



TÉCNICO
LISBOA

Otimização das propriedades mecânicas de vidros aluminossilicatos alcalinos através de tratamentos químicos

Inês Maria Carreiro Pinho

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia de Materiais

Orientadores: Prof. José Jorge Lopes da Cruz Fernandes
Prof. Luis Filipe da Silva dos Santos

Júri

Presidente: Prof. Maria Emília da Encarnação Rosa
Orientador: Prof. Luis Filipe da Silva dos Santos
Vogal: Prof. Maria Clara Henriques Baptista Gonçalves

Janeiro 2021

Agradecimentos

A realização desta tese e a obtenção do grau de Engenheira não seriam possíveis sem a ajuda de algumas pessoas, às quais gostaria de agradecer.

O meu mais profundo agradecimento aos professores orientadores desta tese, Professor Jorge Cruz Fernandes e Professor Luís Santos pelo apoio e acompanhamento permanentes, incentivo, disponibilidade, sugestões e pelo bom ambiente e à vontade que sempre me proporcionaram.

Gostaria ainda de agradecer ao Doutor Bruno Nunes pela ajuda dada ao longo da realização desta tese.

Ao André, pela sua ajuda, amor, apoio e companheirismo ao longo destes longos mas efémeros 5 anos.

À Carolina e ao Paulo por terem tornado estes 5 anos mais divertidos e leves.

Agradeço ainda à FCT pelo financiamento deste trabalho ao abrigo do projecto

Glassmech - LISBOA-01-0145-FEDER-031192—PTDC/CTM-CTM/31192/2017.

Por último, mas igualmente importante, aos meus pais, avós e restante família e amigos pela confiança e incentivo para que este objetivo fosse atingido.

Resumo

Os vidros de aluminossilicatos alcalinos possuem elevada transmissão na região do visível e propriedades mecânicas que permitem a sua utilização em aplicações de elevada resistência mecânica, como por exemplo em écrans de telemóveis. Foi desenvolvida uma composição deste tipo de vidro, cujos resultados de caracterização mecânica foram comparados com dois vidros comerciais: vidros de monitor de computador e vidros de écrans de telemóvel (Corning Gorilla Glass 5[®]). Foi concluído que a composição estudada é adequada para a utilização pretendida, pois apresentou valores de módulo de Young (82 ± 1 GPa) e tenacidade à fratura ($1,6 \pm 0,1$ MPa. $m^{\frac{1}{2}}$) superiores aos vidros comerciais Corning Gorilla Glass 5[®] (72 ± 1 GPa e $1,2 \pm 0,1$ MPa. $m^{\frac{1}{2}}$, respetivamente).

De seguida estudou-se o efeito da permuta iónica na composição para otimizar as suas propriedades mecânicas. Foi realizada permuta iónica de lítio (presente na composição inicial) por potássio (presente no sal de banho, KNO_3) a duas temperaturas (420°C e 450°C) para vários tempos (de 1h a 90h). Estes vidros foram caracterizados por medidas de densidade, transmissão, dureza e tenacidade à fratura, de modo a concluir qual o tempo e temperatura que permitem o melhor compromisso entre dureza e transmissão. Sabendo que a dureza antes de permuta é de 619HV é possível verificar um aumento da dureza do vidro com o tempo de permuta, obtendo-se um valor médio de 728HV para 30h a 420°C , 716HV para 12h a 450°C e 695HV para 9h a 450°C . A tenacidade à fratura aumentou para $2,2 \pm 0,1$ MPa. $m^{\frac{1}{2}}$ relativamente à composição não permutada e o módulo de Young não sofreu alteração. A otimização do processo de permuta em termos de propriedades óticas e mecânicas é atingida com 9h de permuta a 450°C com KNO_3 .

Palavras-chave: permuta iónica, vidros aluminossilicatos alcalinos, estatística de Weibull, propriedades mecânicas, propriedades óticas

Abstract

Alkali aluminosilicate glasses have high transmission in the visible region and mechanical properties that allow them to be used as smartphone glasses. A composition of this type of glass was developed and its mechanical characterization results were compared with two commercial glasses: computer monitor glasses and smartphone screen glasses (Corning Gorilla Glass 5[®]). It was concluded that the studied composition is suitable for the intended use, as it presented Young's modulus values (82 ± 1 GPa) and fracture toughness ($1,6\pm 0,1$ MPa. $m^{\frac{1}{2}}$) superior to commercial Corning Gorilla Glass 5[®] (72 ± 1 GPa and $1,2\pm 0,1$ MPa. $m^{\frac{1}{2}}$, respectively).

Then, the effect of ion exchange on the composition was studied to optimize its mechanical properties. Ion exchange of lithium (present in the initial composition) was carried out for potassium (present in the bath salt, KNO_3) at two temperatures (420°C and 450°C) for several times (from 1h to 90h). These glasses were characterized by measures of density, transmission, hardness and fracture toughness, in order to conclude which time and temperature allow the best compromise between hardness and transmission. Knowing that the hardness before exchange is 619HV it is possible to verify an increase in the hardness of the glass with the exchange time, obtaining an average value of 728HV for 30h at 420°C, 716HV for 12h at 450°C and 695HV for 9h at 450°C. The fracture toughness increased to $2,2\pm 0,1$ MPa. $M^{\frac{1}{2}}$ relative to the initial composition and the Young's modulus was not altered. The optimization of the ion exchange process in terms of optical and mechanical properties is achieved for 9h at 450°C with KNO_3 .

Keywords: Ion exchange, alkaline aluminosilicate glasses, Weibull statistics, mechanical properties, optical properties

Índice

1	Introdução e Objetivos	1
2	Fundamentos teóricos	3
2.1	Vidro: o que é	3
2.2	Tipos de vidro	6
2.3	Propriedades dos vidros	8
2.3.1	Densidade	8
2.3.2	Propriedades óticas	8
2.3.2.1	Transmissão UV-Visível	8
2.3.2.2	Índice de refração	10
2.3.3	Propriedades mecânicas	11
2.3.3.1	Constantes elásticas	11
2.3.3.2	Dureza	14
2.3.3.3	Tenacidade à fratura (K_{IC})	15
2.3.3.4	Resistência à fratura	20
2.4	Estatística de Weibull	23
2.4.1	Distribuição de Weibull	25
2.4.2	Método da máxima verosimilhança	27
2.4.3	Correção de desvios e intervalo de confiança	28
2.4.4	Provetes e dimensões efetivas	30
2.5	Permuta iônica	35
3	Procedimento experimental	42
3.1	Produção de vidro	42
3.2	Permuta iônica	45
3.3	Caracterização das amostras	45
3.3.1	Densidade	45
3.3.2	Propriedades óticas	46
3.3.2.1	Transmissão UV-Vis	46
3.3.2.2	Índice de refração	46
3.3.3	Propriedades mecânicas	46

3.3.3.1	Constantes elásticas	46
3.3.3.2	Dureza	46
3.3.3.3	Tenacidade à fratura	46
3.3.3.4	Resistência à fratura	46
3.3.4	Microscopia eletrônica	47
4	Resultados	48
4.1	Vidros GM3	48
4.2	Vidros GM3 permutados	49
4.2.1	Permuta iônica em KNO_3 a 420°C	50
4.2.2	Permuta iônica em KNO_3 a 450°C	52
4.2.3	Análise por microscopia eletrônica	55
4.3	Vidros comerciais	58
4.4	Vidros Corning Gorilla Glass 5®	59
5	Discussão de resultados	60
5.1	Vidros GM3	60
5.2	Vidros GM3 com permuta iônica em KNO_3	63
5.2.1	Análise por microscopia eletrônica	71
5.3	Vidros comerciais	72
5.4	Vidros Corning Gorilla Glass 5®	72
6	Conclusões	74
7	Trabalho futuro	75
	Referências bibliográficas	76
	Anexo A Resultados vidros comerciais	82
	Anexo B Resultados vidros Corning Gorilla Glass 5®	84
	Anexo C Resultados GM3	85
	Anexo D Resultados GM3 permutados	86

Lista de tabelas

2.1	Valores de módulo de Weibull para vários materiais, adaptado de [47]	24
2.2	Comparação entre os resultados obtidos pela equação 2.41 e pela equação 2.43, adaptado de [38]	26
2.3	Tabela-resumo das fórmulas usadas para calcular volume e área efetivos em discos . . .	34
2.4	Tabela-resumo das fórmulas usadas para calcular volume e superfície efetivos em barras retangulares e quadrangulares (Nota: Os pontos interiores de carregamento encontram-se a uma distância igual a nL , sendo que no caso do ensaio de flexão a quatro pontos $1/4, n=1/4$)	34
2.5	Tabela-resumo das fórmulas usadas para calcular volume e superfície efetivos em varas cilíndricas (Nota: Os pontos interiores de carregamento encontram-se a uma distância igual a nL , sendo que no caso do ensaio de flexão a quatro pontos $1/4, n=1/4$)	34
2.6	Relação entre valores de módulo de weibull e os fatores respetivos	35
4.1	Quadro resumo das propriedades determinadas para o vidro GM3	49
4.2	Resultados obtidos para os vidros permutados a 420°C em KNO_3 a diferentes tempos .	50
4.3	Relação entre o índice de refração e o tempo de permuta a 420°C	51
4.4	Constantes elásticas antes e após a permuta iónica durante 30h a 420°C	51
4.5	Tenacidade à fratura para permutas a 9h, 12h e 30h a 420°C	52
4.6	Resultados obtidos para os vidros permutados a 450°C em KNO_3 a diferentes tempos .	53
4.7	Relação entre o índice de refração e o tempo de permuta a 450°C	53
4.8	Constantes elásticas antes e após a permuta iónica durante 9h e 12h a 450°C	54
4.9	Tenacidade à fratura para permutas a 9h, 12h e 30h a 450°C	54
4.10	Registo das medidas efetuadas para determinação da camada de potássio originada por permutas a 420°C e 450°C	58
4.11	Composição aproximada dos vidros comerciais	58
4.12	Quadro resumo das propriedades determinadas para os vidros comerciais	58
4.13	Quadro resumo das propriedades determinadas para o vidro Corning Gorilla Glass 5 [®] . .	59
5.1	Quadro de resultados dos quatro tipos de vidro testados	60
5.2	Quadro de comparação entre resultados da literatura e os obtidos neste trabalho	62
5.3	Profundidades de difusão características calculadas para a) 420°C , b) 450°C	65

5.4	Varição relativa da densidade, transmissão, massa e dureza devido às permutas a 420°C a diferentes tempos	65
5.5	Varição relativa da densidade, transmissão, massa e dureza devido às permutas a 450°C a diferentes tempos	66
5.6	Quadro de resultados das permutas a 450°C durante 9h e 12h e a 420°C durante 30h . .	70
5.7	Comparação entre as profundidades calculadas e as obtidas pelo SEM para a) permuta a 420°C, b) permuta a 450°C	71
5.8	Comparação entre os resultados obtidos no laboratório e os presentes na ficha técnica .	73
A.1	Resultados dos ensaios mecânicos do lote 1 dos vidros comerciais	82
A.2	Resultados dos ensaios mecânicos do lote 2 dos vidros comerciais	83
B.1	Resultados dos ensaios mecânicos dos provetes Corning Gorilla Glass 5®	84
C.1	Resultados dos ensaios mecânicos dos provetes GM3	85
D.1	Resultados detalhados dos vidros permutados a 420°C em KNO_3 a diferentes tempos .	86
D.2	Resultados detalhados dos vidros permutados a 450°C em KNO_3 a diferentes tempos .	87
D.3	Transmissão UV-Vis para a permuta a 420°C	88
D.4	Transmissão UV-Vis para a permuta a 450°C	88

Lista de figuras

2.1	Relação entre a temperatura e a entalpia no formação de vidro ^[2]	3
2.2	Relação entre a temperatura e o logaritmo da viscosidade e respetivos estágios ^[7]	4
2.3	Relação entre a entropia e a temperatura para definir Tg ^[8]	5
2.4	Efeito dos elementos presentes nas diversas composições de vidro ^[6]	5
2.5	Diagrama binário de um vidro dissilicato de lítio ^[10]	6
2.6	Estrutura de vidros: a) vidro de sílica vítrea ^[10] , b) vidro silicato sodo-cálcico ^[13] , c) vidro alumossilicato ^[14]	8
2.7	Montagem necessária para obter dados de espectroscopia ^[20]	9
2.8	Exemplos de casos que podem afetar as medidas de espectroscopia de UV-Vis ^[24]	10
2.9	Representação esquemática de um elipsómetro ^[30]	11
2.10	Comparação entre curva tensão-extensão para materiais frágeis e dúcteis ^[34]	13
2.11	Exemplo de um aparato para o ensaio da frequência natural ^[6]	13
2.12	Respostas elástica e plástica durante uma indentação ^[6]	14
2.13	a) Fenda elíptica sujeita à tensão de σ_0 , b) Variação da intensidade de tensão em função da distância à ponta da fenda com um comprimento de c e um raio de curvatura de ρ ^[37]	16
2.14	Variação da tensão com o aumento do espaçamento interatômico ^[6]	16
2.15	Curva que relaciona a velocidade de propagação da fenda com o fator de intensidade ^[41]	19
2.16	Representação esquemática ^[45] : indentação Vickers utilizada para a determinação de K_{1C} (figura a)) e indentação e fendas adjacentes usadas para a medição do K_{1C} , com as respetivas dimensões (figura b))	21
2.17	Ensaio <i>ring-on-ring</i> ^[47,48] : vista superior e de detalhe (figura a)) e representação detalhada (figura b))	21
2.18	Exemplo de um ensaio <i>piston-on-three balls</i> ^[49]	22
2.19	Exemplos de padrões de fratura em provetes submetidos ao ensaio <i>ring-on-ring</i> ^[47]	23
2.20	Principais tipos de ensaios de flexão ^[52]	30
2.21	Secção transversal de um cilindro ^[54]	32
2.22	Representação esquemática do processo de permuta iónica ^[6]	37
2.23	a) Representação esquemática da experiência realizada por Cooper e Krohn ^[66] , b) Representação esquemática do perfil de tensões devido a permuta ^[67]	40
3.1	Método experimental usado neste trabalho	42

3.2	Diagrama ternário do sistema $Li_2O - SiO_2 - Al_2O_3$ ^[64]	43
3.3	Representação dos estágios programados no forno para fazer a produção de vidro e o recozimento seguinte	44
3.4	Várias fases do vazamento de amostras de vidro GM3: a) Molde de grafite a 300°C, b) Retirada do cadinho do forno para fazer um vazamento, c) Líquido viscoso durante o vazamento, d) Amostra após vazamento	44
3.5	Várias fases do processo de permuta iónica: a) Amostra durante o processo de permuta iónica, b) Amostra e suporte da amostra a serem retirados do sal de permuta	45
3.6	Várias fases da montagem do ensaio <i>ring-on-ring</i> : a) Colocação da amostra de vidro sob o anel de suporte, b) Montagem, c) Amostra após a realização do ensaio	47
4.1	Análise DTA da composição GM3	48
4.2	Gráficos da transmissão UV-Vis dos vidros LG, Corning Gorilla Glass 5 [®] e GM3	49
4.3	Amostras permutadas a 420°C em KNO_3	50
4.4	Gráficos da transmissão UV-Vis dos vidros GM3 permutados a 420°C durante 30h, antes e após a permuta	51
4.5	Amostras permutadas a 450°C em KNO_3	52
4.6	Gráficos da transmissão UV-Vis: a) Permuta a 450 ^o durante 9h, b) Permuta a 450°C durante 12h	53
4.7	Difratograma de amostra com 36h de permuta a 450°C e de uma amostra sem permuta	54
4.8	Gráfico com o perfil de deteção dos elementos presentes na secção transversal no provete GM3 por EDS	55
4.9	Gráfico com o perfil de deteção dos elementos presentes na secção transversal no provete <i>GM3-KNO3-450-30H</i> por EDS	56
4.10	Gráfico com o perfil de deteção de potássio em todas as imagens feitas do provete <i>GM3-KNO3-450-30H</i>	56
4.11	EDS da camada de potássio da amostra GM3-KNO3-420-18H-8µm (exemplo de medição)	57
4.12	Gráfico das contagens de potássio em função da distância à superfície da amostra GM3-KNO3-420-18H (exemplo de medição)	57
5.1	Gráficos da estatística de Weibull para o vidro a) GM3, b) Vidro comercial LG1, c) Vidro comercial LG2, d) Corning Gorilla Glass 5 [®]	61
5.2	Verificação do controlo do processo de permuta iónica efetuado	63
5.3	Gráfico da variação relativa da densidade, transmissão, massa e dureza devido às permutas a 420°C a diferentes tempos	65
5.4	Gráfico da variação relativa da densidade, transmissão, massa e dureza devido às permutas a 450°C a diferentes tempos	66
5.5	Evolução da dureza com o tempo de permuta a diferentes temperaturas	68
5.6	Evolução da dureza com o tempo de permuta a 450°C, com a dureza de 90h assinalada	68
5.7	Variação relativa da dureza ao longo dos tempos de permuta a diferentes temperaturas	69

5.8	Evolução da tenacidade à fratura com o tempo e temperatura de permuta	70
5.9	Relação entre a dureza das amostras e a profundidade da camada de potássio para permutas a 420°C e 450°C	71
5.10	Evolução da camada de potássio ao longo do tempo de permuta e respectivas curvas tendência	72

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

O vidro é um material usado desde a pré-história. Existem diversas lendas relativamente a este material, umas relatam que o vidro surgiu naturalmente devido a um incêndio provocado pela trovoadas que provocou a fusão de areia e originou vidro, outras relatam que surgiu ocasionalmente quando uns mercadores na Síria estavam a fazer uma fogueira sobre uma base de carbonato de cálcio que, misturado com areias da praia perto, originou um líquido transparente que, quando arrefeceu tornou-se duro e liso.^[1]

Segundo Shelby^[2] o vidro pode ser definido como um "sólido amorfo completamente desprovido de estrutura atômica periódica de longo alcance e com uma região de transição vítrea". Dada a definição do vidro, não é possível encaixar este material nos estados clássicos da matéria, sendo por isso necessário criar um quarto estado da matéria, o estado vítreo.^[3] Na formação do vidro é comum existir um arrefecimento brusco do líquido viscoso que lhe dá origem, que faz com que o vidro possua uma estrutura desordenada combinada com a rigidez mecânica, enunciada em [3]. Existem vários tipos de vidro, como silicatos, com óxido de chumbo, teluretos, germânicos... e dependendo da composição química as propriedades físicas e químicas são diferentes.^[3] Para além da composição química, os tratamentos térmicos e/ou químicos aplicados ao vidro também influenciam as suas propriedades.

Desde a descoberta do vidro, muito se evoluiu na tecnologia de produção e nas aplicações do vidro desde recipientes de transporte de materiais, janelas, vidros para automóveis e aviões, fibra ótica, vidros para aplicações especiais (para eletrónica, tubos de raios catódicos, produtos de sílica fundida, tubos de raios-X, vidro sinterizado, vidros cerâmicos...) e vidros para ecrans de telemóvel, televisão, computadores...^[4] Uma das áreas com investigação e progressos significativos é a de vidros de elevada resistência mecânica com potencial aplicação em ecrans de telemóveis ou de monitores, por exemplo.

Existem vários processos que permitem alterar as propriedades mecânicas dos vidros. Um deles é a têmpera térmica, onde o vidro é aquecido até uma determinada temperatura e depois arrefecido rapidamente ficando a superfície do vidro à compressão, o que impede a propagação das fendas e consequentemente permite que o vidro possa ser carregado com cargas superiores, pois tal como muitos materiais frágeis, é mais resistente à compressão do que à tração.^[5] Outro processo é a têmpera química onde a compressão superficial é resultado de uma camada com uma composição diferente

da composição química do vidro, que pode ser obtida por vários processos como 1) aplicação de temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea, 2) aplicação de uma camada com uma expansão térmica menor do que o restante vidro ou 3) permuta entre um íon presente na composição do vidro (como o lítio ou o sódio) e um íon maior (como o potássio), "apertando" a estrutura e assim atingindo a compressão desejada.^[5]

Posto isto, os objetivos desta tese são estudar e, se possível, otimizar as propriedades mecânicas de vidros aluminossilicatos alcalinos através do tratamento químico (permuta iônica com KNO_3). Deve ser selecionado o tratamento químico (tempo e temperatura) que permite o melhor compromisso entre a dureza e a transmissão. Determinado este compromisso devem ser determinadas as propriedades mecânicas atingidas devido ao tratamento e comparadas com vidros comerciais (vidro de um monitor LG e vidro *Gorilla Glass 5* da produtora *Corning*). Por último, realizar a quantificação da camada de potássio após a permuta, através de microscopia eletrônica.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1 Vidro: o que é

A palavra "glass" deriva do latim *glaesum* que era usado para referir um material lustroso e transparente.^[6] Os vidros podem ainda ser definidos como um estado de não-equilíbrio da matéria pois aparentam ser sólidos numa escala curta de tempo mas relaxam continuamente em direção ao estado líquido.^[6]

Na figura 2.1 é possível ver a relação entre a temperatura e a entalpia durante o processo de formação do vidro.

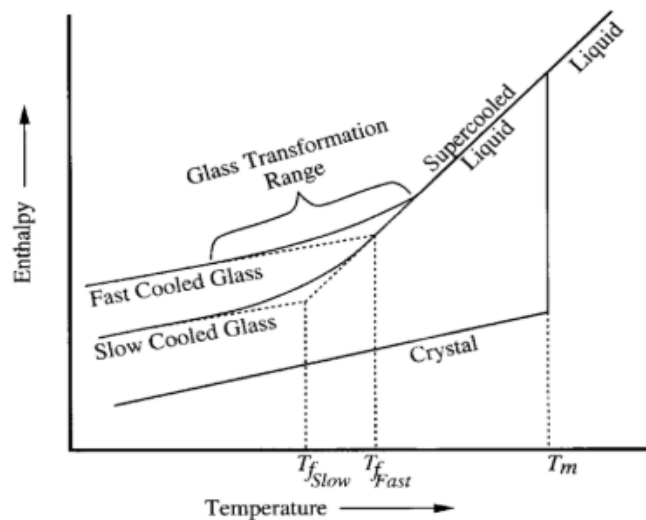


Figura 2.1: Relação entre a temperatura e a entalpia no formação de vidro^[2]

É possível relacionar a viscosidade do fluido que origina o vidro e a temperatura e definir diferentes estágios que apresentam características diferentes, conforme indicado na figura 2.2.

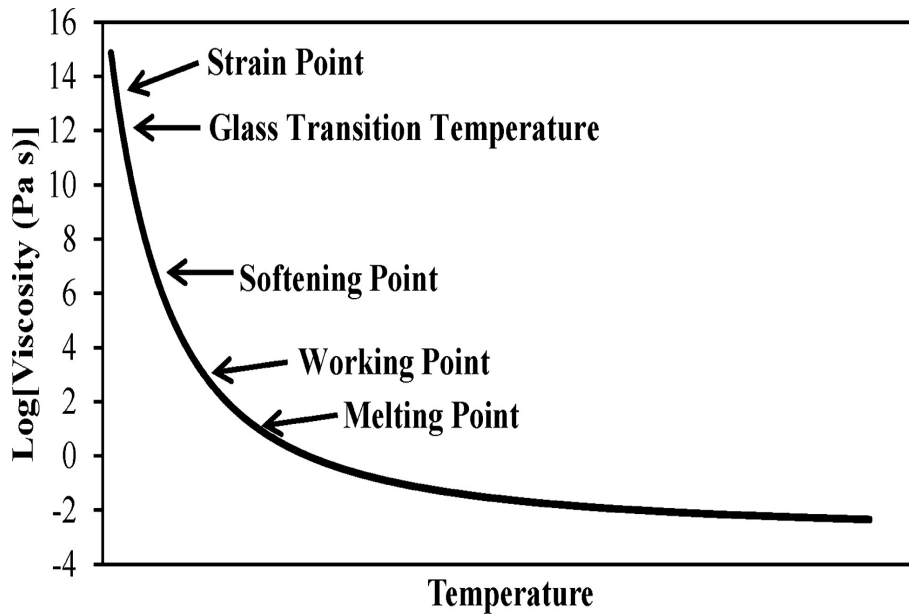


Figura 2.2: Relação entre a temperatura e o logaritmo da viscosidade e respectivos estágios^[7]

Segundo Shelby^[2] e Zheng *et al.*^[7] é possível atribuir características a cada estágio de formação do vidro:

- Ponto de fusão (*melting point*): é obtido um fundido homogêneo com viscosidade igual a 10 Pa.s. Este ponto também se pode chamar de "zona de afinção"
- Ponto de trabalho (*working point*): ponto em que o fundido está com viscosidade suficiente para ser trabalhado e formado; essa viscosidade corresponde a cerca de 10^3 Pa.s. Neste ponto o vidro está com a viscosidade semelhante ao mel. Também pode ser chamado de "ponto de conformação"
- Ponto de amolecimento (*softening point*): ponto de viscosidade mínima onde o vidro não se deforma sobre o seu próprio peso; a viscosidade deste ponto corresponde a $10^{6.6}$ Pa.s. O intervalo de temperaturas entre o ponto de trabalho e o de amolecimento é definido como o "intervalo de trabalho"
- Ponto de recozimento (*annealing point*): viscosidade entre 10^{12} Pa.s e $10^{12.2}$ Pa.s onde ocorre a difusão atômica para remover tensões residuais criadas durante a conformação dos vidros
- Ponto de transição vítrea (*glass transition temperature*)^[8]: pode ser entendido como uma transformação termodinâmica de segunda ordem para um estado de líquido superarrefecido que ocorre a uma viscosidade igual a 10^{12} Pa.s e está relacionado com a variação de entropia (S), conforme descrito na figura 2.3.
- Ponto de cedência (*strain point*): neste ponto já foram libertadas todas as tensões residuais e é a temperatura máxima em que o vidro pode ser usado para aplicações estruturais sem ocorrer fluência; a viscosidade neste ponto é igual a $10^{13.5}$ Pa.s.

Os vidros têm uma combinação de propriedades muito úteis para as necessidades diárias como a transparência ótica, boa durabilidade, facilidade de formação, resistência química (não corrói facilmente), facilidade de limpeza e facilidade de reciclar. Porém tem algumas desvantagens como os custos de produção (para produzir vidro é necessário atingir temperaturas muito elevadas, o que representa elevados custos de energia) e a fragilidade do vidro.^[9]

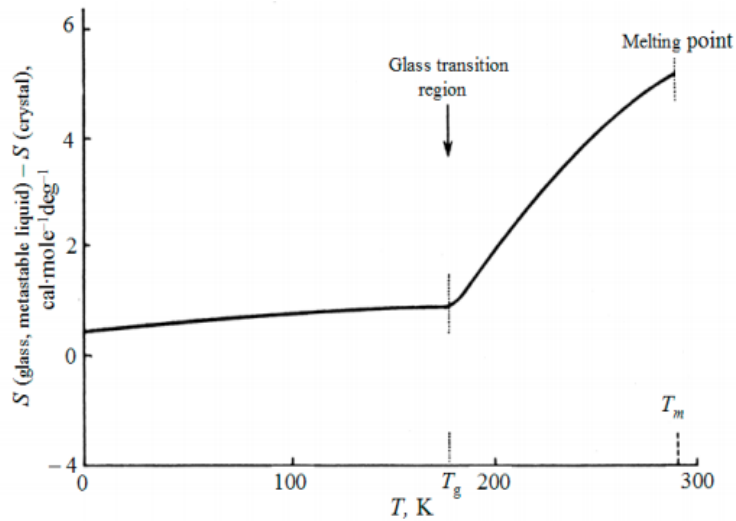


Figura 2.3: Relação entre a entropia e a temperatura para definir T_g ^[8]

A formulação de um vidro é composta por diversos elementos que, de acordo com as suas características, têm uma determinada função naquela composição, conforme se observa na figura 2.4^[2]. As propriedades dos vidros resultam do somatório de propriedades fornecidas pelos seus constituintes^[6], sendo que a fusão dos vidros não é uma temperatura fixa mas sim um intervalo, onde o vidro sólido se começa a tornar fluido até se tornar completamente líquido. Na figura 2.5 está representado um diagrama binário de um vidro dissilicato de lítio, onde é possível observar as transformações sofridas ao longo do processo^[10].

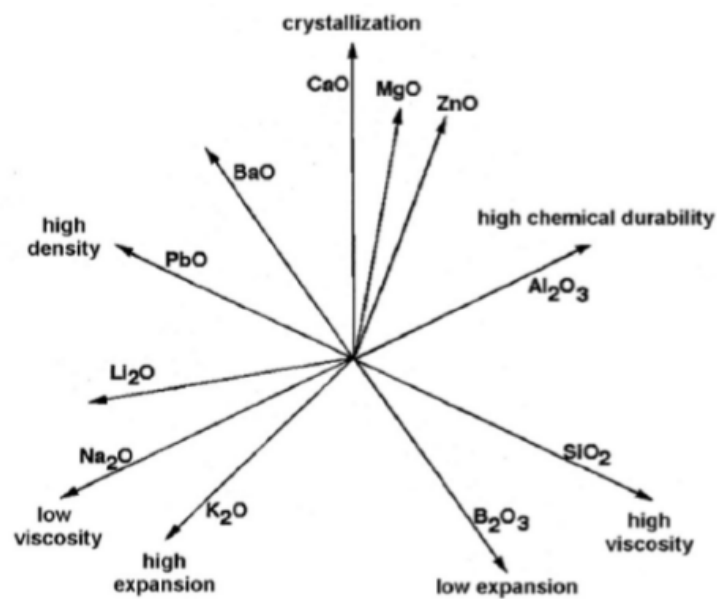


Figura 2.4: Efeito dos elementos presentes nas diversas composições de vidro^[6]

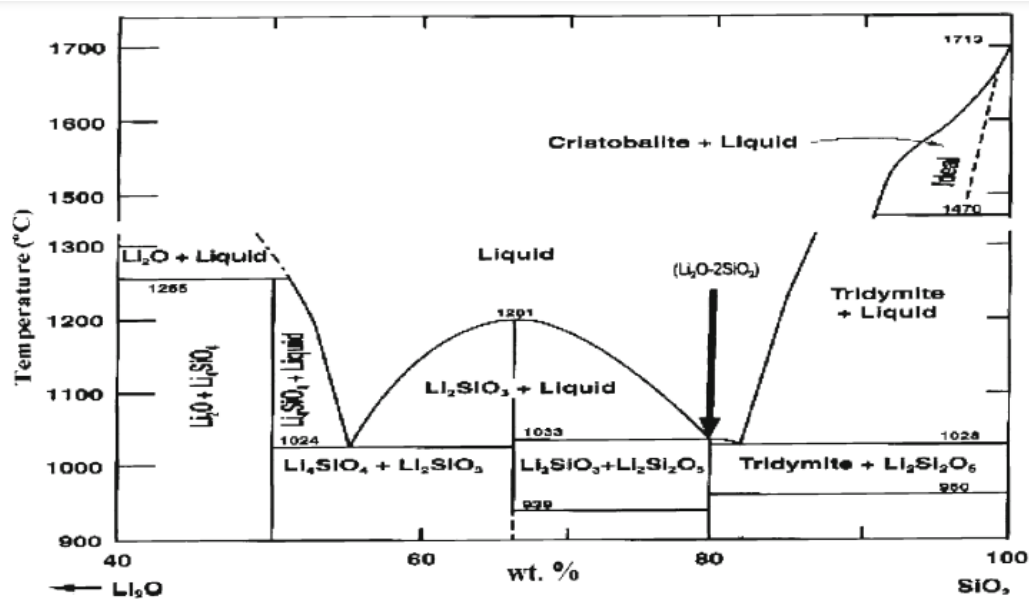


Figura 2.5: Diagrama binário de um vidro dissilicato de lítio^[10]

É possível agrupar os elementos presentes em composições de vidro segundo a sua função:^[4]

- Óxidos formadores de rede: SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2
- Óxidos modificadores de rede: Na_2O , K_2O , Li_2O , CaO , BaO , MgO , SrO
- Óxidos intermédios: Al_2O_3 , PbO , ZnO , ZrO_2
- Óxidos redo-ativos: Na_2SO_4 , $CaSO_4$
- Outros óxidos: As_2O_3 , Sb_2O_3 , CeO_2
- Cloretos: $NaCl$
- Nitratos: KNO_3 , $NaNO_3$
- Agentes colorantes: Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO , Mn_2O_3 , terras raras...

2.2 Tipos de vidro

Os vidros podem ser de diversos tipos, nomeadamente:

- Sílica vítrea^[6, 11]: é possível dizer que é o tipo de vidro com melhores propriedades: suporta elevadas temperaturas de serviço, apresenta elevada resistência química, baixa condutividade elétrica, baixo coeficiente de expansão térmica e elevada transparência no ultravioleta e visível. Porém, a produção deste vidro é dispendiosa pois exige um elevado grau de pureza e uma elevada temperatura (a sílica funde a cerca de 1700°C). Este tipo de vidro é utilizado principalmente em janelas de veículos espaciais e fibras óticas. Na figura 2.6a) está representada a estrutura dos vidros de sílica vítrea.

- Vidros silicatos sodo-cálcicos (SiO_2-Na_2O-CaO)^[12, 13, 14]: também chamados de vidros comerciais, são o tipo de vidro mais produzido em todo o mundo (cerca de 90% da produção), sendo produzido na forma de folha de vidro, por exemplo. Os principais constituintes deste vidro são a areia (dióxido de silício, SiO_2), calcário (carbonato de cálcio, $CaCO_3$) e carbonato de sódio (Na_2CO_3). A

silica é um formador de rede mas possui um ponto de fusão muito elevado (cerca de 1700°C) por isso é adicionado carbonato de sódio pois este elemento diminui o ponto de fusão (com cerca de 25% é possível reduzir de 1723°C para 850°C). O calcário é adicionado para impedir a desvitrificação causada pela precipitação de fases cristalinas a certas temperaturas. As vantagens deste tipo de vidro é ser pouco dispendioso na produção, ser quimicamente estável, resistente à abrasão, é isolante térmico e transmite luz visível. A principal desvantagem é a vulnerabilidade aos choques térmicos. Este tipo de vidros pode ser utilizado em janelas, garrafas, recipientes, etc. Na figura 2.6b) está representada a estrutura deste tipo de vidro.

- Vidros aluminosilicatos^[6, 15]: estes vidros possuem alumina e sílica, juntamente com óxidos alcalinos como óxido de sódio (Na_2O) ou óxido de lítio (Li_2O). As propriedades obtidas com esta composição são intermédias entre os vidros de sílica vítrea e os vidros silicatos sodo-cálcicos. Os vidros aluminosilicatados com elementos alcalinos podem ser tratados quimicamente através de permuta iónica e assim melhorar as suas propriedades mecânicas, que passam por uma elevada resistência mecânica e química e ainda elevada expansão térmica. As principais aplicações para estes vidros são vidros para os ecrans para os *smartphones* e para janelas de aviões, por exemplo. Na figura 2.6c) está a estrutura deste tipo de vidros.

- Vidros borosilicatos^[6, 16]: este tipo de vidro resulta da mistura entre sílica, óxido de boro, óxido de potássio, óxido de zinco e outros elementos como óxido de cálcio e alumina. Esta composição permite ter vidros com estabilidade química e mecânica e ainda baixo coeficiente de expansão térmica. As principais aplicações dos vidros borosilicatos são equipamentos de laboratório e para a indústria farmacêutica, equipamento ótico (lentes para microscópios, telescópios...) e ainda para painéis, copos de medida, entre outros equipamentos de cozinha.

- Vidros silicato com óxido de chumbo^[6, 16]: tal como o nome indica este vidro contém sílica e óxido de chumbo (PbO), bem como outros elementos, ainda que em menores quantidades. Apesar do óxido de chumbo ser um modificador de rede na maioria dos casos, neste tipo de vidros atua como formador de rede. Devido à presença de chumbo, estes vidros apresentam uma elevada índice de refração que se traduz num maior brilho, sendo por isso usado em algumas peças de arte. Pode ainda ser usado em microeletrónica (atuando como condutor ou dielétrico). Devido à toxicidade do chumbo estão a ser estudadas alternativas a este tipo de vidro.

- Vidros bioativos^[6, 17]: foram descobertos na década de 1960 e têm na sua composição sílica, óxido de sódio e óxido de cálcio. Estes vidros bioativos são implantados no corpo humano e estimulam a regeneração de tecidos moles ou de ossos.

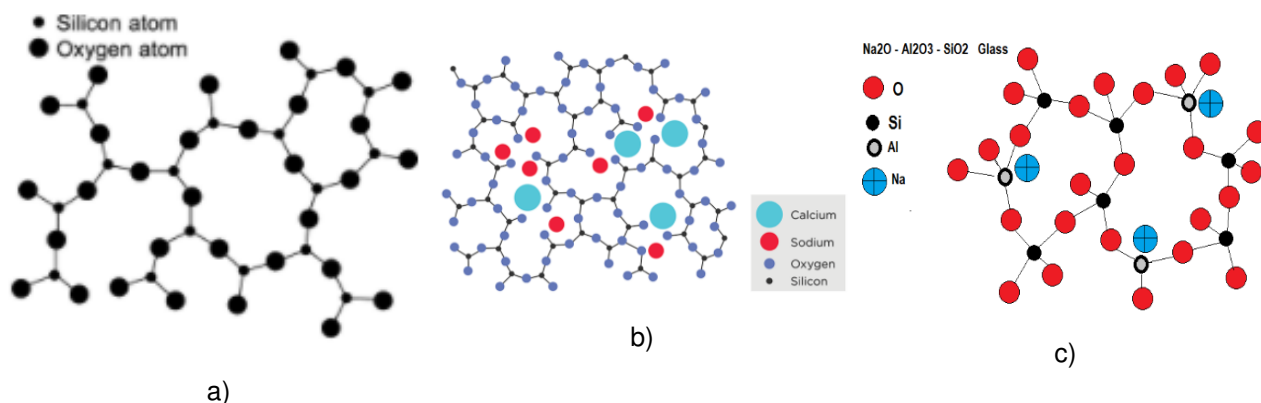


Figura 2.6: Estrutura de vidros: a) vidro de sílica vítrea^[10], b) vidro silicato sodo-cálcico^[13], c) vidro alumossilicato^[14]

2.3 Propriedades dos vidros

2.3.1 Densidade

A densidade é definida como a quantidade de massa por unidade de volume. É uma propriedade intensiva, ou seja, é uma propriedade que não depende das dimensões ou da quantidade de matéria num dado sistema. Exemplos de outras propriedades intensivas são o ponto de fusão ou de ebulição.^[6]

Apesar da densidade não depender das dimensões, é sensível à composição do vidro e depende da taxa de arrefecimento aplicada aquando da fabricação do vidro.^[6]

A densidade depende da temperatura por isso aquando do seu cálculo deve ser tido em conta um fator relativo à temperatura.^[6]

O método mais utilizado para determinar os valores de densidade é o método de Arquimedes, onde é feita a pesagem do material ao ar (P_{ar}) e imerso num líquido, por exemplo, em água (P_{imerso}) e é aplicada a equação 2.1. O termo ρ_{meio} é dependente da temperatura e corresponde à densidade da água à temperatura em que o ensaio é realizado.^[6]

$$\rho = \rho_{meio} \frac{P_{ar}}{P_{ar} - P_{imerso}} \quad (2.1)$$

Dado que alguns materiais interagem com a água podem ser usados outros meios para realizar o ensaio de determinação da densidade, como o tolueno.^[6]

2.3.2 Propriedades óticas

2.3.2.1 Transmissão UV-Visível

A espectroscopia UV/VIS é uma técnica analítica para determinar propriedades óticas como a transmitância, refletância e absorvância de um material.^[18] Esta técnica tem como principal propósito quantificar a atenuação de um feixe de luz que ultrapassa uma amostra ou medir a reflexão da superfície da amostra. Podem ser caracterizados por esta técnica semicondutores para aplicações eletrónicas,

lasers ou detetores, componentes transparentes ou parcialmente transparentes, fibras óticas, materiais para conversão solar, revestimentos, vidros...^[19]

O equipamento usado para a determinação destas propriedades óticas está esquematizado na figura 2.7, neste caso para amostras líquidas. Este equipamento pode operar entre os 190nm e 1000nm.^[18] Para a realização das medidas são usadas lâmpadas de deutério e de tungstênio-halogénio.^[20]

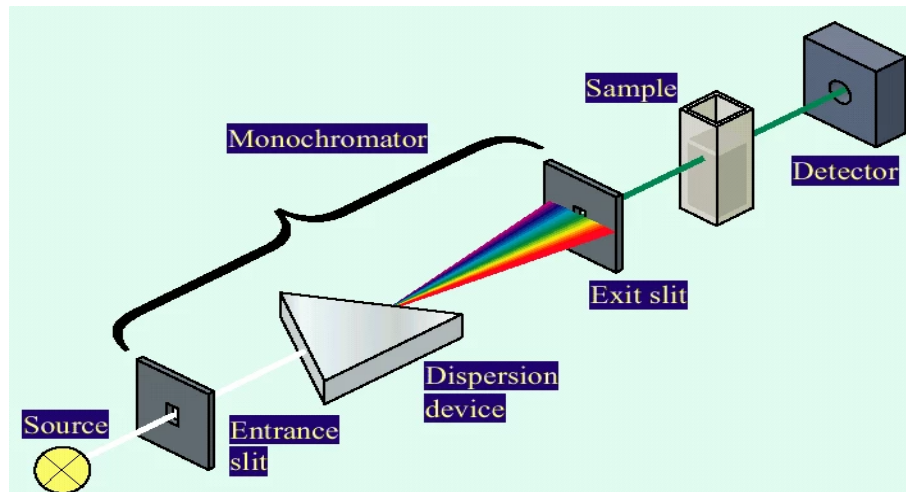


Figura 2.7: Montagem necessária para obter dados de espectroscopia^[20]

Para a análise de amostras líquidas, a amostra é colocada numa cubete e colocada no percurso ótico entre a fonte de luz e o detetor, de modo a determinar as concentrações dos elementos na solução ou a conversão química de um componente na solução. Estas conclusões analíticas são retiradas através da aplicação da lei de Beer-Lambert que diz que através de um percurso ótico constante e com o conhecimento do coeficiente de absorção do componente, que depende do comprimento de onda, é possível determinar a concentração desse componente a partir da quantidade de luz absorvida nesse comprimento de onda.^[18] A lei de Beer-Lambert é uma relação linear entre a absorvância e a concentração da espécie absorvida.^[21] Esta lei é definida como “quando um feixe de luz monocromática incide numa solução que contém uma solução que absorve luz monocromática, a taxa em que a intensidade do feixe diminui ao longo da espessura da solução é diretamente proporcional à concentração de substância absorvente na solução e é diretamente proporcional à intensidade da radiação monocromática incidente”.^[22] Esta lei apresenta algumas limitações, nomeadamente desvios dos coeficientes de absorvância que ocorrem a elevadas concentrações (acima de 0,01M), devido a interações eletrostáticas entre moléculas próximas, alterações no equilíbrio químico em função da concentração, radiação não-monocromática...^[23]

A absorvância pode portanto ser calculada através da lei de Beer Lambert, segundo a equação 2.2^[21]:

$$A = \epsilon cl \quad (2.2)$$

onde A é a absorvância, ϵ é o coeficiente de absorção molar, c é a concentração molar e l é o percurso ótico.

Segundo a equação 2.3 é possível relacionar a absorvância com a transmitância^[23]:

$$A = -\log T = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.3)$$

onde I é a intensidade de luz que atravessa a amostra e I_0 é a intensidade de luz inicial.

As condições de preparação das amostras influenciam os resultados obtidos, principalmente o acabamento superficial ou a espessura.^[24] A figura 2.8 apresenta alguns casos que podem afetar as medidas.

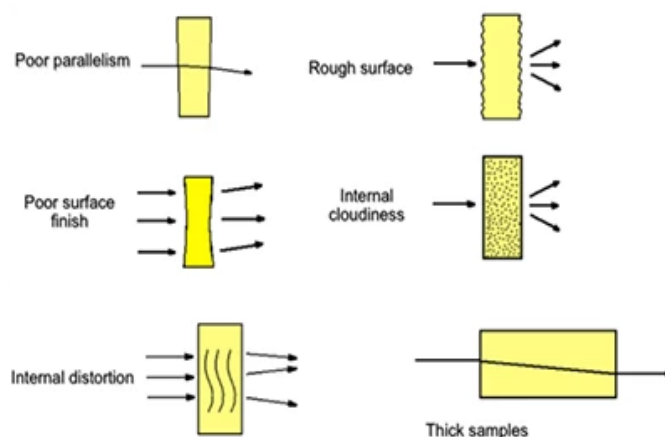


Figura 2.8: Exemplos de casos que podem afetar as medidas de espectroscopia de UV-Vis^[24]

2.3.2.2 Índice de refração

A lei de refração foi matematicamente formulada pela primeira vez por Ibn Sahl em 984 e o primeiro equipamento laboratorial desenvolvido para determinar o índice de refração foi em 1874 por Ernest Abbe.^[25]

O índice de refração mede a velocidade da luz num meio, por outras palavras, o índice de refração é a medida de quanto a velocidade da luz é reduzida no meio.^[25] O índice de refração pode ser entendido como quantas vezes é a onda de luz menos rápida no material do que no vácuo. Quanto maior for o índice de refração, maior a densidade ótica do material.^[26] Segundo [27] este conceito pode ainda ser definido como “a medida da deformação do feixe de luz quando passa de um meio para outro”.

Esta técnica pode servir para caracterizar os materiais dado que cada material tem o seu índice de refração característico ou para determinar a concentração do soluto no solvente, no caso das amostras líquidas.^[25]

Uma das técnicas utilizadas para caracterizar óticamente amostras é a elipsometria. Esta técnica deve o seu nome à elipse de polarização que é formada quando um feixe de luz polarizado interage com uma amostra.^[28]

Através da medida da alteração do estado de polarização do feixe de luz é possível determinar uma série de propriedades da amostra como a espessura das camadas que a compõem e o seu índice de refração, sendo por isso considerada uma técnica de caracterização indireta.^[29]

Na figura 2.9 está a representação esquemática de um elipsómetro, o instrumento laboratorial necessário para esta técnica.

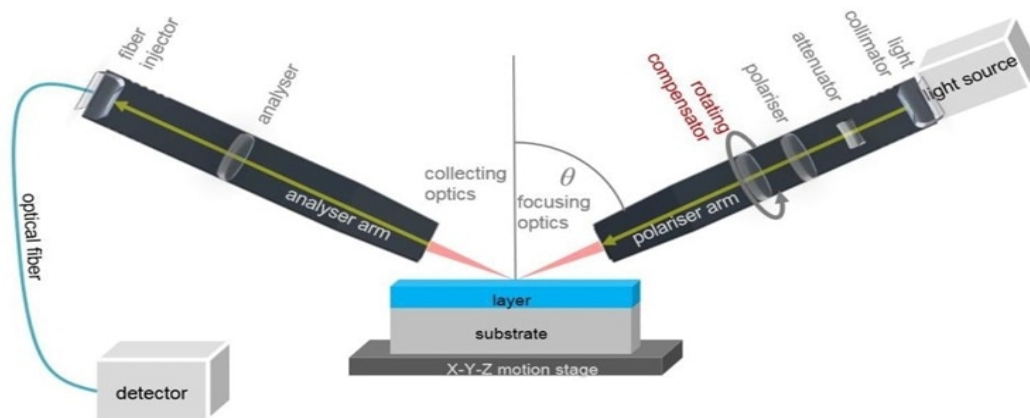


Figura 2.9: Representação esquemática de um elipsómetro^[30]

De acordo com [29], a equação 2.4 pode ser considerada a equação fundamental da elipsometria.

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (2.4)$$

onde R_p corresponde à intensidade do componente p (oscilação paralela ao plano de incidência), R_s à intensidade do componente s (oscilação paralela à superfície da amostra), $\tan(\Psi)$ é a alteração de amplitude após a reflexão e Δ é a alteração de fase.

Esta técnica tem várias vantagens como ser uma técnica sem contacto e não-destrutiva, poder ser usado em amostras líquidas ou sólidas e em amostras com múltiplas camadas ou depositadas e ainda produzir medições muito fidedignas de espessuras, nomeadamente de filmes ultra-finos (<10nm).^[29]

Os materiais que podem ser caracterizados através desta técnica são muito variados passando por materiais biológicos, fotovoltaicos, semicondutores, orgânicos, óticos...^[30]

2.3.3 Propriedades mecânicas

2.3.3.1 Constantes elásticas

As propriedades elásticas são propriedades características do estado sólido. As constantes elásticas usadas para caracterizar os materiais são o módulo de Young (E), coeficiente de Poisson (ν) e módulo de distorção ou módulo de rigidez (G).^[6]

Em sistemas isotrópicos como os vidros existem relações entre as constantes elásticas (equações 2.5 a 2.7), o que permite reduzir o número de constantes independentes para apenas duas.^[6, 31]

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (2.5)$$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (2.6)$$

$$E = \frac{9KG}{3K + G} = 3K(1 - 2\sigma) = 2G(1 + \sigma) \quad (2.7)$$

Estas relações enunciadas não são válidas para todos os materiais isotrópicos pois, por exemplo, para cristais com elevada simetria, como cristais cúbicos, não são verdadeiras.^[6]

Dada a importância das constantes elásticas para a caracterização dos materiais, foi desenvolvida uma grande variedade de métodos experimentais para a sua determinação. Esses métodos podem ser divididos em métodos estáticos e métodos dinâmicos. Os métodos estáticos são baseados em medições diretas durante ensaios mecânicos como ensaios de tração, compressão ou flexão; nestes ensaios as constantes elásticas são determinadas através do declive das regiões lineares dos gráficos tensão-extensão obtidos durante o ensaio mecânico.^[32] Já os métodos dinâmicos são assim chamados pois são medições realizadas em função de frequência, tempo e/ou temperatura^[33]; estes ensaios têm vantagens perante os ensaios estáticos como sendo a facilidade de preparação de amostras, uma maior variedade de geometrias e dimensões de amostras pode ser testada com estes métodos, uma maior precisão e ainda a possibilidade de variar as temperaturas de ensaio; estes métodos dinâmicos são ainda não destrutivos o que permite que um provete ensaiado segundo estes métodos possa ser seguidamente usado noutro método de caracterização diferente; estes ensaios podem ser divididos em duas categorias: métodos de ressonância e métodos pulsados.^[32]

Os métodos usados para determinar as constantes elásticas dos vidros podem ser divididos em três categorias: baseados na curva tensão-extensão, por propagação de ondas ultrasónicas e pela estimativa com frequências naturais.^[6]

A curva de tensão-extensão é obtida através de um ensaio de tração, onde se aplica uma tensão uniaxial a um provete que está preso a uma máquina mecânica e existe o registo da alteração de comprimento com o aumento da carga aplicada. Conforme a natureza do material, frágil ou dúctil, a curva tensão-extensão é diferente, conforme representado na figura 2.10^[34]. Após isto, a partir da curva do regime elástico obtida, é aplicada regressão linear e obtido o valor do módulo de Young. Apesar de parecer um método simples, este apresenta várias fontes de erro nomeadamente o possível deslizamento do provete relativamente às amarras, o que pode fazer com que a tensão aplicada não seja uniaxial mas haja alguma distorção.^[6]

Na técnica que usa ondas ultrasónicas, um pulso ultrasónico é propagado por um transductor adequado através da amostra, refletido pela superfície traseira da amostra e recebido como um eco, que é gravado por um osciloscópio. São propagadas duas ondas, uma longitudinal e outra transversal. Esta técnica com ondas ultrasónicas é muito precisa e as fontes de erro possíveis são a existência de porosidade interna ou fendas que refletem prematuramente as ondas. Com este ensaio é possível determinar o coeficiente de Poisson (ν , equação 2.8) e o módulo de distorção (G , equação 2.9).^[6]

$$\nu = \frac{1 - 2 \left(\frac{V_T}{V_L} \right)^2}{2 - 2 \left(\frac{V_T}{V_L} \right)^2} \quad (2.8)$$

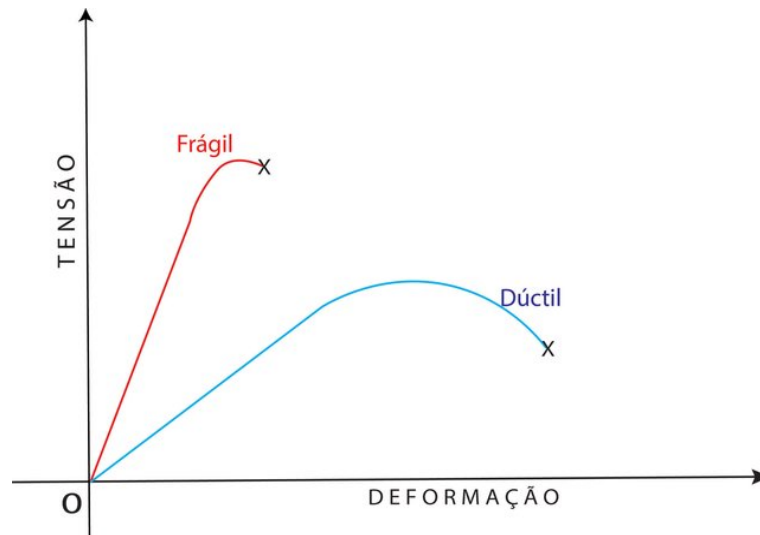


Figura 2.10: Comparação entre curva tensão-extensão para materiais frágeis e dúcteis^[34]

onde V_T e V_L são as velocidades das ondas transversal e longitudinal, respetivamente

$$G = V_T^2 \rho \quad (2.9)$$

onde ρ é a densidade

A estimativa do módulo de Young através da frequência natural é feita através de pequenos toques na amostra de modo a retirar a frequência natural de vibração através de um transdutor manualmente mantido contra a amostra. Através de toques na amostra em diferentes direções é possível obter ondas longitudinais ou transversais. Na figura 2.11 é possível ver a montagem de um ensaio deste tipo.

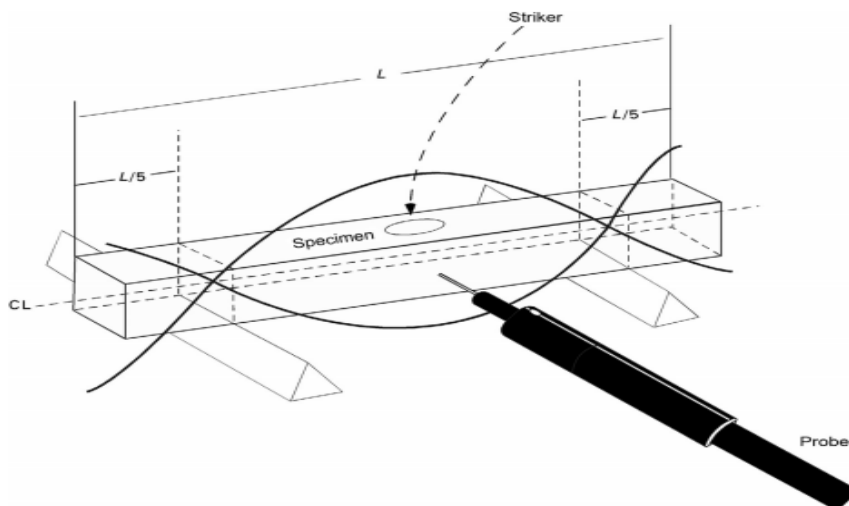


Figura 2.11: Exemplo de um aparato para o ensaio da frequência natural^[6]

A equação 2.10 permite determinar o módulo de Young a partir deste ensaio, onde I é o momento de inércia geométrico, g é a aceleração da gravidade e w é o peso do provete por unidade

de comprimento.^[6]

$$n_T = \frac{\pi}{2L^2} \sqrt{\frac{EIg}{w}} \quad (2.10)$$

Esta montagem, quando feita com vibração de torção de uma vara, permite obter a frequência natural de torção (n_G , equação 2.11).^[6]

$$n_G = \frac{1}{4L} \sqrt{\frac{GA}{w}} \quad (2.11)$$

onde A é a secção transversal da vara

O módulo de distorção (G) pode ser medido através da aplicação de uma torção a uma das pontas do provete (normalmente barras), sendo que a outra ponta está fortemente segura. A equação 2.12 permite determinar o módulo de distorção, onde T é o torque aplicado, L é o comprimento da barra, θ é o ângulo de torção e a é o raio da barra.^[6]

$$G = \frac{2TL}{\pi a^4} \quad (2.12)$$

2.3.3.2 Dureza

Por definição, a dureza é a medida da resistência de um material a ser penetrado por outro material.^[6]

A dureza é uma propriedade característica dos sólidos e está diretamente relacionada com as respostas elástica e plástica do material a uma tensão localmente aplicada. Na figura 2.12 estão representadas essas respostas. A resposta elástica é reversível por isso, quando a tensão é retirada, as dimensões originais do material são recuperadas. Quando se trata de deformação plástica, esta não é reversível e permanece na peça mesmo após a retirada da tensão aplicada.^[6]

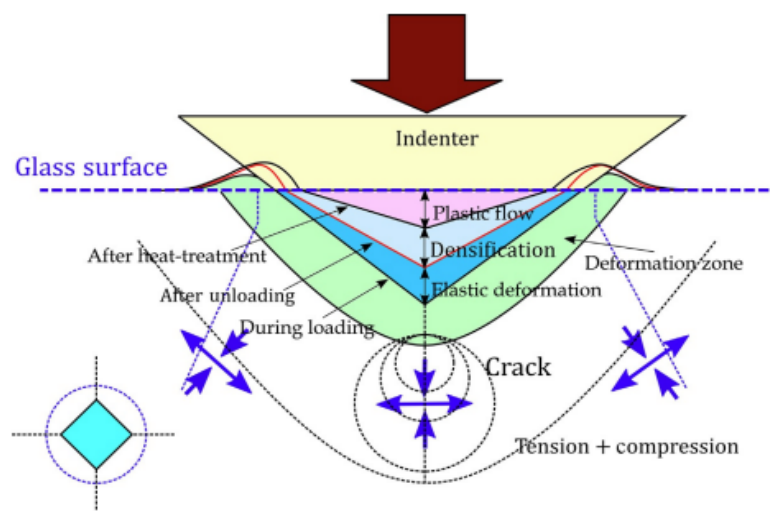


Figura 2.12: Respostas elástica e plástica durante uma indentação^[6]

Tipicamente é usada a técnica estática isto é, as dimensões das indentações são medidas após a retirada do indutor. Porém, é possível fazer medidas dinâmicas onde os valores de penetração do indutor com o aumento da carga são continuamente gravadas, tanto no carregamento como no

descarregamento. Dado que as deformações elásticas são recuperadas, as medidas feitas no modo estático e feitas no modo dinâmico diferem nos resultados.

A dureza nos vidros é usualmente quantificada através do método Vickers e do método Knoop.

A equação 2.13 corresponde à fórmula usada para o cálculo da dureza Vickers (HV) onde F é a força em quilograma, θ é o ângulo entre as faces opostas da pirâmide Vickers e D é a diagonal média das impressões em milímetros.^[6]

$$HV = \frac{\text{força}}{\text{área}} = \frac{2F \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{D^2} \quad (2.13)$$

No caso do indentador de dureza Vickers, $\theta = 136^\circ$, e a dureza pode ser obtida segundo a equação 2.14.^[6]

$$HV = \frac{1,8544F}{D^2} \text{kgf/mm}^2 \quad (2.14)$$

No caso da dureza Knoop a dureza em unidades Knoop (HK) é obtida através da equação 2.15 onde L é a medida da diagonal mais longa.^[6]

$$HK = \frac{14,23F}{L^2} \text{kgf/mm}^2 \quad (2.15)$$

A dureza Vickers tem em conta a área de contacto da indentação usando a medição das diagonais, enquanto a dureza Knoop tem em conta a área projetada da indentação.^[6]

Enquanto que na dureza tradicional são usadas cargas entre 5kgf e 100kgf (entre 5kg e 100kg), na microdureza são usadas cargas inferiores, entre 1gf e 100gf (entre 1g e 100g), sendo por isso usado para medir a dureza em locais muito específicos da amostra.^[35]

2.3.3.3 Tenacidade à fratura (K_{IC})

De acordo com Musgraves *et al.*^[36] a resistência de um material pode ser definida como a tensão máxima que um material consegue sustentar antes de ocorrer rutura catastrófica. Esta característica pode determinar se certo material é adequado para certa aplicação. Esta definição torna-se de extrema importância para os materiais frágeis, como os vidros, pois a rutura catastrófica pode ocorrer sem haver alterações macroscópicas no material já que não existe deformação plástica. A resistência intrínseca pode ser entendida como o máximo valor de tensão que um material consegue sustentar, não relacionado com o processo de fabrico mas com o próprio material e os seus defeitos estruturais característicos. Por ser um valor intrínseco é difícil de medir.^[36]

De acordo com Burggraaf^[37] os danos na superfície dos vidros podem ser divididos em duas categorias:

- A força que atua na superfície do vidro é praticamente paralela à superfície, produzindo riscos
- A força que atua na superfície do vidro é praticamente normal à superfície, produzindo crateras

Para além do estado mecânico da superfície, existem outros fatores que influenciam a resistência mecânica do vidro:^[37]

- Tipo e taxa de carregamento
- Temperatura durante o ensaio

- Meio onde o ensaio é realizado
- Condição física e química da superfície antes do início do ensaio (adsorção de gás à superfície, por exemplo)
- Distribuição e dimensão dos defeitos

Considere-se a tração de um átomo localizado em A com uma tensão de σ_0 (figura 2.13). Devido às forças interatômicas, a tensão atinge um máximo σ_m , após o qual a separação se torna tão grande que os átomos não são mais considerados ligados e são criadas duas novas superfícies com energia superficial. γ .^[6] Na figura 2.14 é possível ver a evolução da tensão (σ) com o aumento do espaçamento interatômico.

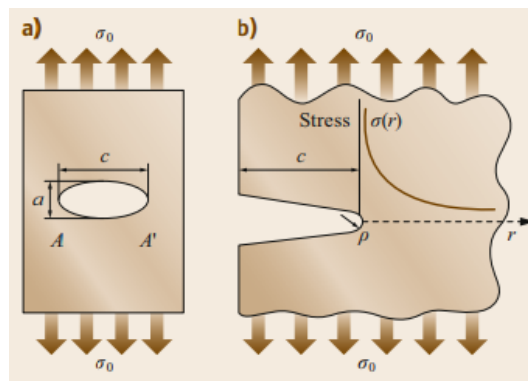


Figura 2.13: a) Fenda elíptica sujeita à tensão de σ_0 , b) Variação da intensidade de tensão em função da distância à ponta da fenda com um comprimento de c e um raio de curvatura de ρ ^[37]

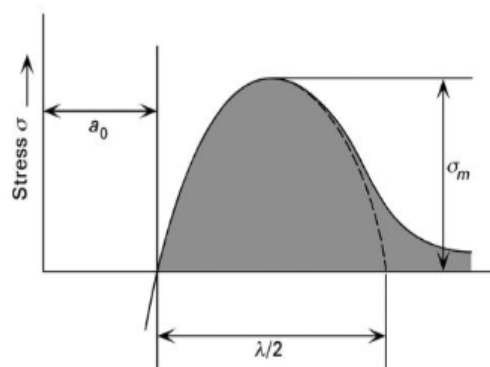


Figura 2.14: Variação da tensão com o aumento do espaçamento interatômico^[6]

É possível traduzir o descrito em cima em equações:^[6]

$$\sigma = \sigma_m \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \approx \sigma_m \left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad (2.16)$$

A igualdade presente na segunda parte da equação 2.16 pode ser definida pois ainda se trata de uma pequena separação entre as superfícies.^[6]

De acordo com a lei de Hooke é possível escrever a equação 2.17, onde E corresponde ao Módulo de Young e x/a_0 é a extensão:^[6]

$$\sigma = \frac{Ex}{a_0} \quad (2.17)$$

Através da combinação das equações 2.16 e 2.17 é possível definir a tensão máxima σ_m (equação 2.18):^[6]

$$\sigma_m = \frac{\lambda E}{2\pi a_0} \quad (2.18)$$

Após a rutura são criadas duas superfícies. A energia dessas superfícies (γ_f) deve ser igual ao trabalho de separação, que corresponde à área debaixo da curva do gráfico da figura 2.14.^[6] A equação 2.19 corresponde a essa igualdade:^[6]

$$2\gamma_f = \int_0^{\frac{\lambda}{2}} \sigma_m \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) dx = \frac{\lambda \sigma_m}{2\pi} \quad (2.19)$$

Relacionando as equações 2.18 e 2.19 é possível obter outra expressão (equação 2.20) para a tensão máxima, que relaciona a energia superficial, e que é conhecida como expressão de Orowan. A expressão de Orowan é usada para determinar a resistência teórica de sólidos frágeis "perfeitos".^[6]

$$\sigma_m = \left(\frac{\gamma_f E}{a_0}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

Segundo Inglis, na aplicação de uma tensão σ_a , a tensão σ_{yy} é dada pela equação 2.21, onde c e a são as dimensões evidenciadas na figura 2.13.^[6]

$$\sigma_{yy} = \sigma_a \left(1 + \frac{2c}{a}\right) \quad (2.21)$$

Pela equação 2.21 é possível concluir que, quando σ_{yy} igualar σ_m , a peça irá fraturar.^[6]

É possível definir a curvatura da fenda através da relação entre a sua espessura e o seu comprimento, $\rho = a^2/c$, sendo por isso possível definir σ_{yy} com a equação 2.22. A parte direita da equação pode ser definida considerando c muito inferior a ρ .^[6]

$$\sigma_{yy} = \sigma_a \left(1 + 2\sqrt{\frac{c}{\rho}}\right) = 2\sigma_a \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (2.22)$$

Quando a curvatura (ρ) se aproximar das dimensões atômicas (a_0), a resistência do sólido pode ser definida como a resistência de fratura, σ_f (equação 2.23).^[6]

$$\sigma_f = (\sigma_a)_{fratura} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a_0}{c}} \sqrt{\frac{\gamma_f E}{a_0}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\gamma_f E}{c}} \quad (2.23)$$

Após a teoria de Inglis, Griffith sugeriu que, não é apenas necessário atingir uma tensão crítica para que ocorra fratura, mas também a falha deve exceder um comprimento crítico (a^*) para que a falha se torne crítica, tal como é demonstrado na equação 2.24. ^[6]

$$\sigma_f = (\sigma_a)_{fratura} = \sqrt{\frac{2\gamma_f E}{a^*}} \quad (2.24)$$

A equação 2.24 é válida para condições de tensão plana. Se estiver a ser analisada uma condição de extensão plana então E deve ser substituído por $E/(1-\nu^2)$, onde ν corresponde ao coeficiente de

Poisson.[6]

As defeitos geralmente ocorrem em superfícies livres e têm uma grande distribuição de comprimentos, o que culmina numa ampla distribuição de severidade, avaliada em termos do rácio c/ρ . O comprimento de uma falha típica de Griffith pode ser na ordem dos 5 a 50 μm e a espessura tem dimensões atómicas.[6] A principal desvantagem da análise de Griffith é a não referência ao fator tempo, já que o vidro apresenta fadiga após algum tempo a sofrer a aplicação de tensões, o que proporciona o crescimento das defeitos.[6] Esta teoria é aceite até para vidros com baixa resistência.[37]

A equação 2.24 pode ser desconstruída e é obtida a relação 2.25:[6]

$$\sigma_f \sqrt{a^*} = \sqrt{2\gamma_f E} = \text{constante} \quad (2.25)$$

Estabelecendo K como o fator de intensidade de tensão e K_c como o fator crítico de intensidade de tensão é possível definir a relação expressa na equação 2.26: [6]

$$\sigma_a \sqrt{a} = K \Rightarrow \sigma_f \sqrt{a^*} = K_c \quad (2.26)$$

Quando K iguala o valor de K_c devido a alterações em σ_a ou em a , a fratura ocorre.[6]

O modo de fratura num material frágil homogêneo depende do tipo de tensão necessária para a propagação de uma fenda crítica.[38]

De acordo com Irwin, existem três modos possíveis para movimentos entre o plano da fenda e a direção de propagação:[6]

- Modo I (modo de abertura): o plano de fratura (plano γ) e a direção de propagação (direção x) são perpendiculares à direção de aplicação da tensão (direção γ).
- Modo II (modo de deslizamento): a fratura ocorre devido a tensões de corte provocadas pela tensão aplicada ($\sigma_{\gamma x}$) para deslizar os planos de fratura (plano γ) um sobre o outro ao longo da direção de propagação (direção x).
- Modo III (modo de rasgamento): semelhante ao modo de deslizamento, exceto que a direção de propagação da fratura (direção x) é perpendicular à da tensão ($\sigma_{\gamma x}$) no plano γ .

Dos três modos enunciados em cima, o mais adequado para caracterizar a falha em sólidos frágeis é o modo I pois representa tanto o plano de falha como a direção de propagação (perpendicular à tensão principal).[6]

O fator de intensidade de tensão do modo I pode ser definido pela equação 2.27.[39, 40]

$$K_I = \sigma \sqrt{a} Y \Rightarrow K_{IC} = \sigma_c \sqrt{a} Y = Y \left[\frac{3F_{máx}(L-l)10^{-6}}{2bh^2} \right] \sqrt{a} \quad (2.27)$$

onde I representa o modo I de fratura, σ_f é a tensão de fratura determinada experimentalmente, Y é um fator geométrico adimensional que caracteriza a forma da fissura, c é o comprimento da fissura (em metros), $F_{máx}$ é a força máxima para a qual ocorre fratura (N), L é a distância entre os apoios ao ensaio (m), l é a distância entre os rolos superior do ensaio (m), b é a largura do provete (m), h é a espessura

do provete (m) e a é a profundidade do defeito (m).

Irwin definiu G como a taxa de libertação de energia e no modo I pode ser definida como em 2.28.^[6]

$$G_{Ic} = \frac{K_{IC}^2}{E} = \frac{\sigma_f^2 Y c^*}{E} \Rightarrow \sigma_f = \sqrt{\frac{EG_{IC}}{Y a^*}} \quad (2.28)$$

Por convenção, K_{IC} é chamado de tenacidade à fratura. A tenacidade à fratura de um sólido pode ser entendido como a sua capacidade para absorver energia antes de entrar em rutura. Em termos matemáticos, a tenacidade à fratura pode ser definida como a área debaixo da curva do gráfico tensão real-extensão real. Porém, em sólidos frágeis, esta definição tem pouco significado devido ao gráfico tensão real-extensão real característico desta classe de materiais, por isso, nestes casos este conceito deve ser entendido como a energia requerida para fazer crescer uma fenda desde o seu tamanho inicial até às dimensões críticas.^[6]

É possível relacionar a velocidade de propagação de uma fenda ($\log (da/dN)$) com o fator de intensidade da tensão (ΔK), cujo gráfico se encontra na figura 2.15.

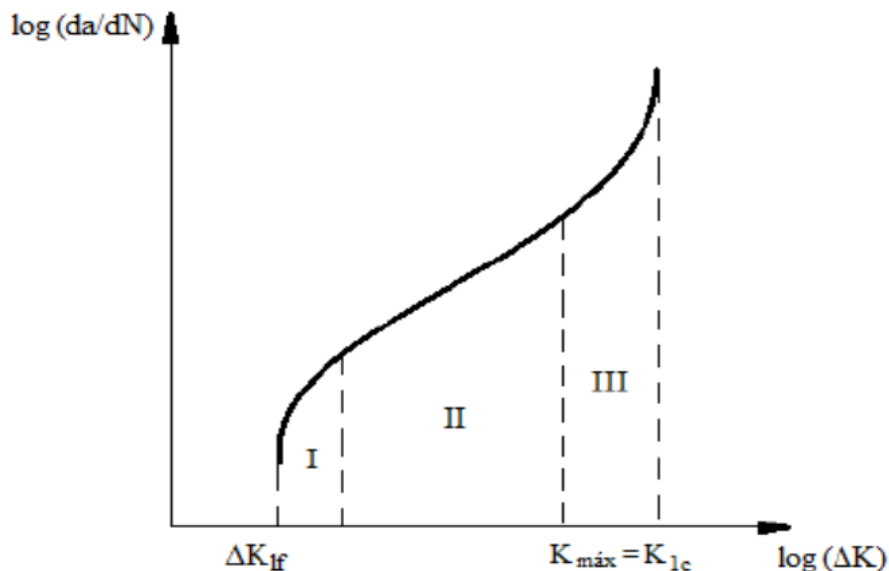


Figura 2.15: Curva que relaciona a velocidade de propagação da fenda com o fator de intensidade^[41]

Segundo o relatado por Paiva^[41] é possível identificar três andamentos diferentes da curva, que estão diretamente relacionados com o comportamento da fenda:

- Regime I: fenda com crescimento muito lento; crescimento altamente influenciado pela microestrutura, tensão média e ambiente
- Regime II: relação de aproximada linearidade entre a velocidade e o fator de intensidade; crescimento influenciado pelo ambiente, tensão média e frequência
- Regime III: ocorre uma aceleração da fenda que irá culminar na fratura do provete; o fator de intensidade atinge o valor crítico, o K_{1C} , tenacidade à fratura.

A formação de microfendas durante a propagação de fendas pode aumentar a tenacidade à fratura pois cria "canais" adicionais de dissipação de energia. Porém, neste cenário é possível de observar

uma diminuição de resistência e do módulo de Young.^[39]

Existem diversos métodos de determinação da tenacidade de fratura, descritos em diversas normas nomeadamente na ASTM C1421-01b^[42] e na JIS R1607^[43]:

- *Precracked beam method*:^[42] são produzidas pré-fendas na superfície com recurso a um indentedor Vickers; posteriormente as amostras são sujeitas a ensaios de flexão de modo a que as fendas cresçam. A tenacidade à fratura é obtida relacionando a força a que ocorre a fratura do provete, as dimensões do provete e as dimensões da pré-fenda.
- *Surface crack in flexure*:^[40, 42] com um indentador Knoop, é introduzida uma pré-fissura semi-elíptica no provete que é sujeito a um ensaio de flexão a 4 pontos. As medições realizadas por este método podem ser afetadas por diversas fontes de erro como a medição do comprimento das fissuras, a existência de tensões residuais e o crescimento lento de fissuras.
- *Chevron-notched beam method*:^[42] é feito um entalhe no provete que é, posteriormente sujeito a um ensaio de flexão em 3 ou 4 pontos, sendo seguidamente calculado o valor de K_{IC} .
- *Indentation-Fracture Method*:^[43] é realizado um ensaio de carga com um indentador Vickers e o K_{IC} é determinado a partir da carga utilizada, das dimensões da fenda produzida e do módulo de Young calculado previamente. Para a realização deste ensaio a superfície do provete deve estar polida o melhor possível, de modo a não introduzir erros nas medições. Relativamente ao ensaio Vickers este não deve durar menos de 15 segundos e deve ser feito a uma distância não inferior do que 5 vezes a dimensão do comprimento fenda realizada anteriormente. As medições do comprimento da fenda deve ser realizada cerca de 10 minutos após a aplicação da carga. O ensaio de Vickers é usado para esta determinação pois com este ensaio é possível obter deformação plástica localizada e minimizar a fissuração, sendo um ensaio não destrutivo. Na figura 2.16a) está uma representação dos efeitos da indentação Vickers. Existem regras para a validação dos ensaios como a fenda gerada deve ser a continuação da diagonal da indentação, a diferença das medições das fendas geradas nas duas direções não deve ser superior a 10% do comprimento médio da fenda e o comprimento da fenda não deve ser inferior a 2,5 vezes o comprimento da diagonal da indentação produzida. Na figura 2.16b) está um esquema das fendas produzidas por este método e usadas para a determinação da tenacidade à fratura, segundo a equação 2.29.

$$K_{IC} = 0,018 \left(\frac{E}{HV} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{C^{\frac{3}{2}}} \right) = 0,026 \frac{E^{\frac{1}{2}} P^{\frac{1}{2}} a}{C^{\frac{3}{2}}} \quad (2.29)$$

onde K_{IC} o valor da tenacidade à fratura ($Pa m^{-\frac{1}{2}}$ ou $kgfmm^{-\frac{3}{2}}$), E o módulo de Young (Pa ou $kgfmm^2$), HV é a dureza Vickers (Pa ou $kgfmm^2$), P é a força de carregamento (N ou kgf), C é metade da média do comprimento da fenda (m ou mm) e a é metade da média da linha diagonal das indentações (m ou mm).

2.3.3.4 Resistência à fratura

Segundo Quinn e Morrell^[44] um ensaio de flexão é um ensaio "low-cost", simples e versátil para avaliar a resistência e qualidade de um material. Para avaliar a resistência dos vidros realizaram-se ensaios de flexão equibiaxial em amostras circulares. Este tipo de ensaio permite contacto com uma



Figura 2.16: Representação esquemática^[45]: indentação Vickers utilizada para a determinação de K_{1C} (figura a)) e indentação e fendas adjacentes usadas para a medição do K_{1C} , com as respectivas dimensões (figura b))

maior área superficial da amostra do que no caso do ensaio de flexão uniaxial.^[44] Fornece ainda informações sobre a resistência e deformação sob múltiplas tensões de tração.^[45]

A configuração para o ensaio equibiaxial é *ring-on-ring* e está representada na figura 2.17. Esta configuração de ensaio é preferida à *piston-on-three balls* (figura 2.18) pois assim é possível ter uma maior parte da provete num estado de tensão equibiaxial e a carga total aplicada distribuída numa maior área do provete, reduzindo a concentração de tensão nos locais de contacto entre o equipamento e o provete e com isso reduzir a probabilidade de falha do provete devido ao contacto com o equipamento, o que invalida os resultados.^[46]

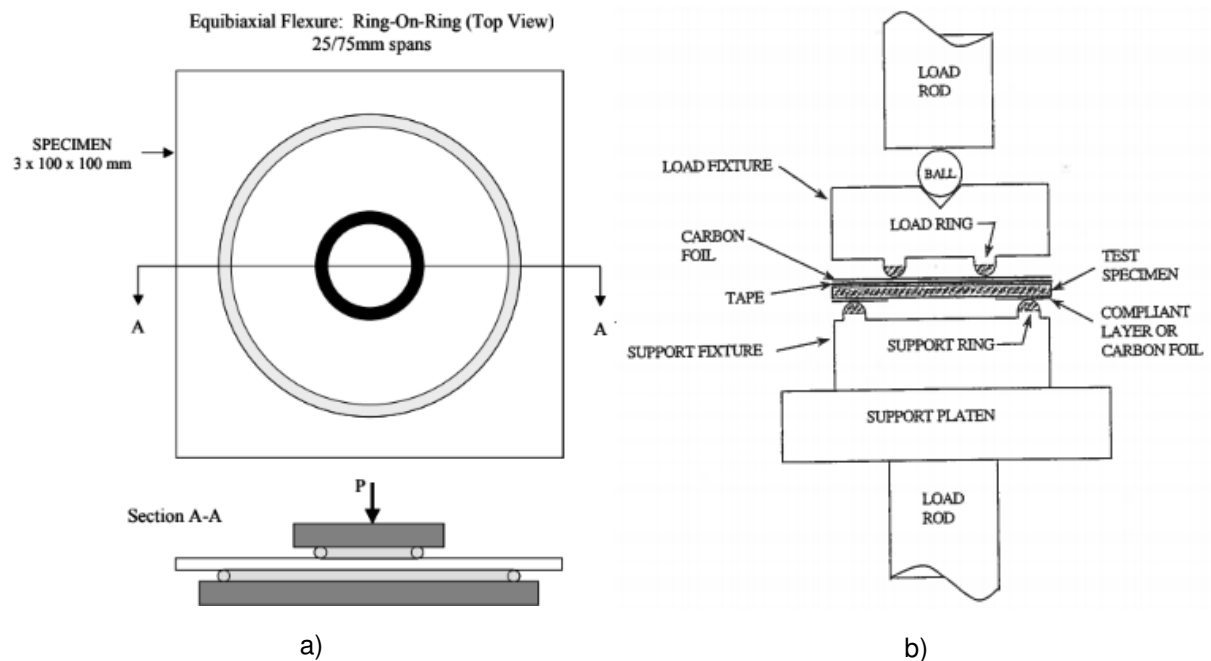


Figura 2.17: Ensaio *ring-on-ring*^[47,48]: vista superior e de detalhe (figura a)) e representação detalhada (figura b))

O ensaio equibiaxial *ring-on-ring* deste trabalho segue a norma ASTM C1499-05^[45] que estipula a determinação da resistência equibiaxial de cerâmicos técnicos à temperatura ambiente com carga monotónica (conduzido a uma taxa constante, desde o início até à fratura do provete). Segundo essa

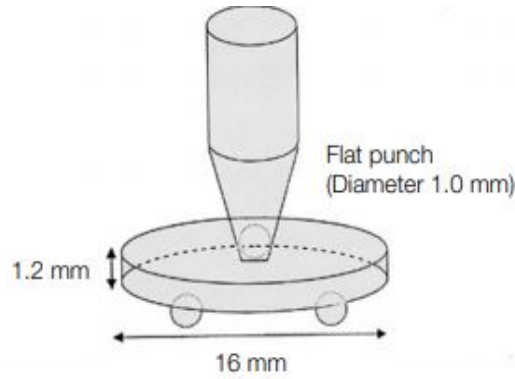


Figura 2.18: Exemplo de um ensaio *piston-on-three balls*^[49]

norma, a resistência de rutura determinada por este ensaio de flexão pode ser definida como a tensão máxima sustentada pelo provete quando sujeito a flexão entre dois anéis concêntricos e é calculada a partir da carga máxima atingida antes da fratura, as dimensões originais do provete e ainda do coeficiente de Poisson, como descrito na equação 2.30. Cerâmicos técnicos testados com ensaios equibiaxiais requerem maiores cargas para fraturar em comparação com os testados em flexão uniaxial com dimensões de secção transversal iguais.

$$\sigma_f = \frac{3F}{2\pi h^2} \left[(1 - \nu) \frac{D_S^2 - D_L^2}{2D^2} + (1 + \nu) \ln \frac{D_S}{D_L} \right] \quad (2.30)$$

onde F é a carga máxima atingida antes da rutura, h é a espessura do provete, ν é o coeficiente de Poisson, D_S representa o diâmetro do anel de suporte, D_L representa o diâmetro do anel de carga e D é o diâmetro do provete.

Apesar das inúmeras vantagens que o ensaio *ring-on-ring* apresenta, existem alguns cuidados que devem ser tidos de modo a obter resultados válidos:

- Rácio entre os diâmetros dos anéis e do provete: a relação deve ser controlada de modo a obter um evento elástico linear e válido; se o rácio entre o anel superior e o anel inferior for muito pequeno isto criará uma deflexão excessiva do provete que poderá invalidar o resultado; se o rácio for muito elevado as tensões concentradas nos locais de contacto entre o equipamento e o provete irão aumentar, causando fratura do provete e invalidação do ensaio.^[46] As dimensões dos anéis devem estar dependentes da espessura, diâmetro, resistência e módulo elástico dos provetes testados. As equações 2.31 e 2.32 espelham essas dependências.^[45]

$$\frac{D_S}{10} \geq h \geq \sqrt{\frac{2\sigma_f D_S^2}{3E}} \quad (2.31)$$

onde D_S representa o diâmetro do anel de suporte, σ_f representa a tensão de rutura equibiaxial esperada (em MPa) e E representa o módulo de elasticidade do provete (em MPa)

$$2 \leq \frac{D - D_S}{h} \leq 12 \quad (2.32)$$

onde D é o diâmetro do provete (em mm)

- A fricção entre os anéis de ensaio e o provete deve ser reduzida através do uso de um material que permita reduzir o atrito, podendo ser óleo, papel químico...
- Defleções maiores do que um quarto da espessura do provete podem induzir num comportamento não linear e conseqüentemente num resultado inválido. A deflexão pode ser determinada com a equação 2.33.

$$\delta = \frac{3F(\nu^2)D_L^2}{8\pi Eh^3} \left(\frac{D_S^2}{D_L^2} \left[1 + \frac{(1-\nu)(D_S^2 - D_L^2)}{2(1+\nu)D^2} \right] - \left(1 + \ln \frac{D_S}{D_L} \right) \right) \quad (2.33)$$

- A taxa de realização do ensaio ($\dot{\sigma}$) deve ser adaptada às dimensões do provete, porém deve ser superior a 30 ou 35 MPa/s, segundo [45], a norma que regulamenta este ensaio. A taxa de deslocamento ($\dot{\delta}$, mm) deve ser relacionada com a taxa de ensaio segundo a equação 2.34.

$$\dot{\delta} \cong \left(\frac{D_S^2}{6Eh} \right) \dot{\sigma} \quad (2.34)$$

Na figura 2.19, retirada de [45], estão representados alguns exemplos de padrões de fratura em ensaios *ring-on-ring*.

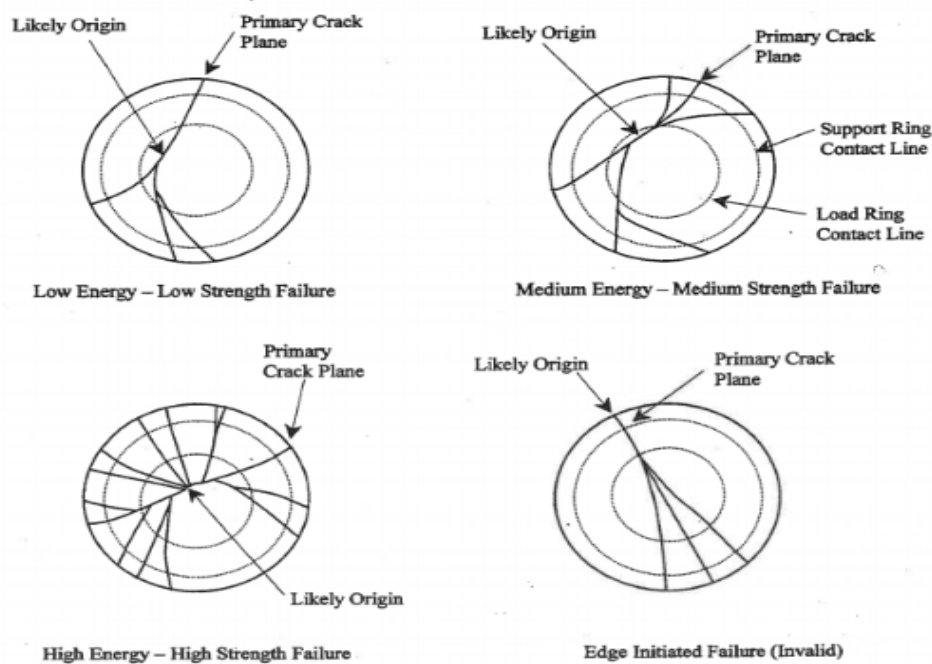


Figura 2.19: Exemplos de padrões de fratura em provetes submetidos ao ensaio *ring-on-ring*^[47]

2.4 Estatística de Weibull

Em materiais dúcteis, após ensaios mecânicos, é possível tirar conclusões analisando o valor médio dos resultados obtidos pois esse valor médio representa, de forma abrangente, toda a população. Porém, em materiais frágeis como cerâmicos e vidros, a análise do valor médio não permite aferir conclusões pois nestes materiais os resultados mecânicos dependem largamente do volume da peça.^[47] Resultados experimentais dizem que com o aumento do volume a resistência mecânica média diminui

(ver capítulo 2.4.4).

Por forma a ser possível tirar conclusões acerca de resistência mecânica desta classe de materiais é usada a estatística de Weibull para tratar os resultados obtidos.

Para aplicar a estatística de Weibull um número de provetes com geometria bem definida são testados, uma análise estatística é feita e são retirados os parâmetros de Weibull que permitem comparar qualitativamente duas ou mais populações de amostras e a previsão da tensão de fratura dos provetes. Esta estatística pode ser formulada com dois ou três parâmetros que são determinados com funções, conhecidas como estimadores. Existem estimadores de momento, estimadores com os mínimos quadrados e estimadores através da máxima verosimilhança.^[48]

Segundo a norma BS-843-5^[49] esta estatística deve apenas ser aplicada em casos onde ocorre um comportamento linear (regime elástico) até ao momento da fratura e onde exista uma distribuição "homógenea" de defeitos em toda a população de amostras. Nos materiais frágeis a rutura ocorre ainda no domínio elástico pois este tipo de materiais não possui sistemas de escorregamento que permitam a deformação plástica.^[50]

Já a norma ASTM C1239-06A^[48] acrescenta que os defeitos devem ser estáveis ao longo do tempo, não podendo haver crescimento lento de fenda, pois isso induziria uma alteração na geometria, dimensão e localização das fenda, o que afetaria os resultados de resistência.

Ambas as normas ([48] e [49]) usam a estatística de Weibull com recurso ao estimador de máxima verosimilhança. Este estimador considera que todos os ensaios foram realizados em condições nominais idênticas entre si. Este método é o que demonstra melhores resultados para populações de reduzida dimensão. Da análise deste método é retirado o módulo de Weibull (m), que afere a "largura" da distribuição obtida.

Quanto mais frágil for o material, menor será o módulo de Weibull.^[47] Na tabela 2.1, adaptada de [47], estão valores de m para alguns materiais cerâmicos.

Tabela 2.1: Valores de módulo de Weibull para vários materiais, adaptado de [47]

Material	Módulo de Weibull (m)
Vidro	2-3
SiC	4-10
Si ₃ N ₄	6-15
Grafite	12
Ferro fundido	38

Segundo Jayatilaka^[47] e Quinn e Morrell^[44] as premissas para a aplicação do modelo da estatística de Weibull são:

- O material é isotrópico e estatisticamente homogéneo
- A população de defeitos é invariante no tempo
- Os defeitos estão aleatoriamente distribuídos e são de pequena dimensão relativamente ao provete
- O provete entra em rutura devido a apenas um mecanismo de fratura
- O defeito mais crítico leva à falha de todo o provete ocorrendo fratura frágil perfeita.

Os resultados deste método estatístico pode ser afetado por diversos fatores:^[49]

- O número de ensaios realizados depende do grau de precisão requerido para o resultado (quanto maior for o número de ensaios realizados mais fiável será o resultado obtido, sendo que o número mínimo de ensaios é 30).
- A população escolhida é representativa e deve ser escolhida aleatoriamente, caso contrário os resultados obtidos não são fiáveis.
- O método de preparação e acabamento dos provetes influencia os resultados (o polimento, por exemplo, pode introduzir defeitos superficiais que, em casos extremos, pode alterar o tipo de defeitos dominantes e assim desviar os resultados obtidos).

2.4.1 Distribuição de Weibull

O ponto de partida da distribuição de Weibull é dado pela equação 2.35:[51]

$$f(\sigma) = \begin{cases} \left(\frac{m}{\beta}\right) \left(\frac{\sigma-\gamma}{\beta}\right)^{m-1} \exp\left[-\left(\frac{\sigma-\gamma}{\beta}\right)^m\right], & \sigma > \gamma \\ 0, & \sigma \leq \gamma \end{cases} \quad (2.35)$$

onde m é o módulo de Weibull, que é sempre positivo, β é um parâmetro de escala, σ é a tensão num dado ponto e γ é um parâmetro de limite.

A partir da equação 2.35 é possível definir a função cumulativa (equação 2.36):[51]

$$F(\sigma) = \begin{cases} 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma-\gamma}{\beta}\right)^m\right], & \sigma > \gamma \\ 0, & \sigma \leq \gamma \end{cases} \quad (2.36)$$

A equação 2.36 é definida para uma estatística de três parâmetros. Porém, normalmente γ é assumido como zero, o que leva a uma formulação de Weibull com dois parâmetros (equações 2.37 e 2.38).[51] De acordo com Fernandes *et al.*[51], foram realizados vários estudos que permitiram chegar à conclusão que assumir $\gamma = 0$ permite aumentar o fator de segurança obtido e usado, por vezes, em aplicações estruturais.

$$f(\sigma) = \begin{cases} \left(\frac{m}{\beta}\right) \left(\frac{\sigma}{\beta}\right)^{m-1} \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\beta}\right)^m\right], & \sigma > \gamma \\ 0, & \sigma \leq \gamma \end{cases} \quad (2.37)$$

$$F(\sigma) = \begin{cases} 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\beta}\right)^m\right], & \sigma > \gamma \\ 0, & \sigma \leq \gamma \end{cases} \quad (2.38)$$

Se a resistência for caracterizada pelas equações 2.37 e 2.38 a probabilidade de fratura de um cerâmico sob uma tensão uniaxial de tração é dada pela equação 2.39.[48]

$$P_f = \begin{cases} 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_\theta}\right)^m\right], & \sigma > \gamma \\ 0, & \sigma \leq \gamma \end{cases} \quad (2.39)$$

onde P_f é a probabilidade de fratura e σ_θ é a resistência característica de Weibull, que corresponde à

tensão para a probabilidade de fratura de 63,2% e é diretamente dependente do tipo de teste efetuado (tensão, flexão...), das dimensões e da geometria dos provetes.

Existe outra fórmula (equação 2.40) para o cálculo da probabilidade de fratura:^[48]

$$P_f = \begin{cases} 1 - \exp \left[- \iiint \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m dV \right], & \sigma > \gamma \\ 0, & \sigma \leq \gamma \end{cases} \quad (2.40)$$

onde é realizado um integral no volume em carga (volume efetivo, ver 2.4.4) e σ_0 é um fator de escala do material de Weibull que pode ser descrito como a resistência característica de Weibull num provete com volume ou área unitários.

A probabilidade de sobrevivência (P_s) é o conceito oposto à probabilidade de fratura e pode ser definido por $P_s = 1 - P_f$.^[47]

A expressão de Weibull quando foi proposta era totalmente empírica por isso o módulo de Weibull (m), uma constante do material, não apresentava qualquer relação real com a micro ou macroestrutura.

Foram vários os autores que deram significado físico à constante empírica de Weibull, relacionando-a com as propriedades da distribuição do tamanho de defeitos no material. Esta distribuição de defeitos pode ser obtida através de métodos não destrutivos.

Jayatilaka e Trustrum^[38] realizaram várias deduções que permitiram obter relações entre parâmetros, nomeadamente n (taxa em que a densidade de defeitos tende para zero), m (módulo de Weibull) e N (número de defeitos no provete). A partir dessas relações foram feitas comparações entre os resultados obtidos a partir da equação de Weibull (equação 2.41) e as obtidas analiticamente em [38] (equações 2.42 e 2.43).

$$P_{fw} = 1 - \exp \left[-V \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (2.41)$$

$$m = 2n - 2 \quad (2.42)$$

$$P_f = 1 - [1 - F(\sigma)]^N \quad (2.43)$$

Usando $N = 1000$ e as relações em cima enunciadas foram obtidos os resultados apresentados na tabela 2.2, adaptada de [38].

Tabela 2.2: Comparação entre os resultados obtidos pela equação 2.41 e pela equação 2.43, adaptado de [38]

n	m	Declive		Desvio máximo
		Weibull	Autores	$ P_{f,w} - P_f $
2	2	0.500	0.503	0.001
3	4	0.250	0.255	0.004
4	6	0.167	0.178	0.014
6	10	0.100	0.118	0.035

Para uma dada distribuição de defeitos, a variabilidade das dimensões das fendas num dado volume é maior para baixos valores de n e, portanto, para menores valores de m . Trustrum e Jaatilaka^[52] examinaram outras distribuições de tamanho de defeitos de modo a poder corroborar a análise feita

por Weibull. Deste artigo é também possível concluir que a expressão 2.42 não pode ser usada de modo indiscriminado pois a relação entre m , n e N é dependente do tipo de distribuição de tamanho das defeitos, que pode ser exponencial, gama ou normal.

De acordo com Morrel^[53], o módulo de Weibull (m) é "uma medida de dispersão" e, quando o número de resultados é superior a 20, pode ser relacionada com a média ($\bar{\sigma}$) e o desvio-padrão (s), de forma grosseira, através da expressão 2.44.

$$m \approx \frac{1,2}{C_v} \quad \text{onde} \quad C_v = \frac{s}{\bar{\sigma}} \quad (2.44)$$

2.4.2 Método da máxima verosimilhança

Método usado para populações censuradas, o que acontece quando uma população apresenta dois ou mais tipos de distribuição de defeitos e devem ser aplicados outros métodos para fazer uma análise completa. De entre estes métodos pode estar a fractografia que permite determinar os tipos de distribuições de defeitos presentes na população e qual foi o tipo de falha que deu origem à fratura do provete. Os defeitos podem ser extrínsecos (existem na superfície do provete e podem ser causadas por tensões de contacto, impacto...) ou íntinsecos (causadas por porosidade, inclusões, grãos atipicamente largos...).[48]

Com este método são obtidos parâmetros únicos e adequados para a estatística de Weibull de 2 parâmetros: \hat{m} (módulo de Weibull estimado) e $\hat{\sigma}_\theta$ (resistência característica estimada).[48]

Se a fratura ocorrer devido a apenas um tipo de defeitos, a distribuição de Weibull toma uma forma aproximadamente linear. Porém, o facto de isto acontecer não é diretamente indicativo que apenas exista um tipo de defeitos.[48]

A função de máxima verosimilhança de uma população censurada é dada pela equação 2.45.[48]

$$\mathcal{L} = \left\{ \prod_{i=1}^r \left(\frac{\hat{m}}{\hat{\sigma}_\theta} \right) \left(\frac{\sigma_i}{\hat{\sigma}_\theta} \right)^{\hat{m}-1} \exp \left[- \left(\frac{\sigma_i}{\hat{\sigma}_\theta} \right)^{\hat{m}} \right] \right\} \prod_{j=r+1}^N \exp \left[- \left(\frac{\sigma_j}{\hat{\sigma}_\theta} \right)^{\hat{m}} \right] \quad (2.45)$$

onde r representa o número de provetes que fraturaram devido a um tipo de defeitos (um dos vários que existe numa população censurada), N representa o número total de provetes da amostra, θ_i é a tensão máxima do i -ésimo provete em fratura e θ_j é a tensão máxima do j -ésimo provete em fratura.

É possível adaptar a equação 2.45 a uma população não censurada (com apenas um tipo de defeitos), assumindo que $r=N$ (equação 2.46).[48]

$$\mathcal{L} = \prod_{i=1}^N \left(\frac{\hat{m}}{\hat{\sigma}_\theta} \right) \left(\frac{\sigma_i}{\hat{\sigma}_\theta} \right)^{\hat{m}-1} \exp \left[- \left(\frac{\sigma_i}{\hat{\sigma}_\theta} \right)^{\hat{m}} \right] \quad (2.46)$$

É possível maximizar o logaritmo da função de máxima verosimilhança e é obtido o sistema de equações 2.47 que deve ser resolvido em ordem a \hat{m} na primeira linha e depois o valor de $\hat{\sigma}_\theta$ deve ser

determinado.^[48]

$$\begin{cases} \frac{\sum_{i=1}^N (\sigma_i)^{\hat{m}} \ln(\sigma_i)}{\sum_{i=1}^N (\sigma_i)^{\hat{m}}} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \ln(\sigma_i) - \frac{1}{\hat{m}} = 0 \\ \hat{\sigma}_\theta = \left[\sum_{i=1}^N (\sigma_i)^{\hat{m}} \frac{1}{N} \right]^{\frac{1}{\hat{m}}} \end{cases} \quad (2.47)$$

É possível estabelecer relações matemáticas entre $\hat{\sigma}_\theta$ (resistência característica estimada) e $\hat{\sigma}_0$ (fator de escala do material de Weibull estimado) para ensaios de tração (equação 2.48) ou para ensaios de compressão (equação 2.49).^[48]

$$(\hat{\sigma}_{0V}) = (V)^{\frac{1}{\hat{m}_V}} (\hat{\sigma}_{\theta V}) \quad (2.48)$$

onde V é o volume da secção uniforme onde se origina a fratura

$$(\hat{\sigma}_{0V}) = (\hat{\sigma}_{\theta V}) \left[\frac{V \left[\left(\frac{L_i}{L_0} \right) (\hat{m}_V) + 1 \right]}{2 [(\hat{m}_V) + 1]^2} \right]^{\frac{1}{\hat{m}_V}} \quad (2.49)$$

onde L_i representa o comprimento do travessão interno, L_0 representa o comprimento do travessão externo e V é o volume da secção que deve ser obtido através de $V = bdL_0$, sendo b e d as dimensões da secção do provete.

A partir das relações descritas anteriormente é possível definir equações equivalentes a 2.39:^[48]

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma_{máx}}{\sigma_\theta} \right)^m \right] = 1 - \exp \left[-kV \left(\frac{\sigma_{máx}}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (2.50)$$

onde k é o fator de carga que relaciona a tensão de fratura com a geometria do provete e com as condições de carregamento. Este fator pode tomar valores entre 0 e 1, sendo que é igual a 1 quando se trata de um ensaio puramente uniaxial e é uma função do módulo de Weibull quando $K < 1$. Pode ser calculado analiticamente para geometrias e carregamentos simples mas exige computação para casos mais complexos ou caso existam condições-fronteira de serviço.^[46]

2.4.3 Correção de desvios e intervalo de confiança

As correções descritas seguidamente apenas são válidas para populações com distribuições únicas de defeitos (populações não censuradas). Ainda não existe nenhum modelo comprovadamente eficaz para populações censuradas.^[48]

A estimativa de m (\hat{m}) possui um pequeno desvio que faz com que os valores calculados sejam superiores ao valor real. Segundo a norma BS EN 843-5:2006^[49], através do método de Monte Carlo, foi determinado um fator corretivo b ou UF ("Unbiasing factor") que está tabelado (consultar [49]) mas que pode ser calculado segundo a equação 2.51.

$$b = 1 - 1,593145N^{-1,046958} \quad \text{para } 5 \leq N \leq 120 \quad (2.51)$$

A correção do valor de \hat{m} faz-se segundo a equação 2.52.

$$\hat{m}_{cor} = \hat{m}.b \quad (2.52)$$

Não há necessidade de aplicar nenhum fator corretivo à estimativa do fator de escala do material de Weibull (σ_0) pois o seu desvio é mínimo.^[49]

Para cada conjunto de dados deve ser calculado o intervalo de confiança, que representa a medida da incerteza dos parâmetros de Weibull calculados. Para este cálculo deve ser usado o valor de \hat{n} antes de ser corrigido.^[49]

Da estatística é possível retirar que^[47, 54]

$$\bar{\sigma} = \int_0^{\infty} P_S d\sigma \quad (2.53)$$

Sabendo que, para ensaios em tração

$$P_S(V) = \exp\left[-V\left(\frac{\sigma}{\sigma_\theta}\right)^m\right] \quad (2.54)$$

É possível rearranjar a equação 2.53

$$\bar{\sigma} = \int_0^{\infty} \exp\left[-V\left(\frac{\sigma}{\sigma_\theta}\right)^m\right] d\sigma \quad (2.55)$$

Através da função gama ($\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt$) e substituindo t por $t = -V\left(\frac{\sigma}{\sigma_\theta}\right)^m$ a equação 2.55 fica

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_\theta}{V^{\frac{1}{m}}} \Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right) \quad (2.56)$$

Assumindo que o volume utilizado é o volume de referência ($V=1$) é possível rearranjar a equação 2.56 para determinar a tensão média

$$\bar{\sigma} = \sigma_\theta \Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right) \quad (2.57)$$

A norma ASTM C1239-06^[48] recomenda a utilização do método da máxima verosimilhança para a determinação do valor de módulo de Weibull e do parâmetro de escala, dado que este método é menos enviesado do que o método dos mínimos quadrados. Com base nessa norma serão apresentados valores de módulo de Weibull corrigido ($\hat{n}_{corrigido}$) e os valores de \hat{n} no intervalo de confiança de 90% ($\hat{n}_{superior}$ e $\hat{n}_{inferior}$). Serão ainda apresentados os valores do parâmetro de escala estimado, $\bar{\sigma}_0$ e o seu intervalo de confiança a 90% ($\bar{\sigma}_{0,superior}$ e $\bar{\sigma}_{0,inferior}$).

Dois conjuntos de provetes derivados da mesma população, quando testados sob condições idênticas resultarão em diferentes resultados de \hat{n} e $\hat{\sigma}_\theta$ pois, numa mesma população existe uma distribuição de vários tipos de defeitos e alguns provetes fraturam devido a um tipo de defeitos e outros provetes fraturam devido a outro tipo. Estes resultados irão ser considerados equivalentes e válidos se os resultados de um conjunto estiverem dentro do intervalo de confiança do outro e vice-versa.^[49]

Em alguns casos, a estatística de Weibull de dois parâmetros pode não caracterizar de forma adequada a população, podendo ser usada uma estatística com mais parâmetros.^[49]

2.4.4 Provetes e dimensões efetivas

A figura 2.20 apresenta alguns dos principais tipos de ensaios de flexão.

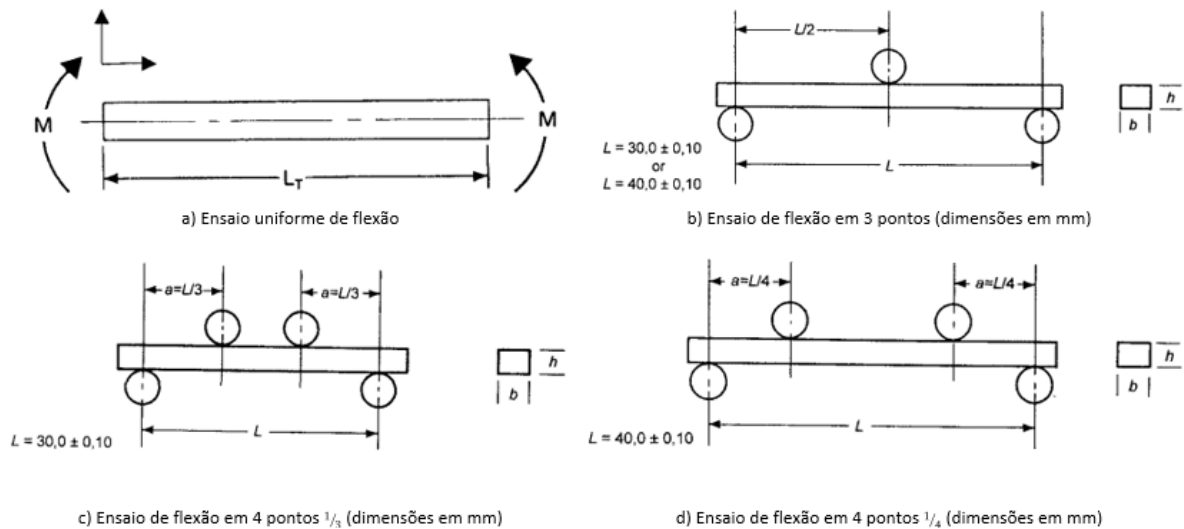


Figura 2.20: Principais tipos de ensaios de flexão^[52]

Neste tipo de ensaios é importante a noção de volume efetivo. Segundo Fernandes *et al.*^[50] o volume efetivo pode ser definido como o volume que está efetivamente sujeito às cargas durante o ensaio. Podem ainda ser aplicados os conceitos de área efetiva ou comprimento efetivo.

Em várias referências foi possível concluir que a resistência mecânica é influenciada pelas dimensões efetivas, nomeadamente o volume pois, quanto maior for o volume efetivo maior é a probabilidade de estar presente um defeito catastrófico que causa a fratura do provete, o que diminui a resistência mecânica.^[50]

Através da estatística de Weibull é possível estabelecer uma relação (equações 2.58) entre as várias tensões de fratura e as dimensões efetivas, de modo a poder fazer a extrapolação dos resultados obtidos entre provetes de diferentes dimensões. Isto torna-se necessário pois normalmente são realizados ensaios preliminares com provetes de menores dimensões do que as peças finais, o que resulta numa resistência superior aparente.^[55]

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{L_{e2}}{L_{e1}} \right)^{\frac{1}{m}} \Leftrightarrow \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{A_{e2}}{A_{e1}} \right)^{\frac{1}{m}} \Leftrightarrow \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{V_{e2}}{V_{e1}} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (2.58)$$

Estas relações apresentadas permitem fazer "conversões" da resistência entre diferentes dimensões de provetes e/ou tipos de carregamento.

Os provetes poderão ter geometrias diversas sendo que as mais comuns são circular, cilíndrica e retangular.

É assim possível estabelecer relações matemáticas (equações 2.59) entre ensaios de flexão a 3 ou 4 pontos e ensaios de tração.^[50]

$$\frac{\sigma_{3\text{ pontos}}}{\sigma_t} = [2(m+1)^2]^{\frac{1}{m}} \vee \frac{\sigma_{4\text{ pontos}}}{\sigma_t} = \left[\frac{4(m+1)^2}{m+2} \right]^{\frac{1}{m}} \quad (2.59)$$

Geometria circular (discos)

O comprimento (equação 2.60), a área (equação 2.61) e o volume (equação 2.62) efetivos são calculados através de integração:[55]

$$L_e = \int \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_{max}} \right)^m ds \quad (2.60)$$

$$A_e = \iint \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_{max}} \right)^m + \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_{max}} \right)^m dA \quad (2.61)$$

$$V_e = \iiint \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_{max}} \right)^m + \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_{max}} \right)^m + \left(\frac{\sigma_3}{\sigma_{max}} \right)^m dV \quad (2.62)$$

Nas equações anteriores (da 2.60 à 2.62) deve ser considerado σ_1 a tensão tangencial, σ_2 a tensão radial e σ_{MAX} é a tensão máxima. σ_3 é considerado zero para discos finos.

Em [55] são apresentadas fórmulas para a área (equação 2.63) e volume (equação 2.64) efetivos usadas para fins de engenharia, sendo aplicadas em ensaios "ring-to-ring":

$$A_e \approx \frac{\pi}{2} D_L^2 \left\{ 1 + \left(\frac{44(1+\nu)}{3(1+m)} \right) \left(\frac{5+m}{2+m} \right) \left(\frac{D_S - D_L}{D_S D} \right)^2 \left[\frac{2D^2(1+\nu) + (D_S - D_L)^2(1-\nu)}{(3+\nu)(1+3\nu)} \right] \right\} \quad (2.63)$$

onde D_L é o diâmetro do anel de carga (*loading ring*), D_S é o diâmetro do anel de suporte (*support ring*), D é o diâmetro do disco testado, ν é o coeficiente de Poisson e m é o módulo de Weibull.

$$V_e \approx A_e \left[\frac{h}{2(m+1)} \right] \quad (2.64)$$

Geometria retangular ou quadrangular

Também nesta geometria podem ser aplicadas as relações 2.58.

Nesta geometria é possível pensar no conceito de volume efetivo como o volume de um provete em tensão que, quando sujeito a uma tensão σ_{MAX} , tem a mesma probabilidade de fraturar do que um provete em flexão sujeito à mesma tensão.[56]

Portanto, um provete em flexão de volume V é equivalente a um provete em tensão de volume V_e (volume efetivo), podendo definir-se a relação $V_e < V$

$$V_e = KV \quad (2.65)$$

onde V é o volume entre os pontos de carga e K é um fator de carga que depende do tipo de ensaio[47] (flexão pura $K=\infty$, flexão em três pontos $K=3$, flexão em três pontos com apoio central $K=2$, flexão em quatro pontos $K=4$).

Quinn[56] realizou várias deduções que permitem aferir que é possível migrar entre configurações de ensaios (de 3 pontos para 4 pontos, por exemplo), sem ter em conta a distribuição de defeitos, desde que a secção transversal tenha dimensões iguais. Este autor postula ainda que esta realidade é possível para qualquer geometria desde que as dimensões e a forma da secção transversal sejam mantidas constantes.

Assumindo dois provetes com secções transversais semelhantes ($b_3 = b_4$ e $h_3 = h_4$), os resultados

de flexão para três e quatro pontos, em termos de volume, foram comparados em [56] (equação 2.66):

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_4} = \left(\frac{V_{e4}}{V_{e3}} \right)^{\frac{1}{m}} \Leftrightarrow \left[\frac{\frac{V_4(m+2)}{4(m+1)^2}}{\frac{V_3}{2(m+1)^2}} \right]^{\frac{1}{m}} = \left[\frac{b_4 h_4 L_4 (m+2)}{2 b_3 h_3 L_3} \right]^{\frac{1}{m}} = \left[\frac{b h L_4 (m+2)}{2 b h L_3} \right]^{\frac{1}{m}} \Leftrightarrow \frac{\sigma_3}{\sigma_4} = \left(\frac{L_4}{L_3} \right)^{\frac{1}{m}} \left[\frac{(m+2)}{2} \right]^{\frac{1}{m}} \quad (2.66)$$

Com os mesmos pressupostos foi feita a dedução em termos de superfície (equação 2.67)^[56]:

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_4} = \left(\frac{S_{e4}}{S_{e3}} \right)^{\frac{1}{m}} \Leftrightarrow \frac{\sigma_3}{\sigma_4} = \left\{ \frac{L_4 [h_4 + b_4(m+1)] \left[\frac{(m+2)}{2(m+1)^2} \right]}{L_3 [h_3 + b_3(m+1)] \left[\frac{1}{(m+1)^2} \right]} \right\}^{\frac{1}{m}} \Leftrightarrow \frac{\sigma_3}{\sigma_4} = \left(\frac{L_4}{L_3} \right)^{\frac{1}{m}} \left[\frac{(m+2)}{2} \right]^{\frac{1}{m}} \quad (2.67)$$

É possível concluir que as expressões obtidas, quer para o volume (equação 2.66) quer para a superfície (equação 2.67) são iguais, desde que as secções transversais tenham as mesmas dimensões, independentemente da distância entre roletes do dispositivo do ensaio de flexão.

Geometria cilíndrica

Nesta geometria, segundo Quinn^[57], o conceito de volume efetivo é definido pela equação 2.68

$$V_e = \iiint \left(\frac{\sigma_x}{\sigma_{max}} \right)^m dV \quad (2.68)$$

A equação 2.68 é válida para $\sigma_x \geq 0$, sendo σ_x a tensão de tração uniaxial ao longo do eixo x, V é o volume total do provete em flexão entre os pontos externos de carga e σ_{max} é a tensão máxima aplicada.

Na figura 2.21 é possível analisar a geometria e os parâmetros necessários para determinar o volume e a superfície efetivos.

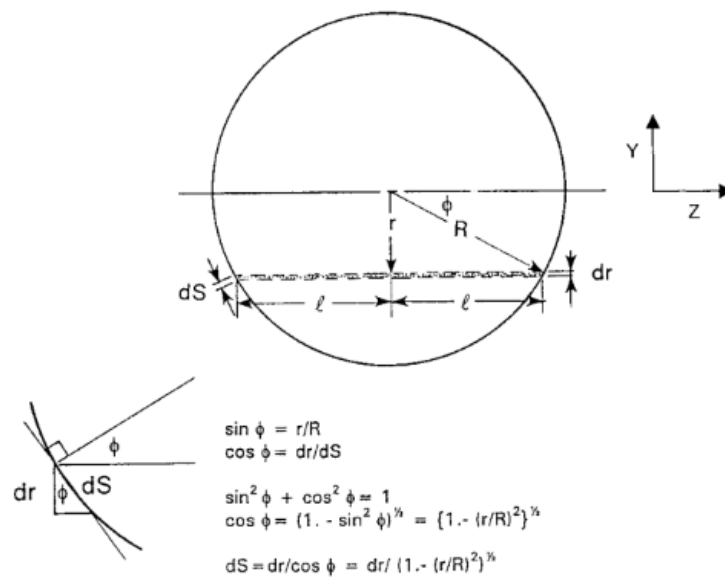


Figura 2.21: Secção transversal de um cilindro^[54]

De acordo com a figura 2.21 σ_x pode ser definido como na equação 2.69.

$$\sigma_x = \left(\frac{r}{R}\right) \sigma_{max} \quad (2.69)$$

Sabendo que $dA = 2ldr$, $l = [R^2 - r^2]^{\frac{1}{2}}$ é obtido $dA = 2 [R^2 - r^2]^{\frac{1}{2}} dr$

Assumindo um ensaio de flexão uniforme (figura 2.20a), o volume efetivo para uma vara de raio r e comprimento L_T é determinado através da equação 2.70^[57]:

$$\begin{aligned} V_e &= L_T \iint \left(\frac{\sigma_x}{\sigma_{max}}\right)^m dA = L_T \iint \left[\frac{\left(\frac{r}{R}\right) \sigma_{max}}{\sigma_{max}}\right]^m dA = L_T \int_0^R \left(\frac{r}{R}\right) (2[R^2 - r^2]^{\frac{1}{2}}) dr = \\ &= \frac{2L_T}{R^m} \int_0^R r^m [R^2 - r^2]^{\frac{1}{2}} dr \quad (2.70) \end{aligned}$$

Sendo possível concluir que

$$V_e = L_T R^2 G = \left(\frac{V}{\pi}\right) G \quad (2.71)$$

A função G resulta da combinação do módulo de Weibull com a função gamma (Γ).

É possível usar o mesmo raciocínio para um ensaio de flexão em 3 pontos. Neste caso, σ_x não varia apenas no eixo r mas também no eixo x :

$$\sigma_x = \left(\frac{r}{R}\right) \left(\frac{2x}{L}\right) \sigma_{max} \quad (2.72)$$

A dedução fica então^[57]:

$$\begin{aligned} V_e &= 2 \int_0^{\frac{1}{2}} \iint \left(\frac{\sigma_x}{\sigma_{max}}\right)^m dAdx = 2 \int_0^{\frac{1}{2}} \iint \left[\left(\frac{r}{R}\right) \left(\frac{2x}{L}\right) \sigma_{MAX}\right]^m dAdx = \dots \Rightarrow \\ &\Rightarrow V_e = \left(\frac{LR^2}{m+1}\right) G = \left[\frac{V}{\pi(m+1)}\right] G \quad (2.73) \end{aligned}$$

Em [57] é ainda postulado que, tal como nas barras retangulares, é possível relacionar os resultados dos ensaios de flexão a 3 e 4 pontos para varas com diferentes comprimentos mas o mesmo diâmetro ($2R$), quer em volume na equação 2.74, quer em superfície ($S=2\pi RL_4$) na equação 2.75. De referir que a noção de volume neste caso corresponde ao volume total entre os pontos externos de carregamento ($V=\pi R^2 L$) e a superfície corresponde à superfície total ($S=2\pi RL$).

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_4} = \left(\frac{V_{E,4,40}}{V_{E,4,30}}\right)^{\frac{1}{m}} = \left\{ \frac{\left[\frac{m+2}{2\pi(m+1)}\right] G \pi R^2 L_4}{\left[\frac{1}{\pi(m+1)}\right] G \pi R^2 L_3} \right\}^{\frac{1}{m}} \Leftrightarrow \frac{\sigma_3}{\sigma_4} = \left(\frac{L_4}{L_3}\right)^{\frac{1}{m}} \left[\frac{(m+2)}{2}\right]^{\frac{1}{m}} \quad (2.74)$$

$$\frac{\sigma_3}{\sigma_4} = \left(\frac{S_{E,4,40}}{S_{E,4,30}} \right)^{\frac{1}{m}} = \left\{ \frac{\left[\frac{m+2}{4\pi(m+1)} \right] G 2\pi 2L_4}{\left[\frac{m+2}{2\pi(m+1)} \right] G 2\pi L_3} \right\}^{\frac{1}{m}} \Leftrightarrow \frac{\sigma_3}{\sigma_4} = \left(\frac{L_4}{L_3} \right)^{\frac{1}{m}} \left[\frac{(m+2)}{2} \right]^{\frac{1}{m}} \quad (2.75)$$

É possível concluir que os resultados das equações 2.74 e 2.75 são iguais, o que deriva do facto das secções transversais terem as mesmas dimensões. O mesmo acontece ao comparar estas equações com as obtidas para as barras com secção retangular (equações 2.66 e 2.67), o que confirma o postulado em [56].

As tabelas 2.3 (adaptado de [55]), 2.4 (adaptado de [56]) e 2.5 (adaptado de [57]) compilam todas as fórmulas usadas para calcular as dimensões efetivas dos três principais tipos de geometrias usadas em provetes para ensaios de flexão.

Tabela 2.3: Tabela-resumo das fórmulas usadas para calcular volume e área efetivos em discos

Dimensões efetivas para discos	
Área efetiva (A_e)	Volume efetivo (V_e)
$A_e \cong \frac{\pi}{2} D_L^2 \left\{ 1 + \frac{44(1+\nu)5+m}{3(1+m)} \left(\frac{D_S - D_L}{D_S D} \right)^2 \left[\frac{2D^2(1+\nu) + (D_S - D_L)^2(1-\nu)}{(3+\nu)(1+3\nu)} \right] \right\}$	$V_E \cong A_E \left[\frac{h}{2(m+1)} \right]$

Tabela 2.4: Tabela-resumo das fórmulas usadas para calcular volume e superfície efetivos em barras retangulares e quadrangulares (Nota: Os pontos interiores de carregamento encontram-se a uma distância igual a nL , sendo que no caso do ensaio de flexão a quatro pontos $1/4$, $n=1/4$)

Dimensões efetivas para barras retangulares e quadrangulares			
Tipo de ensaio	Volume efetivo (retangular e quadrangular) (V_E)	Superfície efetiva (S_E)	
		Retangular	Quadrangular
Flexão uniforme	$\frac{V}{2(m+1)}$	$\frac{L[h+b(m+1)]}{m+1}$	$\frac{S}{4} \frac{m+2}{m+1}$
Flexão em 3 pontos	$\frac{V}{2(m+1)^2}$	$L[h+b(m+1)] \frac{1}{(m+1)^2}$	$\frac{S}{4} \frac{m+2}{(m+1)^2}$
Flexão em 4 pontos geral	$\frac{V}{2} \frac{m+1-2nm}{(m+1)^2}$	$L[h+b(m+1)] \frac{m+1-2nm}{(m+1)^2}$	$\frac{S}{4} \frac{m+2}{(m+1)^2} (m+1-2nm)$
Flexão em 4 pontos $1/4$	$\frac{V}{4} \frac{m+2}{(m+1)^2}$	$L[h+b(m+1)] \frac{m+2}{2(m+1)^2}$	$\frac{S}{8} \frac{(m+2)^2}{(m+1)^2}$
Flexão em 4 pontos $1/3$	$\frac{V}{6} \frac{m+3}{(m+1)^2}$	$L[h+b(m+1)] \frac{m+3}{3(m+1)^2}$	$\frac{S}{12} \frac{(m+2)(m+3)}{(m+1)^2}$

Tabela 2.5: Tabela-resumo das fórmulas usadas para calcular volume e superfície efetivos em varas cilíndricas (Nota: Os pontos interiores de carregamento encontram-se a uma distância igual a nL , sendo que no caso do ensaio de flexão a quatro pontos $1/4$, $n=1/4$)

Dimensões efetivas para varas cilíndricas		
Tipo de ensaio	Volume efetivo (V_E)	Superfície efetiva (S_E)
Flexão uniforme	$V \left(\frac{1}{\pi} \right) G$	$S \left(\frac{m+2}{2\pi} \right) G$
Flexão em 3 pontos	$V \left(\frac{1}{\pi} \right) \left(\frac{1}{m+1} \right) G$	$S \left(\frac{m+2}{2\pi} \right) \left(\frac{1}{m+1} \right) G$
Flexão em 4 pontos geral	$V \left(\frac{1}{\pi} \right) \left(\frac{1}{2(m+1)} \right) [4n+2(m+1)(1-2n)] G$	$S \left(\frac{m+2}{2\pi} \right) \left(\frac{1}{2(m+1)} \right) [4n+2(m+1)(1-2n)] G$
Flexão em 4 pontos $1/4$	$V \left(\frac{1}{\pi} \right) \left(\frac{m+2}{2(m+1)} \right) G$	$S \left(\frac{m+2}{2\pi} \right) \left(\frac{m+2}{2(m+1)} \right) G$
Flexão em 4 pontos $1/3$	$V \left(\frac{1}{\pi} \right) \left(\frac{m+3}{3(m+1)} \right) G$	$S \left(\frac{m+2}{2\pi} \right) \left(\frac{m+3}{3(m+1)} \right) G$

Relação entre ensaios

Considerando a superfície efetiva ou o volume efetivo é possível estabelecer relações entre as tensões obtidas nos vários ensaios enunciados até ao momento, conforme apresentado na equação 2.76 até à equação 2.79.

$$\frac{\sigma_{equibiaxial}}{\sigma_{4pontos,retangular}} = \left(\frac{S_{E,4pontos,retangular}}{S_{E,equibiaxial}} \right)^{\frac{1}{m}} = R \quad (2.76)$$

$$\frac{\sigma_{equibiaxial}}{\sigma_{3pontos,retangular}} = \left(\frac{S_{E,3pontos,retangular}}{S_{E,equibiaxial}} \right)^{\frac{1}{m}} = S \quad (2.77)$$

$$\frac{\sigma_{equibiaxial}}{\sigma_{4pontos,cilindrico}} = \left(\frac{S_{E,4pontos,cilindrico}}{S_{E,equibiaxial}} \right)^{\frac{1}{m}} = T \quad (2.78)$$

$$\frac{\sigma_{equibiaxial}}{\sigma_{3pontos,cilindrico}} = \left(\frac{S_{E,3pontos,cilindrico}}{S_{E,equibiaxial}} \right)^{\frac{1}{m}} = U \quad (2.79)$$

R, S, T e U são fatores de conversão entre as configurações referidas. Na tabela 2.6 é possível ver os valores desses fatores para vários valores de m (módulo de Weibull), assumindo as seguintes condições:

- Ensaio equibiaxial: $D_S = 20,2mm$ e $D_L = 10,1mm$ e discos com diâmetro igual a 25mm, espessura igual a 1,9mm e coeficiente de Poisson igual a 0,24
- Ensaio de flexão em 4 pontos: $L_4 = 40mm$, $b = 4mm$ e $h = 3mm$ para provetes retangulares e raio igual 2,5mm para provetes cilíndricos
- Ensaio de flexão em 3 pontos: $L_3 = 20mm$, $b = 4mm$ e $h = 3mm$ para provetes retangulares e raio igual 2,5mm para provetes cilíndricos

Tabela 2.6: Relação entre valores de módulo de weibull e os fatores respectivos

m	R	S	T	U	m	R	S	T	U
1	0,33	0,11	0,30	0,10	7	0,89	0,65	0,81	0,59
2	0,61	0,30	0,54	0,27	8	0,91	0,68	0,83	0,62
3	0,74	0,43	0,66	0,38	9	0,92	0,70	0,84	0,65
4	0,81	0,51	0,72	0,46	10	0,93	0,72	0,86	0,67
5	0,85	0,57	0,76	0,52	13	0,94	0,75	0,88	0,72
6	0,87	0,62	0,79	0,56	15	0,95	0,79	0,89	0,74

2.5 Permuta iónica

O aumento de resistência mecânica do vidro pode ser obtido pela introdução de uma camada compressiva superficial que impede o crescimento subcrítico de defeitos que poderiam provocar a rutura catastrófica. A compressão superficial "fecha" as defeitos e previne a criação de novos defeitos.^[58]

Existem vários métodos para aumentar a resistência dos vidros como eliminar as fissuras superficiais através da remoção da camada superficial do vidro por ataque químico, ou por tratamento térmico dos vidros na região de transição vítrea. Porém, estes métodos são temporários pois o seu efeito pode ser removido devido a danos mecânicos ou térmicos. Existem ainda métodos cujos efeitos podem ser entendidos como permanentes, a criação de uma camada compressiva superficial no vidro, por ex-

emplo. A formação desta camada compressiva pode ser feita através de dois processos: tratamento térmico ou tratamento químico do vidro.^[37]

No tratamento térmico do vidro, este é arrefecido rapidamente, desde a temperatura de amolecimento (*softening temperature*), de modo a formar um gradiente de temperatura de tal forma elevado que, a superfície do objeto já está solidificada enquanto que a parte interior da peça ainda está na fase líquida.^[37] Após o arrefecimento total da peça existe uma maior contração do interior da peça comparado com a superfície, o que faz com que a superfície fique em compressão e o interior em tensão. Este processo pode levar apenas alguns minutos e, teoricamente, é criada uma camada compressiva de cerca de 1/5 da espessura do vidro.^[9] Normalmente os vidros temperados termicamente atingem um máximo de 100MPa de compressão superficial, o que não é adequado para algumas das aplicações requeridas para vidros temperados.^[59] Outra desvantagem deste método é o facto de, com peças com formas complexas não ser possível atingir uma distribuição uniforme de tensões em toda a peça, podendo originar rutura catastrófica num processo descrito pelo príncipe Rupert, no século XVII, conhecido pela "Gota do Príncipe".^[9]

O tratamento químico, conhecido por têmpera química ou permuta iónica é um processo onde vidros são imersos num banho alcalino a uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea, de modo a promover a permuta entre iões presentes no vidro e presentes no banho.^[60] A permuta iónica promove um aumento da resistência mecânica do vidro devido à formação de uma camada compressiva superficial, mas também pode ser usada para alterar as propriedades óticas dos vidros através, por exemplo, da introdução de iões de prata ou cobre que conferem novas cores ou introduzem efeitos não lineares.^[61] Em 1913, Schulze demonstrou que catiões monovalentes no vidro podiam ser permutados quando um vidro silicatado de sódio era imerso num banho de nitrato de prata.^[62] Mais tarde, em 1962, Kistler usou KNO_3 para permutar discos de vidro com sódio e concluiu que as tensões de compressão geradas por este processo químico podem elevar a resistência mecânica e a ataques químicos.^[63] Este processo químico é largamente utilizado na indústria automóvel e aeronáutica bem como o uso em telemóveis ou tablets, uma vez que com o vidro é possível obter melhor qualidade ótica e aparência. Teoricamente, o vidro pode ser fortalecido até cerca de 14 GPa porém, na prática, devido à presença de defeitos esse valor é reduzido drasticamente.^[64]

Na figura 2.23 é possível observar um esquema do processo de permuta iónica. A permuta de iões alcalinos de pequenas dimensões (como o sódio (Na^+) na figura, mas também o lítio) é realizada com iões maiores (como o potássio (K^+)) vindos do banho fundido abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) para produzir uma superfície compressiva no vidro, o que resulta no aumento da resistência mecânica do vidro. Os iões maiores são "acomodados" na rede estrutural do vidro nos interstícios anteriormente ocupados pelos iões menores, promovendo um estado compressivo na superfície do vidro.^[65]

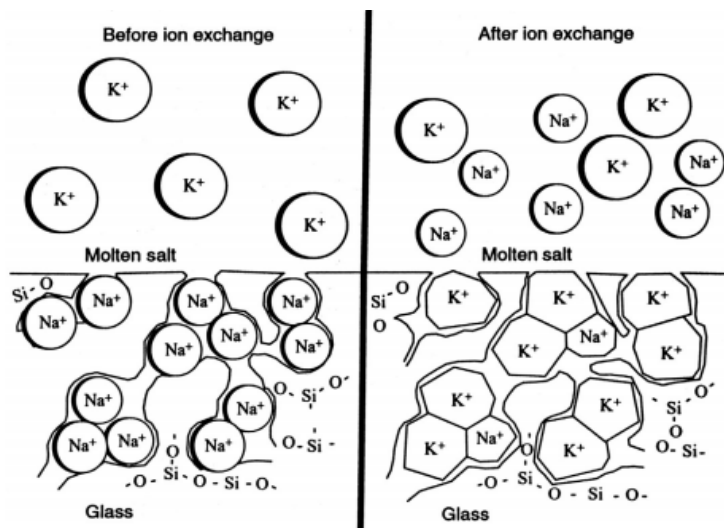


Figura 2.22: Representação esquemática do processo de permuta iônica^[6]

Durante o processo de permuta iônica existem dois processos competitivos a acontecer: 1) "acomodação" dos iões (*ion stuffing*) que gera tensões devido à diferença de tamanho dos iões, 2) relaxamento dessas tensões formadas devido à fluidez do vidro à temperatura de permuta e devido à ductilidade da rede do vidro. Apesar das taxas de difusão aumentarem exponencialmente com a temperatura, a taxa de relaxamento de tensões também aumenta exponencialmente com o aproximar da temperatura de transição vítrea, o que significa que permutas a temperaturas perto da transição diminuem o tempo de permuta mas as tensões criadas são rapidamente anuladas pelo relaxamento induzido.^[65] A permuta iônica deve ser realizada, preferencialmente, 100°C abaixo da temperatura de deformação (*softening temperature*) do vidro.^[37] Na região da temperatura de transição vítrea (T_g) ocorre uma relaxação de tensões através da quebra de ligações locais e o rearranjo, conhecido como *cation-induced relaxation of network* (CIRON), que pode levar a uma relaxação da estrutura do vidro após vazamento.^[66] Varshneya^[66] propôs uma nova explicação para este fenómeno que reside no facto das ligações circundantes da zona permutada necessitarem de ser dobradas ou esticadas dentro do seu limite elástico de modo a fornecer parcial mas permanente acomodação aos "iões invasores" e, com o aumento da temperatura toda a estrutura relaxa e estes fenómenos são revertidos.

O tratamento por permuta iônica deve ser o mais reduzido no tempo possível por diversos fatores: reduzir custos, prevenir o ataque do vidro pelo banho de sal e ainda evitar a relaxação da estrutura.

Existem várias vantagens associadas a este processo:^{[60],[65]}

- Elevada magnitude de compressão superficial
- Peças de reduzida espessura podem ser tratadas quimicamente, o que não ocorre no tratamento térmico pois seria necessária espessura suficiente para existir um coeficiente de troca de calor elevado para induzir o aumento da resistência
- Não ocorre distorção ótica significativa, ao contrário do que ocorre com o tratamento térmico pois o aquecimento é levado até perto do ponto de amolecimento do vidro, o que causa distorção ótica
- Peças de geometria complexa podem ser reforçadas quimicamente
- Quando os vidros fraturam, ocorre o estilhaçamento, o que produz fragmentos pequenos e não cor-

tantes, ao contrário do que ocorre em vidros não temperados, o que torna estes vidros mais "seguros"

Porém, também existem desvantagens com o uso deste processo químico:[64],[65]

- Limitado a vidros com elementos alcalinos como o lítio, sódio, potássio...
- Baixa profundidade de penetração e/ou tempos de difusão longos, comparado com a têmpera térmica
- Este processo tem um maior custo do que o processo térmico, o que pode limitar a sua aplicação, contudo começa a ser implementado em aplicações onde a resistência aos danos e a tenacidade são requisitos importantes.

A permuta iônica é um processo de difusão atômica, o que significa que, para obter compressão suficiente são necessárias várias horas de imersão no banho.[59] Vidros com taxas de difusão relativamente elevadas para iões alcalinos e um ponto de deformação (*softening point*) relativamente alto, como os vidros de aluminossilicatos alcalinos, são os mais adequados para sofrerem permuta iônica.[37] A efetividade da camada compressiva depende do tamanho das defeitos iniciais presentes no vidro, da profundidade de penetração ("*case depth*") e da magnitude de compressão superficial.[64] A profundidade de penetração pode ser definida como a distância entre a linha neutra no interior da amostra (onde já não há efeito da permuta) e a superfície da amostra.[65] Gomez *et al.*[64] demonstraram que, com vidros de aluminossilicatos alcalinos é possível atingir profundidades de penetração e magnitudes de compressão maiores do que em vidros *soda-lime*. Elevadas profundidades de penetração podem significar um relaxamento da superfície mas uma maior homogeneidade do processo. Já maiores magnitudes de compressão sucedem quando a camada compressiva é muito concentrada, o que se traduz em maior dureza superficial. Os iões monovalentes são os mais adequados para fazer a permuta iônica pois os iões divalentes irão substituir dois iões monovalentes da estrutura para ser mantida a neutralidade de carga. Gy[60] concluiu que a presença de alumina na composição do vidro a ser permutado é benéfica pois permite reduzir o número de oxigénios não ligantes na rede, o que permite ter coeficientes de difusão maiores dos iões alcalinos. Dado que o objetivo é atingir uma maior densidade de estrutura para aumentar a compressão da superfície, os iões monovalentes são os mais adequados.[36]

Os banhos mais utilizados para a permuta iônica são o nitrato de sódio ($NaNO_3$) e o nitrato de potássio (KNO_3). De acordo com Burggraaf[37] o nitrato de potássio pode atacar a superfície dos vidros, especialmente em tratamentos longos e a elevadas temperaturas. O nível de contaminação do banho usado deve controlado pois isso pode influenciar fortemente os resultados.[65]

A difusão de espécies químicas, como na permuta iônica, é guiada pelas leis de Fick. A equação 2.80 é conhecida por primeira lei de difusão de Fick (em uma direção) e o sinal negativo indica que o fluxo de massa (J) se realiza na direção de menor concentração.[6]

$$J = \frac{j}{N} = -\frac{1}{2}r^2\nu\frac{dc}{dx} \Leftrightarrow J = -D\frac{dc}{dx} \Rightarrow D = \frac{1}{2}r^2\nu \quad (2.80)$$

A primeira lei de Fick representa uma relação direta entre uma força motriz, como um gradiente de concentração, e os fluxos de massa resultantes.[6]

A segunda lei da difusão de Fick é uma lei de conservação de massa que postula que a derivada

temporal da concentração deve ser igual ao negativo da derivada espacial do fluxo (equação 2.81).^[6]

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{dJ}{dx} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right) = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (2.81)$$

A difusão de espécies iónicas é fortemente influenciado pela temperatura do meio e essa relação é descrita pela equação de Arrhenius (equação 2.82).^[6]

$$D = \left(\frac{1}{2} \right) r^2 \nu_0 \exp \left[\frac{-\delta H_D}{k_B T} \right] \Leftrightarrow D = D_0 \exp \left[\frac{-\delta H_D}{k_B T} \right] \Leftrightarrow D = D_0 \exp \left[\frac{-E}{RT} \right] \quad (2.82)$$

As aproximações e modelos permitem fazer uma estimativa da profundidade permutada para diferentes temperaturas e tempos de processamento. Porém, estas ferramentas tendem a sobreestimar a profundidade de permuta a elevadas temperaturas e longos tempos, quando o perfil de concentração se afasta da forma *erfc* (função erro de Gauss). Uma abordagem mais sofisticada para estas estimativas seria identificar um coeficiente de difusão dependente da concentração e da temperatura a partir de vários perfis de concentração de microsonda e o uso do método Boltzman-Matano.^[60]

A força motriz por detrás destes processos, num sentido geral, é o gradiente do potencial químico, podendo ser descrito pela equação 2.83.^[37]

$$J = - \left(\frac{Cu}{N} \right) \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (2.83)$$

onde u é a mobilidade da partícula difusora por unidade de força motriz, μ é o potencial químico molar e N é o número de Avogadro.

Dado que a permuta iónica se traduz na modificação química da camada superficial, isso irá inevitavelmente traduzir-se em alterações na expansão da superfície no volume específico, de modo a ser obtida uma camada compressiva na superfície. A tensão induzida por este processo pode ser definida pela equação 2.84 onde δ é a diferença no coeficiente de expansão entre a camada sujeita a tensão e o substrato e δT é a diferença entre a temperatura na qual a viscosidade se torna tão grande que o material pode sofrer ação da tensão.^[37]

$$\sigma_{induzida} = \frac{\delta \delta T E}{1 - \nu} \quad (2.84)$$

Durante o processo de permuta são desenvolvidas tensões devido à diferença de dimensões entre o ião que sai da estrutura e o que entra.^[65] Em [66] é descrita a equação sugerida por Cooper e Krohn, que descreve a geração de tensões na posição x num disco semi-infinito de vidro quando permutado simetricamente a partir dos dois lados (figura 2.23a)). Leveles *et al.*^[67] descrevem o efeito da permuta iónica no perfil de tensões ao longo da espessura da peça, que varia entre compressão na zona da camada permutada e tensão no interior da peça (figura 2.23b))

$$\begin{cases} (\sigma_x x)_x = 0 \\ (\sigma_z z)_x = (\sigma_y y)_x = -\frac{BEC_x}{1-\nu} + \frac{1}{L} \int_0^L \frac{BEC_x}{1-\nu} dx \end{cases} \quad (2.85)$$

onde x é a direção de difusão, E é o módulo de Young, ν é o coeficiente de Poisson e B é o coeficiente de dilatação linear da rede, também conhecido como coeficiente de Cooper, que é igual a $(1/3V)(\partial V/\partial C)$.

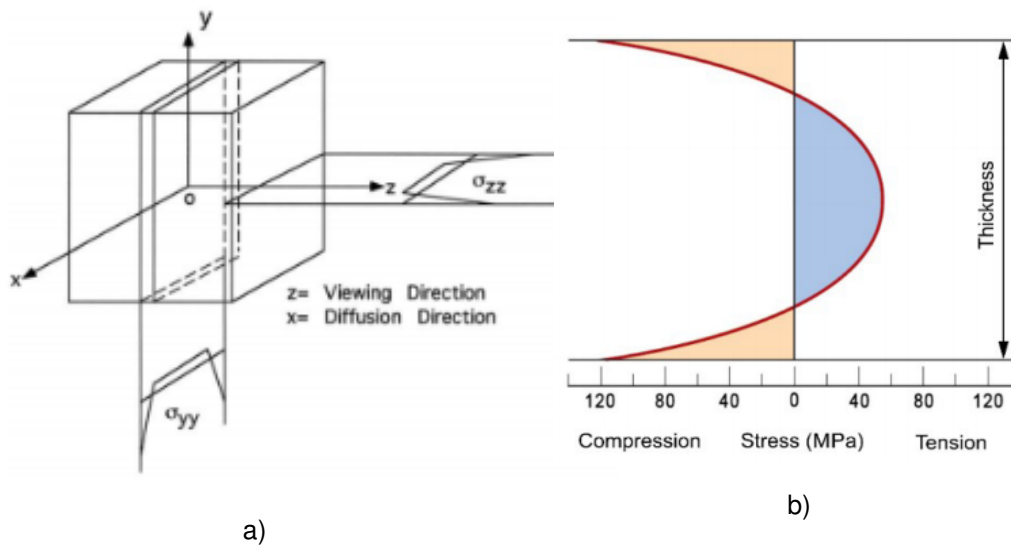


Figura 2.23: a) Representação esquemática da experiência realizada por Cooper e Krohn^[66], b) Representação esquemática do perfil de tensões devido a permuta^[67]

Se a estrutura e as propriedades do material permutado forem as mesmas que do material do substrato, a expansão relativa devido à permuta iônica será definida pela expressão 2.86 onde δV é a diferença no volume específico entre as duas superfícies.^[37]

$$\frac{1}{3} \frac{\delta V}{V} \quad (2.86)$$

De modo a ser avaliado o perfil de concentração dos elementos permutados ao longo da profundidade da peça pode ser usado o SEM (*Scanning Electron Microscope*). Leboeuf *et al.*^[61] concluiu que os íons alcalinos permutados apenas são móveis durante o processo de permuta e que os perfis seguem as leis de Fick. Neste artigo foi realizado um estudo onde se concluiu que o coeficiente de difusão diminui com o tempo de permuta, o que pode ser explicado pelo possível aparecimento de um campo elétrico que contrabalança a difusão dos íons dentro do vidro. Neste estudo foi usado um vidro *soda-lime*, por isso estas conclusões apenas podem ser reportadas a este tipo de vidros.

Quando o vidro está em tensão apresenta birefringência, que pode ser usada para medir o efeito da permuta. A birefringência pode ser medida com luz polarizada e compensadores. Para realizar as medições é necessário preparar uma fina camada da amostra ceramograficamente de modo a possuir arestas quadradas afiadas na superfície. Existe um retardamento observado entre os componentes perpendiculares da luz polarizada plana e é possível relacionar esse retardamento com as tensões presentes no vidro.

As medições do perfil de tensão compressiva e, especialmente, a elevada tensão superficial, são difíceis de realizar pois os intervalos de birefringência variam de grandes valores para valores muito baixos em curtas distâncias.^[60] Outro problema na birefringência é a preparação das amostras por

isso, existem técnicas alternativas que podem ser usadas e que não exigem essa preparação como a refratometria diferencial superficial (DSR) e a dispersão laser.^[65]

A resistência mecânica após o processo de permuta é medida através do módulo de rutura (MOR) num ensaio de flexão a 4 pontos como o ensaio *ring-on-ring*. Este é um ensaio destrutivo e após a realização do ensaio os fragmentos da amostra podem ser analisados por fractografia para avaliar os mecanismos de rutura.^[65]

Na norma ASTM C1422-99 estão descritas categorias para caracterizar a resistência mecânica e a profundidade de penetração dos vidros temperados quimicamente. As categorias para a resistência mecânica começam nos 7MPa (nível 1) e escalam até aos 690MPa (nível 5). Já as categorias para a profundidade de penetração iniciam no nível A para profundidades inferiores a $50\mu m$ e terminam no nível F para profundidades superiores a $500\mu m$.^[65]

Capítulo 3

Procedimento experimental

Na figura 3.1 está esquematizado o método experimental usado neste trabalho onde estão descritos os ensaios realizados para os três tipos de vidro.

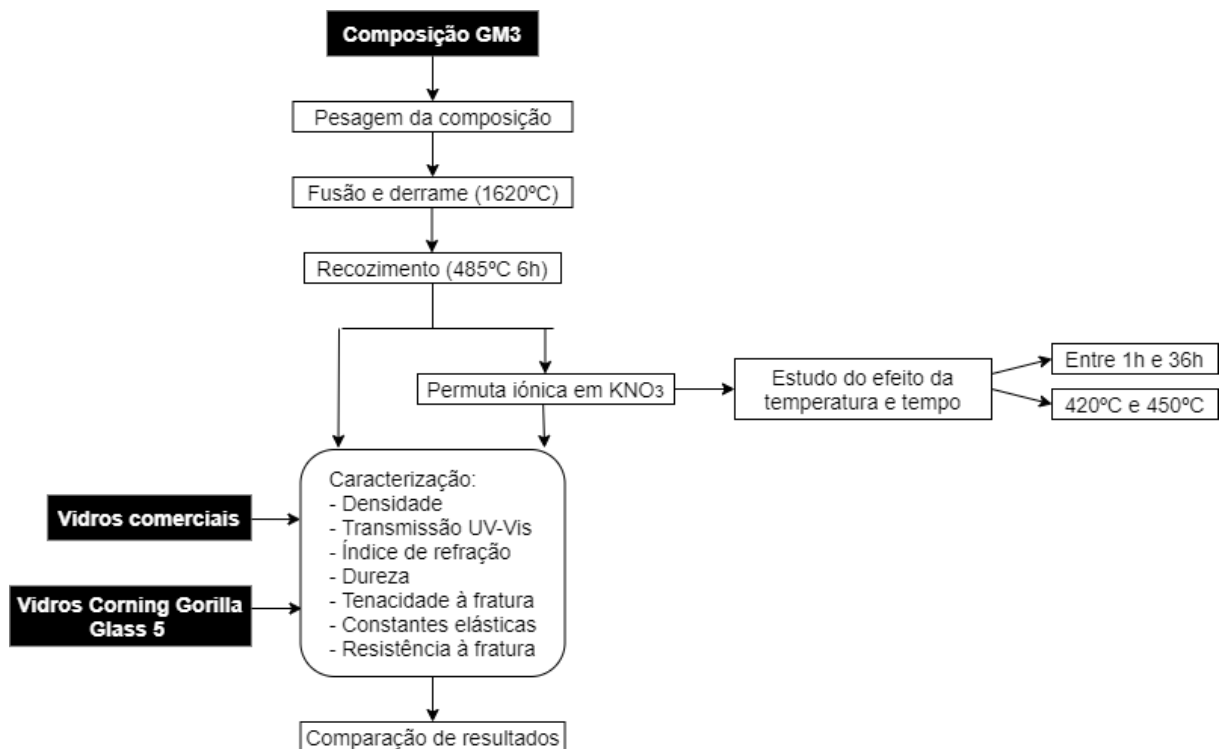


Figura 3.1: Método experimental usado neste trabalho

3.1 Produção de vidro

O tipo de vidro usado neste trabalho para os estudos é da classe dos aluminosilicatos. Estes vidros contêm, pelo menos, 5% de óxido de alumínio (alumina).^[2]

A composição usada nos vidros produzidos para este trabalho é denominada de GM3 e possui SiO₂, Al₂O₃, Li₂O, MgO, ZnO, TiO₂ e ZrO₂. A composição não é indicada neste trabalho pois poderá vir a ser patentiada. Na figura 3.2 é possível ver o diagrama ternário entre os três principais constituintes da

composição GM3.

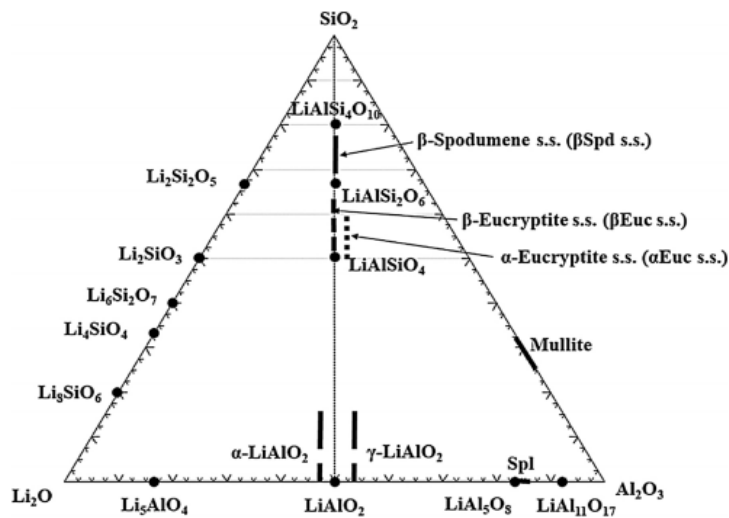


Figura 3.2: Diagrama ternário do sistema $Li_2O - SiO_2 - Al_2O_3$ [64]

A função de cada um dos constituintes é explicada seguidamente:

- Tal como em todos os vidros comerciais, a sílica (SiO_2) é o principal constituinte da composição GM3, sendo um formador de rede vítrea. A sílica deve ser o mais moída possível de modo a facilitar a sua "digestão": dado o elevado ponto de fusão da sílica pura, normalmente, este constituinte não é incorporado no fundido através da sua fusão mas pela sua dissolução devido à reação com outros constituintes; este processo é altamente dependente da distribuição do tamanho de grão da sílica, bem como da presença de fases alcalinas, como o óxido de lítio^[2]
- O óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3) é usado para aumentar a estabilidade química pois diminui a tendência para a cristalização e aumenta a sua resistência química.
- O óxido de lítio ou litía (Li_2O) é adicionado para melhorar a taxa de fusão das matérias-primas e tem influência na viscosidade do fundido. É chamado de fundente.
- O óxido de magnésio (MgO) é um modificador de rede que reduz a viscosidade do vidro pois "enfraquece" as ligações da rede devido ao aumento da razão entre o oxigénio e silício com a adição destes elementos.^[68]
- O óxido de zinco (ZnO) é um "óxido intermédio" que fornece estabilidade ao fundido^[68]
- O óxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zircónio (ZrO_2) são agentes nucleantes

Todos os constituintes do vidro devem ser reduzidos ao menor tamanho possível e devem ser homogeneamente misturados de modo a facilitar a fusão e a produzir um vidro homogéneo.

O ciclo de forno usado para a produção e recozimento das amostras encontra-se na figura 3.3. Os vários patamares realizados ao longo do ciclo têm funções:

- Patamar a 300°C: remoção de todas as moléculas de água que os constituintes possam ter incorporado
- Patamar a 900°C: descarbonatação do carbonato de lítio
- Patamar a 1500°C: fusão da composição

- Patamar a 1620°C: temperatura em que a viscosidade do fluido permite o vazamento

Após a obtenção do vidro é realizado um recozimento a 485°C para promover o relaxamento de tensões induzidas durante o arrefecimento rápido na formação do vidro. A temperatura de 485°C é 40°C abaixo da temperatura de transição vítrea do vidro. Todas as amostras sofreram este tratamento durante 6h para garantir um relaxamento adequado.

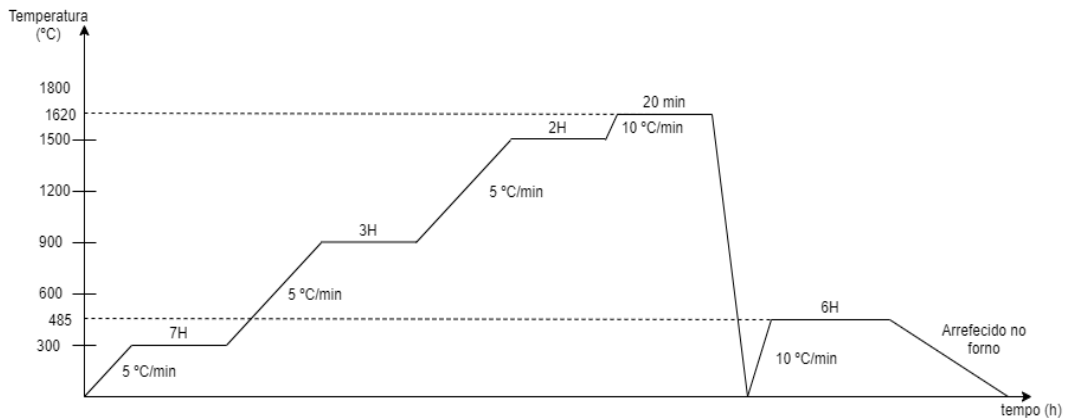


Figura 3.3: Representação dos estágios programados no forno para fazer a produção de vidro e o recozimento seguinte

Os provetes produzidos têm diâmetro médio igual a 24,05mm e 2,48mm de espessura, medidas exigidas pela montagem do ensaio *ring-on-ring* e adaptadas para os restantes ensaios.

Na figura 3.4 encontram-se algumas imagens acerca do processo de produção de amostras.



Figura 3.4: Várias fases do vazamento de amostras de vidro GM3: a) Molde de grafite a 300°C, b) Retirada do cadinho do forno para fazer um vazamento, c) Líquido viscoso durante o vazamento, d) Amostra após vazamento

3.2 Permuta iónica

Para a realização da permuta iónica é colocado um cadinho com sal sólido (nitrato de potássio, KNO_3 com 99% de pureza e cuja temperatura de fusão é de 334°C segundo o fabricante^[69]) no forno com um ciclo de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura da permuta iónica de modo a fundir todo o sal para ser colocada a amostra que irá sofrer a permuta iónica. Após todo o sal do cadinho estar fundido, o cadinho é retirado do forno e a amostra é rapidamente colocada no suporte dentro do sal, antes que este solidifique novamente. O cadinho com a amostra é então colocado no forno para que o processo de permuta iónica suceda. Após o tempo de permuta iónica desejado a amostra deve ser retirada e lavada com água corrente para retirar o sal depositado na superfície (figura 3.5).

O estudo do efeito da permuta foi feito com duas temperaturas (420°C e 450°C) e vários tempos. Em trabalhos anteriores^[69] a este foram estudadas as temperaturas de 400°C e 420°C com intervalos de tempo de 6h. Perante os resultados obtidos nesse trabalho foi decidido aumentar a temperatura e pesquisar tempos com intervalos inferiores a 6h para modelar o comportamento das propriedades óticas e mecânicas, como 1h, 3h e 9h.



Figura 3.5: Várias fases do processo de permuta iónica: a) Amostra durante o processo de permuta iónica, b) Amostra e suporte da amostra a serem retirados do sal de permuta

3.3 Caracterização das amostras

3.3.1 Densidade

A medição da densidade foi feita recorrendo ao método de Arquimedes (ver 2.3.1). Este processo de caracterização foi realizado antes e após a permuta iónica, tendo sido realizada numa balança AM50 da *Mettler Toledo* juntamente com um acessório adequado para a determinação da densidade pelo método de Arquimedes. O meio usado foi água destilada.

3.3.2 Propriedades óticas

3.3.2.1 Transmissão UV-Vis

Este método de caracterização, descrito em 2.3.2.1, foi realizado entre 190 nm e 1100 nm, com uma resolução de 2 nm, num espectrofotômetro *Helios Gamma UV-Vis* da *Thermo Fisher Scientific*. Este processo foi realizado antes e após o processo de permuta iônica.

3.3.2.2 Índice de refração

Este método de caracterização (ver 2.3.2.2) foi realizado num elipsômetro *UVISEL* da *HORIBA*. Este processo foi realizado antes e após o processo de permuta iônica. Foi definido um comprimento de onda para retirar os valores de índice de refração: 590nm, que corresponde à risca-D do sódio.

3.3.3 Propriedades mecânicas

3.3.3.1 Constantes elásticas

Os ensaios para determinação do módulo de Young (E), o módulo de distorção (G) e o coeficiente de Poisson (ν) foram realizados por métodos acústicos de acordo com a norma E1876-01^[33] no equipamento *RFDA professional* da *IMCE nv* e conforme o descrito em 2.3.3.1.

O impacto na amostra foi realizado com recurso a um "martelo" (uma vara polimérica com uma esfera de aço na extremidade, que provoca uma vibração cuja frequência é tratada pelo software, resultando nas constantes.

3.3.3.2 Dureza

A caracterização das amostras relativamente à dureza foi feita através de microdureza Vickers (ver 2.3.3.2). As medições foram realizadas no durómetro *Duramin* da *Struers* com cargas de 200 gramas durante 15 segundos. Os valores de dureza apresentados são resultado da média de, no mínimo, 15 medições de dureza.

3.3.3.3 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura foi determinada usando o método *Indentation-Fracture Method*, segundo o descrito em 2.3.3.3 e o estipulado na norma JIS R 1607^[43]. Foi usado o durómetro *AVK-C2* da *Mitutoyo* com cargas de 5kg durante 15 segundos.

3.3.3.4 Resistência à fratura

Para este ensaio foi usada a técnica *ring-on-ring*, descrita em 2.3.3.4. A máquina de carga usada para efetuar o ensaio é a *5566* da *INSTRON*. Na montagem realizada definiu-se que o diâmetro do anel de suporte ou diâmetro externo (D_S) é de 20,2mm e o diâmetro do anel de carga ou diâmetro interno (D_L) é de 10,1mm. Este método permite obter a resistência à fratura (σ_f) da amostra que depois pode

ser analisada pela estatística de Weibull. Foi usada uma velocidade de travessão de 5mm/minuto. Na figura 3.6 é possível ver alguns pormenores captados durante a realização dos ensaios.

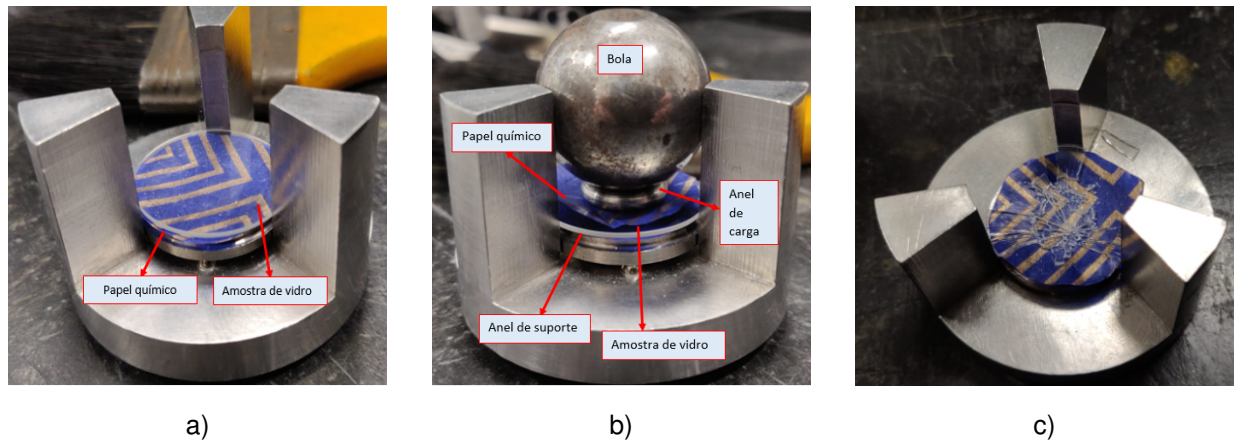


Figura 3.6: Várias fases da montagem do ensaio *ring-on-ring*: a) Colocação da amostra de vidro sob o anel de suporte, b) Montagem, c) Amostra após a realização do ensaio

3.3.4 Microscopia eletrónica

A análise de microscopia eletrónica ou SEM (*Scanning Electron Microscope*) foi realizada com recurso ao equipamento *S2400* da *Hitachi*, tendo a análise por EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) sido obtida no equipamento *Quantax* da *Bruker*. Para este ensaio é necessário que a amostra seja condutora, o que não sucede com as amostras de vidro, por isso a preparação das amostras para esta análise passam pela deposição de um filme fino de um material condutor, neste caso, ouro e paládio.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Vidros GM3

A técnica de análise térmica (DTA) permite obter uma curva que regista os fenómenos energéticos que ocorrem durante o processo de variação de temperatura imposto à amostra, que permite determinar características como a temperatura de transição vítrea (T_g) ou a temperatura de fusão, entre outras.^[70] Neste caso é relevante conhecer a temperatura de transição vítrea da composição GM3. Na figura 4.1 está o gráfico obtido por esta análise, onde se compara o comportamento da composição em "bulk" e em pó e é possível concluir que a temperatura de transição vítrea ocorre a cerca de 525°C. Esta temperatura será importante na decisão da temperatura de recozimento e de permuta iónica.

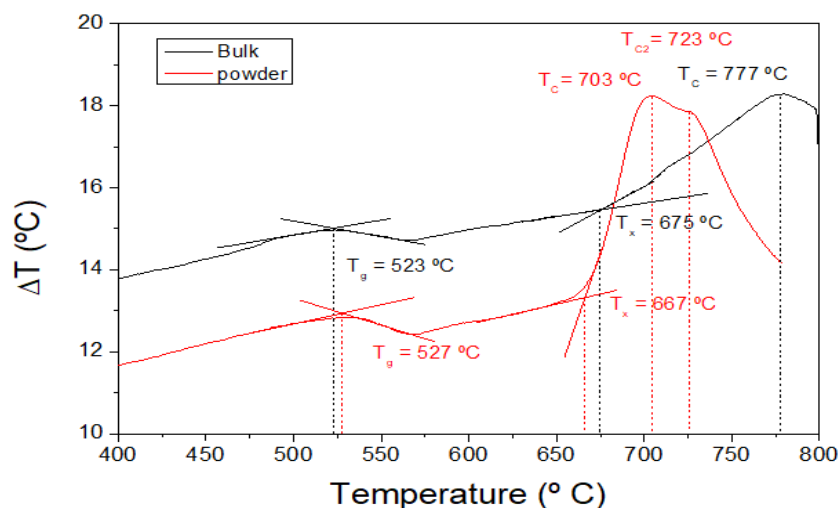


Figura 4.1: Análise DTA da composição GM3

No anexo C estão os resultados obtidos com os ensaios mecânicos para os vidros GM3, onde constam as medições do diâmetro, da espessura, da massa, do módulo de Young e do módulo de distorção pelo método acústico, do módulo de Poisson e ainda da resistência à fratura.

Na tabela 4.1 encontram-se registados os resultados de toda a caracterização realizada para os vidros GM3, incluindo não apenas os obtidos nos ensaios mecânicos mas também a dureza, a densi-

dade e o módulo de Weibull.

Tabela 4.1: Quadro resumo das propriedades determinadas para o vidro GM3

	ρ [g/cm ³]	Transm. (700-750nm) [%T]	HV _{0.2}	n $\lambda=590\text{nm}$	E [GPa]	G [GPa]	ν	σ_{Rutura} [MPa]			Módulo de Weibull			K_{IC} [MPa.m ^{3/2}]	a [μm]
								$\bar{\sigma}^{sup}$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}^{inf}$	\hat{m}_{corr}^{sup}	\hat{m}_{corr}	\hat{m}_{corr}^{inf}		
GM3	2,49 $\pm 0,01$	92	619 ± 10	1,54	82 ± 1	33 ± 1	0,24 $\pm 0,01$	128	120	112	6,89	5,50	3,88	1,6 $\pm 0,1$	107,62

Na figura 4.2 encontram-se as curvas de transmissão obtidas pelos quatro tipos de vidro.

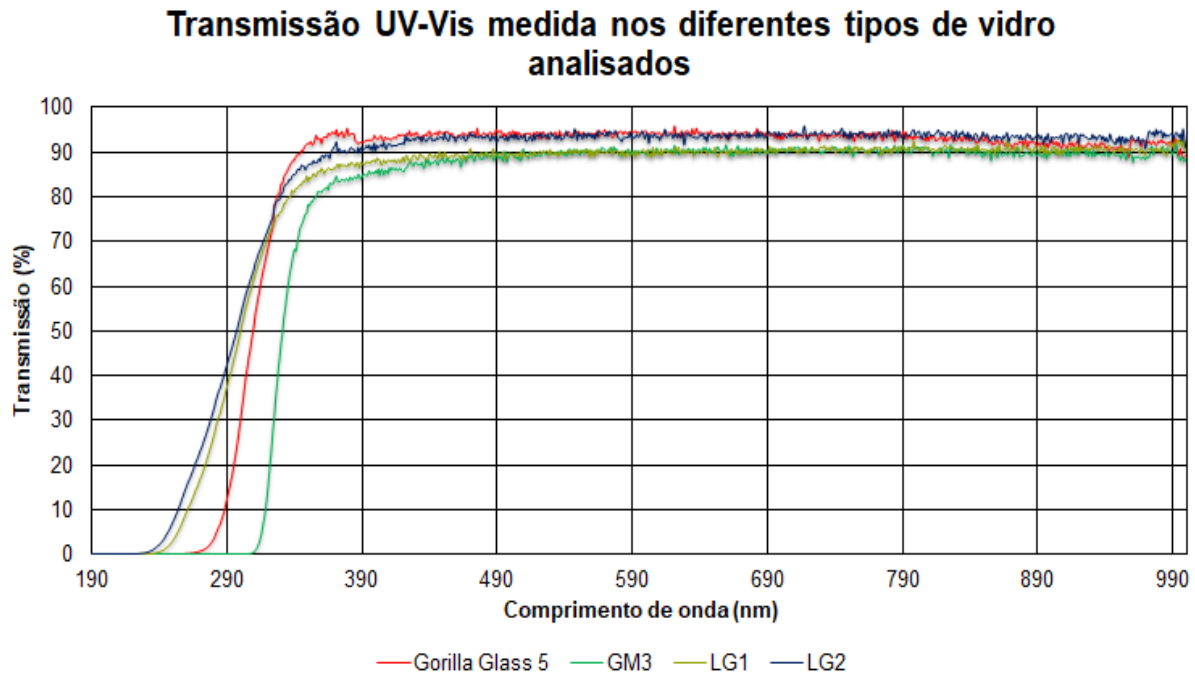


Figura 4.2: Gráficos da transmissão UV-Vis dos vidros LG, Corning Gorilla Glass 5[®] e GM3

4.2 Vidros GM3 permutados

Foram utilizadas duas temperaturas de permuta iônica: 420°C e 450°C. Em cada uma das temperaturas foram realizadas permutas de 1h, 3h, 6h, 9h, 12h, 18h, 24h, 30h e 36h. O sal utilizado foi KNO_3 (nitrato de potássio). Os provetes foram denominados de acordo com a seguinte fórmula: *GM3-sal utilizado-temperatura-tempo de permuta*. Caso seja feita uma repetição do ensaio de permuta, este provete deve ser denominado com um índice alfabético como *GM3-sal utilizado-temperatura-tempo de permuta-a*.

Para caracterizar os vidros GM3 permutados foram realizadas medições da densidade, transmissão UV-Vis, massa e dureza, antes e após a permuta iônica para computar a variação destas propriedades com o tratamento. Seguidamente foram determinadas as constantes elásticas e a tenacidade à fratura das combinações tempo/temperatura com maiores valores de dureza, de modo a selecionar a combinação com as propriedades mecânicas mais otimizadas.

4.2.1 Permuta iónica em KNO_3 a $420^\circ C$

Na figura 4.3 apresentam-se as amostras que foram sujeitas a permuta iónica a $420^\circ C$. As amostras fraturadas foram efetivamente partidas para poder ser efetuada a análise de microscopia eletrónica.

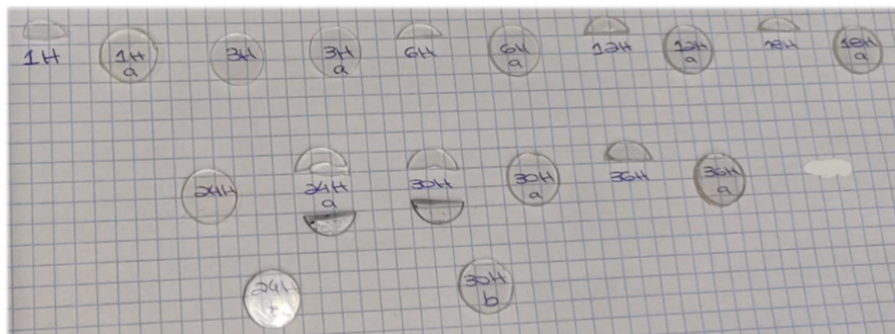


Figura 4.3: Amostras permutadas a $420^\circ C$ em KNO_3

Na tabela D.1 (anexo D) estão detalhados os resultados das amostras sujeitas à permuta iónica obtidos antes e após o tratamento químico.

De modo a obter dados estatisticamente representativos do efeito da permuta iónica, os ensaios foram realizados em mais do que uma amostra (duas ou três amostras por cada condição de ensaio). Na tabela 4.2 estão os resultados médios obtidos para cada tempo de permuta, para um conjunto de 15 medições para cada propriedade por amostra.

Tabela 4.2: Resultados obtidos para os vidros permutados a $420^\circ C$ em KNO_3 a diferentes tempos

Tempo (H)	Densidade (g/cm ³)		Transmissão (%) (entre 700nm e 750nm)		Massa (g)		Dureza (HV)	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
1	2,48 ± 0,01	2,49 ± 0,01	88	87	0,75 ± 0,01	0,75 ± 0,01	619 ± 10	632 ± 14
3	2,50 ± 0,01	2,51 ± 0,01	91	91	0,43 ± 0,01	0,43 ± 0,01	619 ± 10	644 ± 9
6	2,48 ± 0,01	2,50 ± 0,01	88	87	0,58 ± 0,01	0,57 ± 0,01	619 ± 10	668 ± 12
12	2,49 ± 0,01	2,49 ± 0,01	89	88	0,59 ± 0,01	0,59 ± 0,01	619 ± 10	688 ± 11
18	2,49 ± 0,01	2,48 ± 0,01	88	88	0,61 ± 0,01	0,61 ± 0,01	619 ± 10	710 ± 10
24	2,49 ± 0,01	2,49 ± 0,01	84	80	0,66 ± 0,01	0,66 ± 0,01	619 ± 10	700 ± 18
30	2,51 ± 0,01	2,50 ± 0,01	85	85	0,54 ± 0,01	0,55 ± 0,01	619 ± 10	728 ± 12
36	2,49 ± 0,01	2,49 ± 0,01	83	86	0,66 ± 0,01	0,66 ± 0,01	619 ± 10	705 ± 12

Na figura 4.4 encontram-se as curvas de transmissão antes e após a permuta que obteve maior valor de dureza (30 horas).

Foi ainda determinada a variação do índice de refração com o tempo de permuta. Foram efetuadas, no mínimo, 3 medições em cada amostra e os valores médios encontram-se indicados na tabela 4.3.

Transmissão UV-Vis medida nos diferentes tipos de vidro analisados

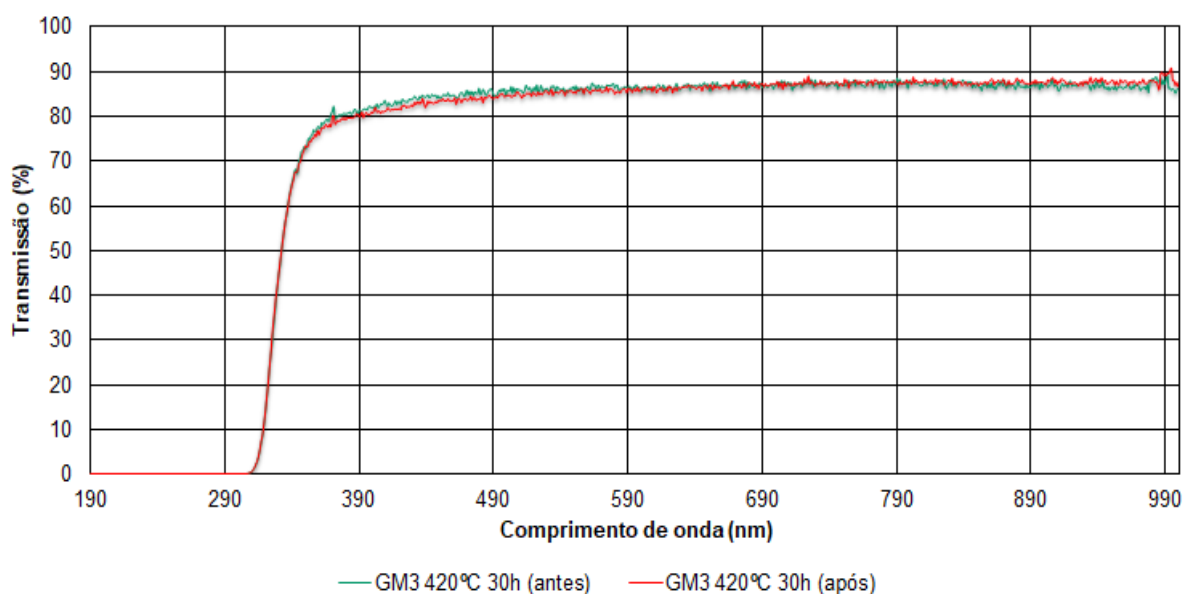


Figura 4.4: Gráficos da transmissão UV-Vis dos vidros GM3 permutados a 420°C durante 30h, antes e após a permuta

Tabela 4.3: Relação entre o índice de refração e o tempo de permuta a 420°C

Permuta iônica a 420°C						
Tempo permuta (h)	1	12	18	24	30	36
n	1,52	1,53	1,52	1,52	1,53	1,50

Para o tempo de 30h foram determinadas as constantes elásticas, antes e após a permuta iônica, estando indicadas na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Constantes elásticas antes e após a permuta iônica durante 30h a 420°C

	E [GPa]		G [GPa]		ν	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
GM3_KNO3_420_30_c	88 ± 1	87 ± 1	35 ± 1	36 ± 1	0,23 ± 0,1	0,23 ± 0,1
GM3_KNO3_420_30_d	85 ± 1	88 ± 1	34 ± 1	36 ± 1	0,23 ± 0,1	0,23 ± 0,1
GM3_KNO3_420_30_e	85 ± 1	89 ± 1	35 ± 1	36 ± 1	0,23 ± 0,1	0,23 ± 0,1
GM3_KNO3_420_30_f	84 ± 1	87 ± 1	34 ± 1	35 ± 1	0,23 ± 0,1	0,23 ± 0,1

Foram medidos os valores de tenacidade à fratura para os tempos de 9h, 12h e 30h (tabela 4.5), sendo que a medição para 30h é justificado por ser o tempo onde é atingida a maior dureza e os restantes são os tempos de maior dureza para a permuta a 450°C, de modo a poder inferir se a alteração do K_{IC} está relacionada com tempo e/ou com a temperatura.

Tabela 4.5: Tenacidade à fratura para permutas a 9h, 12h e 30h a 420°C

Permuta iónica a 420°C			
Tempo permuta (h)	9	12	30
Módulo de Young (GPa)	83	83	88
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	2,2 ± 0,2	2,2 ± 0,1	2,2 ± 0,1

4.2.2 Permuta iónica em KNO_3 a 450°C

Nas permutas em KNO_3 a 450°C foi seguida a mesma abordagem: caracterização através da medição da densidade, transmissão U-Vis, massa e transmissão antes e após a permuta iónica para monitorizar a variação destas propriedades.

A esta temperatura realizou-se uma permuta durante cerca de 90h para estudar um tempo muito superior e perceber a influência nos resultados finais.

As amostras permutadas a 450°C são as apresentadas na figura 4.5.

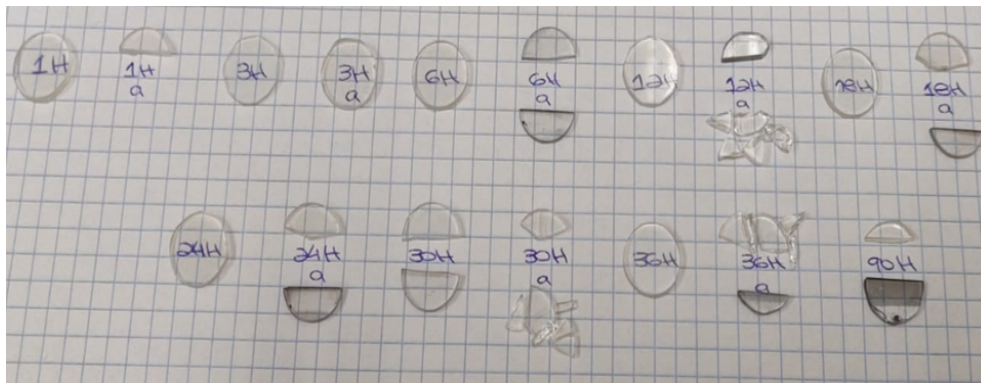


Figura 4.5: Amostras permutadas a 450°C em KNO_3

Os resultados detalhados das amostras sujeitas a permuta iónica a 450°C encontram-se na tabela D.2 (anexo D).

De modo a obter dados estatisticamente representativos do efeito da permuta iónica, os ensaios foram realizados em mais do que uma amostra (duas ou três amostras por cada condição de ensaio). Na tabela 4.6 estão os resultados obtidos para cada tempo de permuta, para um conjunto de 15 medições para cada propriedade por amostra.

Na figura 4.6 encontram-se as curvas de transmissão antes e após as permutas que obtiveram maior valor de dureza (9 e 12 horas).

Tabela 4.6: Resultados obtidos para os vidros permutados a 450°C em KNO_3 a diferentes tempos

Tempo (H)	Densidade (g/cm ³)		Transmissão (%) (entre 700nm e 750nm)		Massa (g)		Dureza (HV)	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
1	2,48 ± 0,01	2,48 ± 0,01	87	83	0,67 ± 0,01	0,67 ± 0,01	619 ± 10	658 ± 25
3	2,47 ± 0,01	2,47 ± 0,01	87	87	0,59 ± 0,01	0,59 ± 0,01	619 ± 10	644 ± 11
6	2,49 ± 0,01	2,49 ± 0,01	88	84	0,60 ± 0,01	0,60 ± 0,01	619 ± 10	705 ± 12
9	2,49 ± 0,01	2,49 ± 0,01	84	81	0,69 ± 0,01	0,69 ± 0,01	619 ± 10	695 ± 13
12	2,49 ± 0,01	2,49 ± 0,01	84	81	0,69 ± 0,01	0,69 ± 0,01	619 ± 10	716 ± 13
18	2,50 ± 0,01	2,49 ± 0,01	87	86	0,64 ± 0,01	0,64 ± 0,01	619 ± 10	680 ± 14
24	2,49 ± 0,01	2,49 ± 0,01	86	85	0,67 ± 0,01	0,67 ± 0,01	619 ± 10	662 ± 23
30	2,50 ± 0,01	2,50 ± 0,01	89	88	0,62 ± 0,01	0,63 ± 0,01	619 ± 10	669 ± 10
36	2,48 ± 0,01	2,48 ± 0,01	83	83	0,64 ± 0,01	0,64 ± 0,01	619 ± 10	652 ± 12
90	2,48 ± 0,01	2,49 ± 0,01	87	84	0,62 ± 0,01	0,63 ± 0,01	619 ± 10	660 ± 10

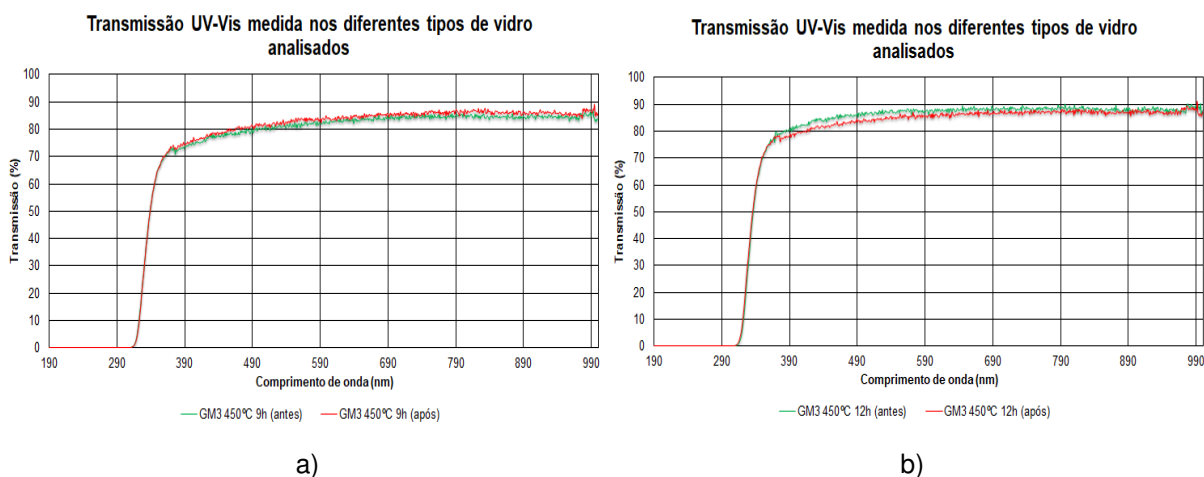


Figura 4.6: Gráficos da transmissão UV-Vis: a) Permuta a 450°C durante 9h, b) Permuta a 450°C durante 12h

Foi ainda determinada a variação do índice de refração com o tempo de permuta. Foram efetuadas, no mínimo, 3 medições em cada amostra e os valores médios encontram-se indicados na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Relação entre o índice de refração e o tempo de permuta a 450°C

Permuta iônica a 450°C					
Tempo permuta (h)	3	12	18	24	36
n	1,52	1,52	1,53	1,52	1,49

A figura 4.7 apresenta um difratograma de uma amostra GM3 permutada ionicamente a 450°C durante 36h e de uma amostra GM3 sem permuta, para inferir se o tratamento químico promove a cristalização da amostra.

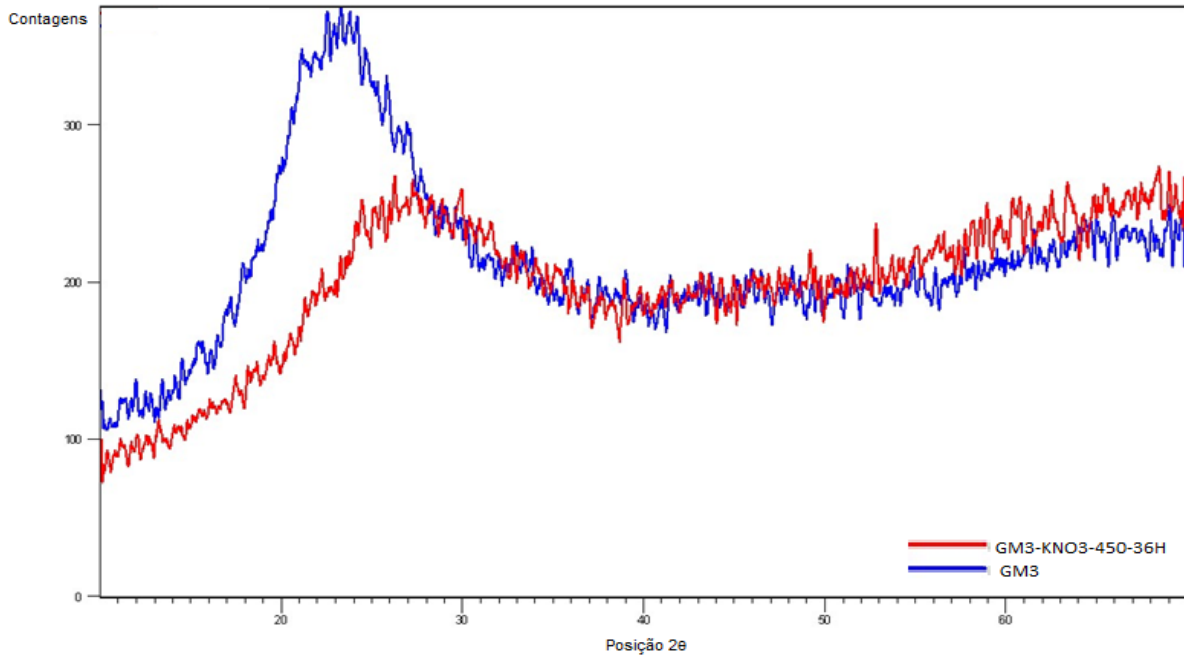


Figura 4.7: Difratograma de amostra com 36h de permuta a 450°C e de uma amostra sem permuta

Para as permutas de 9h e 12h foram determinadas as constantes elásticas, antes e após a permuta iônica, estando indicadas na tabela 4.8.

Tabela 4.8: Constantes elásticas antes e após a permuta iônica durante 9h e 12h a 450°C

	E [GPa]		G [GPa]		ν	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
GM3_KNO3_450_9_b	86 ± 1	86 ± 1	35 ± 1	35 ± 1	0,23 ± 0,1	0,23 ± 0,1
GM3_KNO3_450_9_c	86 ± 1	89 ± 1	35 ± 1	36 ± 1	0,24 ± 0,1	0,24 ± 0,1
GM3_KNO3_450_9_d	87 ± 1	87 ± 1	36 ± 1	35 ± 1	0,23 ± 0,1	0,24 ± 0,1
GM3_KNO3_450_12_b	87 ± 1	87 ± 1	35 ± 1	35 ± 1	0,23 ± 0,1	0,24 ± 0,1
GM3_KNO3_450_12_c	85 ± 1	84 ± 1	34 ± 1	34 ± 1	0,23 ± 0,1	0,23 ± 0,1
GM3_KNO3_450_12_d	85 ± 1	85 ± 1	35 ± 1	35 ± 1	0,23 ± 0,1	0,23 ± 0,1
GM3_KNO3_450_12_e	86 ± 1	86 ± 1	35 ± 1	35 ± 1	0,23 ± 0,1	0,23 ± 0,1

Tal como para a permuta a 420°C também neste caso foram determinados os valores de tenacidade à fratura a 9h, 12h e 30h (tabela 4.9).

Tabela 4.9: Tenacidade à fratura para permutas a 9h, 12h e 30h a 450°C

Permuta iônica a 450°C			
Tempo permuta (h)	9	12	30
Módulo de Young (GPa)	87	86	83
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	2,1 ± 0,1	2,2 ± 0,1	Não medido

4.2.3 Análise por microscopia eletrónica

A espessura da camada de potássio ao longo dos provetes permutados ionicamente foi analisada por microscopia eletrónica.

Realizaram-se análises EDS de uma amostra sem qualquer tratamento e de amostras permutadas, verificando-se que o potássio presente na amostra permutada foi totalmente introduzido pelo tratamento químico. Na figura 4.8 está o resultado da amostra GM3, onde não se observa o pico de potássio e na figura 4.9 está o perfil de concentração dos elementos presentes na composição da amostra permutada a 450°C durante 30h. De referir que a técnica SEM/ EDS não deteta a presença de lítio devido ao seu baixo número atómico.

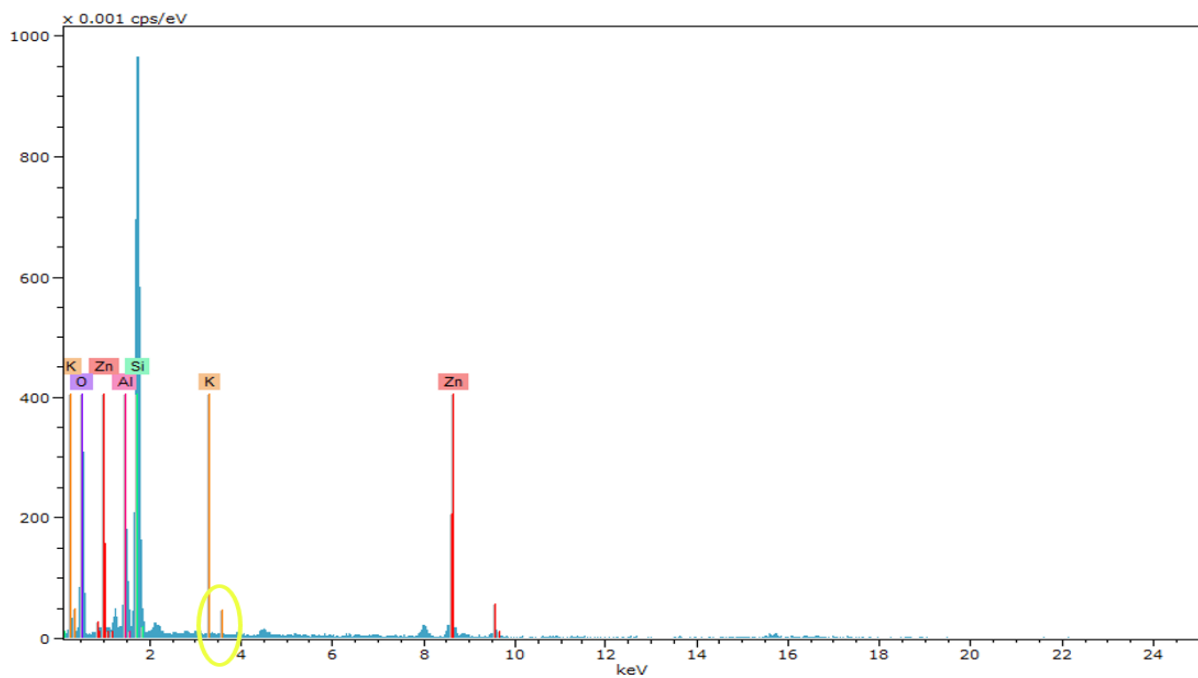


Figura 4.8: Gráfico com o perfil de deteção dos elementos presentes na secção transversal no provete GM3 por EDS

Na figura 4.10 estão presentes apenas os perfis de potássio detetados em todas os ensaios realizados neste provete, de modo a poder ser concluído que os perfis são homogêneos, independentemente da zona em que são feitos.

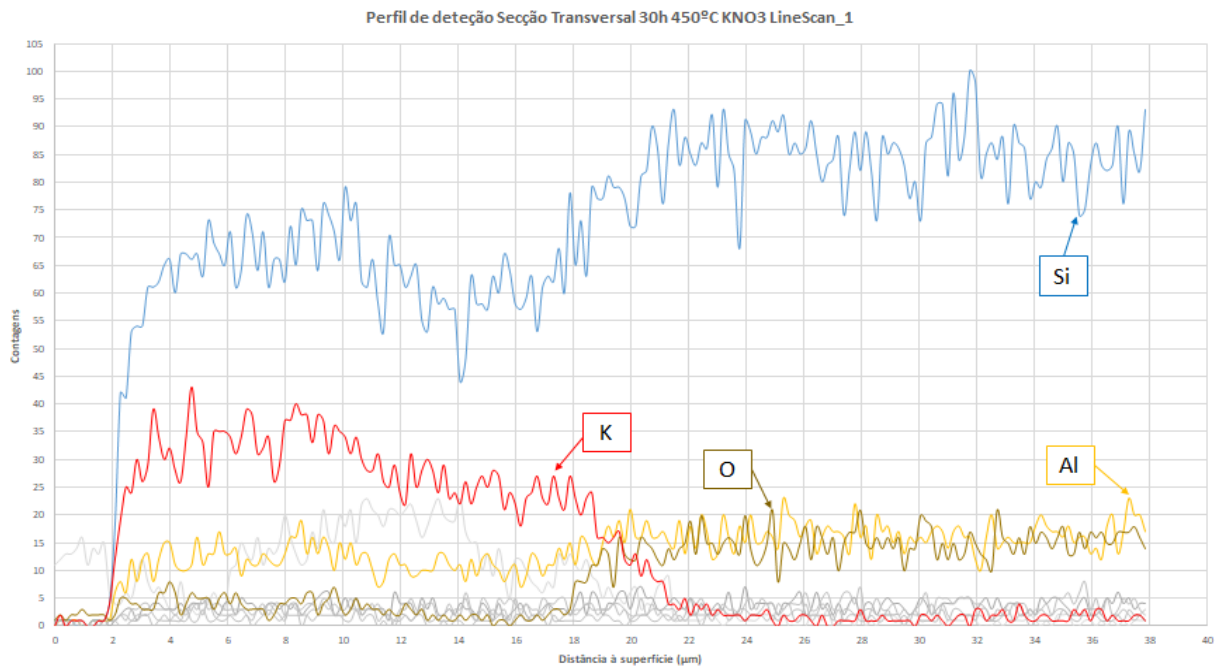


Figura 4.9: Gráfico com o perfil de detecção dos elementos presentes na secção transversal no provete GM3-KNO3-450-30H por EDS

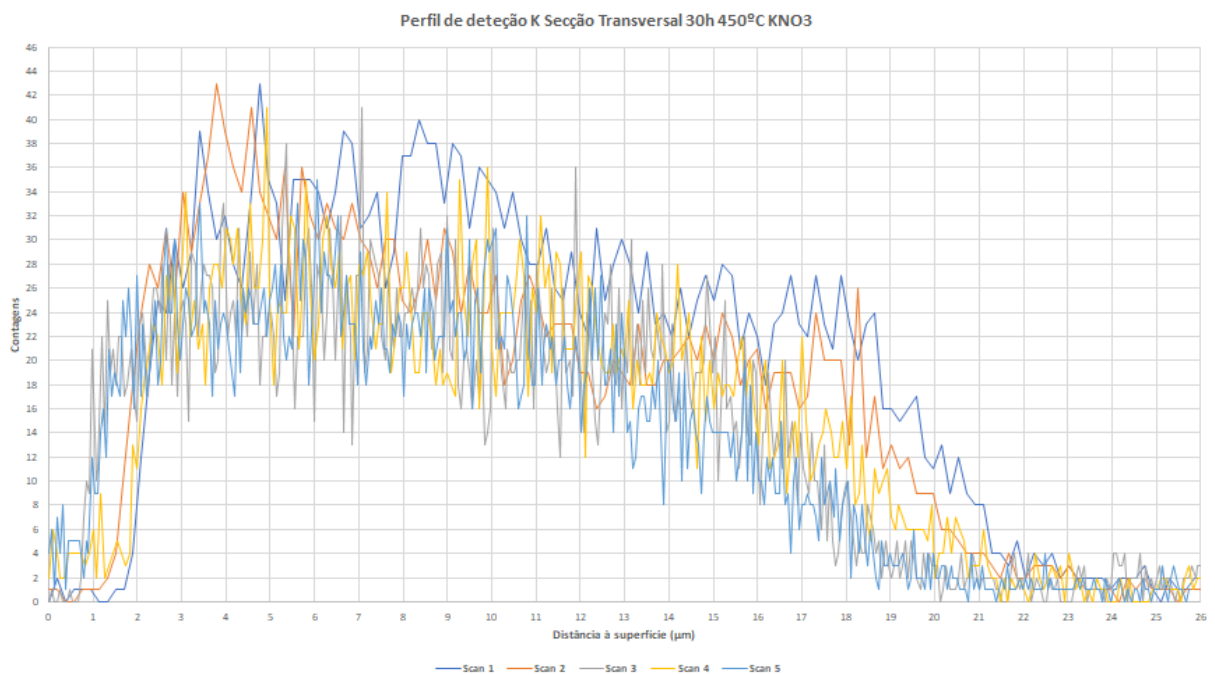


Figura 4.10: Gráfico com o perfil de detecção de potássio em todas as imagens feitas do provete GM3-KNO3-450-30H

Após a análise EDS da composição foram feitas análises EDS de todas as secções transversais das amostras permutadas, de modo a poder estimar a espessura da camada de potássio. Para fazer as medições foram recolhidos os mapas das secções transversais, onde é possível ver claramente a camada de potássio (figura 4.11) e cuja medição é feita com auxílio de um software de imagem (*ImageJ*) e ainda os gráficos de contagens do potássio em função da distância (figura 4.12). Estes métodos não

são exatos, pois as medições são feitas manualmente, mas foram realizadas várias imagens, em zonas diferentes dos provetes e foi feita a média. Na figura 4.12 o gráfico inicia-se com contagens de potássio residuais pois o EDS foi começado fora da amostra para que fosse claramente perceptível o início da camada de potássio.

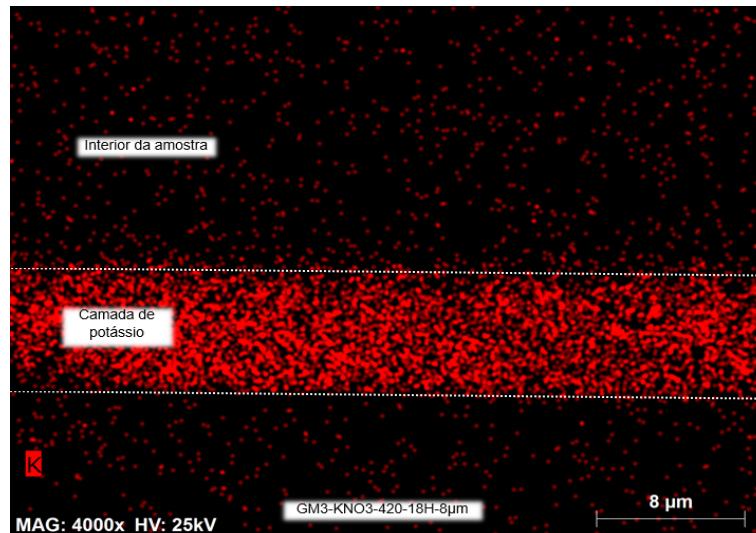


Figura 4.11: EDS da camada de potássio da amostra GM3-KNO3-420-18H-8μm (exemplo de medição)

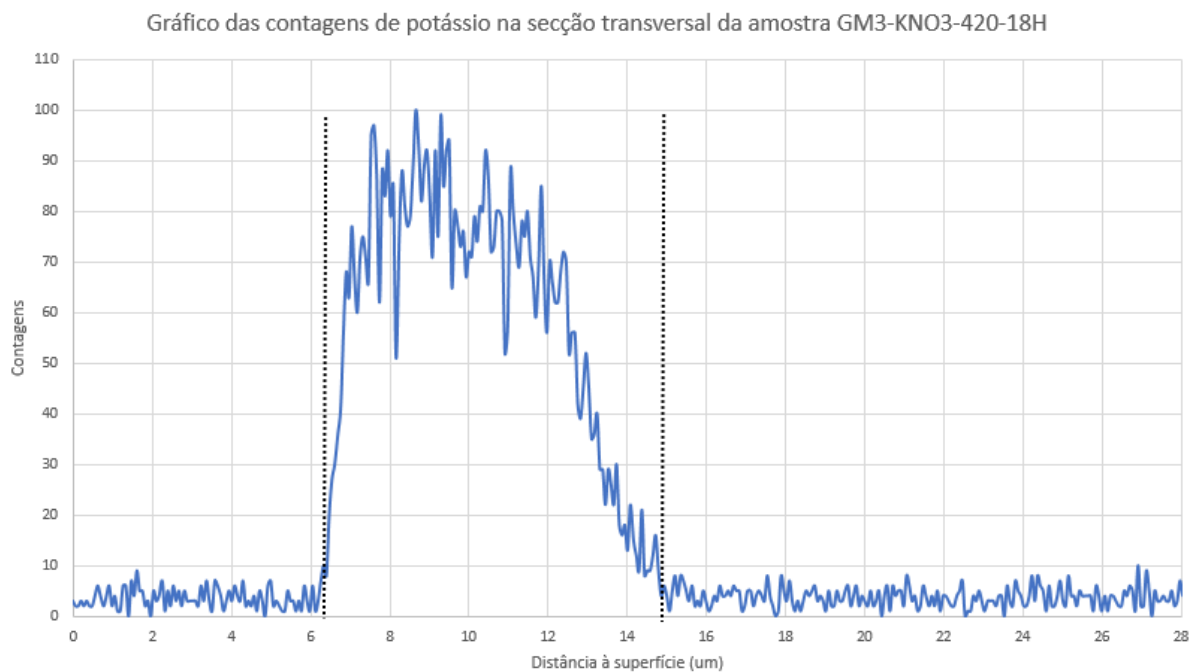


Figura 4.12: Gráfico das contagens de potássio em função da distância à superfície da amostra GM3-KNO3-420-18H (exemplo de medição)

Na tabela 4.10 é possível ver as medições realizadas, cuja média permite estimar a espessura da camada de potássio.

Tabela 4.10: Registro das medidas efetuadas para determinação da camada de potássio originada por permutas a 420°C e 450°C

Permuta iônica a 420°C									
Tempo permuta (h)		1	3	6	12	18	24	30	36
Fonte da medida	Mapa	1,46 ± 0,028	2,44 ± 0,080	3,80 ± 0,051	5,78 ± 0,043	7,02 ± 0,023	7,88 ± 0,000	9,50 ± 0,020	9,63 ± 0,021
	Gráfico	3,46	3,38	5,38	8,82	8,60	12,37	10,19	10,92
Média (µm)		2,46	2,91	4,59	7,30	7,81	10,13	9,85	10,28

Permuta iônica a 450°C										
Tempo permuta (h)		1	3	6	12	18	24	30	36	90
Fonte da medida	Mapa	2,79 ± 0,028	5,35 ± 0,069	6,71 ± 0,000	8,84 ± 0,028	14,53 ± 0,023	13,01 ± 0,000	16,64 ± 0,000	21,38 ± 0,043	28,88 ± 0,030
	Gráfico	4,92	6,32	7,10	9,20	13,63	13,57	17,55	23,04	31,94
Média (µm)		3,86	5,84	6,91	9,02	14,10	13,29	17,10	22,21	30,41

4.3 Vidros comerciais

Os vidros comerciais analisados neste trabalho foram retirados de monitores de computadores inutilizados, sendo o ecrã desmontado e o vidro exterior cortado e analisado para obtenção de resultados e comparação com os vidros GM3 produzidos. Estas amostras foram nomeadas de LG, Laptop Glass. Através de EDS foi determinada a composição aproximada dos dois tipos de vidro comercial que foram analisados (tabela 4.11).

Tabela 4.11: Composição aproximada dos vidros comerciais

	% wt							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	Na ₂ O	CaO	As ₂ O ₃	SrO	BaO
LG 1	58,84	17,12	1,03	0,05	9,19	2,05	8,40	3,31
LG 2	69,70	12,51	0,40	n.a	14,19	1,60	1,60	n.a.

Estes vidros foram caracterizados em termos de densidade, transmissão UV-Vis, dureza (HV02), constantes elásticas, resistência à fratura e tenacidade à fratura (HV5), de acordo com os procedimentos descritos em 3. Os resultados obtidos estão descritos na tabela 4.12.

Tabela 4.12: Quadro resumo das propriedades determinadas para os vidros comerciais

	P [g/cm ³]	Transm. (700-750nm) [%T]	HV _{0.2}	E [GPa]	G [GPa]	ν	σ _{Rutura} [MPa]			Módulo de Weibull			K _{IC} [MPa.m ^{1/2}]	a [µm]
							σ ^{sup}	σ̄	σ ^{inf}	m̂ ^{sup} _{corr}	m̂ _{corr}	m̂ ^{inf} _{corr}		
LG 1	2,50 ± 0,01	92	636 ± 16	65 ± 1	26 ± 1	0,25 ± 0,01	142	132	123	5,21	4,31	3,28	0,8 ± 0,1	23,67
LG 2	2,37 ± 0,01	96	611 ± 6	67 ± 1	27 ± 1	0,24 ± 0,01	144	133	122	4,61	3,78	2,83	1,0 ± 0,1	32,86

No anexo A estão tabelas com os resultados obtidos com os ensaios mecânicos para os vidros comerciais. Nessas tabelas constam as medições do diâmetro, da espessura, da massa, do módulo de

Young e do módulo de distorção pelo método acústico, do módulo de Poisson e ainda da resistência à fratura obtido pelo ensaio *ring-on-ring*.

4.4 Vidros Corning Gorilla Glass 5[®]

A Corning Incorporated^[71] é uma das maiores produtoras mundiais de vidro de elevada resistência, tendo introduzido o vidro Gorilla[®] em 2007 e, desde então tem feito diversos "upgrades" nas suas características. A composição utilizada nestes vidros tem algumas semelhanças com a composição desenvolvida para este trabalho, conforme descrito na patente US 9,387,651 B2^[72]. O Corning Gorilla Glass 5[®] foi lançado em 2016 e desde então já foi desenvolvido o Gorilla Glass 6[®] e o Gorilla Glass Victus[®].^[71]

Para promover uma comparação entre as propriedades apresentadas pela composição GM3 (desenvolvida neste trabalho) e por vidros produzidos industrialmente, foram adquiridos amostras comerciais de Corning Gorilla Glass 5[®], com um polimento ótico e acabamento por CNC, cujas propriedades são especificadas na ficha técnica fornecida pelo produtor^[73].

Estes vidros foram caracterizados em termos de densidade, transmissão UV-Vis, dureza (HV02), constantes elásticas, resistência à fratura e tenacidade à fratura (HV5), de acordo com os procedimentos descritos em 3. Os resultados da caracterização estão descritos na tabela 4.13.

Tabela 4.13: Quadro resumo das propriedades determinadas para o vidro Corning Gorilla Glass 5[®]

	ρ [g/cm ³]	Transm. (700-750nm) [%T]	HV _{0.2}	n $\lambda=590\text{nm}$	E [GPa]	G [GPa]	ν	σ_{Rutura} [MPa]			Módulo de Weibull			K_{IC} [MPa·m ^{3/2}]	a [μm]
								$\bar{\sigma}^{sup}$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}^{inf}$	\hat{m}_{corr}^{sup}	\hat{m}_{corr}	\hat{m}_{corr}^{inf}		
GG5	2,42 ± 0,01	96	579 ± 11	1,47	72 ± 1	30 ± 1	0,22 ± 0,00	299	271	247	3,75	3,11	2,40	1,2 ± 0,0	11,38

No anexo B encontra-se uma tabela com os resultados obtidos com os ensaios mecânicos para os vidros Corning Gorilla Glass 5[®], onde constam as medições do diâmetro, da espessura, da massa, do módulo de Young e do módulo de distorção pelo método acústico, do módulo de Poisson e ainda da resistência à fratura obtido pelo ensaio *ring-on-ring*.

Capítulo 5

Discussão de resultados

5.1 Vidros GM3

Dada a aplicação final dos vidros estudados neste trabalho, a transmissão na região do visível é uma das propriedades que deve ser monitorizada. Na figura 4.2 está representada uma comparação entre a transmissão UV-Vis dos vidros comerciais (LG1, LG2 e Corning Gorilla Glass 5[®]) e a dos vidros GM3. É possível concluir que a transmissão nos vidros comerciais é ligeiramente mais elevada, o que pode ser explicado pelo facto dos vidros GM3 terem um polimento manual, ao contrário dos restantes. Outro facto relevante é que a espessura das amostras GM3 é cerca do dobro das restantes.

Na figura 5.1 estão os gráficos obtidos para a estatística de Weibull para os quatro tipos de vidro analisados.

É possível notar que o módulo de Weibull mais elevado é atingido pela composição GM3, apesar de ser produzido de forma "artesanal" e ter um acabamento manual. Tal como já foi referido em 2.4, o módulo de Weibull não é uma característica mecânica mas sim está relacionado com a distribuição de defeitos.

Na tabela 5.1 encontra-se uma compilação de todas as propriedades estudadas para os quatro tipos de vidro.

Tabela 5.1: Quadro de resultados dos quatro tipos de vidro testados

	ρ [g/cm ³]	Transm. (700-750nm) [%T]	HV _{0.2}	n $\lambda=590\text{nm}$	E [GPa]	G [GPa]	ν	σ_{Rutura} [MPa]			Módulo de Weibull			K _{IC} [MPa.m ^{1/2}]	a [μm]
								$\bar{\sigma}^{\text{sup}}$	$\bar{\sigma}$	$\bar{\sigma}^{\text{inf}}$	$\hat{m}_{\text{corr}}^{\text{sup}}$	\hat{m}_{corr}	$\hat{m}_{\text{corr}}^{\text{inf}}$		
GM3	2,49 ± 0,01	92	619 ± 10	1,54	82 ± 1	33 ± 1	0,24 ± 0,01	128	120	112	6,89	5,50	3,88	1,6 ± 0,1	107,62
LG 1	2,50 ± 0,01	92	636 ± 16	Não medido	65 ± 1	26 ± 1	0,25 ± 0,01	142	132	123	5,21	4,31	3,28	0,8 ± 0,1	23,67
LG 2	2,37 ± 0,01	96	611 ± 6	Não medido	67 ± 1	27 ± 1	0,24 ± 0,01	144	133	122	4,61	3,78	2,83	1,0 ± 0,1	32,86
GG5	2,42 ± 0,01	96	579 ± 11	1,47	72 ± 1	30 ± 1	0,22 ± 0,00	299	271	247	3,75	3,11	2,40	1,2 ± 0,0	11,38

Segundo Macrelli^[74] o módulo de Young para vidros aluminosilicatos situa-se entre 83000 MPa e 91000 Mpa e a tenacidade à fratura dos mesmos vidros situam-se entre 0,85 MPa.m^{1/2} e 0,96 MPa.m^{1/2},

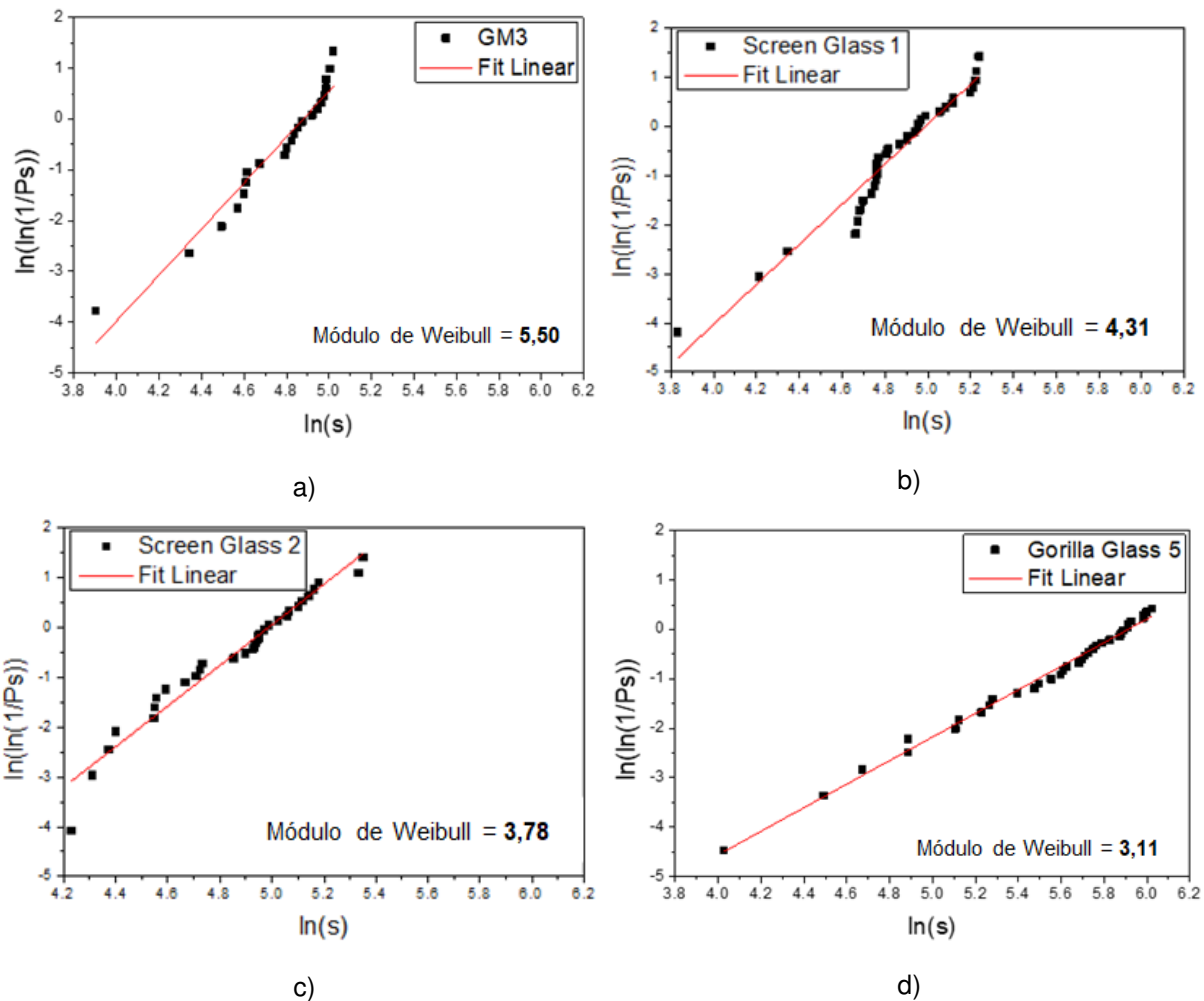


Figura 5.1: Gráficos da estatística de Weibull para o vidro a) GM3, b) Vidro comercial LG1, c) Vidro comercial LG2, d) Corning Gorilla Glass 5[®]

o que, comparando com os resultados obtidos pelos vidros GM3 (tabela 5.1) é possível concluir que as propriedades destes vidros, ainda antes da permuta iônica são da ordem dos retratados na literatura. A tenacidade à fratura obtida pela composição GM3 é superior aos valores reportados na literatura, o que significa tratar-se de uma composição promissora para posterior otimização das suas propriedades mecânicas.

A composição GM3 apresenta um módulo de Young de 82 ± 1 GPa, um módulo de distorção de 33 ± 1 GPa e uma tenacidade à fratura de $1,6 \pm 0,1$ MPa. $m^{\frac{1}{2}}$. Apesar de apresentar valores mais elevados para o módulo de Weibull, os vidros GM3 possuem tensões de fratura consideravelmente inferiores comparando com os vidros Corning Gorilla Glass 5[®]. A presença de defeitos superficiais, muito maiores nos provetes com acabamento manual, é um fator influenciador dos resultados obtidos e que se evidencia no tamanho de defeito crítico (a). Importa então perceber se, caso os defeitos nos vidros GM3 fossem da ordem de grandeza dos defeitos presentes nos vidros Gorilla[®], qual seria a tensão de rutura dos GM3. A partir da equação 2.27 e substituindo Y por $1,29^{[75]}$ (pressupondo que a rutura dos provetes ocorre devido a defeitos superficiais hemisféricos de raio " a "), K_{IC} por $1,6$ MPa. $m^{\frac{1}{2}}$ e a por $11,38 \times 10^{-6}$ m obtêm-se que a tensão de rutura destes vidros subiria para 368 MPa, um valor superior ao dos vidros

Corning Gorilla Glass 5[®], que já sofreram tratamento químico, ao contrário dos vidros GM3. Por este motivo os provetes de GM3 produzidos após a obtenção destes resultados irão ser sujeitos a polimento ótico, por CNC, de modo a ter um acabamento semelhante ao dos vidros Corning Gorilla Glass 5[®].

Relativamente à dureza é possível constatar que a composição GM3 apresenta um valor enquadrado com os restantes, apesar dos vidros Corning Gorilla Glass 5[®] já terem sido sujeitos a permuta iónica. Segundo a patente US 9,387,651 B2^[72] estes vidros são sujeitos a um recozimento após o tratamento de permuta iónica, que tem como função aumentar a camada compressiva e reduzir as tensões compressiva e de tração, o que justifica a dureza obtida pelas amostras deste tipo de vidro.

A estatística de Weibull permite comparar os resultados das tensões de ruptura entre geometrias e tipo de ensaio desde que seja conhecido o tipo de ensaio realizado (flexão em 3 pontos, 4 pontos ou equibiaxial), as dimensões das travessas do ensaio, a geometria e dimensões da amostra e também as tensões obtidas no ensaio para ser comparado. Kulp^[76] (vidros sodo-borosilicatos permutados em KNO_3 durante 30 minutos), Liu *et al.*^[77] (vidros cerâmicos boro-aluminosilicatos nucleados a 825°C durante 10h e cristalizados a 930°C durante 9h) e Sun *et al.*^[78] (vidros cerâmicos de dissilicato de lítio tratados a 600°C durante 1h) realizaram trabalhos semelhantes ao descrito neste relatório. Na tabela 5.2 estão apresentados o valor de tensão de rutura do GM3, o valor estimado (utilizando as equações 2.77 e 2.78 e $m_{aluminosilicato}$ igual a 5,50) e uma comparação entre os mesmos.

Tabela 5.2: Quadro de comparação entre resultados da literatura e os obtidos neste trabalho

	Tipo de vidro	Tipo de ensaio	Dimensões (mm)				$\sigma_{rutura, estimado}$ (MPa)	σ_{rutura} (MPa)	Diferença (%) $\left(\frac{\sigma_{rutura} - \sigma_{aluminosilicato, estimado}}{\sigma_{rutura}} \times 100 \right)$
			Montagem	b	h	r			
GM3	Aluminosilicato alcalino	Ring-on-ring	D suporte = 20,2 D carga = 10,1	-----	-----	12,5	-----	119,6	-----
Kulp ^[76]	Sodo-borosilicato	Flexão em 4 pontos	L suporte = 75 L carga = 22	-----	-----	3	123,8	292	58
Liu <i>et al.</i> ^[77]	Cerâmico boro-aluminosilicato	Flexão em 3 pontos	L3 = 20	5	5	-----	191,1	265	28
Sun <i>et al.</i> ^[78]	Cerâmico de dissilicato de lítio	Flexão em 3 pontos	L3 = 16	4	3	-----	194,7	206,8	6

É possível concluir que utilizando o valor experimental de tensão de rutura (119,6MPa), a tensão obtida caso fosse realizado o mesmo ensaio do descrito nos artigos é inferior ao descrito, exceto para o caso dos vidros cerâmicos de dissilicato de lítio, que é da mesma ordem de grandeza.

Outro dado que importa comparar com outros trabalhos realizados é o valor da tenacidade à fratura. Comparando os valores de K_{IC} entre os vidros comerciais e os GM3 é possível concluir que este último apresenta um maior valor. Assim é possível prever que a aplicação do tratamento químico (permuta iónica) a esta composição otimize as propriedades mecânicas. To *et al.*^[79] fez a comparação entre os valores de K_{IC} de várias composições. Apesar da composição estudada neste trabalho não ser semelhante a nenhuma das apresentadas no artigo referenciado é de notar que o K_{IC} do vidro GM3 ($1,6 \pm 0,1 \text{ MPa} \cdot m^{\frac{1}{2}}$) é superior a todos apresentados em [79], cujo valor mais elevado é de $0,73 \text{ MPa} \cdot m^{\frac{1}{2}}$ atingido por uma composição com elementos como sílica, sódio, cálcio e magnésio.

5.2 Vidros GM3 com permuta iónica em KNO_3

Aaldenberg *et al.*^[80] realizou um trabalho semelhante a este, em que foi permutado em KNO_3 um vidro aluminossilicato com lítio com uma composição semelhante à composição GM3. Os autores propõem um modelo que relaciona o ganho de massa por unidade superficial do provete em função da raiz quadrada do tempo de permuta indicando que o processo de permuta é controlado pois a profundidade da camada permutada e o ganho de massa devem aumentar proporcionalmente com a raiz quadrada do tempo de permuta. O modelo tem duas componentes: uma gráfica onde se percebe se a relação é linear e outra com cálculos onde se calcula o coeficiente de difusão iónica. Na figura 5.2 encontra-se representada a parte gráfica do modelo.

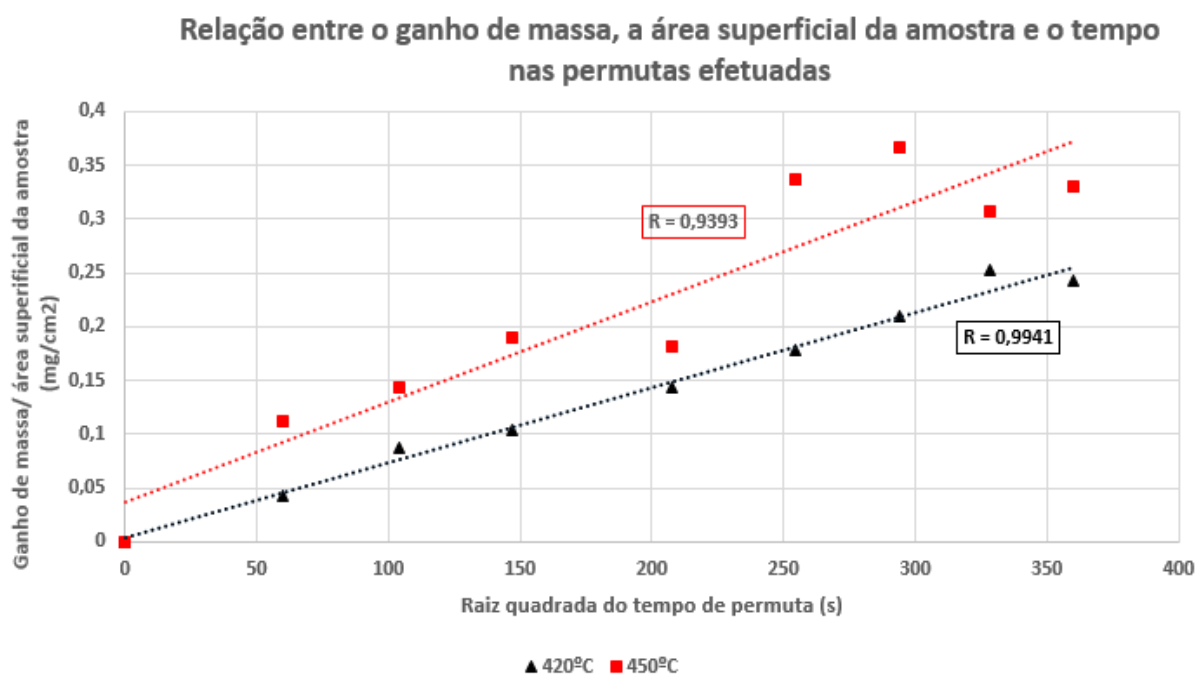


Figura 5.2: Verificação do controlo do processo de permuta iónica efetuado

Como é possível ver na figura 5.2 existe linearidade entre as variáveis analisadas, por isso é possível afirmar que o processo de permuta iónica desenvolvido é controlado. A linearidade é maior no processo de permuta a 420°C com $R=0,9941$, o que significa que o processo é mais controlado a esta temperatura.

Usando agora o modelo "analítico" apresentado em [80], o ganho de massa é obtido através da equação 5.1:

$$\Delta m = (M_w^{potassio} - M_w^{litio}) N_{ex} \quad (5.1)$$

onde $M_w^{potassio}$ e M_w^{litio} são os pesos moleculares das espécies permutadas e N_{ex} é o número de moles permutadas, que pode ser calculado a partir da expressão 5.2. Foi escolhido o tipo de função *erfc* dado que a profundidade permutada é muito inferior às dimensões da amostra.

$$N_{ex} = C_0 \int_V \operatorname{erfc}\left(\frac{s}{2\sqrt{D_{IE}t}}\right) dV \quad (5.2)$$

onde C_0 é a concentração de íons permutados na superfície, s é a posição espacial dentro do vidro a partir da superfície, D_{IE} é o coeficiente de difusão iônica e t é o tempo de permuta iônica.

Substituindo a equação 5.2 na equação 5.1 é possível estabelecer uma relação entre o ganho de massa e o coeficiente de difusão iônica, presente na equação 5.3.

$$\Delta m = (M_w^{potassio} - M_w^{litio}) \left[2L \int_{r_0 - s_{max}}^{r_0} \operatorname{erfc}\left(\frac{r_0 - r}{2\sqrt{D_{IE}t}}\right) \pi r dr + 2\pi r_0^2 \int_0^{s_{max}} \operatorname{erfc}\left(\frac{s}{2\sqrt{D_{IE}t}}\right) ds \right] \quad (5.3)$$

Por último, assumindo os limites dos integrais da equação 5.3 é possível obter uma equação final do ganho de massa, equação 5.4.

$$\Delta m = C_0 (M_w^{potassio} - M_w^{litio}) (2\pi r_0 L + 2\pi r_0^2) \sqrt{\frac{4D_{IE}t}{\pi}} \quad (5.4)$$

onde r_0 é o raio da amostra e L é a espessura

Para calcular C_0 deve-se dividir a densidade do vidro antes da permuta iônica pelo peso molecular do vidro, portanto $(2,49g/cm^3)/(52,96g/mol) = 4,70 \times 10^{-2} mol/cm^3$. Depois deve multiplicar-se o resultado obtido pela fração molar do lítio e por um fator de dois pois cada mol de Li_2O origina duas moles de Li: $(4,70 \times 10^{-2} mol/cm^3) \times 0,34 \times 2 = 3,20 \times 10^{-2} mol/cm^3$. Assumindo que ocorre uma permuta completa dos íons de lítio existentes na composição vem $C_0 = 3,20 \times 10^{-2} mol/cm^3$.

Rearranjando a equação 5.4 para a equação 5.5 e substituindo a variação de massa experimental e o tempo de permuta, é possível obter o coeficiente de difusão iônica para cada tempo de permuta.

$$D_{IE} = \frac{\left(\frac{\Delta m}{C_0 (M_w^{potassio} - M_w^{litio}) (2\pi r_0 L + 2\pi r_0^2)} \right)^2}{4t} \pi \quad (5.5)$$

A partir dos cálculos efetuados é possível concluir que o coeficiente de difusão iônica é de $(3,73 \pm 1,09) \times 10^{-13} cm^2/s$ para a permuta de 420°C e de $(1,29 \pm 0,81) \times 10^{-12} cm^2/s$ para a permuta de 450°C, sendo estes valores a média e o desvio padrão do resultado obtido para cada variação de massa e tempo de permuta respectivo. Como seria de esperar, o coeficiente de difusão iônica é maior para temperaturas maiores, de acordo com a equação de Arrhenius (equação 2.82).

De acordo com Aaldenberg *et al.*^[80], através dos valores de coeficiente de difusão iônica é possível chegar aos valores de profundidades de difusão características, ou seja, de acordo com o coeficiente de difusão e com o tempo de permuta, quanto é que o potássio migrou para o interior da amostra. Na tabela 5.3 estão indicados os valores obtidos através da aplicação da equação 5.6.

$$profundidade = 2\sqrt{D_{IE}t} \quad (5.6)$$

Tabela 5.3: Profundidades de difusão características calculadas para a)420°C, b) 450°C

a)								
Permuta iônica a 420°C								
Tempo permuta (h)	1	3	6	12	18	24	30	36
Profundidade característica (μm)	0,74±0,05	1,51 <small>(1 amostra apenas)</small>	1,80±0,35	2,46±0,37	3,07±0,76	3,29±0,61	4,10±0,86	4,17±0,08

b)									
Permuta iônica a 450°C									
Tempo permuta (h)	1	3	6	12	18	24	30	36	90
Profundidade característica (μm)	1,94±0,51	2,46±0,44	3,26±0,55	3,11±0,91	5,79±0,29	6,30±0,20	5,30±3,25	5,69±2,30	1,51 <small>(1 amostra apenas)</small>

A análise dos resultados apresentados em 4.2 é facilitada se for feita tendo em conta a variação relativa das propriedades referidas, como se observa na tabela 5.4 e representado no gráfico 5.3.

Tabela 5.4: Variação relativa da densidade, transmissão, massa e dureza devido às permutas a 420°C a diferentes tempos

Tempo permuta (h)	Δ Densidade (g/cm³)	Δ Transmissão (%)	Δ Massa (g)	Δ Dureza (HV)
1	0,09	-0,74	0,02	2,07
3	-0,07	-0,05	0,06	3,98
6	0,52	-1,10	-0,46	7,99
12	-0,15	-0,41	0,09	11,09
18	-0,12	0,06	0,11	14,71
24	0,04	-2,82	0,11	13,09
30	-0,28	0,04	0,16	17,57
36	0,09	2,41	0,14	13,86

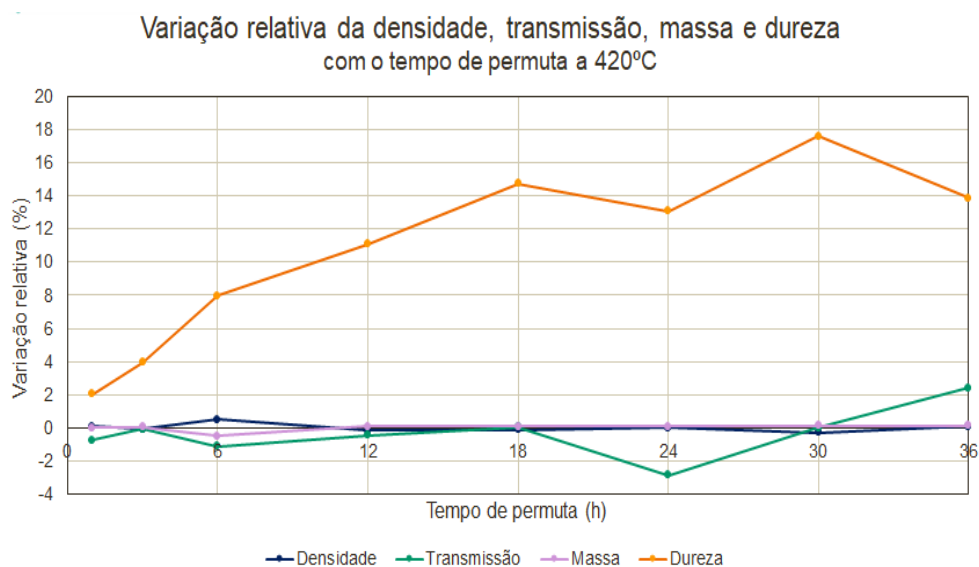


Figura 5.3: Gráfico da variação relativa da densidade, transmissão, massa e dureza devido às permutas a 420°C a diferentes tempos

Tabela 5.5: Variação relativa da densidade, transmissão, massa e dureza devido às permutas a 450°C a diferentes tempos

Tempo permuta (h)	Δ Densidade (g/cm ³)	Δ Transmissão (%)	Δ Massa (g)	Δ Dureza (HV)
1	-0,02	-3,77	0,06	6,30
3	0,13	-0,27	0,10	4,07
6	-0,01	-4,04	0,12	13,95
9	0,18	2,00	0,14	12,33
12	0,01	-3,31	0,10	15,60
18	-0,17	-2,02	0,20	9,82
24	0,02	-1,84	0,21	7,02
30	0,03	-3,64	0,19	8,15
36	0,09	-0,22	0,20	5,27
90	0,25	-2,51	0,61	6,56

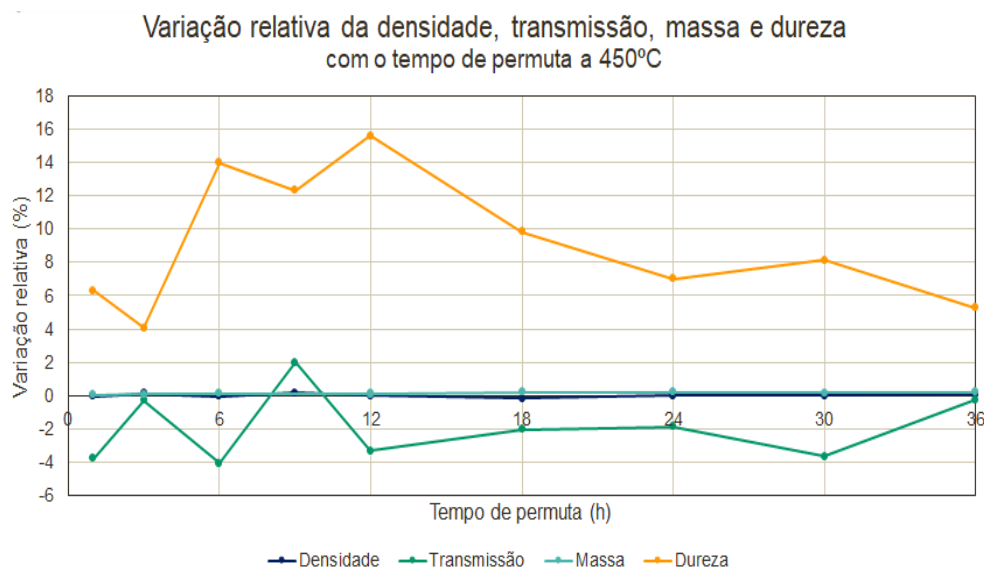


Figura 5.4: Gráfico da variação relativa da densidade, transmissão, massa e dureza devido às permutas a 450°C a diferentes tempos

Como esperado, a propriedade que sofreu uma maior variação relativa foi a dureza, sendo as restantes variações residuais ou devidas a causas externas à permuta:

- A ligeira variação na massa pode ser explicada pela introdução de um elemento mais "pesado" na estrutura.
- A reduzida variação na densidade indica que não houve alterações estruturais significativas.
- As alterações na transmissão podem ser devidas ao manuseamento das amostras e à introdução de riscos na superfície, não se devendo ao processo de permuta em si.

Nas figuras 4.2, 4.4 e 4.6 é possível concluir que todos os vidros analisados apresentam valores de transmissão semelhantes, podendo-se concluir que a permuta iónica não afeta esta propriedade. De ressaltar que o acabamento dos vidros Corning Gorilla Glass 5[®] não é semelhante aos restantes pois estes foram polidos manualmente enquanto que o primeiro foi polido industrialmente. Deve ser

atribuído a este acabamento os resultados de transmissão que atingem cerca de 96%, o que é praticamente o máximo de transmissão possível de atingir uma vez que em cada interface são perdidos cerca de 2%. Apesar do acabamento manual devido pelas restantes amostras estas atingem níveis de transmissão bastante satisfatórios.

Devido à aplicação final pretendida, é importante monitorizar as propriedades óticas das amostras de modo a garantir que este tratamento não introduz alterações significativas nestas propriedades. As variações relativas descritas na figura 5.3 baseiam-se na análise do ponto máximo do espectro de transmissão obtido antes e após o processo de permuta porém, é importante monitorizar mais profundamente a transmissão, nomeadamente em três comprimentos de onda: 420nm, 600nm e 750nm, todos dentro do intervalo da luz visível. Nas tabelas D.3 e D.4, localizadas no anexo D está demonstrada essa monitorização, sendo de relevar que a variação de transmissão não deve ser atribuída ao processo em si mas sim ao manuseamento das amostras.

Quanto ao índice de refração, a variação entre o valor dos vidros GM3 (1,54) e os valores após as permutas não é significativa, exceto para a permuta iónica a 420°C durante 30h. De acordo com Brocos *et al.*[81] o índice de refração (n) depende do volume molar (V_m) através da relação de Lorentz indicada na equação 5.7.

$$R = V_m \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \Leftrightarrow n^2 - 1 = 3 \left(\frac{V_m}{R - 1} \right)^{-1} \quad (5.7)$$

onde R é a refração molar

Dado que o volume molar do potássio, elemento introduzido na estrutura com as permutas, é superior ao do lítio, elemento permutado, seria de esperar que o índice de refração diminuísse. Este efeito é notado na permuta de longa duração (30h), onde a quantidade de potássio introduzida é superior, ainda que a quantidade de potássio permutada seja reduzida.

A partir da análise da figura 4.7 é possível concluir que o processo de permuta não promove o desenvolvimento de cristais, apesar de ser um longo tempo de permuta, por isso, após a permuta a amostra continua amorfa. É de referir que a configuração do pico difere entre ensaios, mas ainda assim a amostra permutada continua com estrutura amorfa.

Como já referido ao longo deste trabalho, a dureza é a propriedade que sofre alterações mais significativas neste estudo, o que influenciará as propriedades mecânicas. Na figura 5.5 está uma compilação das curvas relativas à dureza obtida com as permutas iónicas a 420°C e 450°C em KNO_3 a diferentes tempos, onde é possível perceber diferentes andamentos das curvas, com o pico da dureza a ocorrer a diferentes tempos para as duas temperaturas.

Da figura 5.5 é possível concluir que a dureza mais elevada é obtida para 30h a 420°C e, seguidamente, para 12h a 450°C. De acordo com Erdem *et al.*[82], com menores temperaturas a dureza atinge valores mais elevados, enquanto que a temperaturas mais altas ocorre um fenómeno de relaxação viscoelástica que provoca uma diminuição de dureza para tempos maiores.

A equação 5.8, retirada de [60], explica o fenómeno de relaxação viscoelástica.

$$\sigma(0, t) = \sigma_{nucleo}(t) - \frac{kE}{1 - \nu} \psi(t) \quad (5.8)$$

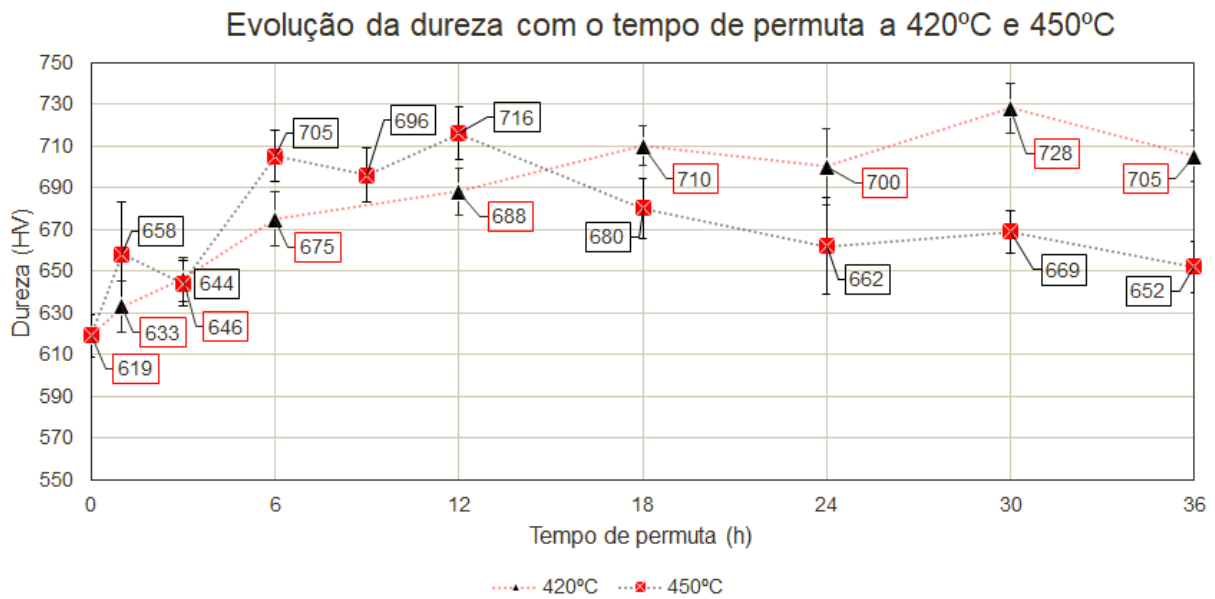


Figura 5.5: Evolução da dureza com o tempo de permuta a diferentes temperaturas

ψ representa o ângulo de dilatação, que tende para zero com o aumento da temperatura. Em adição, a tensão do núcleo aumenta com o fator $t^{\frac{1}{2}}$ e com isso a relaxação viscoelástica diminui a compressão superficial a temperaturas mais elevadas.^[60] Segundo o mesmo artigo, para além do fenómeno de relaxação viscoelástica, ocorre ainda um fenómeno de relaxação estrutural superficial que se evidencia a elevadas temperaturas e/ou tempos muito longo de permuta, o que justifica a diminuição da dureza a tempos de permuta mais elevados, mais evidente na temperatura mais elevada (450° C).

Na figura 5.6 está também representada a dureza da permuta a 450°C durante 90h de modo a poder ser concluído que um elevado tempo de dureza não leva a um aumento exponencial da dureza, mantendo o valor de dureza praticamente constante entre o valor da dureza a 36h.

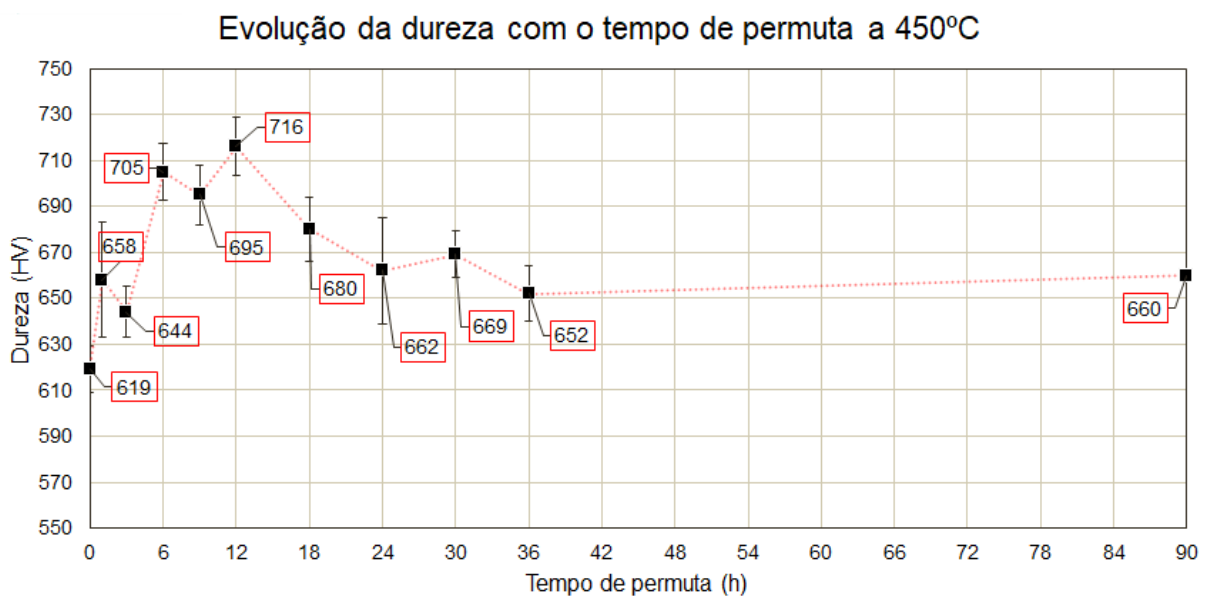


Figura 5.6: Evolução da dureza com o tempo de permuta a 450°C, com a dureza de 90h assinalada

Ainda é possível analisar o aumento relativo de dureza ao longo dos tempos de permuta (figura 5.7) e aqui vê-se que a dureza aumentou relativamente com vários andamentos e não foi linear ao longo das temperaturas.

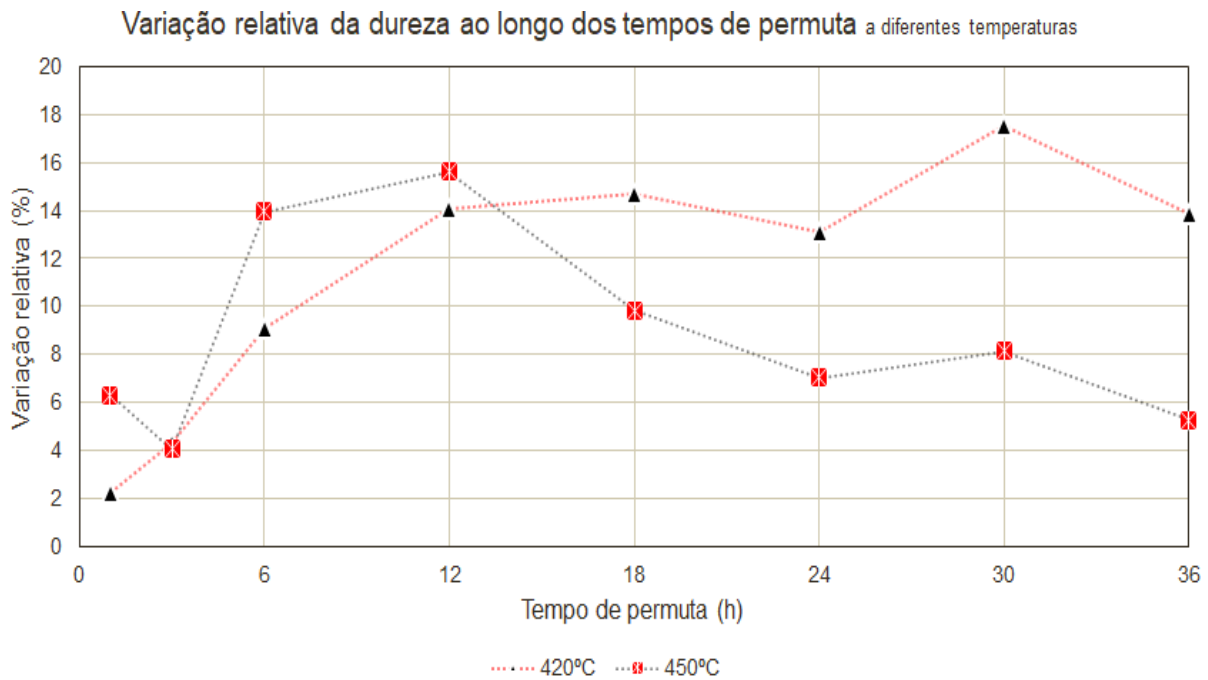


Figura 5.7: Variação relativa da dureza ao longos dos tempos de permuta a diferentes temperaturas

As tabelas 4.4 e 4.8 relacionam os valores das constantes elásticas (módulo de Young, módulo de distorção e coeficiente de Poisson) antes e após as permutas iônicas de 30h a 420°C e 9h e 12h a 450°C, respetivamente, de modo a aferir se este tratamento influencia estas propriedades. No caso da permuta de 30h, em quatro amostras analisadas, três sofreram alterações no módulo de Young, em média de 3%. Já no caso das permutas de 9h (3 amostras) e 12h (4 amostras), apenas uma amostra permutada a 9h sofreu alteração no valor do módulo de Young, de 3%. Li *et al.*^[83] estudaram o efeito da permuta iônica no módulo de Young e também nesse estudo o módulo de Young aumentou com a permuta iônica. De acordo com Mackenzie e Wakaki^[84] a alteração do módulo de Young está relacionado com a contribuição da rotação do tetraedro SiO_4 , podendo ser explicada através da lei semi-empírica da quarta potência, considerando a compactação ou densificação devido ao processo de permuta iônica. No trabalho explanado em [83] foi realizada permuta iônica com sódio e é referido que a alteração no módulo de Young é aproximadamente proporcional ao inverso da quarta potência da alteração de volume estimada através dos volumes molares. As restantes constantes elásticas (módulo de distorção e coeficiente de Poisson) não sofreram alterações.

Na figura 5.8 encontra-se a evolução dos valores da tenacidade à fratura com o tempo e temperatura de permuta. É possível concluir que o processo de permuta aumenta esta propriedade, tal como esperado, dado que a introdução de um ião de maiores dimensões irá "apertar" a rede e consequentemente as fissuras têm maior dificuldade de propagação. É possível ainda concluir que a tenacidade à fratura apresenta um máximo ($2,2 \pm 0,1 \text{ MPa.m}^{\frac{1}{2}}$). Assumindo o valor de tenacidade à fratura da permuta a 9h

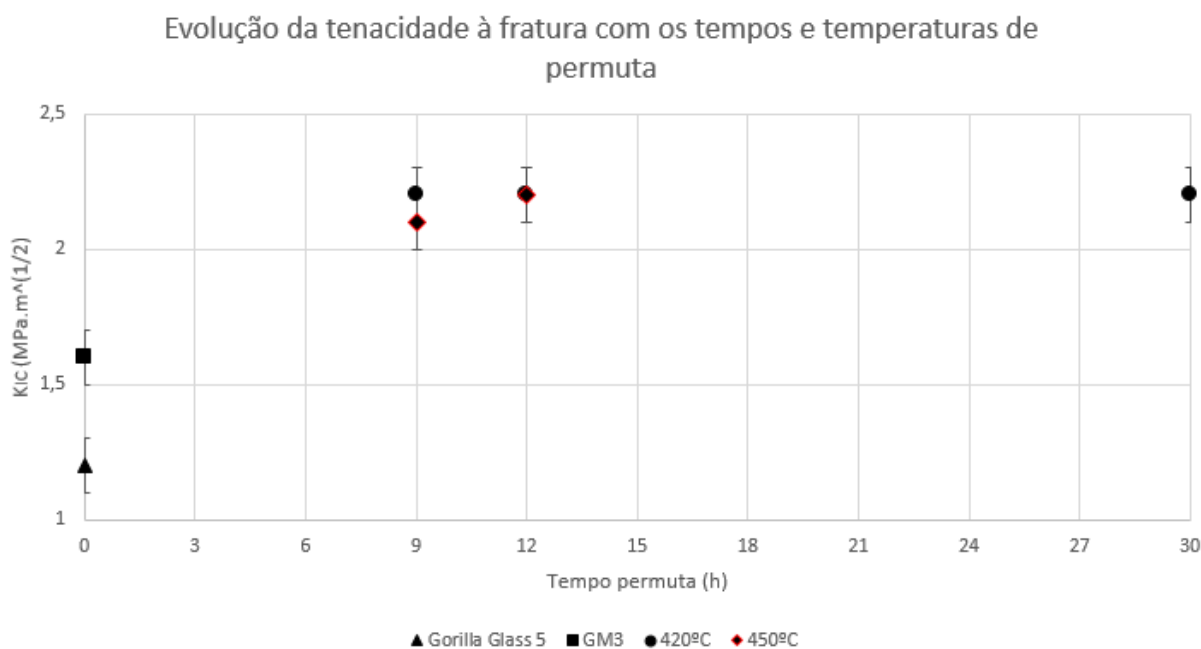


Figura 5.8: Evolução da tenacidade à fratura com o tempo e temperatura de permuta

450°C ($2,1\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$), o tamanho de fenda calculado para a rutura dos provetes GM3 ($107,63\times 10^{-6}\text{m}$) e $Y=1,29$ é possível estimar a tensão de rutura dos provetes permutados nestas condições através da equação 2.27, sendo igual a 159,9MPa, o que se traduzia num aumento de 25%. Já se for assumido o tamanho de fenda dos vidros Corning Gorilla Glass 5® ($11,38\times 10^{-6}\text{m}$) a tensão de rutura seria igual a 482,6MPa, o que se traduzia num aumento de 75%.

É objetivo deste trabalho definir o melhor compromisso entre tempo e temperatura de permuta que permita otimizar as propriedades mecânicas do vidro sem prejudicar as propriedades óticas. Através da análise dos resultados são colocadas três hipóteses: 9h a 450°C, 12h a 450°C e 30h a 420°C, cujos resultados de caracterização se encontram na tabela 5.6. Todas as hipóteses enunciadas permitem um aumento significativo da dureza, e praticamente equivalente, um aumento dos valores da tenacidade à fratura (igual para a permuta de 12h a 450°C e 30h a 420°C) e não introduzem alterações nas propriedades óticas. Importa também analisar a otimização do processo que é conseguida com o menor tempo e temperatura possíveis com bons resultados, de modo a reduzir custos e permitir uma possível adaptação deste processo industrialmente. Posto isto, a otimização das propriedades mecânicas, manutenção das propriedades óticas e otimização do processo é atingida com 9h de permuta a 450°C com KNO_3 .

Tabela 5.6: Quadro de resultados das permutas a 450°C durante 9h e 12h e a 420°C durante 30h

	ρ [g/cm ³]	Transm. (700-750nm) [%T]	HV _{0.2}	E [GPa]	G [GPa]	ν	K_{IC} [MPa.m ^{1/2}]
9h 450°C	2,49 ± 0,01	81	695 ± 13	87 ± 2	35 ± 1	0,23 ± 0,01	2,1 ± 0,1
12h 450°C	2,49 ± 0,01	81	716 ± 13	87 ± 1	35 ± 1	0,23 ± 0,01	2,2 ± 0,1
30h 420°C	2,50 ± 0,01	85	728 ± 12	88 ± 1	36 ± 1	0,23 ± 0,01	2,2 ± 0,1

5.2.1 Análise por microscopia eletrônica

Conforme referido em 4.2.3, foi realizada uma análise SEM de modo a inferir a espessura da camada permutada e comparar com os resultados "teóricos" descritos na tabela 5.3. A comparação entre os valores encontra-se na tabela 5.7a) para a permuta a 420°C e na tabela 5.7b) para a permuta a 450°C. É possível perceber que existe uma grande diferença entre os valores resultantes da análise SEM e os obtidos pela via da equação 5.6. Ao contrário do referido em 2.5, o modelo não sobrestimou a camada de potássio, mas apresenta valores inferiores aos determinados pela análise de microscopia eletrônica.

Tabela 5.7: Comparação entre as profundidades calculadas e as obtidas pelo SEM para a) permuta a 420°C, b) permuta a 450°C

a)								
Permuta iônica a 420°C								
Tempo permuta (h)	1	3	6	12	18	24	30	36
Profundidade característica (μm)	0,64 ±0,01	1,88 (1 amostra apenas)	1,83 ±0,22	2,52 ±0,28	3,06 ±0,52	3,11 ±0,42	4,47 ±1,19	3,96 ±0,29
Profundidade SEM (μm)	2,46	2,91	4,59	7,30	7,81	10,13	9,85	10,28

b)									
Permuta iônica a 450°C									
Tempo permuta (h)	1	3	6	12	18	24	30	36	90
Profundidade característica (μm)	1,77 ±0,35	2,71 ±0,92	3,32 ±0,12	2,94 ±0,68	5,66 ±0,12	5,93 ±0,19	5,20 ±2,12	5,53 ±1,48	1,51 (1 amostra apenas)
Profundidade SEM (μm)	3,86	5,84	6,91	9,02	14,10	13,29	17,10	22,21	30,41

Uma relação entre a camada de potássio e a dureza das amostras deve ser estabelecida, uma vez que esta propriedade é alterada pela permuta iônica. Esta relação está expressa na figura 5.9. Esta relação pode ser explicada pelo fenômeno de relaxação viscoelástica já referido. Neste tipo de tratamentos deve ser decidido se, para a aplicação, é desejada uma grande magnitude de compressão superficial ou uma grande espessura da camada permutada.^[60]

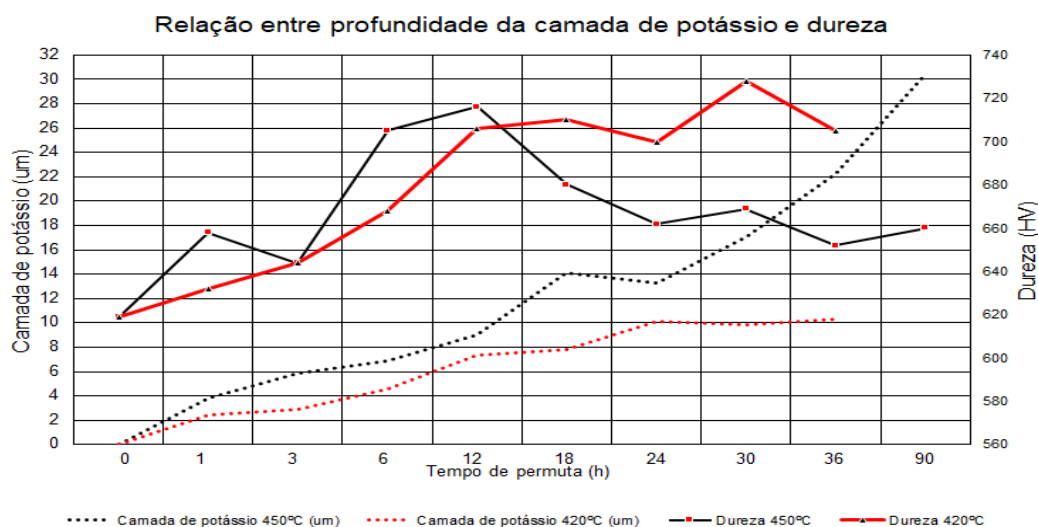


Figura 5.9: Relação entre a dureza das amostras e a profundidade da camada de potássio para permutas a 420°C e 450°C

Na figura 5.10 é possível ver a evolução da espessura em função do tempo de permuta e da temperatura, sendo possível estabelecer uma linha-tendência para cada temperatura, com a respetiva equação, que pode permitir estimar a camada de potássio formada para diferentes tempos de permuta.

a)

Permuta iónica a 420°C								
Tempo permuta (h)	1	3	6	12	18	24	30	36
Profundidade característica (µm)	0,74±0,05	1,51 (1 amostra apenas)	1,80±0,35	2,46±0,37	3,07±0,76	3,29±0,61	4,10±0,86	4,17±0,08
Profundidade SEM (µm)	2,46	2,91	4,59	7,30	7,81	10,13	9,85	10,28

b)

Permuta iónica a 450°C									
Tempo permuta (h)	1	3	6	12	18	24	30	36	90
Profundidade característica (µm)	1,94±0,51	2,46±0,44	3,26±0,55	3,11±0,91	5,79±0,29	6,30±0,20	5,30±3,25	5,69±2,30	17,1 (1 amostra apenas)
Profundidade SEM (µm)	3,86	5,84	6,91	9,02	14,10	13,29	17,10	22,21	30,41

Figura 5.10: Evolução da camada de potássio ao longo do tempo de permuta e respetivas curvas tendência

5.3 Vidros comerciais

Apesar de ambos os tipos de vidro terem sido retirados de monitores "semelhantes", é possível ver na tabela 4.11 que a composição determinada apresenta algumas diferenças. A presença do lítio nas composições não é possível de aferir pela técnica de EDS dado o seu reduzido peso atómico. As maiores diferenças encontram-se no óxido de zinco (óxido intermédio) e óxido de sódio, óxido de cálcio, óxido de estrôncio e óxido de bário (óxidos modificadores de rede). Os óxidos intermédios fornecem estabilidade ao fundido e os óxidos modificadores de rede reduzem a viscosidade do vidro já que estes elementos "enfraquecem" as ligações da rede devido ao aumento da razão entre o oxigénio e sílcio com a adição destes elementos.^[68] Por isso as diferenças de composição destes elementos influenciam principalmente a produção destes vidros. Para além disso a diminuição do óxido de zinco diminui a expansão térmica do vidro e aumenta o índice de refração.^[85]

5.4 Vidros Corning Gorilla Glass 5[®]

Não são conhecidos os métodos usados pela Corning para a caracterização apresentada na ficha técnica ^[73] porém a comparação entre os resultados obtidos no laboratório e os relatados na ficha técnica (figura 5.8) indicam algumas diferenças, sendo a mais evidente o resultado da tenacidade à fratura.

Tabela 5.8: Comparação entre os resultados obtidos no laboratório e os presentes na ficha técnica

	ρ [g/cm ³]	Dureza [GPa]	E [GPa]	G [GPa]	ν	K _{IC} (Mpa m ^{1/2})
Ficha técnica	2,42	5,89	76,7	31,7	0,21	0,69
Medido	2,42 ± 0,01	5,68 ± 0,11	72,12 ± 0,67	29,47 ± 0,27	0,22 ± 0,01	1,06 ± 0,02

Capítulo 6

Conclusões

É possível concluir através dos dados indicados na tabela 5.1 que a composição química dos vidros estudados apresenta excelentes resultados de propriedades mecânicas quando comparados com outros vidros comerciais. Resultados preliminares indicam que a permuta iônica destes vidros permite maximizar as propriedades mecânicas mas, uma vez que ainda não existem dados experimentais de algumas dessas propriedades nos vidros GM3 permutados que comprovem esta otimização, fica assim a faltar este ponto para cumprir totalmente o propósito deste trabalho.

É, no entanto, importante referir que, caso os vidros GM3 tivessem o mesmo acabamento superficial que os vidros Corning Gorilla Glass 5[®], o que significaria defeitos da mesma ordem de grandeza, as tensões de rutura atingidas por este vidro seriam superiores. De modo a providenciar o mesmo acabamento dos vidros comerciais foram enviados vidros GM3 para a China para polir, sendo essa a razão para os dados mecânicos dos vidros GM3 permutados não terem sido reportados.

É objetivo deste trabalho determinar o melhor compromisso entre tempo e temperatura de permuta iônica que permita otimizar as propriedades mecânicas sem prejudicar as propriedades óticas. Esse compromisso é atingido às 9h de permuta a 450°C.

Capítulo 7

Trabalho futuro

Após tudo o que foi descrito é evidente que ainda existem alguns testes a serem efetuados de modo a fechar este tópico de estudo, nomeadamente os ensaios mecânicos nos vidros GM3 com 9h de permuta iónica a 450°C.

Existem outros processos que deverão ser explorados de modo a testar uma maior otimização das propriedades mecânicas dos vidros, mantendo as propriedades óticas. Esses processos podem passar por dupla permuta iónica (Varshneya e Spinelli^[59] prepararam banhos com nitrato de potássio e nitrato de sódio em proporções diferentes; o K^+ do banho substitua o Na^+ do vidro e o Na^+ que fica no banho faz a permuta com o Li^+ do vidro.^[58]), permuta iónica em dois passos, permuta iónica assistida por campo eléctrico (acelera a cinética da difusão e diminui o tempo necessário para obter um vidro endurecido superficialmente^[6]) e implantação iónica. Todos estes processos devem ainda ser explorados em vidros cerâmicos desta composição (GM3).

Referências bibliográficas

- [1] *História do vidro*, 2020 (acedido em 28/11/2020). pt.verallia.com/o-vidro/historia.
- [2] J.E. Shelby and Royal Society of Chemistry (Great Britain). *Introduction to Glass Science and Technology*. RSC advancing the chemical sciences. Royal Society of Chemistry, 2005.
- [3] Robert H. Brill. A note on the scientist's definition of glass. *The Journal of Glass Studies*, 4:127–138, 1962.
- [4] R Rajaramakrishna and Jakrapong Kaewkhao. Glass material and their advanced applications. *KnE Social Sciences*, 3:796–807, 2019.
- [5] Uhlmann D.R. and Kreiol N.J. *Elasticity and Strength in Glasses: Glass: Science and Technology*. Elsevier Science, 1980.
- [6] Arun Varshneya and John C. Mauro. *Fundamentals of Inorganic Glasses*, chapter 1, 2, 5, 6, 8, 18 and 20. 3^a edition, 2019.
- [7] Q. Zheng and J. C. Mauro. Viscosity of glass-forming systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(1):6–25, 2016.
- [8] S. Nemilov. On the possibility of calculating entropy, free energy, and enthalpy of vitreous substances. *Entropy*, 20(3):187, 2018.
- [9] M. E. Nordberg, E. L. Mochel, H. M. Garfinkel, and J. S. Olcott. Strengthening by ion exchange. *Journal of the American Ceramic Society*, 45(5):215–219, 1964.
- [10] E. El-Meliegy and R. van Noort. *Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications*. Springer Series in Optical Sciences, 2012.
- [11] *Vidros de sílica vítrea*, 2020 (acedido em 28/11/2020). www.vidrado.com/noticias/artigos/tipos-de-vidros-e-suas-classificacoes/.
- [12] *Vidros Soda-lime-silicate*, 2020 (acedido em 28/11/2020). www.thomasnet.com/articles/plant-facility-equipment/soda-lime-glass/.
- [13] *Vidros silicatos sodo-cálcicos*, 2020 (acedido em 28/11/2020). www.britannica.com/technology/glass.

- [14] *Estrutura de vidro silicatos sodo calcicos*, 2020 (acedido em 29/01/2021). www.koppglass.com/blog/3-common-glass-types-properties-and-applications.
- [15] *Vidros aluminosilicatos*, 2020 (acedido em 28/11/2020). www.matmatch.com/learn/material/aluminosilicate-glass.
- [16] *Vidros borosilicatos*, 2020 (acedido em 28/11/2020). www.matmatch.com/learn/material/borosilicate-glass.
- [17] B. Karasu, A.O. Yanar, A. Koçak, and Ö. Kısacık. Bioactive glasses. *El-Cezerî Journal of Science and Engineering*, 4(3):436–471, 2017.
- [18] *Transmissão UV-Vis*, 2020 (acedido em 29/11/2020). www.eag.com/techniques/spectroscopy/uv-vis-spectroscopy/.
- [19] Brian M. Tissue. *Characterization of Materials*. John Wiley Sons, Inc., 2003.
- [20] *Transmissão UV-Vis*, 2020 (acedido em 29/11/2020). www.ssi.shimadzu.com/products/uv-vis-spectrophotometers/faqs/instrument-design.html.
- [21] *Transmissão UV-Vis*, 2020 (acedido em 29/11/2020). www.edinst.com/us/blog/the-beer-lambert-law/.
- [22] *Transmissão UV-Vis*, 2020 (acedido em 29/11/2020). www.byjus.com/chemistry/principle-of-uv-visible-spectroscopy/.
- [23] *Transmissão UV-Vis*, 2020 (acedido em 29/11/2020). www.life.nthu.edu.tw/~labcyjw/BioPhyChem/Spectroscopy/beerslaw.htm.
- [24] *Transmissão UV-Vis*, 2020 (acedido em 29/11/2020). www.ssi.shimadzu.com/products/uv-vis-spectrophotometers/faqs/solid-sample-transmission.html.
- [25] K-Patents. *Refractive Index Measurement Principle*.
- [26] *Índice de refração*, 2020 (acedido em 29/11/2020). www.byjus.com/physics/refractive-index/.
- [27] *Índice de refração*, 2020 (acedido em 29/11/2020). www.britannica.com/science/refractive-index.
- [28] R. W. Collins. *Spectroscopic Ellipsometry for Photovoltaics*. Springer Series in Optical Sciences, 2018.
- [29] *Elipsometria*, 2020 (acedido em 29/11/2020). www.horiba.com/uk/scientific/products/ellipsometers/ellipsometry-academy/ellipsometry-tutorial/spectroscopic-ellipsometry-principles/.
- [30] *Elipsometria*, 2020 (acedido em 29/11/2020). www.azom.com/article.aspx?ArticleID=17486.

- [31] Narottam P. Bansal and R.H. Doremus. *Handbook of Glass Properties*, chapter 4, 10, 11 and 16. 1986.
- [32] M. Radovic, E. Lara-Curzio, and L. Riester. Comparison of different experimental techniques for determination of elastic properties of solids. *Materials Science and Engineering*, 368(1-2):56–70, 2004.
- [33] American Society for Testing and Materials. *ASTM E 1876 – 01: Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio by Impulse Excitation of Vibration*, pages 1–16, 2001.
- [34] Airton Cunha and Julio Espinoza-Ortiz. Modelo pedagógico de resistores elétricos para descrever fraturas em sistemas físicos. Master’s thesis, State School Prof. Marcolino de Barros (Minas Gerais), 2017.
- [35] R.E. Smallman and A.H.W. Ngan. *Modern Physical Metallurgy (Eighth Edition)*. Butterworth-Heinemann, 2014.
- [36] J. David Musgraves, Juejun Hu, and Laurent Calvez. *Springer Handbook of Glass*. 10 2019.
- [37] A.J. Burggraaf. *The mechanical strength of alkali-aluminosilicate glasses after ion exchange*. PhD thesis, Technische Hogeschool Eindhoven (Department of Chemical Engineering and Chemistry), 1965.
- [38] A. D. S. Jayatilaka and K. Trustrum. Statistical approach to brittle fracture. *Journal of Materials Science*, 12(7):1426–1430, 1977.
- [39] K.A. Bhargava and C.P. Sharma. *Mechanical Behaviour and Testing of Materials*. Prentice Hall India Pvt., Limited, 2011.
- [40] Ana Isabel Torego de Araújo. Caracterização de uma alumina comercial. Master’s thesis, Instituto Superior Técnico, 2016.
- [41] Luís Filipe Ribeiro Paiva. Propagação de fendas por fadiga: Efeito de subcargas. Master’s thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia (Universidade de Coimbra), 2015.
- [42] American Society for Testing and Materials. *ASTM C1421-01b: Standard test methods for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature*, pages 627–655, 2001.
- [43] Japanese Industrial Standard. *JIS R 1607: Testing methods for fracture toughness of high performance ceramics*, pages 1–13, 1990.
- [44] G. D. Quinn and R. Morrell. Design data for engineering ceramics: A review of the flexure test. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(9):2037–2066, 1991.
- [45] American Society for Testing and Materials. *C1499-05: Standard Test Method for Monotonic Equibiaxial Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature*, pages 1–11, 2005.

- [46] Andrew Wereszczak, Jeffrey Swab, and Reuben Kraft. Effects of machining on the uniaxial and equibiaxial flexure strength of cap3 ad-995 al₂o₃, 09 2005.
- [47] Ayal de S. Jayatilaka. *Fracture of engineering brittle materials*, chapter Statistical approaches to brittle fracture, pages 116–131. Universidade de Michigan, 1979.
- [48] American Society for Testing and Materials. *C1239-06: Standard Practice for Reporting Uniaxial Strength Data and Estimating Weibull Distribution Parameters for Advanced Ceramics*, pages 1–19, 2006.
- [49] British-Standard-Institution. Part 5: Statistical analysis. *BS EN 843-5:2006: Advanced technical ceramics — Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature*, pages 1–48, 2007.
- [50] Jorge Fernandes, C.P. Silva, and Luis Rosa. Estatística de weibull aplicada à resistência mecânica de materiais cerâmicos. In "*MATERIAIS 89*", *IV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de MateriaisAt: Coimbra (Portugal)*, volume I, pages 55–66, 03 1989.
- [51] Rahul Jain. Effective area and effective volume calculations for ceramic test specimens. Master's thesis, Cleveland State University, 05 2008.
- [52] K. Trustrum and A. D. S. Jayatilaka. Applicability of weibull analysis for brittle materials. *Journal of Materials Science*, 18(9):2765–2770, 1983.
- [53] Roger Morrel. *Handbook of properties of technical engineering ceramics; part I - An introduction for the engineer and designer*. The Stationery Office Books, 1985.
- [54] *EN 1007-5: Advanced technical ceramics — Ceramic composites - Methods of test for reinforcements — Part 5: Determination of distribution of tensile strength and of tensile strain to failure of filaments within a multifilament tow at ambient temperature*, 2001.
- [55] Jonathan A. Salem and Lynn Powers. Guidelines for the testing of plates. In *27th Annual Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites*, volume 24 of *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, page 357–364. The American Ceramic Society, 2003.
- [56] G. D. Quinn. Weibull strength scaling for standardized rectangular flexure specimens. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(3):508–510, 2003.
- [57] G. D. Quinn. Weibull effective volumes and surfaces for cylindrical rods loaded in flexure. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(3):475–479, 2003.
- [58] A. K. Varshneya. Chemical strengthening of glass: Lessons learned and yet to be learned. *International Journal of Applied Glass Science*, 1(2):131–142, 2010.
- [59] Arun Varshneya and Ian Spinelli. High-strength, large-case-depth chemically strengthened lithium aluminosilicate glass. *American Ceramic Society Bulletin*, 88:27–33, 2009.
- [60] R. Gy. Ion exchange for glass strengthening. *Materials Science and Engineering*, 149(2):159–165, 2008.

- [61] V. Leboeuf, J.-P. Blondeau, D. De Sousa Meneses, and O. Véron. Potassium ionic exchange in glasses for mechanical property improvement. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 377:60–65, 2013.
- [62] V. M. Sglavo. Chemical strengthening of soda lime silicate float glass: Effect of small differences in the KNO_3 bath. *International Journal of Applied Glass Science*, 6(1):72–82, 2014.
- [63] S. S. Kistler. Stresses in glass produced by nonuniform exchange of monovalent ions. *Journal of the American Ceramic Society*, 45(2):59–68, 1962.
- [64] Ellison A. J. Dejneka M. J. Gomez, S. 69.2: Designing strong glass for mobile devices. *Journal of the American Ceramic Society*, 40(1):1045, 2009.
- [65] A. K. Varshneya. Chemical strengthening of glass products. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 60(1):1–6, 2001.
- [66] A. K. Varshneya. The physics of chemical strengthening of glass: Room for a new view. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(44-49):2289–2294, 2010.
- [67] Leveles B., Kemeny A., and Katona B. Dynamic and high temperature quasi-static examination of tempered glass. *Acta Materialia Transylvanica*, 2-2:110–114, 2019.
- [68] Tales Avancini. Reciclagem de garrafas de vidro transparentes sob forma de frita cerâmica. Master's thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
- [69] KNO_3 , 2020 (acedido em 10/12/2020). www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/221295?lang=pt®ion=PT.
- [70] DTA, 2020 (acedido em 10/12/2020). www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/2.
- [71] Corning, 2020 (acedido em 19/09/2020). www.corning.com/worldwide/en.
- [72] Corning Incorporated. Patent us 9,387,651 b2: Methods for producing ion exchanged glass and resulting apparatus. 2016.
- [73] *Ficha técnica do Gorilla Glass 5*, 2020 (acedido em 04/05/2020). www.corning.com/microsites/csm/gorillaglass/PI_Sheets/Corning_Gorilla_Glass_5_PI_Sheet_RevB.pdf.
- [74] Guglielmo Macrelli. Chemical strengthening of glass by ion-exchange. 2017.
- [75] American Society for Testing and Materials. *C1322-05b: Standard Practice for fractography and characterization of fracture origins in advanced ceramics*, pages 398–447, 2005.
- [76] Andrew Kulp. Analysis of strength variation in glass due to ion exchange. Master's thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 05 2012.
- [77] J. Liu, L. Han, Z. Luo, Q. Huang, X. He, C. Lin, and A. Lu. Non-alkali glass substrate with improved mechanical properties for display devices. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 524, 2019.

- [78] Y. Sun, L. Ma, J. Cui, L. Feng, Z. Zhang, Y. Yang, and T. Wang. Effects of heat-treatment temperature and holding time on the microstructure and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020.
- [79] T. To, L. R. Jensen, and M. M. Smedskjaer. On the relation between fracture toughness and crack resistance in oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 534, 2020.
- [80] E. M. Aaldenberg, P. J. Lezzi, J. H. Seaman, T. A. Blanchet, and M. Tomozawa. Ion-exchanged lithium aluminosilicate glass: Strength and dynamic fatigue. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(8):2645–2654, 2016.
- [81] P. Brocos, Á. Piñeiro, R. Bravo, and A Amigo. Refractive indices, molar volumes and molar refractions of binary liquid mixtures: concepts and correlations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(3):550–557, 2002.
- [82] İ. Erdem, D. Guldiren, and S. Aydin. Chemical tempering of soda lime silicate glasses by ion exchange process for the improvement of surface and bulk mechanical strength. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 473:170–178, 2017.
- [83] X. Li, L. Jiang, J. Li, I. Mohagheghian, J. P. Dear, L. Li, and Y. Yan. Elastic-plastic deformation in ion-exchanged aluminosilicate glass by loading rate dependent nanoindentation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 491:79–88, 2018.
- [84] J. D. Mackenzie and J. Wakaki. Effects of ion exchange on the young's modulus of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 38-39:385–390, 1980.
- [85] J.C. Hurt and C.J. Phillips. Structural role of zinc oxide in glasses in the system $\text{Na}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$. *Journal of the American Ceramic Society*, 53(5):269–273, 1970.

Anexo A

Resultados vidros comerciais

Neste anexo estão os resultados obtidos para a caracterização mecânica dos provetes de vidros comerciais. Foram feitos 2 lotes, retirados de dois écrans diferentes estando identificados por V1F_(ordem do provete) para o lote 1 e V2F_(ordem do provete) para o lote 2.

Tabela A.1: Resultados dos ensaios mecânicos do lote 1 dos vidros comerciais

Referência	Do [mm]	± δDo [mm]	t ₀ [mm]	± δt ₀ [mm]	m [g]	± δm [g]	E [GPa]	± δE [GPa]	G [GPa]	± δG [GPa]	ν	± δν	σ _r (Mpa)
V1F_1	24,84	0,055	0,64	0,005	0,75	8,165E-05	64,22	0,071	25,71	0,066	0,25	0,001	186,60
V1F_2	24,36	0,106	0,64	0,000	0,72	4,714E-05	65,72	0,012	26,48	0,014	0,24	0,001	117,14
V1F_3	24,61	0,074	0,64	0,000	0,74	4,714E-05	65,47	0,019	26,45	0,233	0,25	0,000	185,72
V1F_4	24,58	0,083	0,64	0,000	0,74	8,165E-05	64,86	0,005	26,04	0,005	0,25	0,000	123,23
V1F_5	24,68	0,069	0,64	0,000	0,74	4,714E-05	64,44	0,045	25,89	0,005	0,24	0,001	167,29
V1F_6	24,45	0,203	0,64	0,000	0,73	4,714E-05	64,53	0,017	25,83	0,012	0,25	0,000	109,77
V1F_7	24,60	0,060	0,64	0,000	0,74	8,165E-05	65,28	0,012	26,32	0,009	0,24	0,000	107,13
V1F_8	24,57	0,056	0,64	0,004	0,74	9,428E-05	65,10	0,005	26,20	0,005	0,24	0,000	108,05
V1F_9	24,76	0,025	0,64	0,000	0,75	4,714E-05	64,69	0,147	26,01	0,113	0,24	0,002	77,04
V1F_10	24,57	0,037	0,64	0,000	0,74	1,247E-04	65,22	0,033	26,19	0,029	0,25	0,001	141,95
V1F_11	24,50	0,175	0,64	0,000	0,73	4,714E-05	64,80	0,075	26,06	0,033	0,24	0,002	116,79
V1F_12	24,83	0,061	0,64	0,005	0,75	4,714E-05	65,33	0,108	26,12	0,009	0,25	0,002	67,51
V1F_13	24,68	0,090	0,63	0,004	0,74	4,714E-05	64,62	0,066	26,28	0,508	0,25	0,002	183,63
V1F_14	24,66	0,055	0,64	0,000	0,75	4,785E-03	65,46	0,058	26,36	0,045	0,24	0,002	143,87
V1F_15	24,58	0,065	0,65	0,005	0,74	1,247E-04	65,14	0,026	26,22	0,000	0,24	0,000	115,96
V1F_16	24,71	0,040	0,64	0,004	0,75	4,714E-05	65,03	0,040	26,06	0,026	0,25	0,000	134,83
V1F_17	24,64	0,098	0,64	0,005	0,74	0,000E+00	65,65	0,070	26,37	0,031	0,24	0,001	139,87
V1F_18	24,55	0,045	0,64	0,000	0,73	4,714E-05	64,71	0,005	25,99	0,005	0,25	0,000	46,12
V1F_19	24,47	0,150	0,64	0,000	0,73	0,000E+00	64,43	0,008	25,99	0,005	0,25	0,000	181,11
V1F_20	24,63	0,048	0,64	0,000	0,74	0,000E+00	64,07	0,005	25,89	0,009	0,25	0,000	106,03
V1F_21	24,46	0,131	0,64	0,005	0,73	4,714E-05	65,40	0,037	26,09	0,046	0,25	0,000	122,35
V1F_22	24,87	0,074	0,63	0,004	0,75	0,000E+00	64,69	0,005	26,00	0,014	0,24	0,000	147,01
V1F_23	24,49	0,108	0,63	0,000	0,74	1,110E-16	64,96	0,008	26,10	0,005	0,24	0,000	188,69
V1F_24	24,47	0,054	0,64	0,000	0,73	0,000E+00	64,92	0,050	25,99	0,008	0,25	0,001	141,57
V1F_25	24,85	0,095	0,64	0,005	0,75	4,714E-05	64,58	0,028	26,08	0,026	0,24	0,000	117,05
V1F_26	24,61	0,182	0,63	0,004	0,74	0,000E+00	64,19	0,012	25,64	0,024	0,25	0,000	135,31
V1F_27	24,59	0,059	0,64	0,005	0,74	9,428E-05	64,18	0,009	25,71	0,010	0,25	0,000	130,15
V1F_28	24,74	0,125	0,63	0,004	0,75	8,165E-05	65,10	0,005	26,29	0,000	0,24	0,000	114,35
V1F_29	24,66	0,177	0,64	0,005	0,74	8,165E-05	64,12	0,012	25,76	0,005	0,25	0,000	161,12
V1F_30	24,68	0,101	0,63	0,004	0,74	4,714E-05	64,91	0,037	26,16	0,012	0,24	0,000	166,42
V1F_31	24,69	0,025	0,64	0,004	0,74	4,714E-05	64,68	0,005	26,04	0,000	0,24	0,000	117,80
V1F_32	24,59	0,174	0,64	0,000	0,74	4,714E-05	65,72	0,019	26,55	0,012	0,24	0,001	117,14
V1F_33	24,30	0,216	0,63	0,004	0,72	0,000E+00	64,32	0,012	25,81	0,008	0,25	0,001	157,35

Tabela A.2: Resultados dos ensaios mecânicos do lote 2 dos vidros comerciais

Referência	Do [mm]	± δDo [mm]	to [mm]	± δto [mm]	m [g]	± δm [g]	E [GPa]	± δE [GPa]	G [GPa]	± δG [GPa]	v	± δv	σr (Mpa)
V2F_1	24,64	0,106	0,64	0,000	0,72	9,4E-05	66,70	0,012	26,86	0,005	0,24	0,000	152,09
V2F_2	24,73	0,061	0,65	0,005	0,72	4,7E-05	66,45	0,060	26,72	0,054	0,24	0,001	210,51
V2F_3	24,78	0,066	0,64	0,004	0,72	4,7E-05	67,08	0,029	27,00	0,026	0,24	0,000	174,52
V2F_4	24,58	0,111	0,64	0,004	0,71	4,7E-05	66,50	0,012	26,43	0,285	0,25	0,000	177,84
V1F_5	24,52	0,094	0,64	0,000	0,71	8,2E-05	67,00	0,054	26,99	0,017	0,24	0,002	94,26
V2F_6	24,36	0,118	0,64	0,004	0,70	0,0E+00	66,38	0,034	26,60	0,005	0,25	0,000	140,72
V2F_7	24,39	0,056	0,64	0,004	0,70	1,2E-04	67,38	0,008	27,30	0,000	0,23	0,000	157,22
V2F_8	24,68	0,067	0,64	0,004	0,72	4,7E-05	66,95	0,000	27,03	0,000	0,24	0,000	144,14
V2F_9	24,62	0,063	0,64	0,000	0,72	0,0E+00	67,13	0,005	26,98	0,000	0,24	0,000	158,56
V2F_10	24,72	0,132	0,64	0,004	0,72	4,7E-05	67,62	0,012	27,29	0,005	0,24	0,000	79,19
V2F_11	24,50	0,029	0,64	0,005	0,71	4,7E-05	66,46	0,005	26,80	0,019	0,24	0,000	134,11
V2F_12	24,43	0,125	0,64	0,004	0,71	4,7E-05	66,28	0,005	26,56	0,000	0,25	0,000	206,81
V2F_13	24,78	0,049	0,64	0,000	0,73	4,7E-05	66,96	0,017	26,91	0,009	0,24	0,000	167,05
V2F_14	24,70	0,129	0,64	0,000	0,72	4,7E-05	67,48	0,008	27,37	0,005	0,23	0,000	146,42
V2F_15	24,73	0,090	0,64	0,004	0,72	0,0E+00	66,71	0,012	26,91	0,005	0,24	0,000	113,76
V2F_16	24,89	0,057	0,64	0,007	0,72	1,1E-16	67,44	0,024	27,24	0,028	0,24	0,001	128,21
V2F_17	24,64	0,079	0,64	0,000	0,71	4,7E-05	66,12	0,000	26,55	0,000	0,25	0,000	94,51
V2F_18	24,86	0,025	0,64	0,000	0,73	9,4E-05	66,97	0,000	27,00	0,008	0,24	0,000	98,57
V2F_19	24,60	0,151	0,64	0,000	0,71	1,1E-16	67,43	0,008	27,35	0,005	0,23	0,000	171,08
V2F_20	24,50	0,049	0,64	0,004	0,71	8,2E-05	66,78	0,000	26,94	0,005	0,24	0,000	112,49
V2F_21	24,62	0,083	0,64	0,004	0,71	8,2E-05	66,78	0,031	26,93	0,021	0,24	0,001	95,27
V2F_22	24,63	0,093	0,64	0,000	0,72	0,0E+00	66,38	0,009	26,59	0,000	0,25	0,000	164,40
V2F_23	24,58	0,140	0,64	0,004	0,71	1,1E-16	66,68	0,024	26,84	0,024	0,24	0,001	139,48
V2F_24	24,63	0,035	0,64	0,004	0,71	0,0E+00	67,06	0,008	26,97	0,005	0,24	0,000	74,50
V2F_25	24,78	0,066	0,64	0,004	0,72	0,0E+00	66,98	0,038	26,98	0,037	0,24	0,001	110,72
V2F_26	24,78	0,059	0,64	0,004	0,73	4,7E-05	66,46	0,022	26,68	0,009	0,25	0,000	68,62
V2F_27	24,67	0,185	0,64	0,004	0,72	4,7E-05	66,42	0,158	26,59	0,104	0,25	0,002	138,28
V2F_28	24,75	0,170	0,64	0,004	0,72	1,1E-16	66,83	0,033	26,95	0,021	0,24	0,001	81,48
V2F_29	24,70	0,252	0,65	0,004	0,72	0,0E+00	66,36	0,083	26,66	0,024	0,24	0,000	141,12
V2F_30	24,82	0,058	0,65	0,004	0,73	4,7E-05	67,04	0,012	26,95	0,005	0,24	0,000	106,18

Anexo B

Resultados vidros Corning Gorilla Glass 5[®]

Neste anexo estão os resultados obtidos para a caracterização mecânica dos provetes dos vidros Corning Gorilla Glass 5[®]. Os provetes estão identificados por Gorilla_(ordem do provete). Dado que estes provetes foram produzidos através de processos industriais existiram ensaios que foram realizados pela lei da amostragem.

Tabela B.1: Resultados dos ensaios mecânicos dos provetes Corning Gorilla Glass 5[®]

Referência	D ₀ [mm]	±δ D ₀ [mm]	t ₀ [mm]	±δ t ₀ [mm]	m [g]	±δ m [g]	E [GPa]	±δ E [GPa]	G [GPa]	±δ G [GPa]	ν	±δ ν	σ _f [MPa]
Gor_1	24,84	0,040	0,80	0,000	0,93	0,000	71,58	0,009	29,25	0,005	0,22	0,000	132,25
Gor_2	24,86	0,017	0,80	0,000	0,92	0,000	71,14	0,024	29,08	0,012	0,22	0,000	298,14
Gor_3	24,87	0,006	0,80	0,000	0,93	0,000	71,81	0,009	29,33	0,005	0,22	0,000	165,08
Gor_4	24,87	0,006	0,80	0,000	0,93	0,000	71,83	0,005	29,36	0,005	0,22	0,000	89,36
Gor_5	24,87	0,006	0,80	0,000	0,92	0,000							313,68
Gor_6	24,88	0,006	0,80	0,000	0,93	0,000							220,51
Gor_7	24,87	0,006	0,80	0,000	0,93	0,000	72,64	0,005	29,68	0,000	0,22	0,000	167,63
Gor_8	24,87	0,006	0,80	0,000	0,93	0,000							186,26
Gor_9	24,88	0,010	0,80	0,000	0,93	0,000	71,47	0,009	29,21	0,000	0,22	0,000	354,94
Gor_10	24,88	0,055	0,80	0,000	0,93	0,000							132,56
Gor_11	24,86	0,010	0,80	0,006	0,93	0,000	72,64	0,005	29,68	0,000	0,22	0,000	326,73
Gor_12	24,88	0,006	0,80	0,000	0,93	0,000							238,43
Gor_13	24,87	0,026	0,80	0,006	0,93	0,000							106,98
Gor_14	24,88	0,006	0,80	0,000	0,93	0,000							339,14
Gor_15	24,88	0,010	0,80	0,000	0,93	0,000							258,22
Gor_16	24,88	0,006	0,80	0,000	0,92	0,000							196,28
Gor_17	24,86	0,006	0,80	0,006	0,93	0,000							402,47
Gor_18	24,88	0,012	0,80	0,006	0,93	0,000							269,67
Gor_19	24,88	0,010	0,80	0,006	0,92	0,000	71,18	0,014	29,09	0,000	0,22	0,000	243,38
Gor_20	24,87	0,012	0,80	0,000	0,93	0,000							397,03
Gor_21	24,87	0,023	0,80	0,000	0,93	0,000	72,82	0,029	29,75	0,005	0,22	0,000	272,93
Gor_22	24,87	0,012	0,80	0,000	0,93	0,000							368,94
Gor_23	24,88	0,017	0,80	0,000	0,93	0,000							318,13
Gor_24	24,86	0,010	0,80	0,006	0,93	0,000							193,42
Gor_25	24,87	0,012	0,80	0,000	0,92	0,000							361,63
Gor_26	24,87	0,006	0,80	0,006	0,92	0,000							397,59
Gor_27	24,86	0,012	0,80	0,000	0,93	0,000							307,29
Gor_28	24,88	0,015	0,80	0,006	0,92	0,000							412,63
Gor_29	24,88	0,006	0,81	0,000	0,94	0,000							357,63
Gor_30	24,88	0,006	0,79	0,006	0,92	0,000	73,23	0,009	29,94	0,005	0,22	0,000	56,07
Gor_31	24,82	0,042	0,80	0,000	0,93	0,000							302,02
Gor_32	24,88	0,010	0,80	0,006	0,93	0,000							374,82
Gor_33	24,88	0,006	0,80	0,000	0,93	0,000							369,08
Gor_34	24,88	0,006	0,80	0,000	0,92	0,000							277,38
Gor_35	24,87	0,010	0,80	0,000	0,93	0,000	72,55	0,008	29,65	0,005	0,22	0,000	293,99

Anexo C

Resultados GM3

Neste anexo estão os resultados obtidos para a caracterização mecânica dos provetes GM3. Os provetes estão identificados por GM3_(ordem do provete).

Tabela C.1: Resultados dos ensaios mecânicos dos provetes GM3

Referência	Do (mm)	± δDo (mm)	to (mm)	± δto (mm)	m (g)	± δm (g)	E (GPa)	± δE (GPa)	G (GPa)	± δG (GPa)	ν	± δν	σr (Mpa)
GM3_1	24,50	0,029	2,34	0,031	2,68	4,714E-05	83,51	0,123	33,52	0,012	0,25	0,001	96,45
GM3_2	24,33	0,035	2,14	0,047	2,43	0,000E+00	82,32	0,126	32,73	0,446	0,24	0,002	146,36
GM3_3	24,48	0,008	2,61	0,059	2,96	4,714E-05	81,17	0,084	32,67	0,287	0,24	0,001	124,36
GM3_4	24,32	0,063	2,77	0,082	3,08	4,714E-05	80,36	0,036	32,65	0,022	0,23	0,000	149,21
GM3_5	24,37	0,048	2,74	0,045	3,10	4,714E-05	78,92	0,033	31,91	0,000	0,24	0,001	128,24
GM3_6	24,49	0,015	2,44	0,075	2,78	8,165E-05	79,81	0,036	32,24	0,108	0,24	0,000	137,16
GM3_7	24,27	0,046	2,31	0,055	2,59	0,000E+00	80,94	0,021	32,43	0,017	0,25	0,000	107,20
GM3_8	24,46	0,026	2,24	0,031	2,57	0,000E+00	82,81	0,076	32,95	0,408	0,25	0,001	146,34
GM3_9	24,33	0,049	2,65	0,036	2,95	0,000E+00	79,25	0,061	32,08	0,049	0,24	0,001	120,53
GM3_10	24,42	0,046	2,54	0,064	2,89	0,000E+00	81,35	0,036	32,87	0,024	0,24	0,000	145,30
GM3_11	24,07	0,041	2,14	0,029	2,34	0,000E+00	80,72	0,059	23,60	14,128	0,24	0,000	151,39
GM3_12	24,13	0,099	2,38	0,032	2,63	2,475E-03	83,62	0,038	33,60	0,028	0,24	0,000	49,51
GM3_13	23,99	0,110	2,81	0,048	3,09	4,714E-05	83,28	0,045	33,75	0,041	0,24	0,003	130,89
GM3_14	24,25	0,061	2,48	0,026	2,77	4,441E-16	82,60	0,069	33,46	0,048	0,23	0,001	100,89
GM3_15	24,16	0,103	2,44	0,011	2,70	0,000E+00	82,25	0,387	33,22	0,281	0,24	0,005	99,39
GM3_16	24,26	0,054	2,54	0,040	2,84	4,714E-05	81,42	0,179	32,97	0,130	0,23	0,000	143,18
GM3_17	24,26	0,172	2,59	0,042	2,88	0,000E+00	81,01	0,019	32,59	0,014	0,24	0,000	125,79
GM3_18	24,20	0,169	2,40	0,062	2,65	4,714E-05	82,39	0,548	33,40	0,411	0,23	0,007	100,31
GM3_19	24,32	0,034	2,60	0,051	2,93	0,000E+00	81,53	0,005	32,85	0,000	0,24	0,000	140,58
GM3_20	24,27	0,021	2,54	0,036	2,83	0,000E+00	81,06	0,052	32,67	0,040	0,24	0,001	89,56
GM3_21	24,30	0,114	2,35	0,031	2,64	4,714E-05	83,33	0,042	33,37	0,493	0,24	0,000	76,87
GM3_22	24,35	0,018	2,00	0,018	2,26	4,714E-05	82,27	0,017	33,25	0,481	0,25	0,000	37,61
GM3_23	24,30	0,127	1,90	0,095	2,15	8,165E-05	83,70	0,009	33,39	0,005	0,25	0,000	86,49
GM3_24	24,26	0,053	2,41	0,040	2,70	0,000E+00	80,48	0,267	32,47	0,197	0,24	0,003	121,40
GM3_25	24,10	0,130	1,68	0,025	1,85	0,000E+00	83,60	0,163	33,51	0,119	0,25	0,002	
GM3_26	24,45	0,025	2,59	0,023	2,97	0,000E+00	83,69	0,113	33,64	0,105	0,25	0,002	
GM3_27	24,45	0,005	2,63	0,034	3,00	0,000E+00	83,17	0,068	33,37	0,054	0,25	0,001	
GM3_28	24,46	0,025	2,39	0,043	2,73	4,441E-16	83,92	0,217	33,52	0,257	0,24	0,007	
GM3_29	13,43	10,988	2,78	0,062	3,14	0,000E+00	82,29	0,008	33,22	0,008	0,24	0,000	
GM3_30	24,39	0,040	2,68	0,024	3,06	4,441E-16	83,60	0,025	33,70	0,016	0,24	0,000	
GM3_31	24,47	0,049	2,92	0,036	3,36	4,441E-16	84,65	0,073	34,08	0,042	0,24	0,000	
GM3_32	24,43	0,039	2,80	0,019	3,18	0,000E+00	82,68	0,025	33,16	0,025	0,25	0,000	
GM3_33	24,46	0,050	2,58	0,023	2,97	0,000E+00	84,21	0,019	33,73	0,009	0,25	0,000	
GM3_34	24,52	0,072	2,63	0,032	3,01	4,714E-05	84,24	0,037	33,73	0,009	0,25	0,001	
GM3_35	24,43	0,091	2,57	0,026	2,93	4,714E-05	82,74	0,171	33,22	0,130	0,25	0,002	
GM3_36	24,42	0,034	2,44	0,057	2,76	4,714E-05	82,47	0,165	33,20	0,128	0,25	0,002	
GM3_37	24,45	0,040	2,44	0,016	2,78	0,000E+00	83,79	0,151	33,55	0,108	0,25	0,002	
GM3_38	24,40	0,046	2,72	0,094	3,07	0,000E+00	81,20	0,060	32,65	0,046	0,24	0,000	

Anexo D

Resultados GM3 permutados

Tabela D.1: Resultados detalhados dos vidros permutados a 420°C em KNO_3 a diferentes tempos

Amostra	Tempo (h)	Densidade (g/cm ³)		Transmissão (%)		Massa (g)		Dureza (HV)	
		Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
GM3_KNO3_420_1H	1	2,45 ± 0,01	2,45 ± 0,01	87 λ=704nm	88 λ=702nm	0,69 ± 0,01	0,69 ± 0,01	619 ± 10	633 ± 13
GM3_KNO3_420_1H a	1	2,52 ± 0,01	2,52 ± 0,01	88 λ=704nm	86 λ=749nm	0,82 ± 0,01	0,82 ± 0,01	619 ± 10	631 ± 15
GM3_KNO3_420_3H	3	2,49 ± 0,01	2,47 ± 0,01	91 λ=709nm	91 λ=740nm	0,45 ± 0,01	0,45 ± 0,01	619 ± 10	646 ± 10
GM3_KNO3_420_3H a	3	2,50 ± 0,01	2,51 ± 0,01	91 λ=727nm	92 λ=735nm	0,41 ± 0,01	0,41 ± 0,01	619 ± 10	642 ± 7
GM3_KNO3_420_6H	6	2,50 ± 0,01	2,52 ± 0,01	88 λ=736nm	87 λ=749nm	0,61 ± 0,01	0,60 ± 0,01	619 ± 10	675 ± 13
GM3_KNO3_420_6H a	6	2,47 ± 0,01	2,47 ± 0,01	87 λ=734nm	86 λ=740nm	0,55 ± 0,01	0,55 ± 0,01	619 ± 10	662 ± 12
GM3_KNO3_420_12H	12	2,51 ± 0,01	2,49 ± 0,01	88 λ=734nm	88 λ=724nm	0,59 ± 0,01	0,59 ± 0,01	619 ± 10	706 ± 10
GM3_KNO3_420_12H a	12	2,48 ± 0,01	2,48 ± 0,01	90 λ=736nm	89 λ=708nm	0,59 ± 0,01	0,59 ± 0,01	619 ± 10	***
GM3_KNO3_420_12H b	12	2,48 ± 0,01	2,49 ± 0,01	88 λ=712nm	88 λ=746nm	0,60 ± 0,01	0,60 ± 0,01	619 ± 10	669 ± 13
GM3_KNO3_420_18H	18	2,51 ± 0,01	2,50 ± 0,01	88 λ=727nm	90 λ=719nm	0,61 ± 0,1	0,61 ± 0,1	619 ± 10	715 ± 7
GM3_KNO3_420_18H a	18	2,47 ± 0,01	2,48 ± 0,01	88 λ=741nm	87 λ=721nm	0,60 ± 0,01	0,60 ± 0,01	619 ± 10	706 ± 12
GM3_KNO3_420_24H	24	2,52 ± 0,01	2,52 ± 0,01	85 λ=726nm	85 λ=731nm	0,68 ± 0,01	0,68 ± 0,01	619 ± 10	701 ± 13
GM3_KNO3_420_24H a*	24	2,49 ± 0,01	2,49 ± 0,01	89 λ=732nm	----- **	0,64 ± 0,01	0,64 ± 0,01	619 ± 10	***
GM3_KNO3_420_24H b	24	2,47 ± 0,01	2,48 ± 0,01	79 λ=736nm	74 λ=749nm	0,67 ± 0,01	0,67 ± 0,01	619 ± 10	699 ± 23
GM3_KNO3_420_30H *	30	2,51 ± 0,01	2,49 ± 0,01	86 λ=747nm	----- **	0,55 ± 0,01	0,56 ± 0,01	619 ± 10	745 ± 18
GM3_KNO3_420_30H a	30	2,51 ± 0,01	2,51 ± 0,01	81 λ=750nm	81 λ=741nm	0,60 ± 0,01	0,60 ± 0,01	619 ± 10	718 ± 8
GM3_KNO3_420_30H b	30	2,50 ± 0,01	2,50 ± 0,01	88 λ=726nm	89 λ=724nm	0,48 ± 0,01	0,48 ± 0,01	619 ± 10	721 ± 11
GM3_KNO3_420_36H	36	2,50 ± 0,01	2,50 ± 0,01	86 λ=719nm	90 λ=711nm	0,60 ± 0,01	0,60 ± 0,01	619 ± 10	715 ± 12
GM3_KNO3_420_36H a	36	2,47 ± 0,01	2,47 ± 0,01	81 λ=736nm	81 λ=711nm	0,72 ± 0,01	0,72 ± 0,01	619 ± 10	695 ± 13

* A amostra quebrou após ter sido retirada do banho da permuta iónica

** Resultado impossível de obter devido à quebra da amostra

*** A superfície estava demasiado danificada, o que impossibilitou a medição da dureza. Estas condições de permuta irão ser repetidas noutra amostra

Tabela D.2: Resultados detalhados dos vidros permutados a 450°C em KNO_3 a diferentes tempos

Amostra	Tempo (h)	Densidade (g/cm^3)		Transmissão (%)		Massa (g)		Dureza (HV)	
		Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
GM3_KNO3_450_1H	1	2,48 ± 0,01	2,48 ± 0,01	87 $\lambda=704nm$	80 $\lambda=724nm$	0,71 ± 0,01	0,71 ± 0,01	619 ± 10	660 ± 28
GM3_KNO3_450_1H_a	1	2,48 ± 0,01	2,47 ± 0,01	87 $\lambda=750nm$	86 $\lambda=739nm$	0,64 ± 0,01	0,64 ± 0,01	619 ± 10	656 ± 22
GM3_KNO3_450_3H	3	2,48 ± 0,01	2,46 ± 0,01	87 $\lambda=749nm$	87 $\lambda=711nm$	0,42 ± 0,01	0,42 ± 0,01	619 ± 10	643 ± 15
GM3_KNO3_450_3H_a	3	2,45 ± 0,01	2,46 ± 0,01	88 $\lambda=719nm$	87 $\lambda=711nm$	0,76 ± 0,01	0,76 ± 0,01	619 ± 10	646 ± 7
GM3_KNO3_450_6H	6	2,49 ± 0,01	2,49 ± 0,01	84 $\lambda=729nm$	82 $\lambda=711nm$	0,67 ± 0,01	0,67 ± 0,01	619 ± 10	706 ± 16
GM3_KNO3_450_6H_a	6	2,49 ± 0,01	2,48 ± 0,01	91 $\lambda=701nm$	86 $\lambda=744nm$	0,53 ± 0,01	0,53 ± 0,01	619 ± 10	705 ± 9
GM3_KNO3_450_9H	9	2,49 ± 0,01	2,50 ± 0,01	83 $\lambda=750nm$	85 $\lambda=705nm$	0,52 ± 0,01	0,52 ± 0,01	619 ± 10	696 ± 12
GM3_KNO3_450_9H_a	9	2,48 ± 0,01	2,49 ± 0,01	85 $\lambda=745nm$	86 $\lambda=746nm$	0,63 ± 0,01	0,63 ± 0,01	619 ± 10	695 ± 14
GM3_KNO3_450_12H	12	2,49 ± 0,01	2,49 ± 0,01	78 $\lambda=717nm$	74 $\lambda=745nm$	0,65 ± 0,01	0,65 ± 0,01	619 ± 10	711 ± 11
GM3_KNO3_450_12H_a	12	2,48 ± 0,01	2,48 ± 0,01	89 $\lambda=733nm$	88 $\lambda=701nm$	0,72 ± 0,01	0,73 ± 0,01	619 ± 10	720 ± 14
GM3_KNO3_450_18H	18	2,50 ± 0,01	2,50 ± 0,01	85 $\lambda=745nm$	85 $\lambda=703nm$	0,63 ± 0,01	0,63 ± 0,01	619 ± 10	678 ± 9
GM3_KNO3_450_18H_a	18	2,50 ± 0,01	2,49 ± 0,01	90 $\lambda=706nm$	86 $\lambda=736nm$	0,64 ± 0,01	0,64 ± 0,01	619 ± 10	681 ± 20
GM3_KNO3_450_24H	24	2,50 ± 0,01	2,50 ± 0,01	87 $\lambda=744nm$	85 $\lambda=728nm$	0,68 ± 0,01	0,68 ± 0,01	619 ± 10	668 ± 30
GM3_KNO3_450_24H_a	24	2,48 ± 0,01	2,48 ± 0,01	85 $\lambda=713nm$	84 $\lambda=744nm$	0,67 ± 0,01	0,67 ± 0,01	619 ± 10	657 ± 17
GM3_KNO3_450_30H *	30	2,50 ± 0,01	2,50 ± 0,01	87 $\lambda=715nm$	----- **	0,66 ± 0,01	0,66 ± 0,01	619 ± 10	663 ± 8
GM3_KNO3_450_30H_a	30	2,49 ± 0,01	2,49 ± 0,01	91 $\lambda=750nm$	88 $\lambda=712nm$	0,59 ± 0,01	0,59 ± 0,01	619 ± 10	676 ± 13
GM3_KNO3_450_36H	36	2,50 ± 0,01	2,50 ± 0,01	87 $\lambda=715nm$	85 $\lambda=703nm$	0,62 ± 0,01	0,62 ± 0,01	619 ± 10	650 ± 12
GM3_KNO3_450_36H_a	36	2,46 ± 0,01	2,46 ± 0,01	80 $\lambda=748nm$	82 $\lambda=746nm$	0,66 ± 0,01	0,63 ± 0,01	619 ± 10	653 ± 12
GM3_KNO3_450_90H	90	2,48 ± 0,01	2,49 ± 0,01	87 $\lambda=704nm$	84 $\lambda=744nm$	0,62 ± 0,01	0,63 ± 0,01	619 ± 10	660 ± 10

* A amostra quebrou após ter sido retirada do banho da permuta iónica

** Resultado impossível de obter devido à quebra da amostra

Tabela D.3: Transmissão UV-Vis para a permuta a 420°C

Amostra	$\lambda = 420\text{nm}$			$\lambda = 600\text{nm}$			$\lambda = 750\text{nm}$		
	Antes	Após	Δ (%)	Antes	Após	Δ (%)	Antes	Após	Δ (%)
GM3_KNO3_420_1H	80	82	1,50	85	86	0,99	85	87	1,97
GM3_KNO3_420_1H_a	80	76	-3,89	86	84	-2,46	87	85	-2,47
GM3_KNO3_420_3H	88	88	0,24	90	90	0,27	90	90	-0,07
GM3_KNO3_420_3H_a	88	89	1,30	90	91	1,06	90	90	0,73
GM3_KNO3_420_6H	81	78	-4,34	87	84	-3,06	87	86	-1,22
GM3_KNO3_420_6H_a	81	80	-1,72	85	84	-1,20	86	86	0,03
GM3_KNO3_420_12H	82	78	-4,70	86	86	0,58	87	88	1,18
GM3_KNO3_420_12H_a	85	84	-1,36	89	88	-1,45	89	88	-0,70
GM3_KNO3_420_18H	81	82	0,88	86	87	1,44	88	88	0,44
GM3_KNO3_420_18H_a	82	80	-2,10	87	84	-2,56	87	86	-1,88
GM3_KNO3_420_24H	77	75	-2,44	84	82	-1,66	84	85	0,55
GM3_KNO3_420_24H_a*	84	-----	-----	89	-----	-----	89	-----	-----
GM3_KNO3_420_24H_b	69	63	-9,11	75	71	-6,43	78	74	-5,38
GM3_KNO3_420_30H *	78	-----	-----	84	-----	-----	84	-----	-----
GM3_KNO3_420_30H_a	74	72	-2,77	78	77	-1,49	81	80	-2,11
GM3_KNO3_420_30H_b	83	82	-1,66	85	86	0,91	87	87	-0,29
GM3_KNO3_420_36H	80	83	4,01	84	88	5,87	84	90	6,97
GM3_KNO3_420_36H_a	72	72	0,37	78	78	0,00	81	80	-0,66

Tabela D.4: Transmissão UV-Vis para a permuta a 450°C

Amostra	$\lambda = 420\text{nm}$			$\lambda = 600\text{nm}$			$\lambda = 750\text{nm}$		
	Antes	Após	Δ (%)	Antes	Após	Δ (%)	Antes	Após	Δ (%)
GM3_KNO3_450_1H	80	70	-12,24	84	77	-7,85	84	79	-5,63
GM3_KNO3_450_1H_a	78	76	-2,15	84	84	-0,04	87	85	-1,78
GM3_KNO3_450_3H	78	79	1,48	84	84	0,61	86	86	-0,67
GM3_KNO3_450_3H_a	81	80	-0,91	86	85	-0,92	87	85	-2,00
GM3_KNO3_450_6H	75	77	1,56	81	80	-1,50	82	82	-0,23
GM3_KNO3_450_6H_a	85	82	-3,88	90	84	-6,17	89	85	-4,69
GM3_KNO3_450_9H	73	74	1,48	80	82	2,85	83	84	2,20
GM3_KNO3_450_9H_a	75	77	2,07	82	84	2,19	85	86	1,53
GM3_KNO3_450_12H	68	66	-4,28	75	71	-5,46	77	74	-4,28
GM3_KNO3_450_12H_a	83	81	-2,68	88	85	-3,30	88	88	-0,18
GM3_KNO3_450_18H	79	80	0,67	83	84	1,21	84	84	-0,42
GM3_KNO3_450_18H_a	85	76	-9,78	88	83	-5,69	88	85	-3,28
GM3_KNO3_450_24H	81	79	-2,58	86	83	-2,84	85	84	-1,32
GM3_KNO3_450_24H_a	79	74	-5,83	83	81	-2,05	83	83	-0,38
GM3_KNO3_450_30H *	82	-----	-----	86	-----	-----	86	-----	-----
GM3_KNO3_450_30H_a	86	82	-3,78	89	86	-3,45	91	86	-5,85
GM3_KNO3_450_36H	81	77	-5,15	85	83	-2,06	84	84	-0,27
GM3_KNO3_450_36H_a	74	75	1,22	78	80	1,81	78	81	3,02
GM3_KNO3_450_90H	80	75	-6,64	85	82	-3,67	85	83	-2,23