

VISCOSIDADE DE VIDROS PELO MÉTODO DE PENETRAÇÃO – PARTE I (*) (**)

EDGAR DUTRA ZANOTTO
Depto. de Engenharia de Materiais
Universidade Federal de São Carlos
C.P. 676 – CEP 13560 – São Carlos – SP

ABSTRACT

VISCOSITY OF GLASSES BY THE PENETRATION METHOD – PART I

The penetration method for obtaining viscosity values within the range 10^8 - 10^{12} Pa.s was tested with NBS standard glasses 710 and 711. Based on the analogy between elastic and viscous deformations, equations were derived with a minimum number of assumptions for both spherical and cylindrical indentors. It was shown experimentally, in disagreement with other authors, that both types of indentors can give reliable results for the viscosity coefficient when using sufficiently large glass samples and making allowances for elastic effects observed for small penetrations.

INTRODUÇÃO

A variação da viscosidade (η) com a temperatura é a característica determinante do processo de conformação e tratamento térmico dos artigos de vidro. Além disso, vários problemas como a devitrificação (cristalização descontrolada), presença de bolhas e outros também dependem dessa característica. Em altas temperaturas ($\eta < 10^4$ Pa.s), a viscosidade pode ser determinada pelo método de cilindros rotantes(1) ou pela queda de esferas(2). Para baixo da faixa de trabalho, se aproximando da região de transformação ($10^9 < \eta < 10^{13}$ Pa.s), os métodos de alongação de fibras(3; 4) e flexão de barras(5; 6) são normalmente utilizados nos laboratórios de pesquisa e desenvolvimento. Para controles de rotina, as indústrias empregam métodos mais rápidos e aproximados, tais como

o "Littleton Softening Point", especificado pela norma ASTM C338-57, e a determinação dos pontos de deformação ($\eta = 10^{13,5}$ Pa.s) e de recozimento ($\eta = 10^{12}$ Pa.s) descritos pela norma ASTM C336-64T. Portanto, para se estudar o comportamento reológico de vidros na faixa de transformação deve-se recorrer aos métodos de alongamento de fibras ou flexão de barras. O primeiro método apresenta como limitações a impossibilidade de se obter fibras uniformes com certos vidros e a necessidade de fornos com uniformidade de temperatura numa extensão de 100 mm. O segundo método exige amostras com faces estritamente paralelas e dimensões cuidadosamente caracterizadas.

Frente a essas dificuldades, um método de penetração de indentadores esféricos em discos de vidros foi desenvolvido por Douglas e colaboradores(7). Nemilov(8; 9) quantificou o método de penetração de indentadores cilíndricos de Slavyanski(10). A vantagem do método de penetração é que esse não exige amostras com dimensões estritamente controladas e nem fornos especiais. Apesar disso, esse método não foi bem aceito pelos tecnólogos de vidro devido as aproximações envolvidas na dedução das equações finais da viscosidade e dos resultados controversos obtidos por diferentes autores(8; 9; 10; 11; 12; 13; 14). Além desses problemas, certos pesquisadores como Brückner e Demharter(15) e Exnar e colaboradores(16) sugeriram que indentadores cilíndricos não são apropriados para determinação da viscosidade.

Os objetivos deste trabalho são: I) deduzir as equações para viscosidade minimizando o número de aproximações; II) testar o método de penetração com diversos indentadores cilíndricos e esféricos em amostras vítreas de dimensões variáveis. Com isso, tentar-se-á mostrar as possíveis causas das discrepâncias entre os trabalhos citados em (8; 9; 10; 11; 12; 13; 14) e a real aplicabilidade do método de penetração para determinação da viscosidade de vidros.

DEDUÇÕES TEÓRICAS

Trouton(18) demonstrou em 1906 que há uma perfeita analogia entre as equações que relacionam tensões e gradientes de velocidade num meio viscoso e as equações que relacionam tensões e deformações em sólidos elásticos. Nesse caso, as equações da teoria da elasticidade podem ser aplicadas a meios puramente viscosos se a deformação ϵ for substituída pela taxa de deformação $d\epsilon/dt$ e o módulo de rigidez G pela viscosidade η .

a) **Indentadores Esféricos** – se duas esferas elásticas em contato são pressionadas, pode-se mostrar(19) que a deformação ϵ a uma distância r do centro da área de contato (Figura 1) é dada por:

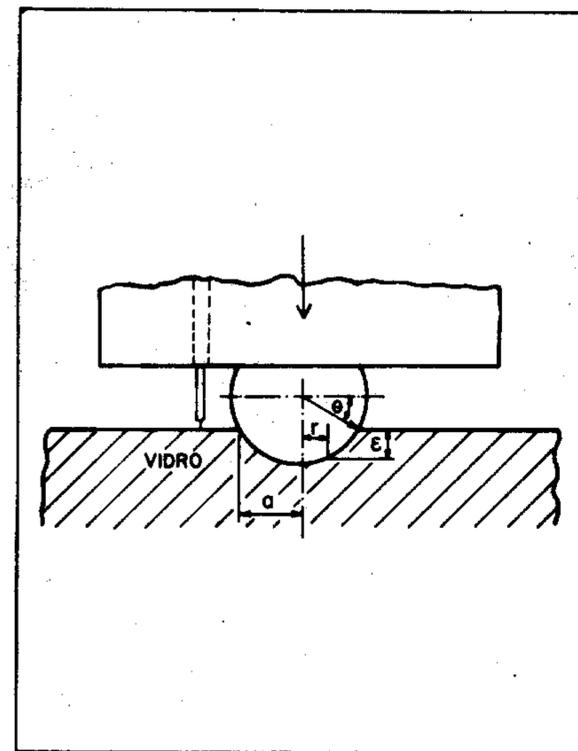


Figura 1 – Indentador esférico penetrando numa amostra de vidro.

(*) Trabalho realizado no Department of Ceramics, Glasses and Polymers da Universidade de Sheffield, UK. Apresentado ao 27º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, Junho de 1983.

(**) Este trabalho recebeu o prêmio "Associação Brasileira de Cerâmica" de 1983 da Associação Brasileira de Cerâmica.

$$\epsilon(r) = \frac{P_o \pi}{4a} (2a^2 - r^2)$$

$$\left[\frac{(1 - \mu_1^2)}{E_1} + \frac{(1 - \mu_2^2)}{E_2} \right] \quad (A)$$

onde E é o módulo de elasticidade, μ o coeficiente de Poisson, $P_o = 3P/2\pi a^2$ a pressão máxima, P a força aplicada e a o raio do círculo de contato.

Se uma das esferas for infinitamente rígida (o indentador metálico é muito mais rígido que o vidro aquecido) o termo $(1 - \mu_1^2)/E_1$ é nulo. Utilizando-se da relação $E = 2G(1 + \mu)$, para $r \rightarrow 0$, a equação (A) fica:

$$\epsilon(o) = \frac{3P(1 - \mu)}{8aG}. \text{ Então, da analogia}$$

de Trouton ($\dot{\epsilon} \rightarrow \frac{d\epsilon}{dt}$; $G \rightarrow \eta$) se obtém:

$$\eta = \frac{3P(1 - \mu)}{8a(d\epsilon/dt)} \quad (B)$$

O raio do círculo de impressão, a, é relacionado com a profundidade de penetração, $\epsilon(r=0)$, pela expressão $\epsilon(2R - \epsilon)^2 = a^2$, onde R é o raio da esfera rígida. Se, $a = R \cos \theta$ e $\epsilon = R(1 - \sin \theta)$, o coeficiente de viscosidade pode ser obtido pela integração da equação (B) que fica:

$$\eta = \frac{9P(1 - \mu)}{16(2R)^{1/2} F(\epsilon)} t \quad (C)$$

onde:

$$F(\epsilon) = \frac{3}{32} (2R)^{3/2} [\pi - 2\theta - \sin \theta]$$

$$e: \theta = \arcsen [1 - (\epsilon/R)] \text{ (rad)}$$

Para pequenas penetrações, $\epsilon \ll 2R$, $F(\epsilon) \rightarrow \epsilon^{3/2}$ (17). Assumindo que os vidros são incompressíveis ($\mu = 0,5$), a equação (C) fica:

$$\eta = \frac{9P}{32(2R)^{1/2} \epsilon^{3/2}} t \quad (D)$$

Essa expressão tem sido utilizada por alguns autores(7; 15; 16; 17) e será discutida mais tarde.

b) **Indentadores Cilíndricos** — a deformação elástica, ϵ , produzida por um

indentador plano absolutamente rígido em uma placa semi-infinita foi deduzida por Streicher(20):

$$\epsilon = m \frac{(1 - \mu^2)P}{\pi^{1/2} ER} \quad (E)$$

Onde R é o raio da base do indentador e $m = 16/3\pi^{3/2}$ para indentadores cilíndricos. Utilizando-se da analogia de Trouton(18) e substituindo E, a equação E fica:

$$\eta = m \frac{(1 - \mu)P}{2\pi^{1/2} Rv} \quad (F)$$

onde $v = d\epsilon/dt$ é a velocidade de penetração. Essa expressão, assim como as equações (C) e (D), negligencia o fato dos vidros serem viscoelásticos, e cujo comportamento reológico pode ser melhor entendido através do modelo de Burger (Figura 2): os elementos visco-

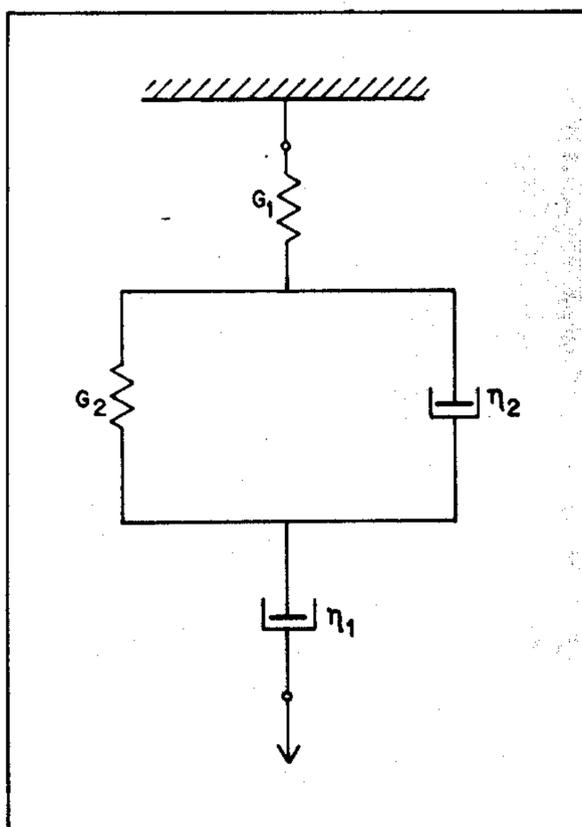


Figura 2 — Modelo de Burger para um sólido caracterizado por deformações elásticas retardadas e fluxo viscoso. A conexão paralela de G e η representa o modelo de Kelvin.

elásticos, G_1 , são conectados em série com o modelo de Kelvin, que é uma combinação de elementos viscosos, η_2 , e elásticos, G_2 , em paralelo. Esse modelo reflete as propriedades elásticas retardadas dos vidros.

A taxa de deformação total, com uma tensão constante σ , é a soma da taxa de deformação viscosa de Newton,

$d\epsilon_n/dt = \sigma/\eta_1$, e da taxa de deformação do sólido de Kelvin $d\epsilon_k/dt = -(\eta_2/G_2)d^2\epsilon_k/dt^2$ (20). Como $\epsilon_k =$

$$\sigma/G_2 \left[1 - \exp\left(-\frac{G_2}{\eta_2}t\right) \right], \text{ para qual-}$$

quer instante se obtém:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta_1} \left[1 + \frac{\eta_1}{\eta_2} \exp\left(-\frac{G_2}{\eta_2}t\right) \right] \quad (G)$$

A tensão externa σ e a deformação elástica do sólido ϵ são relacionadas pela expressão $\sigma = G\epsilon$. Quando $t \rightarrow \infty$, na prática quando $t \gg \eta_2/G_2$, correspondendo o fluxo Newtoniano, a equação (G) fica:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{G\dot{\epsilon}}{\eta} \quad (H)$$

que é equivalente à equação (F) a qual foi deduzida assumindo ausência de efeitos elásticos. Portanto, pode-se concluir que o valor da viscosidade, obtido experimentalmente através da equação (F), só tem significado se a medida da taxa de deformação for efetuada após um certo período de tempo decorrido da aplicação da carga $t \gg \eta/G$. Para vidros comuns na faixa de transformação, $G \approx 2.10^{10}$ Pa e $\eta \approx 10^{12}$ Pa.s e, portanto a medida deve ser efetuada após um tempo $t \gg 50$ s. O mesmo argumento é válido para a determinação da viscosidade através da Equação (D). Finalmente, deve ser enfatizado que o coeficiente de Poisson μ varia de 0,2 a 0,3 para os vidros, mas todas as expressões para determinação da viscosidade, inclusive as dos métodos de extensão de fibras e flexão de barras, assumem $\mu = 0,5$. Neste estudo empregou-se o valor de 0,5 para comparação com outros trabalhos, mas somente a utilização do valor correto de μ pode fornecer o valor real da viscosidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

A técnica de obtenção da viscosidade pelo método de penetração consiste na medida, a uma certa temperatura, da profundidade de penetração de um indentador rígido numa amostra de vidro sob a ação de uma carga.

Resumidamente, o equipamento consiste em: a) Um forno tubular vertical-

mente móvel. b) Uma coluna de sílica vítrea para suporte da amostra. c) Um tubo de sílica conectado a um suporte no qual os pesos são colocados. O indentador é inserido no final desse tubo (Figura 3). A carga utilizada neste

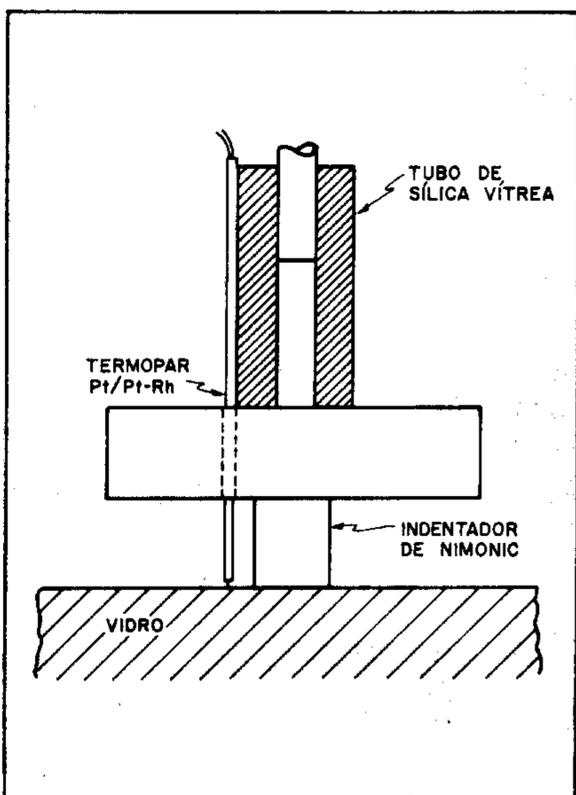


Figura 3 — Indentador cilíndrico utilizado.

trabalho foi de 2,26 kgf. d) Para viscosidades entre 10^8 e 10^{12} Pa.s, foram empregados indentadores cilíndricos de Nimonic com diâmetros de 1 a 2 e 3,85 mm e indentadores esféricos de aço inoxidável com 3,81 mm. e) Um sensor de capacitância com acessórios para medidas de penetração. A calibração foi tal que 1 mm de penetração correspondia a 140 mm no registrador gráfico. f) Um sistema hidráulico para acionamento da carga.

A temperatura foi mantida dentro de $\pm 0,5^\circ\text{C}$ com um controlador proporcional e medida com um termopar de Pt/Pt-Rh calibrado. O termopar passava pelo indentador perfurado e tocava a amostra (Figura 3). As amostras de vidro eram discos de 10 a 30 mm de diâmetro e 2 a 10 mm de espessura. As faces foram polidas com SiC e Ce_2O_3 e eram planas e paralelas.

Para testar a aplicabilidade das teorias descritas anteriormente, equações (C) e (D) para indentadores esféricos e equação (F) para indentadores cilíndricos, assim como a precisão e reprodutibilidade das medidas, foram usados dois vidros padrões fornecidos pelo U.S.

National Bureau of Standards (NBS 710 e NBS 711). O NBS 710 é um vidro do tipo soda-cal-sílica e o vidro NBS 711 é do tipo cristal ($\text{K}_2\text{O-PbO-SiO}_2$).

RESULTADOS

a) **Influência do Tamanho das Amostras** — Várias amostras do vidro 710 com espessuras de 2 a 4 mm, foram estudadas com indentadores esféricos e cilíndricos os resultados são mostrados na Figura 4. Todos os pontos experimen-

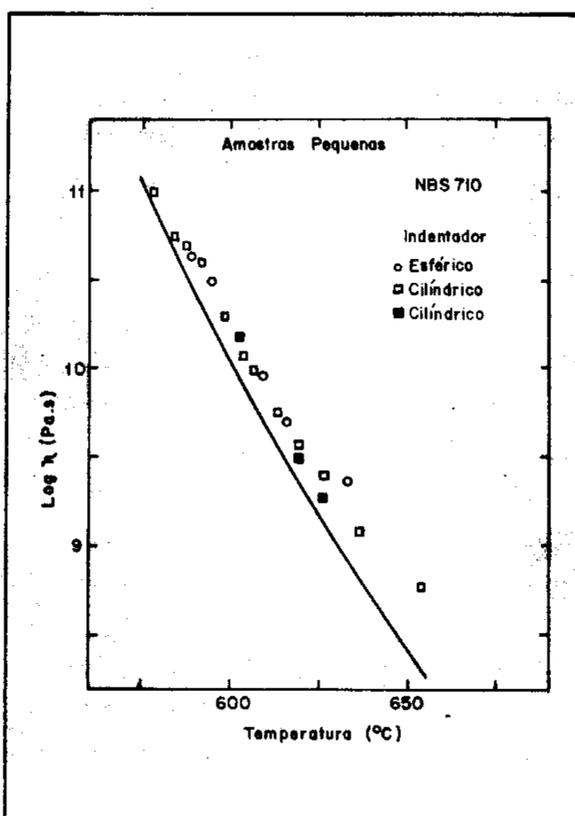


Figura 4 — Curva padrão de viscosidade do vidro NBS 710 (—); pontos experimentais obtidos com pequenas amostras (○; □; ▴).

tais ficam acima da curva padrão de viscosidade fornecida pelo NBS. Como dispunhamos de pouca quantidade do vidro 710, efetuamos os demais experimentos com o vidro 711.

A Figura 5 mostra a curva padrão para o vidro 711 e os pontos experimentais para amostras grandes (8 - 10 mm de espessura, 20 - 30 mm de diâmetro) e pequenas (3 mm de espessura, 10 mm de diâmetro). Para amostras grandes, há uma boa concordância entre a curva experimental, obtida com os diferentes indentadores e a curva padrão na faixa de 10^8 - 10^{11} Pa.s. Para viscosidade mais altas, são observados pequenos desvios (0,1 a 0,2 em $\log \eta$). Para amostras de pequeno tamanho, a mesma discrepância observada para o vidro 710 também é verificada, i.e., a curva experimental fica acima da curva padrão.

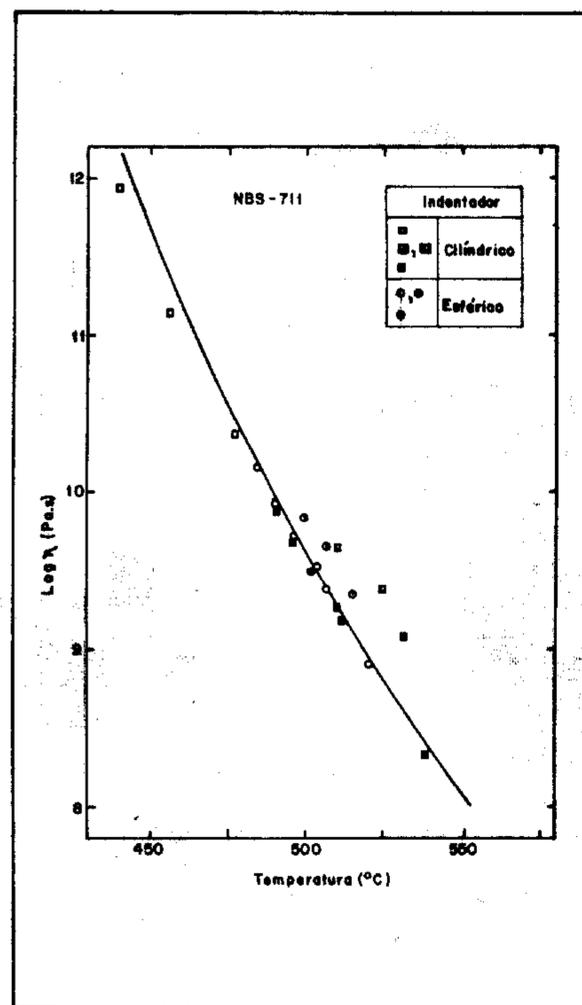


Figura 5 — Curva padrão de viscosidade do vidro NBS 711 (—). Pontos experimentais obtidos com amostras grandes e pequenas.

Indentador	Amostra
Esférico	○ 9,0 mm
	⊙ 2,8 mm
Cilíndrico ($\phi = 1$ mm)	□ 9,0
($\phi = 2$ mm)	▣ 9,0 / 2,8
($\phi = 3,85$ mm)	□ 9,0

b) **Indentadores Cilíndricos Versus Esféricos:**

b.1) **Indentadores Cilíndricos** — A Figura 6 mostra a viscosidade de penetração, v , de um indentador cilíndrico com 2 mm de diâmetro, em função da profundidade para amostras grandes e pequenas. Para amostras grandes, pode-se notar que v inicialmente diminui bastante, tendendo a um valor constante para uma dada viscosidade. Para amostras mais finas, há um decréscimo contínuo e pronunciado de v conforme aumenta a profundidade de penetração. Isso explica porque os valores de viscosidade obtidos com amostras pequenas aumentam com a profundidade de penetração e ficam acima da curva padrão.

b.2) **Indentadores Esféricos** — Pode-se mostrar que as funções $F(\epsilon)$ e $\epsilon^{3/2}$ das equações (C) e (D) são concordantes para pequenas penetrações. A concordância piora conforme ϵ aumenta. Por outro lado, a Figura 7 mostra que os gráficos de $F(\epsilon)$ vs. tempo de penetração são curvas para curtos tempos (pequenos ϵ) tornando-se retilíneos para

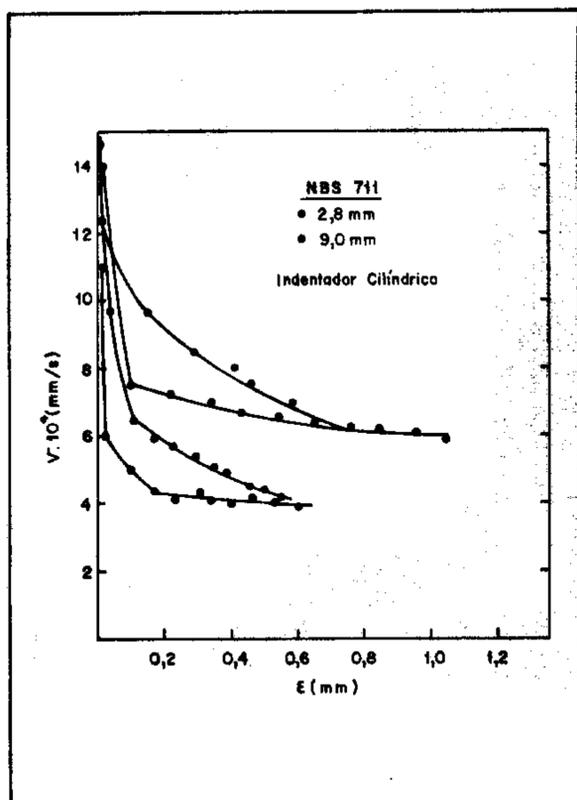


Figura 6 — Velocidade de penetração de um indentador cilíndrico em amostras com 2,8 mm (●) e 9,0 mm (○) de espessura. Cada curva corresponde a uma temperatura distinta.

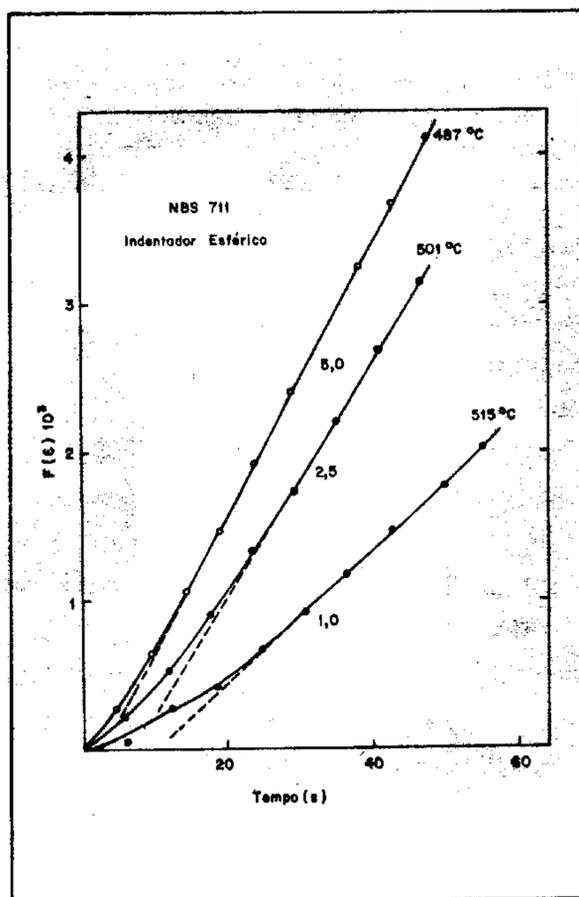


Figura 7 — Curvas $F(\epsilon)$ versus tempo para um indentador esférico.

maiores deformações. Portanto, a inclinação dessas curvas, que é inversamente proporcional ao coeficiente de viscosidade, aumenta com a penetração para pequenas profundidades. Então, valores de viscosidade obtidos para pequenas penetrações serão maiores que os valores reais, e o uso da equação (D) levará a valores errôneos para a viscosidade, pois esta foi deduzida para baixos valores de ϵ . Somente a equação (C) pode fornecer resultados confiáveis.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A acentuado decréscimo inicial da velocidade de penetração de indentadores cilíndricos e a não linearidade dos gráficos $F(\epsilon)$ vs. ϵ para pequenos tempos de penetração são, provavelmente, relacionados a efeitos retardados, conforme mostrado (teoricamente) pela Equação (G) e experimentalmente pelas Figuras 6 e 7. Portanto, pode-se concluir que as propriedades elásticas dos vidros tem um papel importante no início da deformação, e então as medidas de viscosidade devem ser efetuadas após um certo tempo da aplicação da carga. Este tempo é proporcional à viscosidade. O método de penetração, com indentadores esféricos — Equação (C) — e cilíndricos — Equação (E) —, pode fornecer valores confiáveis para a viscosidade (Figura 5), contanto que, além das precauções normais (controle e medidas de temperaturas rigorosas, calibração instrumental, etc) os efeitos elásticos sejam levados em conta e as amostras sejam bem maiores que os indentadores. Essa precaução minimiza os efeitos das bordas (end effects) que aparecem, pois quanto mais fina for a amostra maior será a alteração do campo de forças de reação produzida pela parte elástica do

meio viscoelástico. Tais argumentos podem explicar os resultados controversos na literatura.

Deve-se enfatizar que as velocidades de penetração de indentadores cilíndricos não atingem um valor estritamente constante mesmo em amostras grandes. Isso é devido ao aumento da área de fricção com a penetração, e seria recomendável um teste de um indentador com o perfil mostrado na Figura 8.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Peter F. James da Universidade de Sheffield (UK) pelas discussões mantidas no decorrer da parte experimental deste trabalho e aos Doutores Carlos Gonzales Oliver do Battele, Centro de Recherche de Genève (Suíça) e Eduardo A. Marti do INTI (Argentina), pela revisão do material manuscrito e comentários.

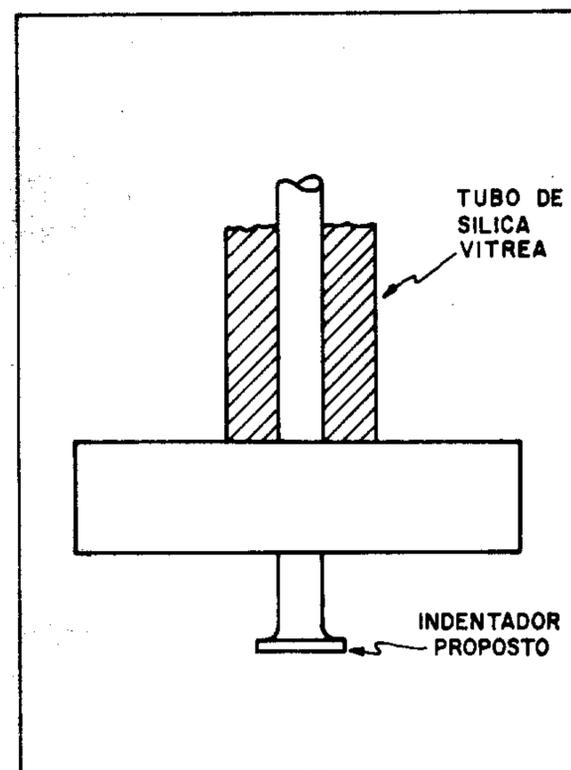


Figura 8 — Indentador cilíndrico proposto.

Referência

1. Dietzel, A. e Bruckner, R. — Aufbau eines Absolutviskosimeters für hohe Temperaturen und Messung der Zähigkeit geschmolzener Borsäure für Eichzwecke. *Glastech. Ber.* 28, 455 (1955).
2. Shartsis, L. e Spinner, S. — Viscosity of Molten Silicates. *J. Res. Naté. Bur. Stand.* 46, 176 (1951).
3. Lillie, H.R. — *J. Am. Ceram. Soc.* 14, 502 (1931).
4. Lillie, H.R. — Re-evaluation of Glass Viscosities at Annealing and Strain Points. *J. Am. Ceram. Soc.* 37, 111 (1954).
5. Hagy, H.E. — Experimental Evaluation

- of Beam-Bending Method of Determining Glass Viscosities in the Range of 10^8 to 10^{15} Poises. *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 93 (1963).
6. Hagy, H.E. — Rheological Behaviour of Glass. *J. Can. Ceram. Soc.* **37**, LXV (1968).
 7. Douglas, R.W.; Armstrong, W.L. Edward, J.P. e Hall, D. — A Penetration Viscosimeter. *Glass Tech.* **6**, 52 (1965).
 8. Nemilov, S.V. e Petrovski, G.T. — A New Method for Measurement of the Viscosity of Glasses. *J. Appl. Chem. USSR* **36**, 208 (1963).
 9. Nemilov, S.V. — A Theoretical and Experimental Justification of the Method of Measuring the Viscosity of Glass by the Indentation of a Plate by a Solid Indentor. *Soviet J. Glass. Phys. Chem.* p. 137, tradução de *Fiz. Khim. Stekla* **3**, 148 (1977).
 10. Slavyanskii, V.T.; Krestinokova, E.N. e Boreiko, W.M. — A New Method for Measuring the Viscosity of Glass in the Range of 10^5 to 10^{14} Poises. *Glass & Ceram.* **19**, 601 (1962).
 11. Watanabe, A. — Empirical Equation for Penetration Viscosimeters. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **53**, 259 (1974).
 12. Kokovkin, A.P. Equation for Impression Viscosimeters. *Glass & Ceram.* p. 438, tradução de *Steklo i Keramika*, **7**, 10 (1972).
 13. Kunugi, M.; Ota, R. e Yamate, T. — A Penetration Viscosimeter for Determining Viscosity of Glass. *J. Soc. Mater. Sci. Japan* **15**, 567 (1966).
 14. Kelley, J.E.; Roberts, T.D. e Harris, H.M. — A Penetrometer for Measuring the Absolute Viscosity of Glass. *U.S. Bur. Mines, Rep.* 6358 (1964).
 15. Bruckner, R. e Demharter, G. — Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit von Penetrationviskosimetern. *Glastech Ber.* **48**, 12 (1975).
 16. Exnar, P. et al. — Experience with the Penetration Viscosimeter. *Silikaty* **24**, 169 (1980) Abstract 5116 *Phys. Chem. Glasses* (1982).
 17. Gonzalez-Oliver, C.J.R. — Crystal Nucleation and Growth in $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ Glasses. PhD Thesis, Sheffield University (1979).
 18. Trouton, F.T. — On the Coefficient of Viscous Traction and its Relation to that of Viscosity. *Phil. Mag.* **19**, 426 (1906).
 19. Timoshenko, S. e Goodier, J.N. — Theory of Elasticity. p. 372, MacGraw Hill, London (1951).
 20. Steicher, F. — Zur Theorie des Baugrundes. *Bauingenieur* **48**, 48; **49**, 949 (1926).
 21. De Bast, J. e Gilard, P. — Rheologie du Verre sous Contrainte dans l'Intervalle de Transformation. *Compt. Rend.* **32**, 26 (1965).

Registro na ABC - Trabalho nº 213

NOVOS LIVROS

Diversos Autores — **ENERGIA NUCLEAR EM QUESTÃO** — 2ª Edição — 1981 — Instituto Euvaldo Lodi — Rua Santa Luzia, 685 - 11º andar — 20030 — Rio de Janeiro — RJ. O conteúdo é o seguinte: Panorama energético brasileiro: a) o papel da núcleo-eletricidade; b) um programa nuclear alternativo.

Dois erros em cadeia: a política nuclear e a estrutura organizacional do Programa Nuclear Brasileiro.

O papel da energia nuclear na geração de energia elétrica no Brasil.

Políticas de mercado, industrial e de ciência e tecnologia: o caso do Programa Nuclear Brasileiro.

Nota sobre a criação do Conselho para Assuntos de Energia (COASE) da Confederação Nacional de Indústria (CNI). O livro está a disposição para consulta na Biblioteca da ABC.