3. ESTRUTURA ATÔMICA DOS VIDROS PLANOS..... | 16 |
| 4. PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS VIDROS..... | 19 |
| 4.1 Comportamento mecânico dos vidros..... | 19 |
| 4.2 Tenacidade à fratura..... | 21 |
| 4.3 Dureza..... | 22 |
| 4.4 Fragilidade..... | 22 |
| 5. RELAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA COM O COMPORTAMENTO MECÂNICO EM VIDROS..... | 24 |
| 5.1 Efeito da adição de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos nas propriedades mecânicas de vidros planos..... | 29 |
| 5.2 Influência do estanho nas propriedades mecânicas de vidros float..... | 35 |
| 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 38 |
| REFERÊNCIAS..... | 39 |

1. INTRODUÇÃO

O setor de vidros planos representa um importante mercado. Em 2022, segundo a Associação Brasileira de Distribuidores e Processadores de Vidros Planos (ABRAVIDRO), o faturamento do setor de vidros processados no Brasil foi de 6.702,9 milhões de reais, excluindo-se os vidros para indústria automotiva [1]. Esses materiais podem ser observados, diariamente, em setores como o da construção civil, automobilístico, móveis e decoração, eletrodomésticos e energia [1].

Em 2022, a produção de vidros processados, incluindo os temperados, laminados, tampos de fogão, espelhos e insulados, foi de aproximadamente 55,8 milhões de metros quadrados e as exportações de vidros planos totalizaram 157.213 toneladas [1]. Entre os processos para a produção do material, destaca-se o float para a fabricação de vidros planos, que representa mais de 90% da produção mundial [2].

Para a fabricação de vidros planos pelo processo float, usualmente é utilizada uma composição química típica que varia pouco de fabricante para fabricante. O óxido de magnésio (MgO), por exemplo, geralmente faz parte de cerca de 4 a 5% da composição e é utilizado para evitar a cristalização durante o processo produtivo [3].

Os vidros são conhecidos por características marcantes, como as propriedades ópticas, em especial a transparência, a durabilidade química, a resistência à corrosão e o isolamento elétrico. Para além disso, as propriedades mecânicas dos vidros vêm despertando interesse de pesquisadores há décadas [4] e nos dias de hoje o comportamento mecânico particular dessa classe de materiais continua sendo estudado [5]. Ainda assim, é difícil encontrar-se na literatura estudos que correlacionem as propriedades mecânicas dos vidros com suas respectivas composições químicas.

A partir desse cenário, este trabalho tem como objetivo investigar e coletar, na literatura técnica já existente, informações pertinentes sobre as propriedades mecânicas dos vidros com diferentes composições químicas, em especial aqueles com constituição semelhante aos vidros planos obtidos através de processos industriais.

2. HISTÓRIA DO VIDRO

2.1 A história do vidro

Acredita-se que vidros naturais, como a obsidiana, já existem há mais de 40 milhões de anos, entretanto o começo da sua utilização por humanos é estimado na idade da pedra (75000 a.C.) como ferramenta de corte [2]. Não se sabe ao certo como se iniciou a produção do vidro, alguns dizem que começou na Mesopotâmia por volta de 5000 a.C., entretanto a maior parte dos vidros descobertos nesse período foram encontrados em tumbas, no Egito, datadas de 3500 a.C. As teorias mais aceitas para a história da produção do vidro são de sua origem como subproduto da metalurgia ou uma evolução no desenvolvimento de materiais cerâmicos [5].

O início da fabricação regular de artefatos de vidro é comumente atribuído à Mesopotâmia, por volta de 1550 a.C, chegando ao Egito com o avanço militar de Tutmés III. O material se estabeleceu e desenvolveu na região, ganhando características locais [6]. As principais motivações para a produção e utilização do vidro eram estéticas devido às suas características únicas [2].

Com o avanço de outras áreas, como a metalurgia e a produção de materiais cerâmicos, foi possível a produção de placas de vidro. Os romanos utilizavam placas metálicas cobertas com areia para colocar o vidro fundido e assim produzir produtos provavelmente utilizados em janelas [2]. Mais tarde, os romanos também desenvolveram técnicas de sopro em moldes para a fabricação de objetos vítreos, o que aumentou a versatilidade de sua produção e uso [5].

A partir de cerca de 1200 d.C a produção de vidros começou a prosperar em Veneza, o que culminou na concentração de conhecimento e produção na região [5]. Com o passar do tempo, cada vez mais localidades começaram a fabricar o material e diversas melhorias foram feitas na utilização e controle das matérias-primas, eficiência do processo produtivo, versatilidade nos formatos produzidos e melhorias em propriedades químicas e mecânicas do produto final [2,5]. Entre as modificações significativas na composição de vidros sodo-cálcicos é possível citar o começo da utilização de 6% de cal, no século XVII, pela empresa Saint-Gobain, e a proposta de

Schott para a utilização de um pequeno percentual de alumina para melhorar as características do vidro em 1880 [2].

Com o advento da revolução industrial, melhorias e automatização também ocorreram na produção de vidros. Em 1854, os irmãos Siemens utilizaram carvão para a conversão em CO, melhorando o aproveitamento energético do processo. Em 1822, foi proposta a utilização de um novo refratário de sílica e cal aumentando a vida útil e eficiência dos fornos. No final do século XIX, Ashley e Boucher introduziram máquinas semi-automáticas para a fabricação de garrafas de vidro e Michael Owens produziu maquinário para a produção automática de garrafas utilizando o sopro [2].

Em 1909 surgiu o vidro laminado através da patente de Edouard Benedictus e em 1932, o vidro temperado foi patenteado pela Saint-Gobain. Os processos Fourcault, de 1913, e Pittsburgh, de 1925, possibilitaram a produção vertical de fitas contínuas de vidro a partir do vidro fundido. Em 1959, a Pilkington Brothers Ltd introduziu o processo mais utilizado atualmente para a produção de vidros planos, o processo float [2]. Tratando-se do principal processo para a fabricação de vidros planos atualmente, sua história e processos serão melhor discutidos nos próximos tópicos.

2.2 A história dos vidros float

O processo float foi idealizado por Britain's Pilkington Brothers Ltd após a segunda guerra mundial [2]. Em 1952 Alastair Pilkington, ao observar sabão flutuando na água enquanto lavava a louça, teve a ideia de criar um processo para a produção de vidro que segue o mesmo princípio [7]. A partir disso, em 1954 foi instalada a primeira planta piloto e a primeira patente para o processo float [8]. Entretanto, para consolidar o processo ainda foram necessários sete anos e mais de 7 milhões de libras [9].

A produção de vidros float é baseada na utilização de estanho líquido, onde uma faixa contínua do vidro fundido é vertida [9]. Logo após, é resfriado e recozido para alívio das tensões residuais [2]. Foi um processo revolucionário, pois a maior parte dos fabricantes de vidros planos estava investindo na melhoria do polimento

e, com a nova técnica, essa etapa não seria mais necessária [2]. O processo é capaz de produzir um material mais homogêneo, sendo mais econômico e de maior qualidade em relação aos outros processos existentes [8].

A primeira licença para a utilização do processo float foi concedida em 1962 à Pittsburgh Plate Glass Company (P.P.G.). Em pouco tempo, outras companhias localizadas nos Estados Unidos, Japão, Europa, Brasil, União Soviética e Tchecoslováquia começaram a utilizar a tecnologia [8]. No Brasil, em 2022 existiam onze plantas de fabricação de vidros planos, com capacidade produtiva total de 7530 toneladas por dia [1].

2.3 O processo float

Para a produção de vidro float (Figura 01), inicialmente a matéria-prima devidamente dosada, é aquecida até a temperatura de 1550°C. Após a homogeneização da massa fundida, uma fina camada é deixada cair, continuamente e a cerca de 1000°C, sobre um banho de estanho fundido, produzindo placas de espessura regular com superfícies paralelas. O estanho é utilizado devido à sua densidade ser consideravelmente maior que a do vidro e possuir um intervalo de temperatura extenso para seu estado líquido, entre 232 e 2270°C [8]. Inicialmente, era possível produzir vidros float apenas com a espessura de 6 mm, entretanto atualmente é possível produzir vidros que variam entre 0,4 mm e 25 mm de espessura, contraindo ou expandindo a placa de vidro com a utilização dos rolos superiores [2, 8].

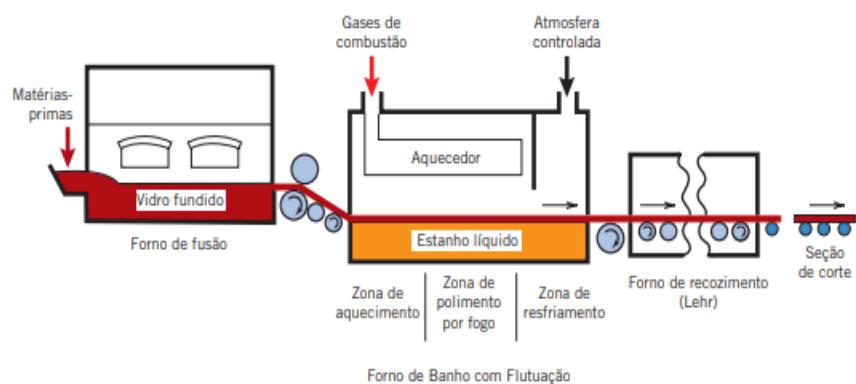


Figura 1: Esquematização do processo float [9].

No banho de estanho, o material é resfriado até atingir 600°C, quando atinge viscosidade que permite sua movimentação sem deformação, e passa ao forno de recozimento (*Lehr*), para resfriar lentamente até 100°C, aliviando, assim, as tensões térmicas residuais. O resfriamento lento é importante para evitar o acúmulo de tensões residuais [2, 3, 11].

Após o resfriamento, o material é cortado e passa pelo controle de qualidade [2]. O tamanho típico das placas de vidro resultantes do processo é de 6 x 3,2 metros. Outros revestimentos podem ser aplicados durante a fabricação [8]. Os fornos funcionam 24 horas por dia, podendo produzir diariamente até 1000 toneladas de material, e possuem vida útil de aproximadamente 16 a 18 anos [2, 3].

A superfície do vidro em contato com o banho de estanho fica com uma concentração residual desse elemento, criando assim um gradiente de concentração de estanho na espessura do material. A superfície superior fica em contato com a atmosfera presente no local, que deve ser redutora, para prevenir a oxidação do estanho [12]. A profundidade da camada enriquecida com Sn é proporcional ao tempo com que o material permanece exposto à temperatura máxima no float e é inversamente proporcional à concentração de Fe^{3+} no vidro [13]. A influência do estanho será melhor discutida no tópico 5.2.

3. ESTRUTURA ATÔMICA DOS VIDROS PLANOS

Para entender como os diferentes elementos químicos influenciam as propriedades dos vidros é necessário entender a organização da sua rede. O vidro é um material amorfó e isotrópico [9] e um dos pré-requisitos para sua formação é o arranjo tetraédrico de um determinado óxido [15]. A presença de ligações químicas "mistas" é necessária para a formação do vidro, uma vez que ligações covalentes puras possuem comprimentos e ângulos de ligação definidos, enquanto ligações puramente iônicas ou metálicas não possuem características direcionais [12, 15]. Eles podem ser caracterizados a médio alcance (mesoescala) com a distância interatômica na ordem de alguns nanômetros e unidades estruturais como cadeias para vidros calcogênios, aglomerados para vidros metálicos e anéis para silicatos e boratos. Também devem ser consideradas características em escalas menores, como as ligações interatômicas, e fenômenos ocorrendo em escala global como alterações volumétricas [16].

Outro aspecto importante é a disposição das ligações químicas. A teoria da rede aleatória, baseada nas ideias de Zachariasen, é amplamente utilizada para descrever a estrutura do vidro. Essa teoria considera o vidro como uma rede desordenada de átomos e ligações, onde a falta de ordem a nível atômico resulta nas características amorfas do vidro (Figura 2) [12].

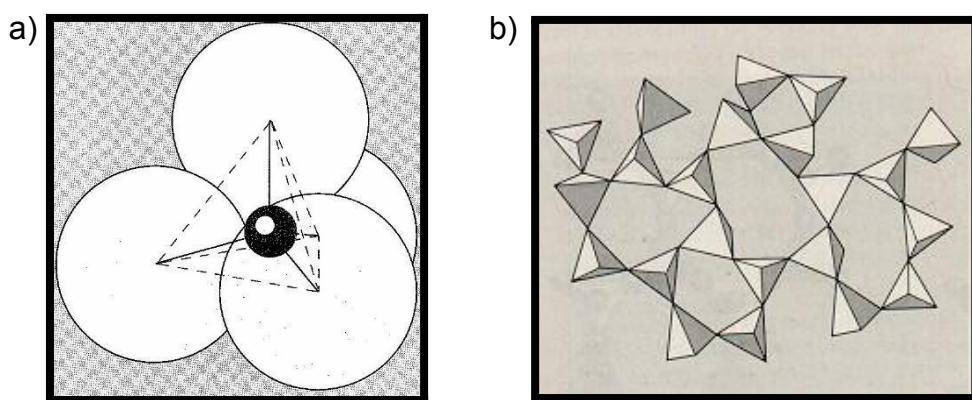


Figura 2: a) Tetraedro de silício-oxigênios; b) Rede de tetraedros interconectados, segundo proposta de Zachariasen [17].

Os vidros planos são formados a partir da rede de sílica possuindo o tetraedro de SiO_4^{4-} como unidade básica [9]. Pertencem à família de composições denominada vidros sodo-cálcicos, os quais, em sua fabricação, empregam como principais matérias-primas, areia, barrilha e calcário [12]. Em um trabalho feito por Lima e colaboradores [18], foram determinadas as composições químicas de vidros planos dos três maiores produtores mundiais desse produto. Além da sílica, seus principais componentes são o óxido de sódio (Na_2O) e o óxido de cálcio (CaO), como é possível observar-se na tabela 01 [18].

Tabela 1: Composição química normalizada em peso (% em peso) e a incerteza global das amostras analisadas. Adaptado de [18].

| Componente | Grupo 01 (% em peso) | Grupo 02 (% em peso) | Grupo 03 (% em peso) |
|-------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| SiO_2 | $73,350 \pm 0,185$ | $71,510 \pm 0,180$ | $73,370 \pm 0,185$ |
| Al_2O_3 | $0,690 \pm 0,015$ | $1,400 \pm 0,030$ | $0,690 \pm 0,015$ |
| Fe_2O_3 | $0,042 \pm 0,004$ | $0,079 \pm 0,008$ | $0,040 \pm 0,004$ |
| CaO | $10,260 \pm 0,068$ | $8,900 \pm 0,059$ | $10,250 \pm 0,068$ |
| MgO | $1,960 \pm 0,200$ | $4,300 \pm 0,439$ | $1,950 \pm 0,199$ |
| Na_2O | $13,180 \pm 0,087$ | $12,870 \pm 0,085$ | $13,160 \pm 0,087$ |
| K_2O | $0,230 \pm 0,030$ | $0,660 \pm 0,085$ | $0,230 \pm 0,030$ |
| SO_3 | $0,230 \pm 0,039$ | $0,240 \pm 0,040$ | $0,230 \pm 0,039$ |
| Outros | 0,058 | 0,041 | 0,080 |
| Total | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Os íons modificadores, como o Na^+ e Ca^{2+} atuam rompendo a rede de tetraedros de sílica. Esses íons modificam a rede ao criar átomos de oxigênio não ligantes ou não-pontantes (NBOs), próximos aos cátions. O Ca possui uma maior propensão de coordenação com NBOs do que o Na [19]. Em estruturas amorfas como a do vidro, eles diminuem o ponto de fusão e a viscosidade do fundido, o que possibilita a formação de vidros estáveis e facilita a conformação do material em temperaturas mais baixas [20].

Os cátions geralmente possuem entre quatro e seis vizinhos de oxigênio [21] e apesar da perturbação estrutural, a unidade tetraédrica persiste nos silicatos [20]. Kilinc e Hand sugerem que o tamanho médio dos anéis de sílica é menor em vidros

com teor reduzido de sílica ou que contém maiores quantidades de CaO para vidros sodo-cálcicos com composição 13,5% molar de Na₂O e 1,5% molar de Al₂O₃ [22].

Na Figura 03 é possível observar-se uma estrutura típica para sistemas com 64% de SiO₂, 18% de CaO e 18% de Na₂O obtida por Laurent através de simulações matemáticas. Alguns estudos sugerem que a distribuição de Ca e Na nos vidros sodo-cálcicos não é totalmente aleatória, o que indica a coexistência de regiões ricas em sílica e regiões ricas em cátions na estrutura do vidro [21].

Já o óxido de magnésio (MgO) é utilizado para prevenir a cristalização do vidro, uma vez que no processo float o material permanece mais tempo nos fornos, de acordo com as características necessárias para seus produtos [3]. A adição de MgO diminui a viscosidade do vidro quando substitui a sílica (SiO₂) [14].

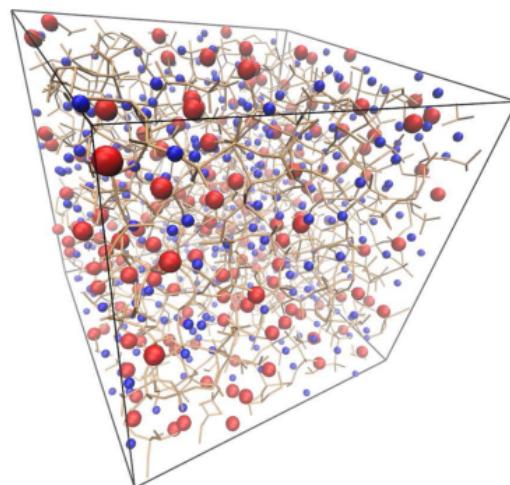


Figura 3: Retrato da composição rica em modificadores de um silicato sodo-cálcico 64-18-18. Esferas azuis e vermelhas representam os átomos de cálcio e sódio, respectivamente. A estrutura da rede (SiO₂) é representada por barras simples [21].

4. PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS VIDROS

4.1 Comportamento mecânico dos vidros

O comportamento dos vidros é influenciado pela temperatura e pelas tensões aplicadas. Em temperatura ambiente, eles possuem comportamento essencialmente elástico e obedecem à lei de Hooke [23]. São frágeis em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítreia e a fratura ocorre a uma força muito menor quando aplicada em tração, em relação à compressão. Orowan foi um dos primeiros cientistas a descrever o comportamento mecânico dos materiais em tensão [2]. Em 1949, ele desenvolveu uma equação que considerava o comportamento elástico, a energia de superfície e a estrutura atômica do material para determinar a tensão de tração máxima antes do rompimento (σ_{th}), conforme a equação 01.

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{E\zeta}{r_0}} \quad (1)$$

Onde:

E = Módulo de Young

ζ = Energia de superfície

r_0 = Distância interatômica

Essa equação foi a primeira tentativa de descrever o comportamento do material antes do rompimento e, apesar de suas limitações, é considerada um marco importante na história da mecânica dos materiais. No entanto, os valores experimentais obtidos para a resistência à tração em materiais como o vidro foram muito menores do que os valores teóricos previstos pela equação de Orowan [2].

Na prática, as propriedades mecânicas do vidro dependem tanto das propriedades intrínsecas quanto das extrínsecas, aquelas induzidas por processos e falhas [2]. A fratura em vidros normalmente se inicia a partir de uma falha introduzida durante seu processamento e/ou uso. Na ponta da trinca, ocorre concentração de tensões e quando ela é suficientemente grande para romper as ligações Si-O, o processo começa e em seguida a falha se propaga [24]. O crescimento deixa marcas visíveis que são fáceis de identificar em um vidro plano. A sua extensão

permite a determinação empírica do nível de tensão no momento da falha [2]. O primeiro a entender como as fraturas começam a partir de falhas nos vidros foi Griffith. Ele observou que tamanhos diferentes dos corpos de provas resultaram em resultados distintos, concluindo que existiam defeitos diversos no material e quanto maior o volume sob tensão, maior a chance de falhas mais severas. Assim, Griffith deu uma importante contribuição, apresentando uma fórmula relacionando a tração máxima suportada pelo vidro (σ_f), a energia necessária para formação de novas superfícies (fratura) e o comprimento crítico da trinca.

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{4E\zeta}{\pi a}} \quad (2)$$

Onde:

E = módulo de Young

ζ = energia de formação de superfície

a = tamanho da falha crítica

A natureza dos defeitos pode levar a comportamentos mecânicos distintos em fibras de vidro e vidros planos devido à diferença do tamanho médio da trinca, como ilustrado na Figura 4. Com isso, para caracterizar o comportamento mecânico é importante descrever a concentração de defeitos que é determinada estatisticamente. A análise estatística de Weibull é comumente usada para caracterizar a variação da resistência mecânica em materiais frágeis como o vidro. Ela se baseia na teoria do elo mais fraco, que descreve que a falha mais séria irá controlar a resistência do material. A falha mais séria não necessariamente é a maior e está relacionada ao maior SIF (fator de intensidade de tensão) [2].

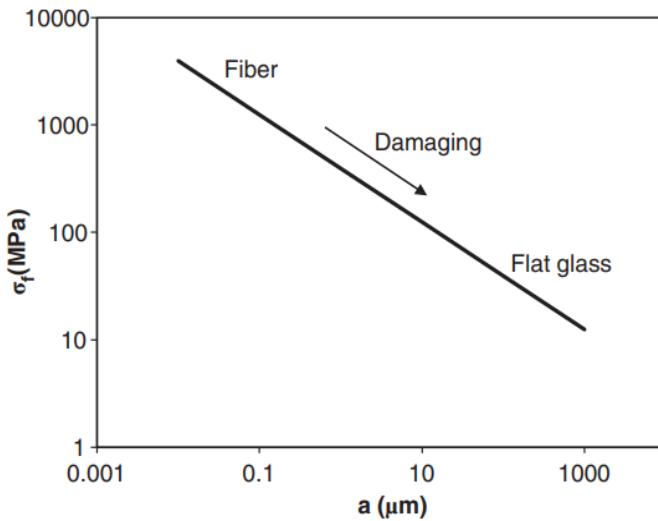


Figura 4: Força σ_f como uma função de dimensão da falha crítica a ($K_{IC} = 0.7 \text{ mpa m}^{1/2}$, $Y = \sqrt{\pi}$). Dano a superfície do vidro reduz a performance [2].

Na avaliação das propriedades mecânicas dos vidros, parâmetros como módulo de Young ou módulo de elasticidade (E), módulo de elasticidade volumétrico (K), módulo de cisalhamento (G) e coeficiente de Poisson (ν) são importantes. Vidros inorgânicos podem possuir módulo de Young entre 5 e 180 GPa e coeficiente de Poisson entre 0,1 e 0,4 [16].

Para determinar a resistência à tensão podem ser utilizadas diversas técnicas, como a flexão em três pontos, flexão em quatro pontos, flexão biaxial e testes de compressão. Essas técnicas induzem a formação de regiões de tensão na superfície ou no interior dos corpos de prova. Em materiais frágeis trincas são pré-introduzidas, de acordo com normas existentes, para induzirem certo comportamento. Os principais métodos com essa finalidade são *pre-notched beam*, *pre-cracked beam* e indentação [26].

4.2 Tenacidade à fratura

Considerando um corpo de prova contendo uma falha de tamanho $2a$ carregada sob uma tensão de tração uniforme σ , ele falha quando a concentração de tensão atinge um valor crítico chamada tenacidade à fratura (K_{IC}), que está

relacionada ao módulo de Young e à energia de superfície (equação 3) [2]. Nos vidros, o valor de K_{IC} depende da taxa de aplicação da carga, da temperatura e, em alguns casos, do tamanho das amostras [16].

$$K_{IC} = \sqrt{2E\zeta^2} \quad (3)$$

4.3 Dureza

Outra propriedade importante para caracterizar a resistência do vidro é a sua dureza superficial (H). A dureza mede a resistência de uma superfície à deformação plástica causada por uma carga em contato [2]. Nos vidros silicatos, ela é da ordem de gigapascal (GPa) [27]. Quando utilizado o método de indentação, um aumento da dureza aparente pode ser notado conforme a carga aplicada aumenta. Esse fenômeno é chamado de efeito do tamanho de indentação (ISE) [16].

Para a determinação da dureza, o método de indentação Vickers é amplamente aplicado. Utilizando um diamante de formato piramidal com quatro lados para aplicar determinada carga, o valor de H pode ser definido através da razão entre a força aplicada (F) e a área projetada na superfície (A_p) [2].

$$H = \frac{F}{A_p} \quad (4)$$

4.4 Fragilidade

O início da trinca está relacionado à fragilidade do material, possuindo um importante papel na sua falha. Vidros com menor fragilidade necessitam de uma tensão maior para a iniciação de trincas [28]. A propagação também é muito importante, mas é o início que desencadeia a redução na resistência dos vidros em comparação com os valores teóricos. Lawn e Marshall propuseram a utilização da razão da dureza e tenacidade à fratura (equação 5) para determinar a fragilidade, método que é utilizado em trabalhos até hoje [22, 25, 28].

$$B = \frac{H}{K_{Ic}} \quad (5)$$

5. RELAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA COM O COMPORTAMENTO MECÂNICO EM VIDROS

O módulo de elasticidade e o módulo de elasticidade volumétrico permitem entender o comportamento do vidro em relação à sua rigidez, uma vez que refletem a energia de ligação interatômica e a conectividade. Essas propriedades são afetadas principalmente pela distribuição das ligações na rede, representada pelo parâmetro da densidade de empacotamento (C_g). Para materiais amorfos, a C_g pode ser encontrada a partir da razão do volume ocupado efetivamente por um mol de átomos e o volume correspondente do material. Sistemas com uma maior variedade de componentes tendem a possuir uma densidade de empacotamento maior, pois existem mais átomos livres para preencherem os vazios da estrutura vítreia [16].

A energia de dissociação ($\langle U_0 \rangle$) também está relacionada aos módulos de elasticidade e de cisalhamento e pode ser estimada através da entalpia de cada óxido presente na composição. Entretanto, nos vidros, algumas questões devem ser levadas em consideração para a determinação de U_0 , sendo elas as características de redes amorfas e a complexidade de composições com multi-constituintes. Com isso, não é possível estabelecer uma relação direta entre U_0 e o módulo de elasticidade volumétrica, conforme é possível observar-se na Figura 5, obtida por Rouxel [16], compilando dados experimentais e analisando resultados obtidos em trabalhos próprios e de outros autores. Mesmo assim, fica evidente que existem tendências nos resultados para os diferentes grupos de vidros e, consequentemente, diferentes composições. Para materiais com o mesmo valor, ou próximos, dos módulos de elasticidade (E e K), um valor maior de U_0 em um deles pode ser explicado pela diminuição da densidade de empacotamento atômico [16].

Utilizando um vidro sodo-cálcico como exemplo, com composição de 75%mol de SiO_2 e 15%mol de Na_2O , a substituição de Ca por Mg irá causar uma redução na T_g e no módulo de Young, consequentemente causando um decréscimo na rigidez. Esse fenômeno é diferente do que se espera observando apenas a energia de ligação, uma vez que $U_{0\text{Mg-O}} > U_{0\text{Ca-O}}$, e ocorre devido à redução do valor de C_g com a substituição do cálcio. O mesmo acontece com a substituição de Mg por Si, uma vez que $U_{0\text{Si-O}} > U_{0\text{Ca-O}} > U_{0\text{Mg(VI)-O}} > U_{0\text{Na-O}}$ [29].

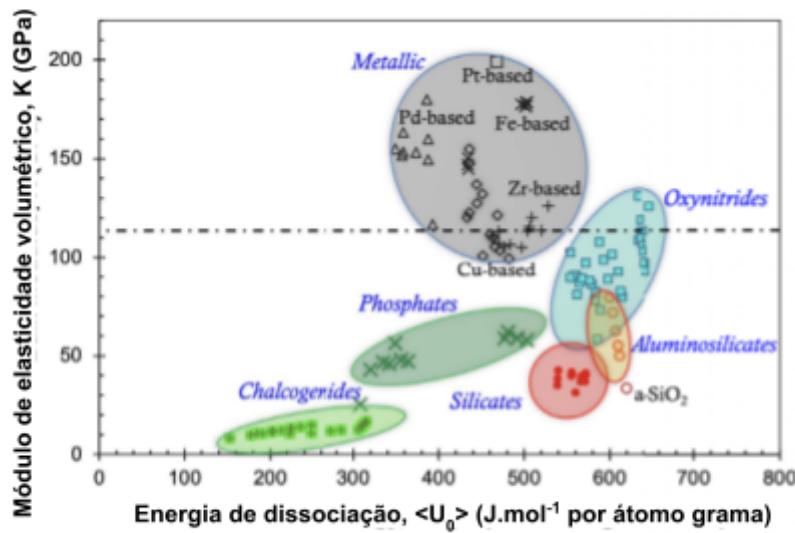


Figura 5: O módulo de elasticidade volumétrico de vidros de diferentes sistemas químicos como função da energia de dissociação por mol de grama-átomo. A linha horizontal tracejada intersecta com diferentes composições de vidros exibindo o mesmo valor de K [16].

Ainda em relação aos módulos de elasticidade, na Figura 6 os diferentes tipos de vidro foram agrupados a partir da relação entre a temperatura de transição vítreia (T_g) e o módulo de Young (E). É possível observar-se uma tendência geral de um valor de E maior para materiais com maior temperatura de transição vítreia. Entretanto, o próprio autor destaca que o grupo com os maiores valores de módulo de Young não são os vidros de oxicarbeto de silício (SiOC), que possuem maior temperatura de transição vítreia, uma vez que eles possuem uma baixa densidade de empacotamento [29]. Vidros metálicos apresentam módulo de Young maior em relação aos silicatos devido à densidade de empacotamento [16].

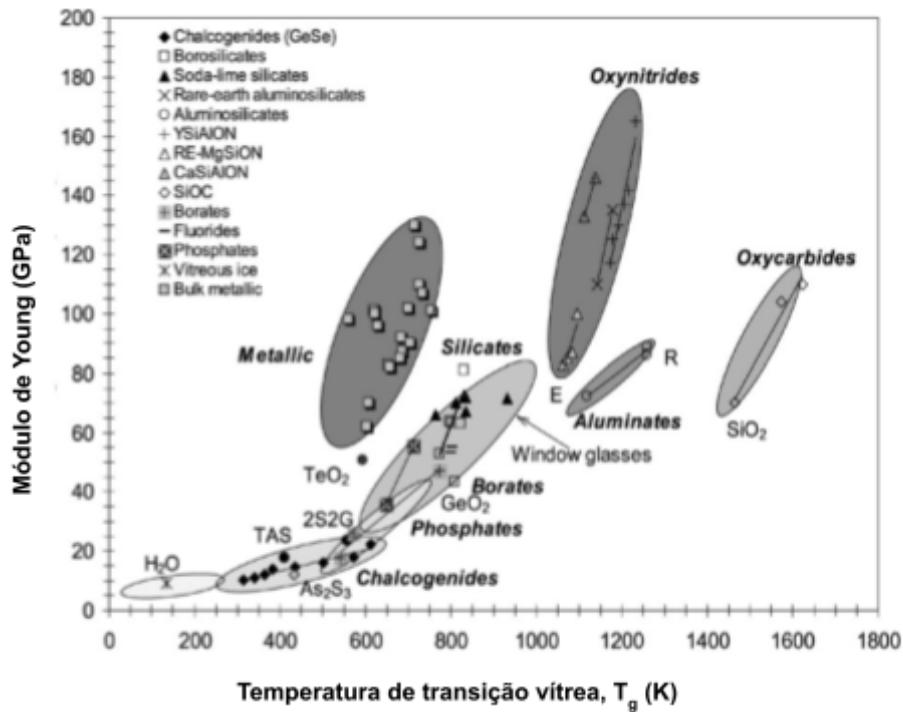


Figura 6: Módulo de Young a 293 K (exceto para gelo amorfо: é considerado $T = 77$ K) e temperatura de transição vítreia de vidros. TAS e 2S2G representam $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$ e $\text{Ga}_2\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$, respectivamente. Os vidros E e R são vidros aluminosilicatos industriais de alta resistência [29].

A dureza dos vidros é majoritariamente controlada pela densidade de empacotamento quando os arranjos onde existe um volume de vazios é mais significativo, independente da energia de ligação interatômica. Para densidade de empacotamento com valores maiores, o fluxo de cisalhamento exerce mais controle sobre a determinação da dureza. Com isso, devido às características particulares, cada classe de vidro possuirá um mecanismo principal e diferentes composições podem apresentar valores próximos de dureza (Figura 7) [16].

De acordo com Rouxel [16], a deformação permanente no vidro acontece através de três mecanismos que podem ocorrer de maneira simultânea, sendo eles:

- Densificação
- Fluxo de cisalhamento isocórico (volume constante)
- Processos baseados em danos (microcracking)

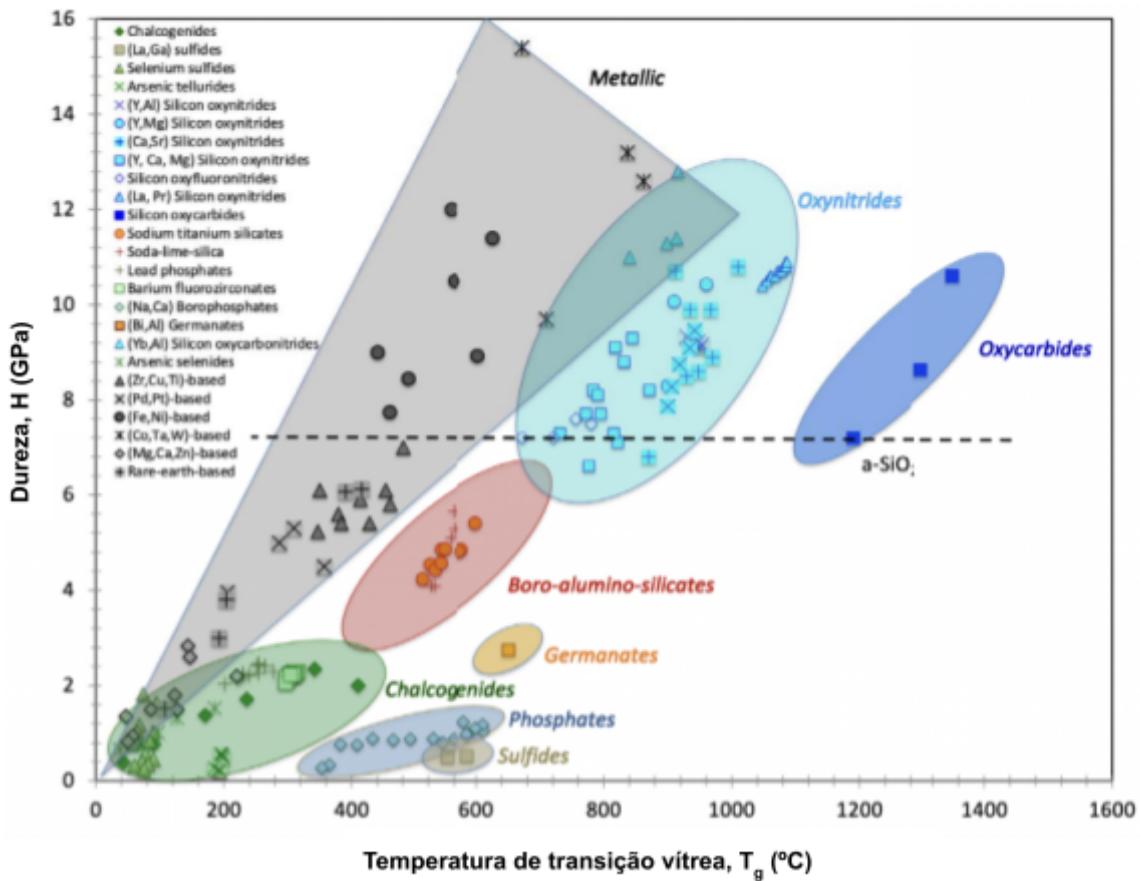


Figura 7: A dureza dos vidros (majoritariamente medida através do método de indentação Vickers) como função da temperatura de transição vítreo [16].

A tendência geral é a de que materiais mais duros também sejam os mais frágeis. Hand e Tadjiev [25] observaram que, para vidros silicatos, um aumento do módulo de elasticidade resulta em uma menor tenacidade à fratura e com isso, um aumento na rigidez pode levar a uma diminuição na resistência, já que ocorrerá um aumento na sensibilidade à falha. Entretanto, analisando os dados obtidos por Rouxel (Figura 8) é possível perceber que, de maneira global, a tendência é a de que vidros inorgânicos não metálicos com maior dureza também sejam os com maior tenacidade [16].

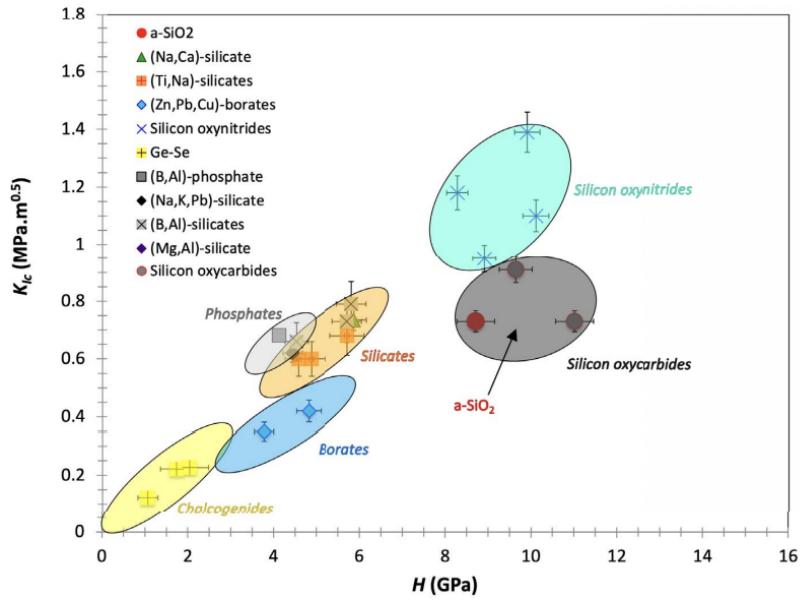


Figura 8: A tenacidade à fratura (intrínseca) de vidros com diferentes sistemas químicos em função da dureza.

Complementando os dados obtidos por Rouxel, Kilinc e Hand [22] relacionaram o módulo de Poisson e a tenacidade (Figura 9). Com a junção dos resultados, é possível observar de maneira mais clara que o aumento da tenacidade à fratura está relacionado ao aumento do módulo de Poisson, apesar de outros fatores também estarem envolvidos. Os resultados indicam que os vidros que são mais resistentes ao crescimento das falhas pré-existentes também podem ser os mais fáceis de danificar.

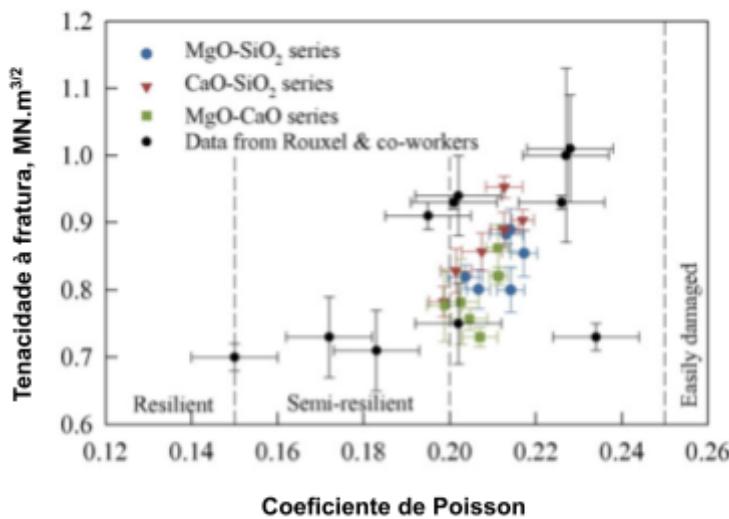


Figura 9: Tenacidade à fratura versus coeficiente de Poisson para diferentes composições [22].

5.1 Efeito da adição de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos nas propriedades mecânicas de vidros planos.

Quando modificadores alcalinos (Na_2O , K_2O e Li_2O) são introduzidos na rede atômica dos vidros silicatos, esses átomos enfraquecem a rede, induzindo oxigênios não-pontantes (NBOs), o que diminui o módulo de Young, conforme é possível observar-se na Figura 10. Esse fenômeno pode ser considerado predominante, uma vez que o módulo de Young de vidros silicatos é menor que o da sílica para qualquer óxido alcalino introduzido [2]. Para estes vidros, a presença de densificação e deformação plástica são importantes para reduzir os valores relacionados à fragilidade. Estudos mostram que a fragilidade é sensível às variações na composição química dos vidros [22, 28]. Já Rouxel [16] mostrou que a adição de 30% mol de uma mistura de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos (Na_2O , K_2O , MgO , CaO) à sílica vítreia, para obter-se composição comum na fabricação de vidros planos, faz com que o valor do módulo de elasticidade volumétrico suba (de 33 GPa para 44 GPa), assim como também aumenta a densidade de empacotamento [16].

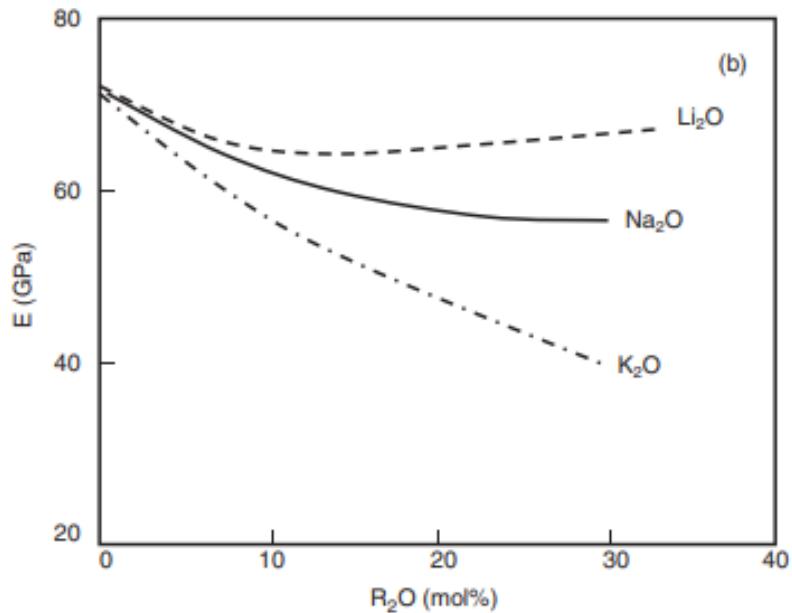


Figura 10: Módulo de Young E para vidros silicatos como função da concentração do modificador [2].

Kilinc e Hand [22] estudaram o comportamento mecânico de vidros sodo-cálcicos a partir de três cenários com as seguintes composições (em % molar):

- $13.5\text{Na}_2\text{O}\cdot x\text{MgO}\cdot 10\text{CaO}\cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(75 - x)\text{SiO}_2$, com $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ e 7 ;
- $13.5\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{MgO}\cdot(7 + y)\text{CaO}\cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(75 - y)\text{SiO}_2$, com $y = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ e 7 ;
- $13.5\text{Na}_2\text{O}\cdot z\text{MgO}\cdot(13 - z)\text{CaO}\cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 72\text{SiO}_2$ (mol.%), com $z = 1, 3, 5, 7, 9$ e 11 .

Para a preparação das amostras, as matérias-primas foram aquecidas a 1450°C , durante 5 horas e, logo após, o material fundido foi despejado em um molde. Depois da desmoldagem, o vidro ainda quente foi recozido a 560°C durante uma hora e posteriormente resfriado até a temperatura ambiente com a velocidade de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Corpos de prova foram cortados e polidos. Para remover possíveis tensões térmicas residuais, as amostras foram recozidas com um gradiente de temperatura de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durante uma hora e depois resfriadas à temperatura ambiente na mesma velocidade.

Para explicar o comportamento mecânico, a análise estrutural foi feita através de espectroscopia Raman, a qual foi confirmada com ressonância magnética nuclear de spinning de ângulo mágico (MAS-NMR), em algumas amostras. A dureza foi medida através do método de indentação Vickers e a resistência à fratura, através de ensaios de flexão em quatro pontos com a indução de defeitos controlados. Com os valores encontrados, a fragilidade foi calculada. O módulo de elasticidade foi obtido pela técnica de ultrassom, o qual mede as velocidades das ondas ultrassônicas longitudinais (V_L) e transversais (V_T), assim como o coeficiente de Poisson e o módulo de elasticidade volumétrico.

As propriedades mecânicas para algumas composições típicas de vidros planos e suas variações estão apresentadas nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2: Densidade, dureza Vickers, tenacidade à fratura e fragilidade dos vidros estudados. O código dos vidros está na forma $M_pC_qS_r$, onde p, q e r são o conteúdo molar de MgO, CaO e SiO₂, respectivamente. Adaptado de [22].

| Código do vidro | ρ (Mg.m ⁻³) | H_v (GPa) | K_{IC} (MPa.m ^{0,5}) | B ($\mu\text{m}^{-0,5}$) |
|-------------------|------------------------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------|
| $M_0C_{10}S_{75}$ | $2,465 \pm 0,001$ | - | - | - |
| $M_1C_{10}S_{74}$ | $2,475 \pm 0,001$ | $5,46 \pm 0,06$ | $0,80 \pm 0,09$ | $6,8 \pm 0,8$ |
| $M_2C_{10}S_{73}$ | $2,480 \pm 0,001$ | $5,52 \pm 0,09$ | $0,82 \pm 0,06$ | $6,7 \pm 0,5$ |
| $M_3C_{10}S_{72}$ | $2,485 \pm 0,001$ | $5,63 \pm 0,09$ | $0,82 \pm 0,03$ | $6,9 \pm 0,3$ |
| $M_4C_{10}S_{71}$ | $2,496 \pm 0,001$ | $5,64 \pm 0,10$ | $0,89 \pm 0,08$ | $6,3 \pm 0,6$ |
| $M_5C_{10}S_{70}$ | $2,504 \pm 0,001$ | $5,72 \pm 0,05$ | $0,85 \pm 0,10$ | $6,7 \pm 0,8$ |
| $M_6C_{10}S_{69}$ | $2,513 \pm 0,001$ | $5,73 \pm 0,06$ | $0,88 \pm 0,05$ | $6,5 \pm 0,3$ |
| $M_7C_{10}S_{68}$ | $2,520 \pm 0,001$ | $5,96 \pm 0,08$ | $0,80 \pm 0,09$ | $7,4 \pm 0,8$ |
| $M_3C_7S_{75}$ | $2,445 \pm 0,001$ | - | - | - |
| $M_3C_8S_{74}$ | $2,462 \pm 0,001$ | $5,37 \pm 0,08$ | $0,78 \pm 0,06$ | $6,9 \pm 0,6$ |
| $M_3C_9S_{73}$ | $2,474 \pm 0,001$ | $5,50 \pm 0,05$ | $0,83 \pm 0,09$ | $6,6 \pm 0,7$ |
| $M_3C_{10}S_{72}$ | $2,485 \pm 0,001$ | $5,63 \pm 0,09$ | $0,82 \pm 0,03$ | $6,9 \pm 0,3$ |
| $M_3C_{11}S_{71}$ | $2,504 \pm 0,001$ | $5,65 \pm 0,05$ | $0,89 \pm 0,05$ | $6,4 \pm 0,4$ |
| $M_3C_{12}S_{70}$ | $2,508 \pm 0,001$ | $5,69 \pm 0,08$ | $0,90 \pm 0,05$ | $6,3 \pm 0,4$ |
| $M_3C_{13}S_{69}$ | $2,529 \pm 0,001$ | $5,69 \pm 0,08$ | $0,86 \pm 0,06$ | $6,6 \pm 0,5$ |
| $M_3C_{14}S_{68}$ | $2,542 \pm 0,001$ | $5,81 \pm 0,03$ | $0,95 \pm 0,03$ | $6,1 \pm 0,2$ |
| $M_1C_{12}S_{72}$ | $2,502 \pm 0,001$ | $5,39 \pm 0,01$ | $0,86 \pm 0,03$ | $6,0 \pm 0,2$ |
| $M_3C_{10}S_{72}$ | $2,485 \pm 0,001$ | $5,63 \pm 0,09$ | $0,82 \pm 0,01$ | $6,3 \pm 0,1$ |
| $M_5C_8S_{72}$ | $2,469 \pm 0,001$ | $5,33 \pm 0,01$ | $0,73 \pm 0,01$ | $7,2 \pm 0,1$ |
| $M_7C_6S_{72}$ | $2,457 \pm 0,001$ | $5,25 \pm 0,02$ | $0,78 \pm 0,05$ | $6,9 \pm 0,5$ |
| $M_9C_4S_{72}$ | $2,446 \pm 0,003$ | $5,21 \pm 0,01$ | $0,76 \pm 0,02$ | $7,4 \pm 0,2$ |
| $M_{11}C_2S_{72}$ | $2,433 \pm 0,001$ | $5,16 \pm 0,02$ | $0,78 \pm 0,06$ | $6,9 \pm 0,6$ |

Tabela 3: Módulo de Young, módulo de cisalhamento, coeficiente de Poisson, módulo de elasticidade volumétrico e temperatura de transição vítreia para os vidros estudados. O código dos vidros está na forma $M_pC_qS_r$, onde p, q e r são o conteúdo molar de MgO,CaO e SiO₂, respectivamente. Adaptado de [22].

| Código do vidro | E (GPa) | G (GPa) | ν | K (GPa) | T _g (°C) |
|--|------------|------------|---------------|------------|---------------------|
| M ₀ C ₁₀ S ₇₅ | 71,9 ± 0,6 | 29,9 ± 0,1 | 0,201 ± 0,005 | 40,1 ± 1,6 | 580 |
| M ₁ C ₁₀ S ₇₄ | 72,5 ± 0,6 | 30,0 ± 0,1 | 0,207 ± 0,005 | 41,2 ± 1,6 | 575 |
| M ₂ C ₁₀ S ₇₃ | 72,5 ± 0,8 | 30,1 ± 0,1 | 0,204 ± 0,006 | 40,8 ± 2,0 | 577 |
| M ₃ C ₁₀ S ₇₂ | 73,3 ± 0,4 | 30,3 ± 0,1 | 0,211 ± 0,004 | 42,3 ± 1,2 | 580 |
| M ₄ C ₁₀ S ₇₁ | 73,6 ± 0,6 | 30,3 ± 0,1 | 0,214 ± 0,005 | 42,9 ± 1,7 | 579 |
| M ₅ C ₁₀ S ₇₀ | 74,0 ± 0,7 | 30,4 ± 0,1 | 0,217 ± 0,005 | 43,6 ± 2,0 | 574 |
| M ₆ C ₁₀ S ₆₉ | 74,0 ± 0,8 | 30,5 ± 0,1 | 0,213 ± 0,006 | 43,0 ± 2,2 | 580 |
| M ₇ C ₁₀ S ₆₈ | 75,6 ± 0,7 | 31,1 ± 0,1 | 0,214 ± 0,005 | 44,1 ± 1,9 | 575 |
| M ₃ C ₇ S ₇₅ | 71,8 ± 0,6 | 30,0 ± 0,1 | 0,197 ± 0,005 | 39,5 ± 1,5 | 563 |
| M ₃ C ₈ S ₇₄ | 72,0 ± 0,7 | 30,0 ± 0,1 | 0,199 ± 0,006 | 39,8 ± 1,7 | 578 |
| M ₃ C ₉ S ₇₃ | 72,7 ± 0,7 | 30,3 ± 0,1 | 0,201 ± 0,006 | 40,6 ± 1,7 | 583 |
| M ₃ C ₁₀ S ₇₂ | 73,3 ± 0,4 | 30,3 ± 0,1 | 0,211 ± 0,004 | 42,3 ± 1,2 | 580 |
| M ₃ C ₁₁ S ₇₁ | 74,0 ± 0,7 | 30,5 ± 0,1 | 0,213 ± 0,006 | 42,9 ± 1,9 | 584 |
| M ₃ C ₁₂ S ₇₀ | 73,8 ± 0,5 | 30,3 ± 0,1 | 0,217 ± 0,005 | 43,4 ± 1,5 | 582 |
| M ₃ C ₁₃ S ₆₉ | 74,9 ± 1,0 | 31,0 ± 0,1 | 0,207 ± 0,005 | 42,7 ± 2,5 | 572 |
| M ₃ C ₁₄ S ₆₈ | 75,6 ± 0,9 | 31,2 ± 0,1 | 0,213 ± 0,005 | 43,9 ± 2,4 | 573 |
| M ₁ C ₁₂ S ₇₂ | 73,7 ± 0,6 | 30,4 ± 0,1 | 0,211 ± 0,003 | 42,5 ± 1,5 | 574 |
| M ₃ C ₁₀ S ₇₂ | 73,3 ± 0,5 | 30,3 ± 0,1 | 0,211 ± 0,002 | 42,3 ± 1,2 | 571 |
| M ₅ C ₈ S ₇₂ | 73,2 ± 0,9 | 30,3 ± 0,1 | 0,207 ± 0,004 | 41,6 ± 2,3 | 551 |
| M ₇ C ₆ S ₇₂ | 72,8 ± 0,9 | 30,4 ± 0,1 | 0,199 ± 0,004 | 40,3 ± 2,2 | 556 |
| M ₉ C ₄ S ₇₂ | 71,4 ± 0,9 | 29,6 ± 0,1 | 0,205 ± 0,004 | 40,3 ± 2,3 | 558 |
| M ₁₁ C ₂ S ₇₂ | 70,7 ± 0,9 | 29,4 ± 0,1 | 0,203 ± 0,004 | 39,6 ± 2,2 | 561 |

Kilinc e Hand [22] comprovaram que, à medida em que a sílica é substituída por CaO ou MgO, a quantidade de NBOs aumenta e observaram que ambos os elementos alcalino-terrosos agem de maneira semelhante como modificadores de rede. Com a substituição, naturalmente a despolimerização na rede do vidro também

aumenta. Por outro lado, quando MgO é substituído por CaO algumas mudanças na polimerização da rede ocorrem, entretanto não é possível fazer uma relação direta. Quando MgO é a espécie alcalino-terrosa em maior quantidade, vidros ricos em MgO tendem a ter um índice de polimerização mais elevado.

Os módulos de Young, elasticidade volumétrico e cisalhamento, o coeficiente de Poisson e a dureza, aumentam com a adição de óxidos alcalinos-terrosos, com a consequente diminuição no índice de polimerização. Com isso, é possível concluir-se que o empacotamento atômico tem papel importante, reforçando a conclusão de Rouxel, uma vez que mesmo com a diminuição da conectividade da rede pode ocorrer um aumento dos módulos de elasticidade e da dureza. Vidros com uma menor densidade de empacotamento tendem a ter um menor coeficiente de Poisson, pois o material pode densificar-se mais facilmente, dando origem a uma melhor resistência à deformação [22].

Para as composições estudadas, um aumento da quantidade de óxido de cálcio substituindo a sílica pode ser vantajoso, com o objetivo de aumentar a resistência à fratura, pois quando isso ocorre, a resistência aumenta em um gradiente mais significativo quando comparada ao aumento causado pela adição de MgO [22]. Em trabalhos anteriores, é possível observar-se tendências semelhantes às obtidas por Kilinc para vidros silicatos com outras composições químicas, com alterações relativamente pequenas nos módulos, dureza e tenacidade [25, 28].

Em sistemas de vidros silicatos onde ocorre a variação no teor de óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O), a dureza possui um valor máximo para uma composição intermediária desses dois óxidos, assim como a tenacidade à fratura. O módulo de deformação plana diminui com o aumento do teor de potássio. Para vidros silicatos onde ocorre variação de óxidos alcalino-terrosos (MgO, CaO e BaO), a dureza, o módulo de elasticidade e a fragilidade diminuem com o aumento do teor de magnésia, enquanto que a tenacidade aumenta com o aumento do teor de magnésia. Já a presença de alcalinos-terrosos maiores e relativamente mais imóveis (que apresentam raio molar de 0,15 em relação à sílica) levam a uma redução na tenacidade à fratura. Uma hipótese para que isso ocorra, é que esses elementos dificultam a formação de uma zona “plástica” ao redor da ponta da falha, que está relacionada à facilidade, ou dificuldade, de rearranjo atômico. Em vidros com a ação de modificadores, o rearranjo atômico permitirá a formação de uma zona maior com

uma troca mais imediata entre ligações com oxigênios pontantes e não-pontantes promovida por elementos mais “móveis” [25].

Um ponto importante observado é que a utilização de diferentes métodos para a determinação da resistência à fratura pode ocasionar tendências diferentes nos resultados. Realizando ensaio de resistência à flexão a partir de uma falha controlada, Kilinc e Hand [22] observaram uma tendência de decaimento da resistência com o aumento do teor de óxido de magnésio. Por outro lado, Hand e Tadziev [25] utilizaram o método da resistência à fratura por indentação e obtiveram resultados opostos, mostrando que a resistência aumentou com o aumento da concentração de MgO. Isso mostra a sensibilidade do vidro para testes realizados em condições distintas.

Na internet, existe uma base de dados, extensiva, gratuita e de fácil acesso, denominada *Glass properties* (<http://glassproperties.com>). Lá podem ser encontradas tabelas, figuras e planilhas trazendo, dentre outras, algumas propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, módulo de escoamento, coeficiente de Poisson e módulo de elasticidade volumétrico) [30]. Um bom exemplo disso é reproduzido na Figura 11, que mostra a variação do módulo de elasticidade de acordo com a adição de óxido alcalinos (Na₂O e K₂O) e alcalinos terrosos (MgO e CaO). É possível observar-se uma tendência de crescimento do módulo de Young com a adição de CaO e MgO, sendo que a adição de CaO representa uma mudança relativamente maior [31]. Entretanto, os dados são fornecidos apenas para uma faixa de composições estreita e não foram encontradas informações de como os resultados foram estimados, evidenciando, mais uma vez, a falta de mais informações sobre o tema.

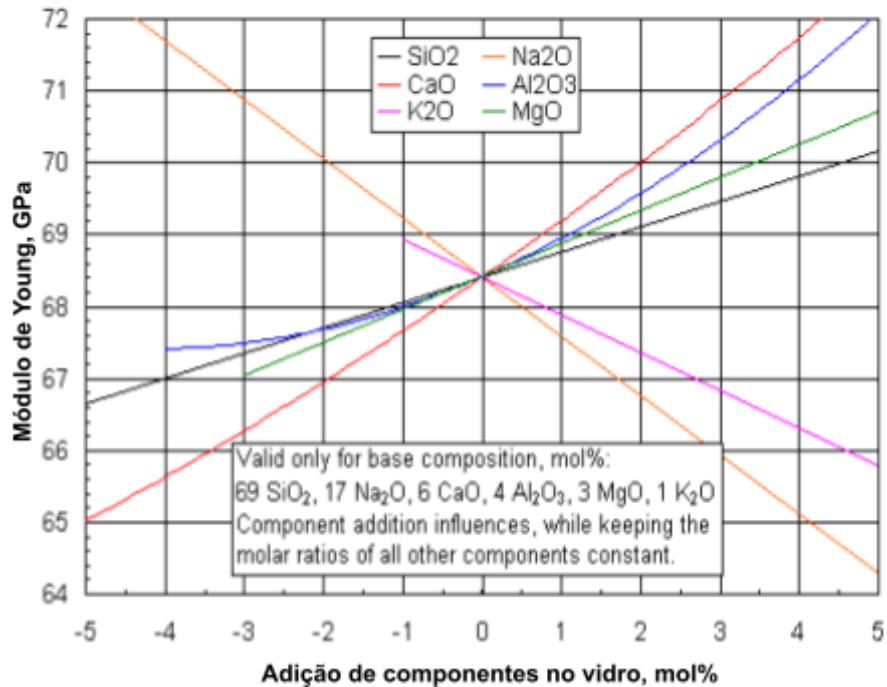


Figura 11: Influências das adições de componentes selecionados no módulo de elasticidade (módulo de Young) de um vidro base específico [31].

De uma maneira geral, a partir dos resultados apresentados é possível observar que, de um ponto de vista comercial, as propriedades mecânicas de um vidro sodo-cálcico não são seriamente afetadas a partir da variação relativa da presença na composição de MgO e CaO, sendo que muitas das variações de resultados encontradas podem ser consideradas equivalentes, levando-se em conta seus respectivos desvios-padrão.

5.2 Influência do estanho nas propriedades mecânicas de vidros float

Durante a fabricação de vidros planos a partir do processo float, ocorre a difusão do estanho na superfície inferior (em contato com o banho), resultando em duas superfícies com características levemente diferentes. O gradiente de concentração de estanho na camada inferior (Figura 12) é acentuado nos 20 primeiros micrômetros a partir da superfície, não sendo mais detectado em profundidades superiores a essa. A presença desse metal na superfície pode afetar, entre outros aspectos, algumas das propriedades mecânicas do vidro [32].

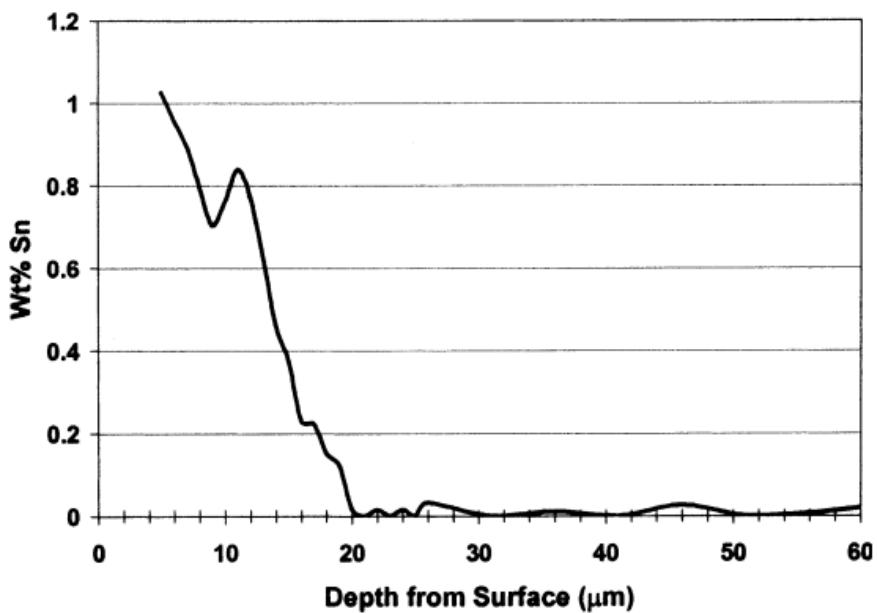


Figura 12: Exemplo de um perfil de difusão de estanho para a superfície do vidro float em contato com o banho de estanho fundido [33].

Além da difusão de estanho para o vidro, ocorre a difusão de elementos do material para o banho (lixiviação), resultando em uma superfície rica em sílica. O estanho aumenta a conectividade dos vidros e espera-se que a região próxima da superfície rica nesse elemento tenha um módulo de elasticidade maior [32].

Entwistle [33] concluiu que o lado com estanho possui uma menor resistência enquanto que Krohn e co-autores [34] mostraram que o tamanho das falhas é maior nessa superfície. Adicionalmente, experimentos realizados por Goodman e colaboradores [35] mostraram que o lado em contato com ar possuía maior módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson. Além disso, os valores de módulo de Young obtidos para as regiões próximas à superfície rica em estanho foram menores aos esperados a partir de estudos com amostras dopadas com estanho.

Em seu estudo, Howell e co-autores [32] apresentaram que assim como a superfície rica em estanho, a superfície em contato com o ar também possui um módulo de elasticidade até 13% maior nos primeiros 150 nm, mostrando que o aumento deve estar relacionado também a outros fatores que não apenas a concentração de estanho. Apesar disso, a superfície de estanho apresentou uma dureza cerca de 10% maior nos primeiros 100 nm [32].

Em resumo, em vista dos resultados reportados nesses artigos, pode-se dizer que não é possível ser conclusivo em relação ao efeito do estanho nas propriedades mecânicas dos vidros float. Mesmo que as superfícies superior e inferior dos vidros float possuam propriedades distintas, esse comportamento provavelmente ocorre a partir de uma combinação de diversos mecanismos [32-35].

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise de materiais de maneira abrangente e considerando diversos aspectos é fundamental para compreender suas propriedades. Quando se trata de vidros, essa abordagem se torna ainda mais relevante, uma vez que os vidros são compostos complexos com uma estrutura amorfa. Diferentes mecanismos podem controlar o comportamento mecânico dos vidros, a depender da sua composição química e consequente estrutura atômica, e das condições de sua superfície (presença de defeitos, presença de átomos ou íons estranhos adsorvidos, lixiação seletiva de alguns elementos químicos, etc.). Sendo assim, é difícil estabelecer-se uma relação direta que será abrangente para todas as classes de vidro.

Tendência de resultados obtidos a partir de amostras distintas com pequena variação nas composições não necessariamente representam o comportamento de um grupo assumindo uma visão mais global. Os resultados não são óbvios e indicam que diversos mecanismos estão envolvidos. Assim, para compreender-se as possíveis alterações nas propriedades mecânicas do vidro estudado é necessário levar em consideração a composição química global do vidro.

Do ponto de vista atômico, a densidade de empacotamento e a energia de ligação interatômica são parâmetros que também influenciam as características mecânicas dos vidros. Quanto menor a densidade de empacotamento, maior será a sua influência na determinação da dureza já que o volume livre na estrutura será maior. No caso da energia de ligação, ela exerce um papel direto na determinação dos parâmetros de comportamento mecânico.

Por fim, quando se trata da composição química típica de vidros planos, a adição de óxidos alcalino-terrosos mostrou uma tendência de aumento no módulo de Young, módulo de elasticidade volumétrico, módulo de cisalhamento, coeficiente de Poisson e dureza. Apesar disso, alterações de até 11% (molar) na proporção de SiO₂, MgO e CaO não mostraram impacto significativo do ponto de vista comercial nas propriedades mecânicas, o que indica que ainda são necessários estudos mais detalhados para a melhor compreensão dos efeitos da alteração da composição química nas propriedades mecânicas de vidros.

REFERÊNCIAS

- [1] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE DISTRIBUIDORES E PROCESSADORES DE VIDROS PLANOS. Panorama Abravidro 2023. **O vidroplano**, São Paulo , v. 605, mai. 2023.
- [2] LE BOURHIS, E. **Glass: mechanics and technology**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [3] AKERMAN, Mauro; **Economia de baixo carbono: Avaliação de impactos de restrições e perspectivas tecnologias - indústria do vidro**. Ribeirão Preto: Dez. 2014.
- [4] PRESTON, F. W. The mechanical properties of glass. **Journal of Applied Physics**, v. 13, n. 10, p. 623-634, 1942.
- [5] RASMUSSEN, S. C. **How Glass Changed the World: The History and Chemistry of Glass from Antiquity to the 13th Century**. Fargo: Springer, 2012.
- [6] SMIRNIOU, M.; REHREN, T. Direct evidence of primary glass production in Late Bronze Age Amarna, Egypt. **Archaeometry**, v. 53, n. 1, p. 58-80, 2011.
- [7] GRIBBEN, R. History of 'Float' glass. **The Telegraph**, 27 fev. 2006. Disponível em: <<https://www.telegraph.co.uk/finance/2933138/History-of-Float-glass.html>>. Acesso em 12 fev. 2022.
- [8] NASCIMENTO, M L F. Brief history of the flat glass patent: Sixty years of the float process. **World Patent Information**, v. 38, p. 50-56, 2014.
- [9] PILKINGTON, L A B. Review lecture: the float glass process. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 314, n. 1516, p. 1-25, 1969.
- [10] CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9^a edição. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- [11] BERENJIAN, A.; Whittleston, G.S. History and manufacturing of glass. **American Journal of Materials Science**, v. 7, n. 1, p. 18-24, 2017.
- [12] SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. 2^a edição. Cambridge: The Royal society of chemistry, 2005.

- [13] HAYASHI, Y.; MATSUMOTO, K.; KUDO, M. The diffusion mechanism of tin into glass governed by redox reactions during the float process. **Journal of non-crystalline solids**, v. 282, n. 2-3, p. 188-196, 2001.
- [14] HRMA, Pavel. High-temperature viscosity of commercial glasses. **Ceramics Silikaty**, v. 50, n. 2, p. 57, 2006.
- [15] PAUL, A. **Chemistry of glasses**. Springer Science & Business Media, 1989.
- [16] ROUXEL, Tanguy. Some strange things about the mechanical properties of glass. **Comptes Rendus. Physique**, v. 24, n. S1, p. 1-14, 2023.
- [17] ZACHARIASEN, William Houlder. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, 1932.
- [18] JUSTINO DE LIMA, Clarissa et al. Effects of composition on the durability and weathering of flat glass. **Glass Structures & Engineering**, v. 7, n. 2, p. 139-155, 2022.
- [19] CORMIER, Laurent; CALAS, Georges; BEUNEU, Brigitte. Structural changes between soda-lime silicate glass and melt. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 3, p. 926-931, 2011.
- [20] GREAVES, G. N. et al. Local structure of silicate glasses. **Nature**, v. 293, n. 5834, p. 611-616, 1981.
- [21] LAURENT, O.; MANTISI, B.; MICOULAUT, M. Structure and topology of soda-lime silicate glasses: implications for window glass. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 44, p. 12750-12762, 2014.
- [22] KILINC, Erhan; HAND, Russell J. Mechanical properties of soda-lime-silica glasses with varying alkaline earth contents. **Journal of non-crystalline solids**, v. 429, p. 190-197, 2015.
- [23] LAWN, B. **Fracture of brittle solids**. 2^a edição. Cambridge: Cambridge University Press, 1993.
- [24] FREIMAN, Stephen. The fracture of glass: past, present, and future. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 3, n. 2, p. 89-106, 2012.
- [25] HAND, Russell J.; TADJIEV, Damir R. Mechanical properties of silicate glasses as a function of composition. **Journal of non-crystalline solids**, v. 356, n. 44-49, p. 2417-2423, 2010.
- [26] YAO, Qingyu et al. Evaluations on Ceramic Fracture Toughness Measurement by Edge Chipping. **Coatings**, v. 12, n. 8, p. 1146, 2022.

- [27] ROUXEL, Tanguy; JANG, Jae-il; RAMAMURTY, Upadrasta. Indentation of glasses. **Progress in Materials Science**, v. 121, p. 100834, 2021.
- [28] SEHGAL, Jeetendra; ITO, Setsuro. Brittleness of glass. **Journal of non-crystalline solids**, v. 253, n. 1-3, p. 126-132, 1999.
- [29] ROUXEL, Tanguy. Elastic properties and short-to medium-range order in glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 10, p. 3019-3039, 2007.
- [30] ELASTIC properties calculation for glasses. **Glass Properties**. Disponível em: <http://glassproperties.com/elastic_properties/>. Acesso em: 03/jun/2023.
- [31] ELASTIC modulus (Young's modulus) of glasses. **Glass Properties**. Disponível em: <http://glassproperties.com/young_modulus/>. Acesso em: 03/jun/2023.
- [32] HOWELL, J. A.; HELLMANN, J. R.; MUHLSTEIN, C. L. Nanomechanical properties of commercial float glass. **Journal of non-crystalline solids**, v. 354, n. 17, p. 1891-1899, 2008.
- [33] ENTWISTLE, K. M. The fracture stress of float glass. **Journal of materials science**, v. 28, p. 2007-2012, 1993.
- [34] KROHN, Matthew H. et al. Effects of Tin on the Physical Properties and Crack Growth in Soda-Lime-Silica Float Glass. In: **Fracture Mechanics of Ceramics: Active Materials, Nanoscale Materials, Composites, Glass and Fundamentals**. Springer US, 2005. p. 135-148.
- [35] GOODMAN, Oriel; DERBY, Brian. The mechanical properties of float glass surfaces measured by nanoindentation and acoustic microscopy. **Acta Materialia**, v. 59, n. 4, p. 1790-1799, 2011.