

# A influência da cristalização superficial nas propriedades elétricas e mecânicas de vidro de isolador HVDC dopado

Maycon A. Maran<sup>1</sup>, Tiago Sartor<sup>1</sup>, Sidnei A. Pianaro<sup>2</sup>, Nora Díaz Mora<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro Engenharias e Ciências Exatas – Universidade Estadual do Oeste do Paraná  
Foz do Iguaçu – PR – Brasil

<sup>2</sup>Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos – Universidade Estadual de Ponta  
Grossa – Ponta Grossa – PR – Brasil

mayconmaran@hotmail.com, tiago\_sartor@hotmail.com, sap@uepg.br,  
noradiaz@unioeste.br

**Abstract.** *This paper presents an analysis of the effect of crystallization on the microhardness and on the conductivity for glasses with commercial insulator composition doped with 3% of CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>. The characterization was carried out using optical and scanning electron microscopy, energy dispersive of X-ray, microharness and impedance spectroscopy techniques. Among the observed morphologies rosaceas and rods presented differences of composition related to the glass matrix. The composition containing ZrO<sub>2</sub> was the most densely crystallized and the composition doped with TiO<sub>2</sub> after the heating treatment presented the higher microhardness and the lower conductivity values.*

**Resumo.** *Este trabalho apresenta uma análise do efeito da cristalização na microdureza e na condutividade de vidros com a composição de isoladores comerciais dopados com 3% de 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, microdureza e espectroscopia de impedância. Dentre as morfologias observadas rosáceas e bastões apresentaram diferenças de composição em relação à massa vítrea. A composição contendo ZrO<sub>2</sub> mostrou-se a mais densamente cristalizada e a dopada com TiO<sub>2</sub> após tratamento térmico apresentou os maiores valores de dureza e a menor condutividade.*

## 1. Introdução

Isoladores elétricos, utilizados em sistemas de transmissão de energia elétrica, são vítreos em sua grande maioria. Os mesmos estão submetidos constantemente a intempéries, solicitações mecânicas e elétricas externas. Falhas do sistema de isolação por avalanches térmicas, degradação por descargas superficiais, migração iônica e vandalismo acarretam prejuízos, principalmente pela interrupção no fornecimento de energia elétrica [Crussius et al 1987]. Assim sendo, é pertinente procurar melhorar as características elétricas e mecânicas dos isoladores HVDC (High Voltage Direct Current) visando um aumento de sua eficiência.

A cristalização superficial vem sendo apontada como uma alternativa para a melhoria das propriedades mecânicas de vidros de isoladores elétricos [Castilha 2003, Araújo et al 2005, Bossa et al 2006]. Na cristalização, as mudanças de estado na superfície do vidro podem gerar tensões tanto benéficas para o aumento da dureza do vidro quanto criar condições favoráveis para a propagação de defeitos, como rupturas e trincas [Salomonson et al 1996]. Essas tensões podem estar relacionadas às modificações na estrutura do vidro devido às reações em sua superfície e a reorganização de seus íons constituintes. [Odo et al 1999].

Os materiais vítreos são relativamente duros e conseqüentemente frágeis, pois não apresentam significativa deformação plástica sob esforços. Em materiais cerâmicos, as escalas de dureza Knoop e Vicker são as mais utilizadas, sendo a Vicker capaz de alcançar regiões menores do corpo de prova [Calister Jr 2002]. Embora as propriedades mecânicas sejam importantes no desempenho do vidro de isolador parcialmente cristalizado, faz-se necessário verificar a influência da cristalização superficial em suas características elétricas, especialmente a condutividade elétrica.

A condutividade elétrica nos vidros está relacionada com a presença dos íons livres na rede e dependa da temperatura [Kingery 1976]. No caso do sistema soda-cal-sílica, os íons alcalinos são os que mais intensamente influenciam nessa propriedade [Natrup et al 2005]. Ao mesmo tempo, o campo elétrico, ao qual o isolador é submetido durante seu funcionamento, modifica a distribuição do potencial interno do vidro, facilitando a movimentação inicial dos íons, polarizando o vidro e diminuindo o fluxo pelo equilíbrio de cargas gerado [Nascimento et al 2000].

Neste trabalho vidros de isoladores elétricos de alta tensão (CC) foram fundidos e dopados com óxidos de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ . Os óxidos  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  são promovedores de cristalização em diversos sistemas vítreos [Fernández-Navarro 1985] e  $\text{CeO}_2$  foi incluído devido a seu efeito na cristalização quando utilizado como material de polimento [Díaz-Mora 1994].

Após tratamento térmico para produzir cristalização superficial foram obtidos para esses vidros os valores de microdureza, condutividade elétrica, densidade superficial de cristais e as morfologias cristalinas precipitadas foram identificadas.

## **2. Material e Métodos**

### **2.1. Fusão do vidro, preparo das amostras e tratamento térmico**

A partir da composição vítrea de isoladores comerciais para linhas de alta tensão de corrente contínua (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 em cadinho de platina (Pt) três composições, 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 2 h.

As amostras foram cortadas em cortadeira Struers Miniton, com 2 mm de espessura, desbastadas com lixas de carbetto de silício (SiC) e posteriormente polidas com  $\text{CeO}_2$  (1 molar) visando a eliminação de riscos e imperfeições nas faces estudadas.

O tratamento térmico das amostras foi realizado em fornos tubulares a  $600 \pm 2$  °C por 48 h no Laboratório de Materiais (LaMat - UNIOESTE).

## 2.2. Microscopia ótica, energia dispersiva de raios-X (EDX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A identificação das morfologias e a determinação da densidade de cristais (Ns) foram realizadas em microscópio ótico Olympus CX41 instalado no LaMat. Para cada composição, na contagem de cristais, foram utilizadas quatro imagens por amostra, num total de seis amostras. As fases cristalinas foram caracterizadas por EDX numa faixa de 0 a 7 keV e MEV no espectrômetro (SSX 550), instalado no CIPP-LIMAC (UEPG).

## 2.3. Condutividade

Amostras parcialmente cristalizadas foram submetidas à *sputtering* com platina e tiveram sua condutividade elétrica medida em uma faixa de temperatura de 700 a 830 K pelo impedancímetro HP modelo 4192A entre 0,1-10<sup>7</sup> Hz, instalado no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV - UFSCar). A análise dos dados foi realizada conforme procedimento de Nascimento (2000).

Os resultados foram ajustados por uma reta utilizando linearização logarítmica e extrapolados para a temperatura ambiente utilizando a equação de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{k \cdot T}} \quad (1)$$

Onde:

$\sigma$ : condutividade ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ );

$\sigma_0$ : condutividade a 0 K ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ );

$E_A$ : energia de ativação (J);

T: temperatura (K);

k: constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

## 2.4 Dureza Vickers

As medidas de dureza Vickers foram realizadas em amostras submetidas ao processo de polimento, utilizando uma carga de 1,96N por 10s. A microdureza foi medida em 3 amostras por composição, realizando 6 indentações em cada morfologia de cada amostra e em suas respectivas massas vítreas, totalizando 216 indentações. Utilizou-se um durômetro Vicker Shimadzu do CIPP-LIMAC (UEPG). A partir das dimensões da impressão, os valores de dureza foram calculados pela seguinte equação:

$$HV = \frac{1,854F}{d^2} \quad (2)$$

Onde:

HV: dureza Vickers;

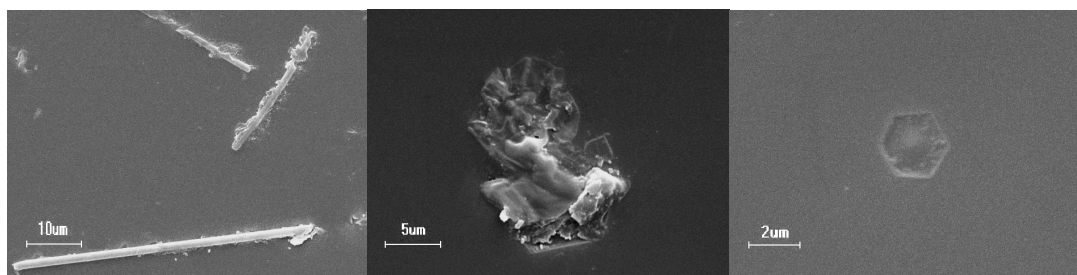
F: carga aplicada (kgf);

d: média do comprimento das diagonais do indentador (mm).

## 3. Resultados e Discussão

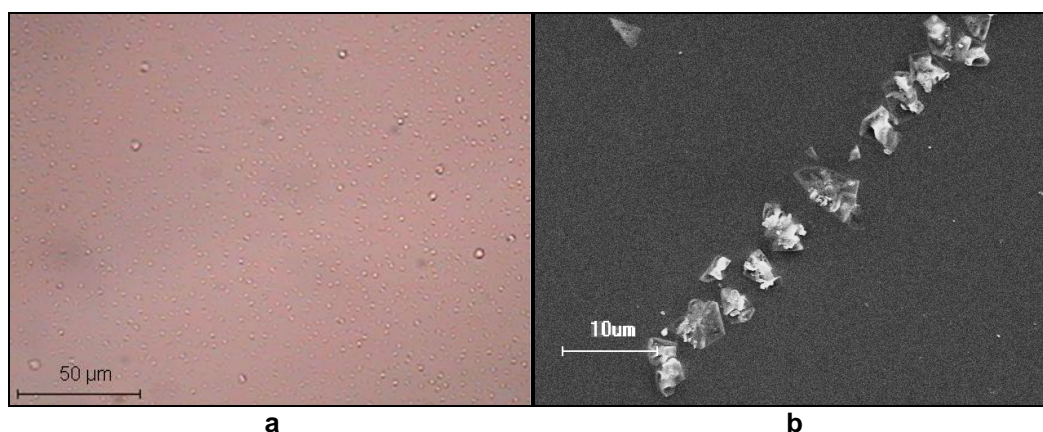
Os vidros tratados termicamente cristalizaram de maneira parcial e apenas superficialmente. As três composições apresentaram morfologias cristalinas de tamanhos

variados, na forma de rosáceas, hexágonos, bastões (Figura 1) e cristais esféricos (Figura 2a).



**Figura 1. Bastão em amostra dopada com  $\text{TiO}_2$ , rosácea em amostra dopada com  $\text{CeO}_2$  e hexágono em amostra dopada com  $\text{ZrO}_2$ , respectivamente.**

A existência de defeitos na superfície do vidro leva à diminuição da energia necessária para a formação de cristais devido ao rompimento das ligações químicas existentes, promovendo uma cristalização preferencial nesses defeitos [Díaz Mora 1994]. Nos vidros aqui estudados, verificou-se que esses defeitos (riscos e inclusões) propiciavam, majoritariamente, a cristalização de rosáceas (Figura 2b).



**Figura 2. (a) Cristais esféricos e (b) rosáceas precipitadas nos riscos, para amostras dopadas com  $\text{CeO}_2$ .**

Considerando o sistema vítreo estudado, pode-se esperar a formação de cristais do tipo devitrita ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ ),  $\beta$ -wollastonita ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_3$ ), tridimita ( $\text{SiO}_2$ ) e cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ). A tridimita resulta frequentemente de uma transformação da cristobalita, sendo difícil à diferenciação entre as mesmas [Fernández-Navarro 1985]. Comparando formas e composições, é possível considerar que rosáceas sejam cristobalita e bastões sejam  $\beta$ -wollastonita.

Dentre as morfologias observadas, as dimensões das rosáceas e dos bastões são da ordem de dezenas de micrômetros, já os hexágonos são 10 vezes menores e os cristais esféricos são 30 vezes menores que aqueles.

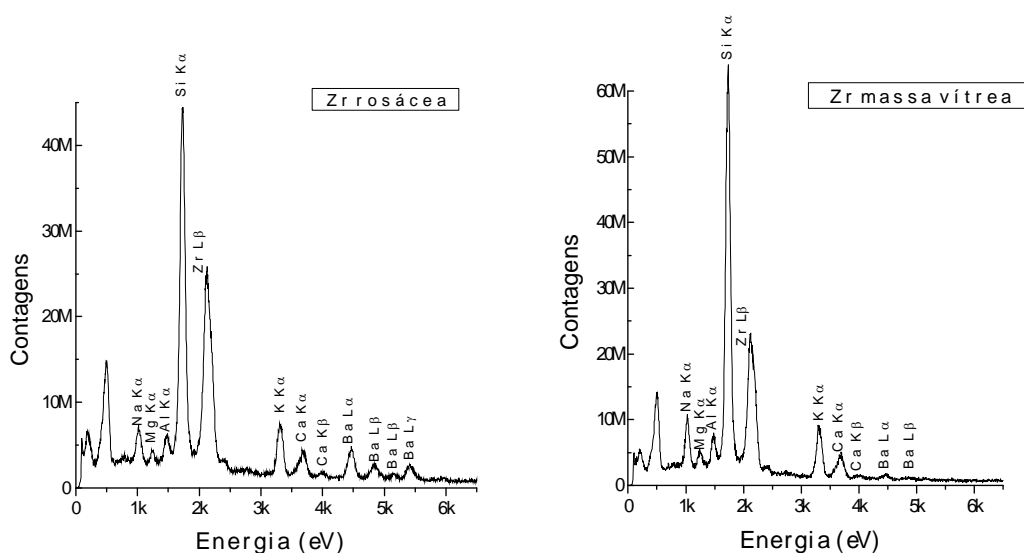
O número de cristais por unidade de área ( $N_s$ ) para as morfologias cristalinas e a densidade total dos cristais precipitados nos vidros são apresentadas na Tabela 1. Diferença considerável nos valores de  $N_s$  entre as morfologias, levando-se em consideração o erro calculado, foi observada apenas para os cristais esféricos, fase esta predominante sobre as demais.

**Tabela 1. Densidade de cristais (cristais/mm<sup>2</sup>) de uma mesma morfologia para cada composição.**

Dopante	Ns-Bastões	Ns-Rosáceas	Ns-Hexágonos	Ns-Esferas	Ns-Total
CeO <sub>2</sub>	168 ± 52	101 ± 44	131 ± 42	205 ± 63	605 ± 70
TiO <sub>2</sub>	192 ± 56	74 ± 17	136 ± 38	432 ± 72	834 ± 94
ZrO <sub>2</sub>	262 ± 57	133 ± 37	114 ± 41	534 ± 101	1043 ± 88

Devido a maior nucleação de cristais esféricos nas amostras dopadas com ZrO<sub>2</sub>, estes vidros obtiveram os maiores valores totais de Ns, indicando que o óxido ZrO<sub>2</sub> foi o agente nucleante mais eficaz.

Uma análise comparativa dos espectros de EDS das morfologias cristalinas precipitadas com o da matriz vítrea em cada vidro indica diferenças de concentração dos elementos Na, Si e Ba para as rosáceas, cristais esféricos e bastões, sendo os dois últimos elementos os mais representativos, principalmente nas rosáceas (Figura 3). Não foram observadas diferenças de composição entre os hexágonos e a matriz vítrea.



**Figura 3. Espectroscopia de uma rosácea e sua matriz vítrea para amostra dopada com ZrO<sub>2</sub>.**

A mudança de composição pode ser atribuída ao fato de que o estado mais estável de muitos íons é a fase cristalina e como os mesmos podem se difundir mais facilmente devido à energia fornecida pela temperatura, eles migram para o cristal saindo da massa vítrea [Fernández-Navarro 1985].

Devido à diferença de composição dos cristais e da matriz vítrea, infere-se que áreas altamente nucleadas podem ter sua composição alterada pela cristalização. Esse fato, aliado às mudanças no estado de tensões da superfície, pode alterar a dureza do material dopado tratado termicamente, como observado na Tabela 2.

**Tabela 2. Comparação entre a dureza (HV) do vidro dopado tratado e não tratado termicamente.**

<b>Dopante</b>	<b>Vidro tratado</b>	<b>Vidro não tratado</b>
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	490 ± 19	607 ± 23
<b>CeO<sub>2</sub></b>	540 ± 21	613 ± 25
<b>TiO<sub>2</sub></b>	738 ± 26	569 ± 11

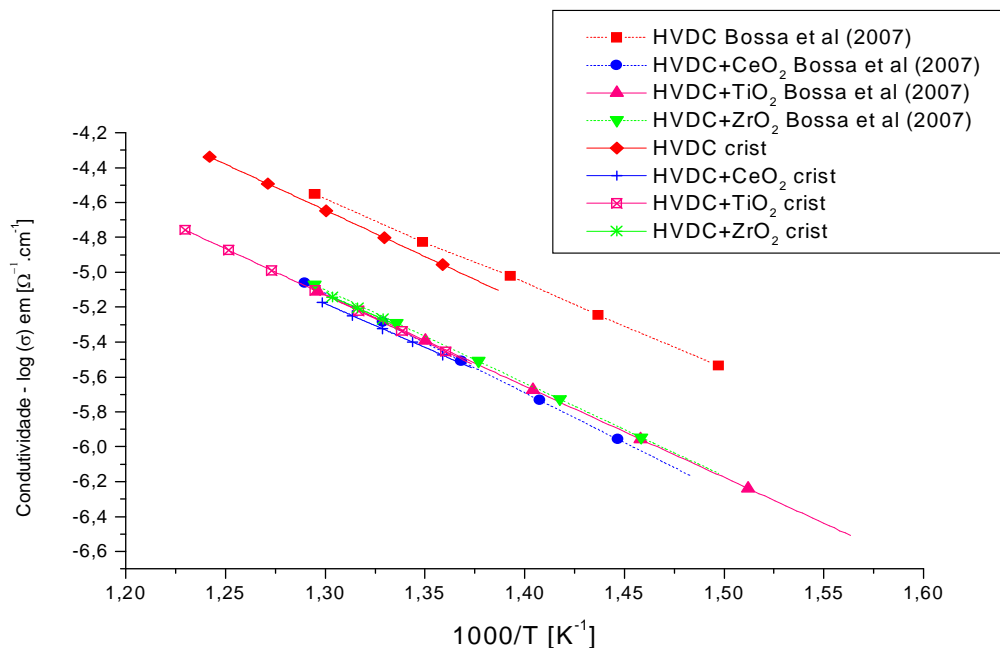
Os valores da dureza Vickers obtidos para cada morfologia cristalina e seu vidro base não foram significativamente diferentes apesar da diferença de estrutura e de composição (Tabela 3), entretanto, deve ser considerado que as indentações abrangem regiões superiores às dimensões dos cristais.

**Tabela 3. Dureza (HV) da matriz vítrea e de cada fase cristalina precipitada.**

<b>Dopante</b>	<b>Matriz vítrea</b>	<b>Bastões</b>	<b>Rosáceas</b>	<b>Hexágonos</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	738 ± 26	736 ± 24	763 ± 29	728 ± 28
<b>CeO<sub>2</sub></b>	540 ± 21	589 ± 19	569 ± 11	614 ± 28
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	490 ± 19	481 ± 35	496 ± 36	-

Os cristais esféricos precipitados em todas as amostras não puderam ser indentados devido as suas pequenas dimensões, assim como os hexágonos precipitados nas amostras dopadas com ZrO<sub>2</sub>.

Os resultados obtidos para a condutividade ( $\sigma$ ) das amostras cristalizadas são aqui apresentados juntamente com aqueles obtidos por Bossa et al (2007) para os mesmos vidros não tratados (Figura 4). Os valores obtidos à temperatura de 770 K para o vidro de HVDC puro não tratado e tratado são  $3,4 \times 10^{-5}$  e  $2,1 \times 10^{-5}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup> respectivamente, indicando uma diminuição na condutividade com o aumento da cristalização. Esses resultados estão em concordância com resultados obtidos por Rodrigues et al (2007) no estudo da condutividade de um vidro 1Na<sub>2</sub>O.2CaO.3SiO<sub>2</sub> a temperatura de 770 K. Nesse trabalho, os valores obtidos foram da ordem de  $3 \times 10^{-5}$ ,  $2 \times 10^{-5}$  e  $0,2 \times 10^{-5}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup> para amostras não cristalizadas, parcialmente cristalizadas e totalmente cristalizadas, respectivamente. A diminuição da condutividade ocorre devido à modificação estrutural do vidro ocasionada pela cristalização [Rodrigues et al 2007], pois a condutividade é uma característica bastante sensível a qualquer mudança de potencial ou composição.



**Figura 4. Variação da condutividade elétrica,  $\sigma$ , em função da temperatura para as composições cristalizadas e não cristalizadas do vidro HVDC.**

A condutividade iônica em vidros se dá por caminhos preferenciais ou vacâncias, que são fisicamente representados como poços de potencial [Mass et al 1992]. O deslocamento dos íons condutores que possuem maior mobilidade, geralmente  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  [Lepienski 1999] é influenciado pelo campo elétrico aplicado, o qual modifica a distribuição do potencial [Nascimento 2000].

Os dados apresentados na Figura 4 mostram diferentes valores de condutividade para o vidro HVDC puro, sendo que os demais valores se encontram na mesma ordem de grandeza.

Na Tabela 4, são apresentados os valores da energia de ativação, da condutividade intrínseca ( $\sigma_0$ ) e a condutividade extrapolada para a temperatura ambiente ( $\sigma_{25C}$ ), utilizando a equação 1.

**Tabela 4. Valores da energia de ativação e da condutividade à temperatura ambiente ( $\sigma_{25C}$ ) para os vidros de HVDC cristalizados.**

	<b>HVDC Comercial</b>	<b>HVDC Comercial + TiO<sub>2</sub></b>	<b>HVDC Comercial + CeO<sub>2</sub></b>	<b>HVDC Comercial + ZrO<sub>2</sub></b>
<b>Ea (eV)</b>	1,05 ± 0,01	1,06 ± 0,06	0,99 ± 0,04	0,993 ± 0,08
<b>Log (<math>\sigma_0</math>)</b>	2,2 ± 0,1	1,8 ± 0,3	1,3 ± 0,3	1,385 ± 0,1
<b><math>\sigma_{25C} (\Omega.cm)^{-1}</math></b>	2,77.10 <sup>-16</sup> ± 3.10 <sup>-17</sup>	7,47.10 <sup>-17</sup> ± 3.10 <sup>-17</sup>	3,61.10 <sup>-16</sup> ± 1.10 <sup>-16</sup>	3,90.10 <sup>-16</sup> ± 5.10 <sup>-17</sup>

As energias de ativação são relativamente similares, sendo que o vidro HVDC puro cristalizado apresentou o maior valor de condutividade na temperatura de ensaio. Contudo, analisando os valores extrapolados para a temperatura ambiente, as amostras dopadas com óxidos de cério e zircônio com relação à amostra pura, passam a apresentar valores similares.

Segundo Kingery (1976), a condutividade é uma propriedade sensível a qualquer mudança de composição, sendo que em vidros com uma mesma concentração de sódio, a condutividade decresce quando CaO, MgO ou BaO substituem uma parte da sílica em sistemas ternários. Isso se deve ao efeito que esses íons alcalinos terrosos exercem na rede, podendo obstruir os caminhos de migração.

Uma possível causa da diminuição na condutividade seria a forte interação Coulombiana dos cátions bivalentes e dos óxidos utilizados como dopantes com os átomos da estrutura vítrea. Assim, esses cátions permanecem ligados à estrutura e devido as suas dimensões, também podem atuar como barreiras para os íons condutores [Nascimento 2000].

#### **4. Considerações Finais**

Baseado em estudos já realizados, comparando formas e composições, é possível considerar que rosáceas sejam cristobalita e bastões  $\beta$ -wollastonita. Estudos adicionais ainda são necessários para uma completa identificação das morfologias presentes neste sistema.

Análises de EDX apontam uma maior concentração dos elementos Ba, Na e uma menor quantidade de Si nas rosáceas e bastões. Isso pode estar relacionado com a estabilidade que esses elementos adquirem quando em uma estrutura cristalina. A diminuição da concentração de silício nos cristais pode estar relacionada com sua substituição pelos átomos de bário, visto que em alguns silicatos de bário conhecidos, os átomos de bário assumem uma função similar a dos átomos de silício, onde aqueles se ligam a seis ou doze oxigênios.

O tratamento térmico possibilitou uma cristalização superficial parcial das amostras, sendo que, dentre as morfologias observadas houve uma predominância de cristais esféricos e bastões superficialmente distribuídos. O óxido de  $ZrO_2$  se mostrou o agente nucleante mais eficaz, pois possibilitou uma maior densidade de cristais para as composições estudadas. Concomitantemente o tratamento térmico influenciou diretamente nos valores de dureza medidos, sendo que para as amostras dopadas com  $TiO_2$  houve um aumento de até 30%.

A dopagem do vidro de isoladores com óxidos de  $TiO_2$ ,  $CeO_2$  e  $ZrO_2$  em geral diminuiu a condutividade dos mesmos nas temperaturas de teste, sendo que os vidros dopados com  $TiO_2$  apresentaram a menor condutividade elétrica. Portanto, o dopante  $TiO_2$  foi o que proporcionou os melhores resultados para as características desejadas para este sistema.

Um estudo mais detalhado se faz necessário, adicionando à composição diferentes percentagens de dopantes e realizando testes nas diversas amostras a fim de determinar comparativamente o comportamento das mesmas baseado em um estudo de variância pelo método dos mínimos quadrados.



## 5. Agradecimentos

A Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) pelas medidas de dureza, MEV e EDX.

Ao LaMaV (UFSCar) pelas medidas de condutividade e aos professores Ana Cândida Rodrigues e Vladimir Fokin pela orientação durante os ensaios.

Ao PIBIC/Unioeste pelas bolsas de iniciação científica.

## 6. Referências Bibliográficas

- Araujo, S. Díaz Mora, N. Mikowski, A. Soares Jr, P. C. e Lepienski, C. M. (2005) Effect of Surface Crystallization on the Mechanical Properties of Glass Insulators. In *III International Symposium on Non-Crystalline Solids*, Maringá.
- Bossa, T. S. Araújo, S. Díaz Mora, N. Soares Jr, P. C. e 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.
- Bossa, T. S. Díaz Mora, N. Buchner, S. Crovace, M. C. Soares Jr, P. C. e Lepienski, C. M. (2007). Estudo da Condutividade Elétrica de Vidros de Isoladores de Linhas de Transmissão HVD Dopados. In: *II Congresso da Academia Trinacional de Ciências*, Foz do Iguaçu.
- Callister Jr, D. W. (2002). *Ciência e Engenharia de materiais: uma introdução*, São Paulo, LTC, 5ª edição.
- Castilha, R. Faesarella, A. S. e Díaz Mora, N. (2003). Estudo Preliminar do Aumento da Resistência Mecânica de Isoladores de Vidro via Cristalização Superficial. In *XI Encontro Regional Latino Americano do Cigré*, Puerto Yguazú, v. 2, p. 18.
- Crussius, R. L. Assunção, L. A. R. e 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.
- Díaz Mora, N. (1994). *Cristalização Superficial em Vidros de Cordierita: Morfologia e Cinética*, Thesis, Universidade Federal de São Carlos.
- Fernández-Navarro, J. M. (1985), *El Vidrio: constitución, fabricación, propiedades*, Instituto de Cerámica y Vidrio. Madrid.
- Kingery, W. D. Bowen, H. K. e Uhlmann, D. R. (1976). *Introduction to ceramics*. New York, John Willey & Sons, 2<sup>th</sup> edição.
- Lepienski, M. C. (1991). *Aplicação do método de pulso de pressão induzido por laser no estudo da migração iônica em vidros*. Thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Mass, P. Bunde, A. e Ingram, D. M. (1992). Ion transport anomalies in glasses. In *Physical Review Letters*, v. 68, p. 3064.
- Natrup, F. V. Bracht, H. Murugavel, S. e Roling, B. (2005). Cation diffusion and ionic conductivity in soda-lime silicate glasses. In *Physics Chemistry Journal*, v. 7, p. 2279.

- Nascimento, M. L. F. (2000). Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos. Dissertação (Mestrado), Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- 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*, v. 247, p. 232-236.
- Rodrigues, A. C. M. Niitsu, G. T. Zanotto, E. D. Prado, M. O. e Fokin, V. (2007). Crystallization of  $1\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ -glass monitored by electrical conductivity measurements. In *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 353, p. 2237.
- Salomonson, J. Zeng, K. e Rowcliffe D. (1996). Decay of residual stress at indentation cracks during slow crack growth in soda-lime glass. In *Acta Materialia*, v. 44, p. 543-547.
- Valadão, A. C. Schwabe, W. K. e Zanotto, E. D. (1988). Cristalização Superficial em Vidros do Sistema  $\text{Na}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ . In *8º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Campinas, p. 144-146.
- Zanotto, E. D. (1991). Surface crystallization kinetics in soda-lime-silica glasses. In *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 129, p. 183-190.