

# Análise da Microdureza de Vidros Parcialmente Cristalizados Dopados com Óxidos Bivalentes

Maycon A. Maran<sup>1</sup>, Tiago Sartor<sup>1</sup>, Nora Díaz-Mora<sup>1</sup>, Paulo Soares<sup>2</sup>,  
Carlos Maurício Lepiensi<sup>3</sup>, Sidnei A. Pianaro<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)  
Foz do Iguaçu – PR – Brasil

<sup>2</sup>Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUCPR)  
Curitiba – PR – Brasil

<sup>3</sup>Universidade Federal do Paraná (UFPR)  
Curitiba – PR – Brasil

<sup>4</sup>Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG)  
Ponta Grossa – PR - Brasil

mayconmaran@hotmail.com, tiagosartorvere@yahoo.com.br,  
noradiaz@unioeste.br, cesar.soares@pucpr.br,  
lepiensm@fisica.ufpr.br, sap@uepg.br

**Abstract.** *This paper presents an analysis of the effect of crystallization on the microhardness of glasses doped with CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>. The characterization was carried out using Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive X-ray spectroscopy, and Microhardness techniques. It was observed that the crystallization affect directly the hardness values for the same doping in the studied glasses. Indentations on the precipitated morphologies indicate a higher hardness than vitreous material. Among the analyzed doped glasses, those with ZrO<sub>2</sub> showed the highest hardness values and obtained with a higher density of crystals, suggesting that the hardness is proportional to the density and not to the crystal size.*

**Resumo.** *Este trabalho apresenta uma análise do efeito da cristalização na dureza de vidros dopados com CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>. A caracterização foi feita utilizando-se Microscopia ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de dispersão de Raios X e Microdureza. Nos vidros estudados observou-se que a cristalização influi diretamente no valor da dureza para um mesmo dopante. Indentações sobre as morfologias precipitadas indicam uma dureza maior para elas em relação à massa vítrea. Dentre os vidros dopados analisados aqueles com ZrO<sub>2</sub> apresentaram maiores valores de dureza e obtidos em regiões com maior densidade de cristais, indicando que a dureza seja proporcional à densidade e não às dimensões dos cristais.*

## 1. Introdução

Isoladores elétricos, utilizados em sistemas de transmissão de energia elétrica, são em sua grande maioria fabricados de material vítreo. Devido as suas condições de trabalho estão submetidos constantemente às intempéries e esforços solicitantes. Falhas por quebra de isoladores de vidro, apesar de minoritárias, são usuais em sistemas de isolamento desse tipo [Crussius et al 1987]. Assim sendo, é pertinente procurar melhorar as características do material de fabricação, possibilitando um aumento de sua eficiência.

A cristalização superficial vem sendo estudada como uma forma de obter uma maior resistência mecânica para vidros de isoladores elétricos, verificando-se um aumento de até 15% na microdureza de vidro de isolador cristalizado quando comparada à utilização de têmpera térmica [Araújo et al 2005]. Essa cristalização ocorre na grande maioria dos vidros, nos quais a estrutura vítrea é rearranjada de forma a alcançar um estado de menor energia. Isso só é possível se os átomos apresentarem uma mobilidade relativa, fornecida pelo aquecimento da amostra entre a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão ( $T_f$ ). Assim, quando submetidos a esse tratamento térmico para induzir cristalização superficial as propriedades mecânicas dos vidros mudam, pois estão ligadas diretamente ao estado da sua superfície.

Paralelamente, as mudanças de estado na superfície do vidro podem gerar tensões tanto benéficas para o aumento da dureza do vidro quanto criarem condições favoráveis para a propagação de defeitos nos vidros, como rupturas e trincas [Salomonson et al 1996]. Essas tensões podem estar relacionadas a uma mudança na estrutura do vidro pela reorganização dos seus íons constituintes devido a reações na superfície do mesmo [Odo et al 1999].

A inserção de óxidos bivalentes nas composições de vidros é apontada como promotora de nucleação podendo, inclusive, causar a cristalização volumétrica do vidro [McMillan 1979], muito embora, a cristalização em vidros do sistema soda-lime-sílica dependa fortemente de imperfeições ou partículas estranhas na superfície do vidro [Zanotto 1991].

Neste trabalho, o objetivo é obter melhorias nas propriedades mecânicas de vidros com a composição comercial dos isoladores HVDC (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%  $\text{MgO}$ ) que foram dopados com  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ ; determinar o efeito da cristalização controlada do vidro na microdureza e apontar, dentre as composições estudadas, aquela que apresenta maior resistência mecânica procurando relacioná-la com o dopante utilizado. Além disso, procurar verificar a existência de alguma correlação entre as características mecânicas dos vidros cristalizados superficialmente com as morfologias precipitadas e sua densidade.

## 2. Metodologia

### 2.1 Fusão do vidro

A partir da composição comercial de vidros de isoladores (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%  $\text{MgO}$ ) foram fundidas composições com adições de 3% em massa de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ . As fusões foram realizadas em cadinho de platina (Pt) em forno Deltech do LAMAV-UFSCAR (Laboratório de Materiais Vítreos) a uma temperatura de 1550°C por um tempo de 2h. Uma vez atingido esse

tempo necessário para homogeneização do material o cadinho foi retirado do forno e o vidro vertido entre duas placas metálicas para se obter um resfriamento rápido.

## **2.2 Preparo das amostras**

Para o tratamento térmico, as amostras do vidro foram cortadas utilizando cortadeira com disco diamantado (Miniton, Struers) com 2 mm de espessura e com área aproximada de 35 mm<sup>2</sup> cada. Em seguida foi realizado o polimento mecânico das amostras, fazendo desbastes com lixas de carbetto de silício #180 até #1000 em politriz (Arotec). Posteriormente as amostras foram polidas com CeO<sub>2</sub> em solução de 1%, em politriz (Pantec).

## **2.3 Tratamento térmico das amostras**

As amostras foram tratadas termicamente a 600°C ± 2°C durante 48h em fornos elétricos tubulares instalados no Laboratório de Materiais da Unioeste (LaMat).

## **2.4 Microscopia ótica das amostras**

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, a determinação da densidade superficial de cristais, inclusive caracterizando a cristalização induzida por defeitos na superfície do vidro remanescentes do polimento e a cristalização induzida nas regiões ausentes de imperfeições.

## **2.5 Testes de dureza**

As amostras foram submetidas à indentações em doze regiões diferentes, sendo que em cada região foram feitos três ensaios em diferentes pontos, sobre cristais e sobre a matriz vítrea, para posterior comparação dos resultados. Os ensaios de microdureza foram realizados em Microdurômetro Vickers (HMV2, Shimadzu), utilizando-se uma carga de 1,96 N durante um intervalo de 10s, procurando realizar essas indentações sobre as regiões previamente identificadas por microscopia ótica.

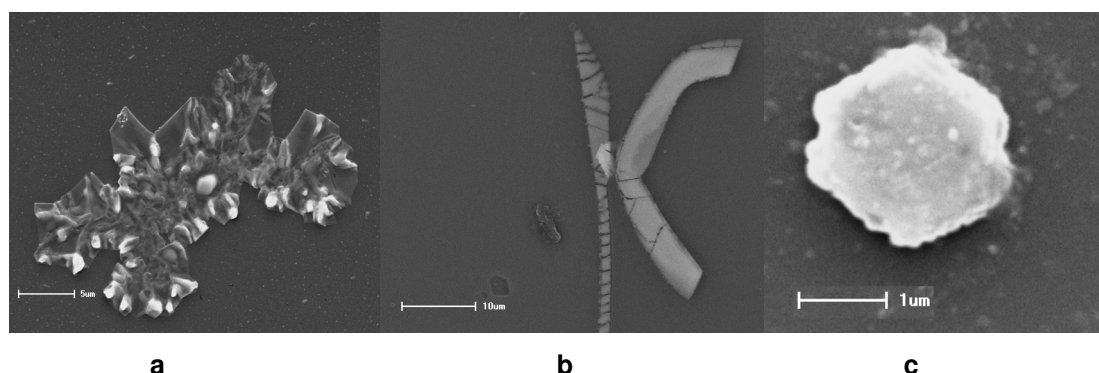
## **2.6 Caracterização das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDX**

A identificação das morfologias dos cristais nas amostras submetidas à microdureza foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (SSX 550), usando uma tensão de 15 kV por 10 μs e resolução de 5 eV. A análise química qualitativa das amostras foi realizada por EDX (Super Scan, Shimadzu).

# **3. Resultados**

## **3.1 Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

O tratamento térmico realizado para induzir a cristalização nos vidros estudados evidenciou em todas as composições a formação de três morfologias cristalinas diferentes: rosáceas, bastões e hexágonos mostrados na Figura 1 obtida por MEV. No entanto, essas morfologias apresentaram-se de forma diferente, variando as dimensões e a densidade (N<sub>s</sub>), o que pode ser observado na Tabela 1.



**Figura 1. Morfologias cristalinas observadas por MEV segundo o tipo de dopante: a) rosácea (amostra dopada com  $\text{CeO}_2$ ); b) bastão (amostra dopada com  $\text{TiO}_2$ ); c) hexágono (amostra dopada com  $\text{ZrO}_2$ )**

Nas amostras dopadas com  $\text{CeO}_2$  predominou a formação de rosáceas e bastões com pequenas dimensões e em grande quantidade, espalhados praticamente por toda a superfície da amostra. Notou-se a cristalização mais acentuada de rosáceas nas proximidades de pequenos defeitos remanescentes do polimento, como pequenos riscos e buracos, predominando nas regiões com superfície mais regular a formação de bastões.

As amostras dopadas com  $\text{TiO}_2$  apresentaram de forma bastante regular o aparecimento das três morfologias cristalinas, ainda mantendo o padrão de disposição de rosáceas nos locais com maior quantidade de imperfeições e de cristais do tipo bastão nas regiões de melhor polimento. A terceira morfologia cristalina, hexagonal, é bastante evidente nessas amostras, inclusive apresentando regiões com alta densidade dos mesmos.

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

Morfologia	Densidade de cristais [ $N_s$ ] (número de cristais por $\text{mm}^2$ ) em relação ao dopante		
	$\text{CeO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2$
Rosáceas	$379 \pm 51$	$212 \pm 29$	$298 \pm 76$
Bastões	$152 \pm 40$	$219 \pm 47$	$367 \pm 90$
Hexágonos	$10 \pm 2$	$186 \pm 40$	$25 \pm 6$

Pela análise da superfície por MEV, foi possível visualizar mais detalhadamente a forma dos demais cristais e estimar suas dimensões, bem como observar que os cristais de maiores dimensões, presentes nas regiões livres de defeitos, são constituídos pela justaposição de bastões.

Os cristais hexagonais apresentaram uma disposição um pouco diferenciada das demais morfologias, pois aparentemente não estão imediatamente na superfície da amostra, mas sim um pouco abaixo dela. As análises por MEV dessas amostras captaram imagens que confirmam parcialmente essa hipótese, com o aparecimento de cristais sobrepostos. Outras morfologias poligonais fechadas foram observadas, como triângulos, quadrados e pentágonos, no entanto em quantidade muito menor, apresentando ser a

mesma morfologia cristalina hexagonal que não se desenvolveram completamente, entretanto essa hipótese necessita de posterior verificação.

As amostras dopadas com  $ZrO_2$  apresentaram uma cristalização similar a ocorrida nas amostras com  $CeO_2$ , predominando o aparecimento de rosáceas e bastões, no entanto comparativamente a essas, com uma menor quantidade de bastões. Recorrentemente verificava-se naquelas amostras uma grande quantidade de pequenos pontos escuros que inicialmente foram tidos como contaminação, contudo as análises de MEV levam a crer que esses pontos são pequenos cristais, muito similares aos observados nas amostras dopadas com  $TiO_2$ .

### 3.2 Testes de Dureza Vickers

Em algumas das indentações nas amostras dopadas com  $TiO_2$  foi possível atingir exatamente a área que possuía um grão cristalino com maiores dimensões para comparar à diferença de dureza entre o cristal e a matriz vítrea daquela amostra (Tabela 2). Nesse sentido, os testes realizados sobre hexágonos apontam para uma dureza significativamente maior, em relação às outras morfologias.

De maneira geral, as amostras dopadas com o mesmo agente nucleante possuem resistência mecânica similar, no entanto, e como esperado, apresentam diferenças significativas se comparadas com as outras composições. Os valores referentes a esses ensaios, medidos em  $kgf/mm^2$ , são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2. Valores de Dureza Vickers ( $kgf/mm^2$ ) para amostras dopadas tratadas termicamente.**

Pontos de medição	Dopante		
	$CeO_2$	$TiO_2$	$ZrO_2$
Regiões Cristalizadas	403±71	433±43	468±65
Rosáceas	448±29	450±34	459±28
Hexágonos	-	453±34	-

Indentações realizadas sobre hexágonos nas amostras dopadas com  $CeO_2$  e  $ZrO_2$  não foram possíveis devido à dimensão desse cristal nesses vidros.

### 3.3 Espectros de EDX

Uma análise comparativa dos espectros obtidos por EDX não apontou diferenças significativas entre a composição dos cristais e da matriz vítrea o que pode ser confirmado pela observação das Figuras 2 e 3 obtidas de uma amostra dopada com  $TiO_2$ . Outros espectros obtidos para as outras composições também apresentam as mesmas características e ainda observa-se que entre cristais de um mesmo tipo em amostras com dopantes diferentes, o espectro também é similar.

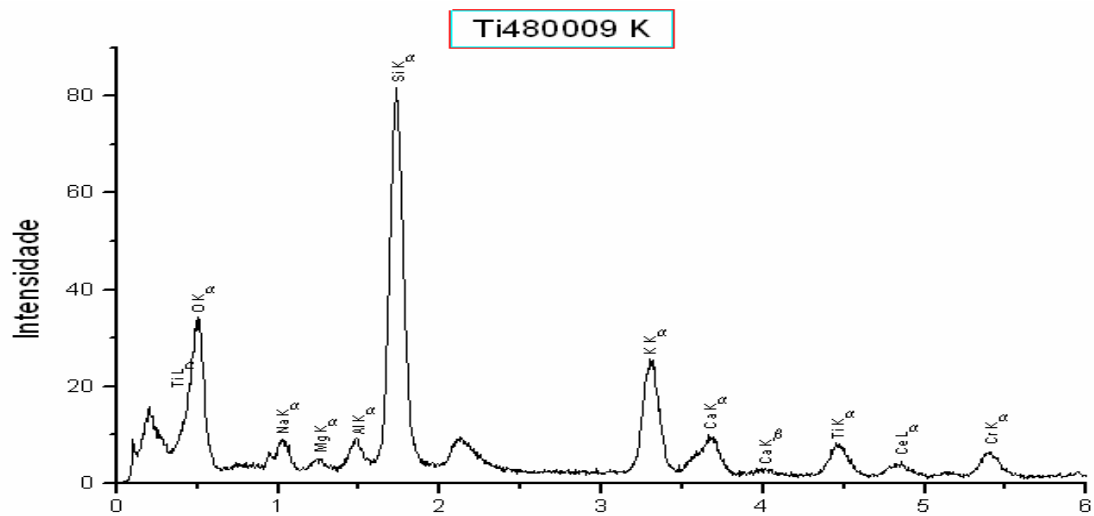


Figura 2. Espectroscopia de um cristal em forma de bastão em amostra dopada com  $\text{TiO}_2$ .

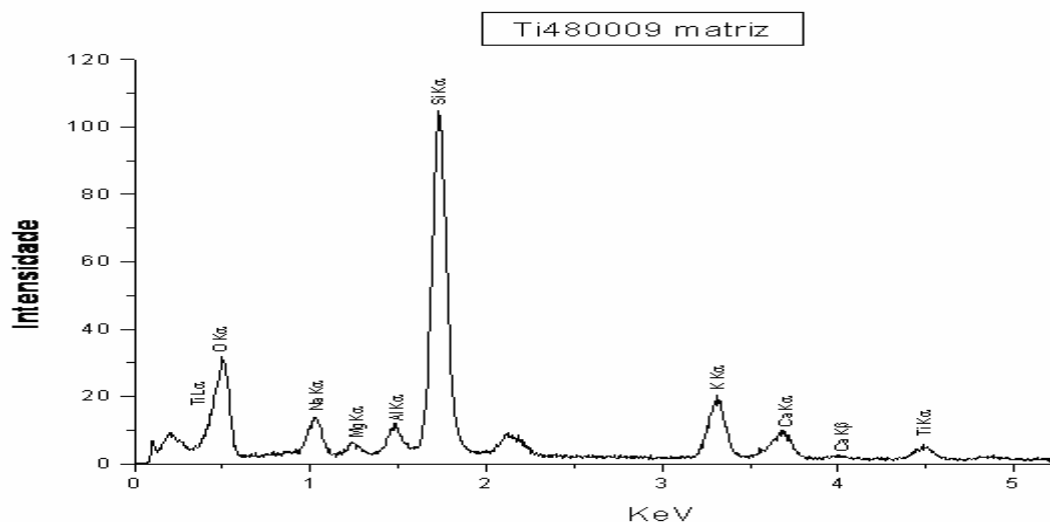


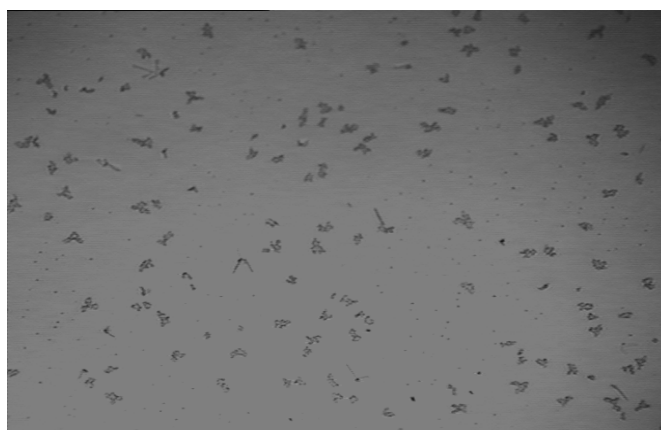
Figura 3. Espectroscopia da matriz vítrea em amostra dopada com  $\text{TiO}_2$ .

Em relação às Figuras 2 e 3, ambos os espectros apresentam um pico de energia próximo a 2 keV não identificado, referente à camada  $L\alpha$  do ouro, usado na metalização das amostras.

#### 4. Discussão

Os ensaios de indentação apresentaram resultados irregulares para as amostras, dispersividade essa que já foi citada [Odo et al 1999]. Este fato pode ser atribuído à cristalização ser heterogênea.

A partir da análise dos resultados de microdureza para uma mesma amostra, verificou-se que as maiores resistências mecânicas foram obtidas nas regiões com maior densidade de cristais (Figura 4).



**Figura 4. Amostra dopada com  $ZrO_2$ , aumento de 10X/0.25**

A comparação entre os ensaios de resistência mecânica apontou uma maior dureza para as amostras dopadas com  $ZrO_2$ , sendo essa superior em 16% e 8% em relação àquelas dopadas com  $CeO_2$  e  $TiO_2$  respectivamente. Nas amostras dopadas com  $TiO_2$  observa-se valores de dureza similares para hexágonos e rosáceas, entretanto pode-se inferir que a morfologia em forma de bastões deve proporcionar uma diminuição na dureza, como evidenciado pelas medidas realizadas nas regiões cristalizadas por todas as morfologias (Tabela 2).

Medidas da ordem de  $500 \text{ kgf/mm}^2$  foram encontradas para a morfologia cristalina hexagonal, indicando uma dureza semelhante entre essa e as rosáceas. O aumento dessa resistência está associado provavelmente ao surgimento de esforços compressivos na superfície do vidro [Tsui et al. in Odo et al 1999] devido ao crescimento dos cristais e ainda devido à dureza intrínseca dos cristais.

Comparando os valores de dureza encontrados no vidro dopado com  $ZrO_2$ , com os que foram obtidos para vidros com a composição dos isoladores comerciais [Araújo et al 2005], há uma diminuição aparente da resistência mecânica da ordem de 19,6%. Contudo, deve ser considerado que no tratamento térmico do vidro dopado, houve uma diminuição de aproximadamente  $50^\circ\text{C}$ , um parâmetro importante do ponto de vista tecnológico.

A relação direta entre a dureza e a densidade superficial de cristais fica evidente nos resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Todos os diagramas de cristais exibem o material dopante e não apresentam diferença relevante entre as composições, quando comparados com outra estrutura, modificando-se apenas a intensidade de alguns elementos presentes.

A morfologia em forma de rosáceas já foi identificada em trabalhos anteriores realizados do grupo [Araújo 2005, Bossa 2006] e largamente observada nos vidros polidos com  $CeO_2$ . Uma comparação com dados da literatura induz a acreditar que se trata de fase cristobalita, muito comum em vidros soda-lime-sílica [Valadão et al 1988]. Outra fase cristalina comum nesses vidros é a  $\beta$ -wollastonita, que se apresenta em forma de bastonetes, similares aos observados, mas com contornos melhor definidos [Fernandes-Navarro 1985].

## 5. Considerações Finais

O aumento da resistência devido à cristalização tem relação direta com a quantidade de cristais presentes e não com seu tamanho na maioria dos testes realizados sobre as áreas cristalizadas.

De uma análise da microdureza das amostras cristalizadas em função da morfologia, observa-se que os valores de dureza das rosáceas precipitadas nas amostras dopadas com  $ZrO_2$  são ligeiramente maiores daqueles das amostras dopadas com  $TiO_2$  e  $CeO_2$ . Entretanto, nas amostras dopadas com  $TiO_2$  destacou-se a dureza obtida para os hexágonos.

Os valores de dureza obtidos para as amostras do vidro dopado com  $ZrO_2$ , em regiões cristalizadas mostraram-se até 16% maiores quando comparados com os vidros dopados  $TiO_2$  e  $CeO_2$  evidenciando sua maior dureza intrínseca, visto que é maior inclusive que a dureza obtida para qualquer cristal.

## 6. Agradecimentos

Ao Laboratório de Material Vítreos (LAMAV-UFSCAR) pela fusão do vidro

Ao CIPP-LIMAC da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) pelas medidas de Microdureza Vickers, MEV e EDX.

Ao mestrando Rodrigo Tartari pela prestatividade na execução dos ensaios e no auxílio a montagem e interpretação dos gráficos de EDX.

## 7. Referências Bibliográficas

Salomonson, J., Zeng, K., Rowcliffe D. (1996) “Decay of residual stress at indentation cracks during slow crack growth in soda-lime glass”. *Acta Materialia*, 44, p.543-547.

Araújo, S., Díaz Mora, N., Mikowski, A., Soares Jr., P.C., Lepienski, C.M. (2005) “Effect of Surface Crystallization on the Mechanical properties of glass insulators” In: III International Symposium on Non-Crystalline Solids and VII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, Maringá.

Bossa, T. S., Araújo, S., Díaz Mora, N., Soares Jr., P.C., Lepienski, C. M. (2006) “Influência do polimento na cristalização superficial de vidros isoladores elétricos”. In: I Congresso da Academia Trinacional de Ciências, Foz do Iguaçu.

Zanotto, E. D. (1991) “Surface crystallization kinetics in soda-lime-silica glasses”, In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 129 p.183–190.

Crusius, R. L., Assunção, L. A. R., Nigri, A. I. (1987) “Desempenho de isoladores na linha de Transmissão de Corrente contínua 600KV”, In: IX Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica, Belo Horizonte.

Araújo, S., Bossa, T. H. S., Soares Jr, P. C., Díaz Mora, N., Lepienski, C. M. (2006) “Surface crystallization of a high voltage glass insulator”, In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu.

McMillan, P. C. (1979) “Glass-Ceramics”, Academic Press. 2<sup>nd</sup> ed. London.



- Fernández-Navarro, J. M. (1985) “El Vidrio: constitución, fabricación, propiedades”, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid.
- Odo, G. Y., Nogueira, L. N., Lepienski, C. M. (1999) “Ion migration effects on the Mechanical properties of glass surfaces”, In: Journal of Non-Crystalline Solids, 247, p.232-236.
- Valadão, A. C., Schwabe, W. K., Zanotto, E. D. (1988) “Cristalização Superficial em vidros do sistema  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ ”, In: 8º CBECMAT, Campinas, p. 144-146.