



## MORFOLOGIAS CRISTALINAS EM SUPERFÍCIES DE VIDROS DE ISOLADORES ELÉTRICOS HVDC DOPADOS

Tiago Sartor (PIBIC/UNIOESTE), Maycon Aurélio Maran, Nora Díaz Mora (Orientadora), e-mail: [noradiaz@unioeste.br](mailto:noradiaz@unioeste.br)

Universidade Estadual do Oeste do Paraná/Centro de Ciências Exatas – Foz do Iguaçu–PR

**Palavras-chave:** Morfologia, Cristalização, Dopagem.

### Resumo

Neste trabalho, são apresentados resultados dos ensaios realizados para a identificação das morfologias cristalinas precipitadas em amostras de vidros de composição: 63% SiO<sub>2</sub> - 6% CaO - 8% Na<sub>2</sub>O - 12% K<sub>2</sub>O - 4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 4% BaO - 2,5% MgO, dopados com óxidos de CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>. As amostras foram lixadas, polidas com CeO<sub>2</sub> e posteriormente submetidas a tratamento térmico em fornos tubulares à 600 ± 2°C. A caracterização das morfologias foi realizada por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por dispersão de energia de raios-x (EDX). Para todas as amostras tratadas foi verificada a presença de três morfologias cristalinas: rosáceas, bastões e hexágonos. Nas amostras dopadas com CeO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> verificou-se a predominância de rosáceas e bastões, entretanto nas amostras dopadas com TiO<sub>2</sub> além dessas morfologias houve a presença significativa de cristais da morfologia hexagonal. Foi determinada a densidade superficial (N<sub>s</sub>) dos diferentes cristais para cada composição vítrea e verificou-se que nas amostras de ZrO<sub>2</sub> verificou-se uma maior densidade superficial quando considerada a totalidade dos cristais. Os espectros de EDX indicaram que a composição química dos cristais e da matriz vítrea é basicamente a mesma, mas apontaram a presença dos dopantes, os quais acredita-se atuaram como agentes nucleantes nesse sistema.

### Introdução

A devitrificação é um processo que ocorre na grande maioria dos vidros, como conseqüência do seu estado de desequilíbrio termodinâmico. Isso porque, na fase vítrea (amorfa) a energia interna é mais elevada que na fase cristalina. Quando um vidro é aquecido a uma temperatura, entre a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) e a temperatura de fusão (T<sub>f</sub>), o mesmo



pode cristalizar (devitrificar), pois os átomos adquirem mobilidade para se difundir e as moléculas para se reorientar. Conseqüentemente, o vidro tende a atingir seu estado de mínima energia, que é aquela da sua fase cristalina.

A cristalização superficial apresenta-se como uma possível rota de produzirem-se vidros com a composição comercial dos isoladores com resistência mecânica aumentada (Castilha et al, 2003; Araújo et al, 2005). Contiguamente estudou-se o desenvolvimento de composições vítreas modificadas pela inserção de óxidos bivalentes, como  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ , procurando-se induzir a cristalização volumétrica, para obtenção de melhores características elétricas e mecânica (Bossa et al, 2007). Neste trabalho, com o intuito de contribuir com esses estudos é apresentada a caracterização das morfologias precipitadas nesses vidros de composição modificada.

## **Materiais e Métodos**

### *Fusão do vidro e preparo das amostras*

Três composições diferentes foram fundidas no Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV-UFSCAR) a partir da composição comercial 63%  $\text{SiO}_2$  -6%  $\text{CaO}$  - 8%  $\text{Na}_2\text{O}$  -12%  $\text{K}_2\text{O}$  - 4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 4%  $\text{BaO}$  - 2,5%  $\text{MgO}$ , com adições de 3% em massa dos óxidos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  a uma temperatura de 1550°C, por 2h.

As amostras foram cortadas em cortadeira Struers Miniton e desbastadas com lixas de carbetto de silício #180 até #1000 e posteriormente polidas com  $\text{CeO}_2$  (1 $\mu$ ) visando a eliminação de riscos e imperfeições nas faces a serem estudadas.

### *Tratamento térmico das amostras e microscopia ótica*

As amostras foram tratadas simultaneamente em fornos tubulares à temperatura de 600°C  $\pm$  2°C durante 48h em fornos instalados no Laboratório de Materiais da Unioeste (LAMAT).

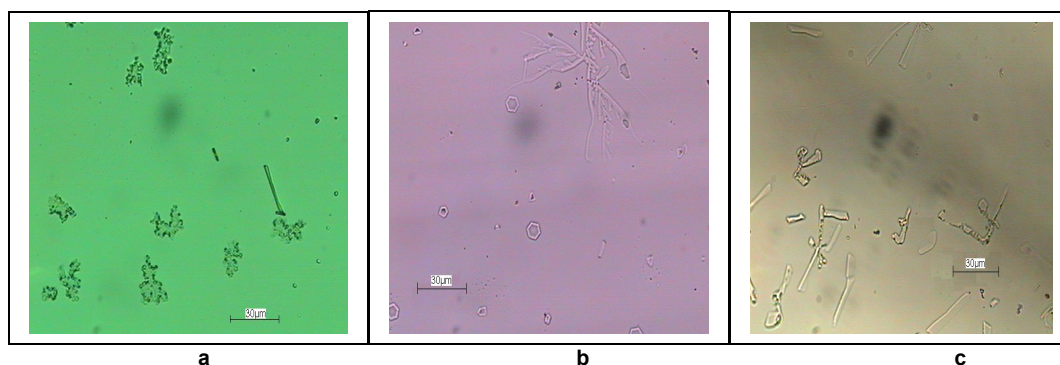
As amostras foram analisadas por microscopia ótica em microscópio OLYMPUS CX41, instalado no LAMAT, antes e após o tratamento. A análise permitiu a identificação das morfologias e determinação da densidade superficial de cristais.

### *Caracterização por MEV e EDX*

A identificação das morfologias cristalinas e a análise química qualitativa foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (SSX 550), e por EDX (shimadzu super escan) no CIPP-LIMAC/UEPG.

## Resultados e Discussão

As morfologias, apesar da diferença de composição dos vidros, possuem formas, dimensões e organização semelhantes. As amostras dopadas com  $\text{CeO}_2$  tiveram como morfologia predominante as rosáceas, com disposição heterogênea pela superfície, evidenciando áreas de cristalização preferencial. Nas amostras dopadas com  $\text{TiO}_2$ , predominaram os bastões, inclusive apresentando dimensões maiores do que nas demais amostras, no entanto houve a presença da morfologia hexagonal em quantidade bastante significativa quando comparadas as amostras dopadas com  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ . Para as amostras dopadas com  $\text{ZrO}_2$  a cristalização se apresentou principalmente através de bastões distribuídos por toda superfície. Na Figura 01 e Figura 02 são apresentadas essas morfologias visualizadas por microscopia ótica por MEV respectivamente.



**Figura 01** – Microscopia ótica de morfologias cristalinas observadas segundo o tipo de dopante: a) rosáceas (cério); b) hexágonos (titânio); c) bastões (zircônio).

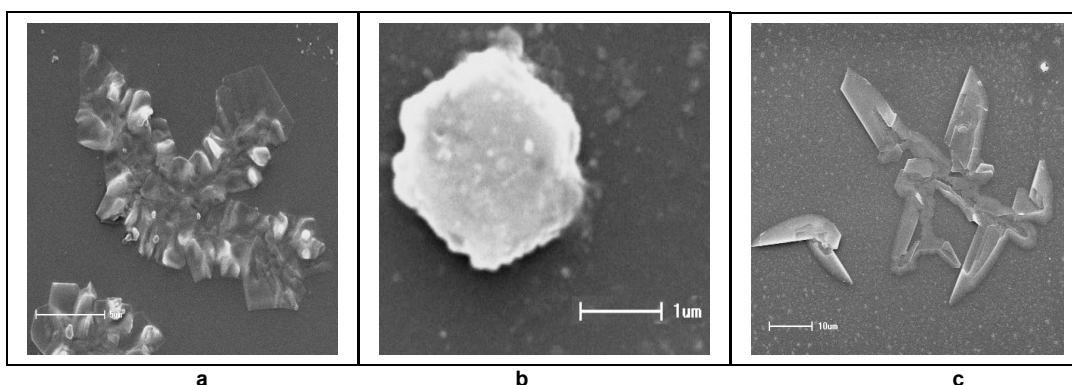
Apesar de não ser válida qualquer asserção sobre as razões para as diferenças de valores na densidade superficial de cristais (Ns), por tratarem-se de composições diferentes, foi determinada a densidade superficial de cristais para cada morfologia em cada composição (Tabela 1).

**Tabela 1** – Comparação da densidade de cristais de uma mesma morfologia para cada vidro dopado.

	$\text{CeO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2$
Rosáceas	228	126	311
Bastões	194	336	449
Hexágonos	10	201	25

Quantidade de cristais por milímetro quadrado

De forma geral, pode-se dizer que as amostras dopadas com  $ZrO_2$  apresentaram um maior número de cristais em comparação as demais amostras, predominando nesta superfície aqueles de menores dimensões.



**Figura 02** – Microscopia eletrônica de varredura de morfologias cristalinas observadas segundo o tipo de dopante: a) rosáceas em amostra dopada com zircônio; (b) hexágonos em amostra dopada com zircônio; c) bastões em amostra dopada com titânio.

A análise dos espectros do EDX não mostraram grande diferença de composições entre as morfologias cristalinas e a matriz vítrea, apresentando apenas uma maior quantidade de Sódio, Magnésio e Potássio em alguns dos cristais.

Considerando o sistema vítreo estudado pode-se esperar a formação de cristais do tipo Cristobalita, devitrita, tridimita e  $\beta$ -wollastonita (Fernández-Navarro, 1985; Zanotto, 1991; Valadão et al, 1988).

### Considerações Finais

As amostras de  $ZrO_2$  apresentaram maior quantidade de cristais quando comparadas as demais amostras.

De uma comparação com as morfologias conhecidas é possível considerar que rosáceas sejam cristobalita e bastões  $\beta$ -wollastonita. Certamente testes adicionais são necessários para a caracterização precisa das fases que permita o conhecimento das propriedades dessas fases para fazer-se uma correlação da cristalização com um aumento da dureza dos vidros pela modificação de tensões de superfície.

### Agradecimentos



Laboratório de Material Vítreos (LMAV-UFSCAR) pela fusão do vidro. Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) pelas medidas de MEV e EDX).

### Referências

1. Zanotto, Edgar. D. Surface crystallization kinetics in soda-lime-silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1991, 129,183.
2. Castilha, R.; Faesarella A.S.; Díaz Mora, N. Estudo preliminar do aumento da resistência mecânica de isoladores de vidro via cristalização superficial. In *Anais do X ERLAC Décimo Encontro Regional Latino Americano da CIGRE. X/PI-15.2. Puerto Yguazú – Argentina*. 2003, 2, 18.
3. Fernández-Navarro, J. M. *El vidrio: constitución, fabricación, propiedades*. Madrid: Instituto de Cerámica y Vidrio, 1985.
4. Valadão, A. C.; Schwabe, W. K.; Zanotto, E. D. Cristalização Superficial em vidros do sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . In *anais do 8º CBEC-MAT, Campinas, 1988, 144*.
6. Bossa, T.H.S.; Díaz Mora, N.; Buchner, S.; Crovace, M.C.; Lepisnk, C.M.; Soares Jr, P.C. Estudo da condutividade elétrica de vidros de isoladores de linhas de transmissão HVDC dopados. *Congresso da Academia Trinacional de Ciências, Foz do Iguaçu, 2007*.
7. Araujo, S., Díaz Mora, N., Mikowski, A., Soares Jr., P.C., Lepiensi, C.M. Effect of Surface Crystallization on the Mechanical properties of glass insulators. *Abstracts of III International Symposium on Non-Crystalline Solids and VII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, Maringá, 2005*.