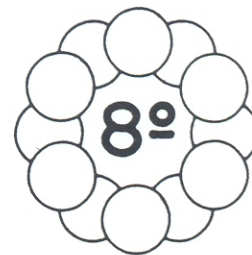




UNICAMP

CRISTALIZAÇÃO SUPERFICIAL EM VIDRO DO SISTEMA
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

ANTONIO VALADÃO CARDOSO
 CETEC/MG
 WILFRID KELLER SCHWABE
 UFMG
 EDGAR DUTRA ZANOTTO
 Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar



cbecimat

SUMÁRIO

Estudou-se a cinética da cristalização na superfície de um vidro comercial do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. Amostras do vidro foram tratadas isotermicamente a 750°C , 775°C e 800°C por períodos de 3 a 65 horas. A análise das superfícies devitrificadas foi acompanhada por microscopia ótica e eletrônica, difração de raios-X e EDS. Com auxílio de metalografia quantitativa e da teoria clássica de transformações de fases foi possível obter parâmetros microestruturais relativos à cristalização do vidro.

INTRODUÇÃO

Os mecanismos que governam a nucleação e crescimento de fases cristalinas nas superfícies vítreas têm sido objeto de poucos estudos quantitativos [1,2] talvez porque os estudiosos de transformações de fases em vidros preocupam-se mais em analisar qualitativamente o papel que as superfícies desempenham no processo de devitrificação. Assim, vários trabalhos foram realizados [3,4,5,6] na década de 60 buscando entender a influência de superfícies externas, bolhas e trincas no processo de devitrificação. Estas abordagens são, entretanto, insuficientes para caracterizar o fenômeno.

O advento de novos vidros, cuja utilização requer seções ou filmes finos do material, como é o caso das fibras óticas e dos vidros metálicos [7] tem indicado a necessidade de avançar no entendimento acerca da cristalização superficial.

O enfoque deste trabalho, então, priorizou uma abordagem quantitativa do fenômeno e o modelo utilizado para estudar o crescimento das fases cristalinas na superfície do vidro, após tratamentos isotérmicos, é aquele proposto pela teoria clássica de transformações de fases [8].

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O material utilizado foi um vidro comercial do tipo "float" com a seguinte composição química:

$\text{SiO}_2 = 74,91\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 10,51\%$; $\text{CaO} = 9,25\%$;
 $\text{MgO} = 3,61\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,94\%$ $\text{K}_2\text{O} = 0,47\%$ e
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,30\%$.

As amostras foram obtidas na forma de placas planas com espessura de 4mm. Estas foram cortadas em pedaços de (5x5x4)mm. Três séries de tratamentos térmicos foram realizadas nas temperaturas de $(750 \pm 2)^\circ\text{C}$, $(775 \pm 2)^\circ\text{C}$ e $(800^\circ\text{C} \pm 2)^\circ\text{C}$ por períodos de 3 a 65 horas. Uma quarta série de tratamentos foi realizada para se observar o comportamento da superfície frente a alterações de sua estrutura original. Ao final de cada tratamento as amostras eram resfriadas ao ar e, posteriormente, embutidas a frio com resina acrílica. Nas três primeiras séries de tratamentos não foi executado nenhum polimento ou ataque químico na superfície original. A limpeza das superfícies, antes e depois do tratamento, foi feita com acetona. A evolução das microestruturas devitrificadas foi acompanhada por microscopia ótica e eletrônica, análise por espectrometria de energia dispersa e difração de raios-X. Na determinação dos parâmetros microestruturais utilizou-se microscopia quantitativa [9]. Medidas de viscosidade em altas e baixas temperaturas foram feitas para cotejar os valores de energia de ativação calculados para o processo de cristalização com a energia de ativação para o fluxo viscoso. Como apoio ao estudo dos mecanismos de cristala-

lização deste vidro realizaram-se experimentos de alteração da superfície original (lixamento e polimento) e análise por espectrometria infravermelha de reflexão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cinco diferentes morfologias ocorreram sistematicamente na matriz vítrea. Após os tratamentos térmicos três fases cristalinas foram identificadas: devitrita ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$), Figura 4; diopsita ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), Figura 5; e quartzo (SiO_2), Figura 6. Não se conseguiu identificar as morfologias apresentadas na Figura 7. A evolução do número de policristais de devitrita por unidade de área (N_d) versus o tempo de tratamento térmico a 800°C é apresentado na Figura 1. O referido gráfico indica que essa evolução independe do tempo e situa-se em torno de dois níveis, um superior (~ 2400 policristais/ mm^2) e outro inferior (~ 500 policristais/ mm^2). A ocorrência desses dois níveis repetiu-se também nas temperaturas de 750°C e

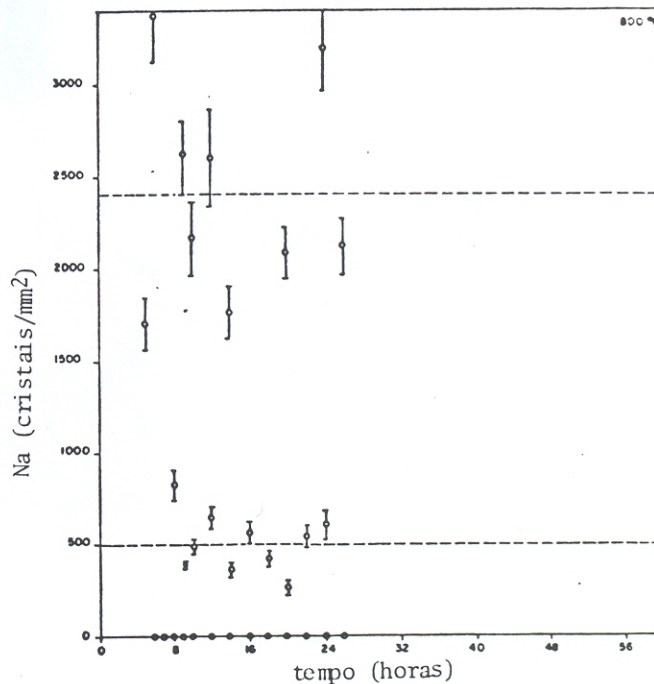


Figura 1. Devitrita: número de policristais por unidade de área em função do tempo de tratamento térmico a 800°C .

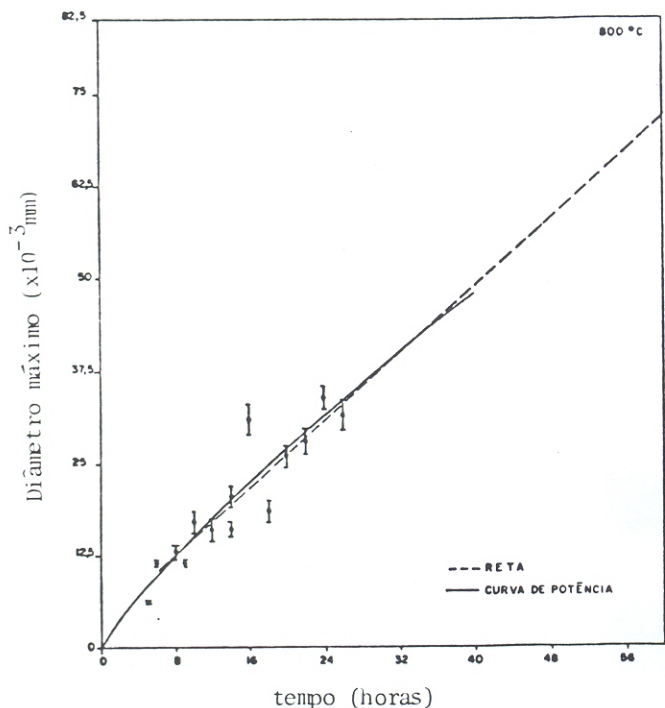


Figura 2. Devitrita: diâmetro máximo dos policristais em função do tempo de tratamento térmico a 800°C.

775°C e os valores superior e inferior de N_a aproximam-se dos indicados acima. Concluiu-se, portanto, que a nucleação da devitrita na superfície do vidro é heterogênea e instantânea com $I(t)=0$ (velocidade de nucleação é nula). Ainda nesse gráfico é importante observar

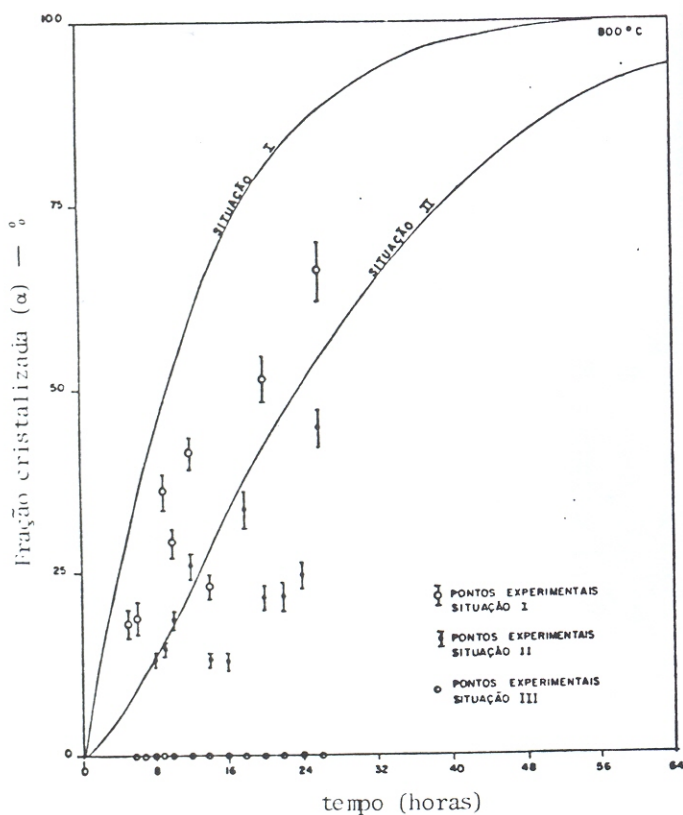


Figura 3. Devitrita: fração cristalizada (α) em função do tempo de tratamento térmico a 800°C.

a existência de um "nível zero" de nucleação referente às amostras que foram submetidas a tratamento de até 26 horas e não se cristalizaram. Removendo-se a camada superficial, através de lixamento e polimento, e realizando o novo tratamento térmico a superfície devitrificava-se. A Figura 8 apresenta o fenômeno. A região cristalizada somente foi obtida após o lixamento e polimento de amostras previamente tratadas durante 20 horas a 800°C e novamente tratadas durante 10 horas a 800°C.

A Figura 2 mostra o gráfico do diâmetro máximo do policristal de devitrita em função do tempo de tratamento térmico a 800°C. A disposição dos dados experimentais parece indicar que o crescimento da devitrita é controlado pela combinação dos mecanismos de difusão e interface cristal/matriz vítrea. Os valores experimentais obtidos para o coeficiente de Avrami, m , estão entre 0,5 e 1,5 (Tabela I) e confirmam a hipótese de que o crescimento dos cristais de devitrita ocorrem na forma de fibras que, ao crescerem radialmente, resultam numa morfologia final esferulítica do policristal (Figura 4). A diopsita, por outro lado, tem seu crescimento controlado por difusão pois sua composição química difere em muito da composição da matriz. Apesar do valor obtido para m (diopsita) - Tabela I - ser próximo de 1, a análise de micrografias indicou que o crescimento cristalino deste silicato de magnésio ocorre bidimensionalmente, na forma de placas (Figura 5). O crescimento dos policristais de quartzo (Figura 6) também ocorre por difusão na forma de fibras.

Tabela I. Valores calculados do coeficiente de Avrami m .

TEMPERATURA	Devitrita		Diopsita
	SITUAÇÃO I	SITUAÇÃO II	
750	1,31	1,20	-
775	0,43	1,24	-
800	1,10	1,39	1,10

A Figura 3 apresenta a evolução da fração cristalizada da devitrita em função do tempo de tratamento. Os dados experimentais indicam bom acordo com as curvas teóricas, obtidas por regressão não-linear tendo como base a equação de Johnson-Mehl-Avrami

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^m) \quad (1)$$

onde α é a fração cristalizada da nova fase, k está relacionado com a velocidade de crescimento (U), morfologia e velocidade de nucleação (I), m é o índice de morfologia da cristalização e t é o tempo em horas. As duas curvas teóricas calculadas representam os dois níveis de nucleação obtidos para a devitrita. Nota-se que a transformação é pouco sensível ao fato do valor do número de cristais/área ser superior ou inferior (vide Figura 1) e reforça a hipótese de que a mudança de fase vidro \rightarrow devitrita depende apenas do crescimento de um número fixo de núcleos.

As energias de ativação (Q) estão apresentadas na Tabela II e indicam que o valor da barreira energética a ser vencida pelo fluxo viscoso é da mesma ordem de grandeza daquela necessária ao crescimento das fases cristalinas.

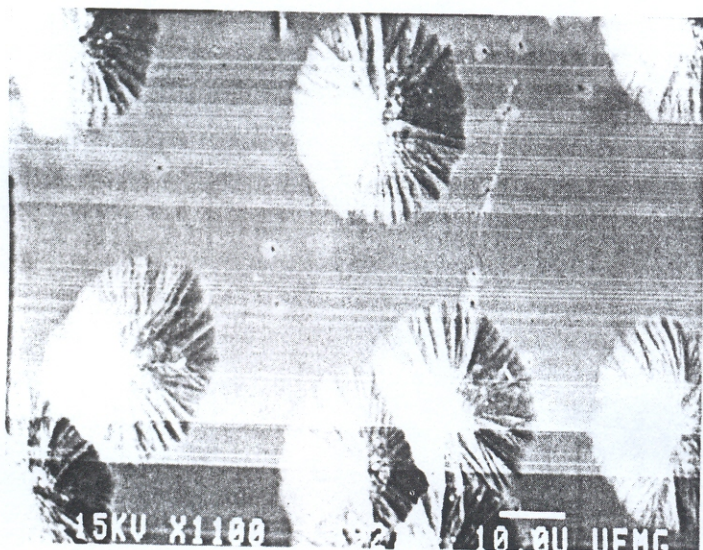


Figura 4. Micrografia de policristais de devitrita. Amostra tratada durante 10 horas a 800°C. Sem ataque. Micrografia do MEV. Aumento: 1100x.

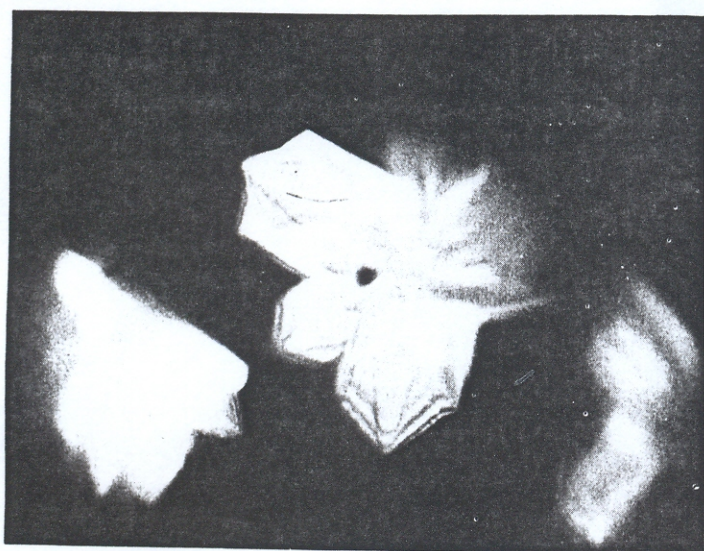


Figura 5. Micrografia de policristais de diopsita. Amostra tratada durante 18 horas a 800°C. Aumento: 1600x.

Tabela II. Valores calculados da energia de ativação para cristalização superficial (Q), energia de ativação para crescimento dos cristais (Q_c) e energia de ativação para o fluxo viscoso (Q_η).

	Q (kcal/mol) (750°C - 800°C)		Q_c (kcal/mol) (750°C - 800°C)			Q_η (kcal/mol)	
	Situação I	Situação II	U_I	U_{II}	U	Altas temperaturas (1100°C - 1300°C)	Baixas temperaturas (560°C - 710°C)
Devitrita	77,66	58,21	43,10	26,00	71,30		
Diopsita	—		41,10				
Fluxo viscoso						18,80	45,20

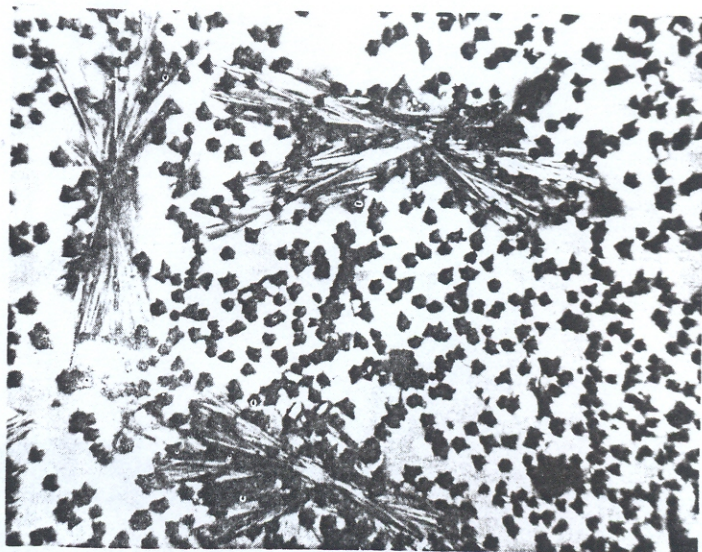


Figura 6. Micrografia de policristais de quartzo. Amostra tratada durante 16 horas a 800°C. Sem ataque. Aumento: 100x.

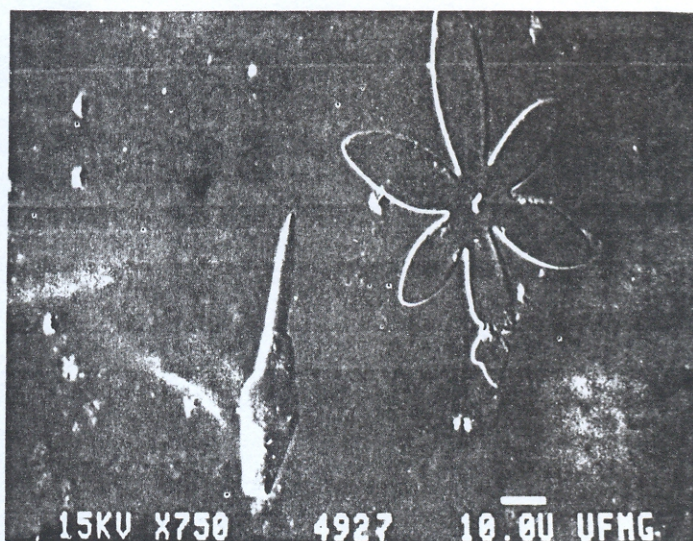


Figura 7. Micrografia de rosãcea e bastonete. Amostra tratada durante 5 horas a 750°C. Sem ataque. Micrografia do MEV. Aumento: 750x.

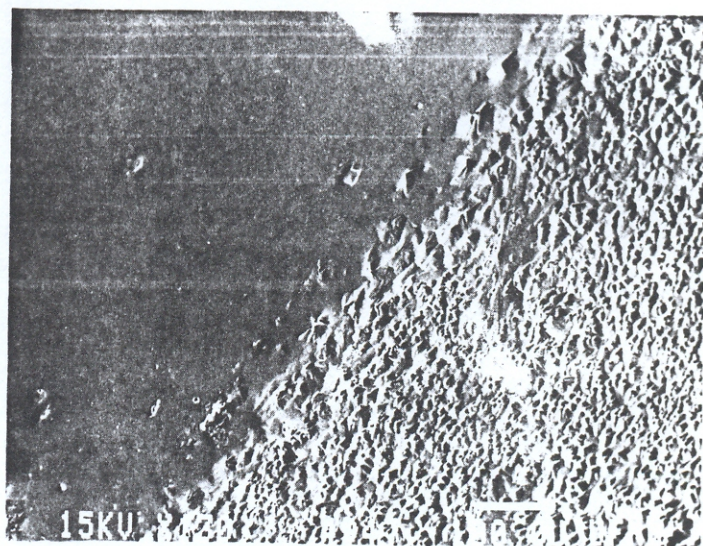


Figura 8. Micrografia de amostra tratada durante 20 horas a 800°C. Depois de lixada e polida a amostra foi novamente tratada durante 10 horas a 800°C. A região não devitrificada não foi afetada pelo lixante e polimento. Micrografia obtida do MEV. Aumento: 150x.

CONCLUSÕES

A nucleação das fases cristalinas na superfície deste vidro é heterogênea, e ocorre a partir de um número fixo de sítios.

Em seus estágios iniciais, as frações superficiais transformadas (α) de devitrita e diopsita apresentam bom acordo com as curvas sigmoidais obtidas pelo emprego da equação de JMA.

Cabe, a partir destes resultados, ampliar o estudo para outros sistemas formadores de vidros associando a aplicação da teoria clássica às novas técnicas de análise de superfície para que se possua, enfim, um quadro mais nítido da influência dos fenômenos de superfície na cinética da cristalização de vidros.

REFERÊNCIAS

- 1 James, P.F.; Kinetics of Crystal Nucleation in Silicate Glasses. J. Non-cryst. Sol., 73 : 517 - 40, 1985.
- 2 Zanotto, E.D.; Basso, R.; Cristalização Superficial em Vidros-mecanismos. Cerâmica, 32(197): 117-20, 1986.
- 3 Pask, J.A.; Scott, W.D.; Nucleation and Growth of Sodium Disilicate Crystals in Sodium Disilicate Glass. J. Am. Ceram. Soc., 44(4): 181 - 87, 1960.
- 4 Klingsberg, C.; Bubble - Induced Nucleation and Crystal Growth in Glass. J. Am. Ceram. Soc., 47(2): 97-100, 1964.
- 5 Emsberger, F.M.; Nelly, J.E.; Absence of Devitrification at Bubble Surfaces in Soda - line Glasses. J. Am. Ceram. Soc., 40(7): 396-97, 1966.
- 6 De Luca, J.P.; Bergeron, C.G.; Crystal Growth at Bubble Surfaces in Glass. J. Am. Ceram. Soc., 50 (2): 116-17, 1967.
- 7 Partridge, G.; A Review of Surface Crystallization in Vitreous Systems. Glass Tec., 28(1): 9-18, 1987
- 8 Christian, J.W.; The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Oxford, Pergamon Press, 1975.
- 9 Dehoff, R.T.; Rhines, F.N.; Quantitative Microscopy. New York, Mc Graw-Hill, 1968.

SUMMARY

The crystallization kinetics on the surface of a Na₂O-CaO-SiO₂ glass was studied. Samples were heat treated at 750°C, 775°C and 800°C for periods from 3 to 65 hours. The analysis of devitrificated surfaces was assisted by optical and electronic microscopy, x-ray diffraction and EDS. With the aid of metallography and the classical theory of phase transformations it was possible to get microstructural parameters related to crystallization of the glass.