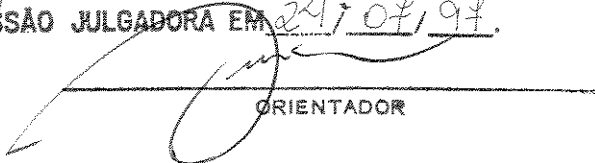


ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Daniela Yuri
Ogata E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 24/07/97.

ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Efeito do Tratamento Superficial na Devitrificação e Dissolução da Sílica Vítrea

Autor: **Daniela Yuri Ogata**
Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**

Og1e

32056/BC

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Efeito do Tratamento Superficial na Devitrificação e Dissolução da Sílica Vítreo

Autor: Daniela Yuri Ogata
Orientador: Carlos Kenichi Suzuki

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1997
S.P. - Brasil

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
V.	Ex.
TOMBO BC/	32056
PROC.	281/97
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	15/11/97
N.º CPD	

CM-00102284-7

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Ogata, Daniela Yuri
Efeito do tratamento superficial na devitrificação e
dissolução da sílica vítrea. / Daniela Yuri Ogata.--
Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Sílica vítrea - Dissolução. 2. Cristalização. 3.
Retificação e polimento. 4. Espectroscopia de
infravermelho. 5. Raios X - Espalhamento a baixo
ângulo. 6. Raios X - Difração. 7. Microscopia
eletrônica. 8. Microscopia ótica. I. Suzuki, Carlos
Kenichi. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

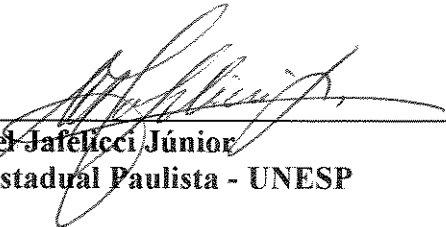
Efeito do Tratamento Superficial na Devitrificação e Dissolução da Sílica Vítreo

Autor: **Daniela Yuri Ogata**

Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**



Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Prof. Dr. Miguel Jafelici Júnior
Universidade Estadual Paulista - UNESP



Prof. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Campinas, 24 de julho de 1997.

Dedicatória:

Dedico este trabalho a meus pais e amigos.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Aos meus pais e irmãos pelo incentivo em todos os momentos da minha vida, mesmo à distância.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, que me mostrou os caminhos a serem seguidos.

Ao Prof. Hiroshi Shimizu pela colaboração técnica e por fornecer parte das amostras utilizadas neste trabalho.

A todos os professores e colegas do departamento, que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.

À meu noivo João Antonio e seus familiares pela compreensão e ajuda.

À todos os meus amigos do Laboratório de Quartzo e Diamante, por tudo... e especialmente a Dr. Armando Hideki Shinohara, pela ajuda e amizade em todo o desenvolvimento de minha pesquisa.

Agradecimentos ao CNPq, CAPES e à FAPESP pelo apoio financeiro.

Às empresas Toshiba Ceramics Co. e Nitto Chemical co. pelo fornecimento das amostras.

*“Há homens que lutam um dia;
e são bons;
Há homens que lutam muitos dias;
e são muito bons;
Há homens que lutam muitos anos;
e são melhores ainda;
Mas há homens que lutam a vida toda;
estes são os imprescindíveis”*

(R. Bretch)

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1. GRÁFICO ESQUEMÁTICO: VOLUME VS TEMPERATURA PARA VIDROS COMUNS. (A) TRANSIÇÃO VÍTREA E (B) CRISTALIZAÇÃO DE UM LÍQUIDO.	6
FIGURA 2.2. MODELO DAS UNIDADES TETRAÉDRICAS LIGADAS POR ÂNGULO FLEXÍVEL (θ) ⁽²⁰⁾	7
FIGURA 2.3. ESQUEMA: (A) CRISTAL; (B) TEORIA MODERNA DOS CRISTALITOS; (C) REDE ALEATÓRIA PARA A_2O_3 ⁽⁶¹⁾	9
FIGURA 2.4. DIAGRAMA DA ESTRUTURA DA SÍLICA VÍTREA, MOSTRANDO OS AGLOMERADOS DE TRÊS DIFERENTES POLIMORFOS ⁽¹⁸⁾	10
FIGURA 2.5. GRÁFICO DA ENERGIA LIVRE VS COMPOSIÇÃO EM T_F PARA UM LÍQUIDO E DOIS POLIMORFOS DE UM SÓLIDO ⁽¹⁸⁾	11
FIGURA 2.6. SECÇÃO DETALHADA DA INTERFACE TENSIONADA ENTRE AGLOMERADOS. ⁽¹⁹⁾	12
FIGURA 2.7. GRÁFICO DE EXPANSÃO TÉRMICA VS. TEMPERATURA PARA AS DIFERENTES FORMAS POLIMÓRFICAS DA SÍLICA ⁽⁵⁹⁾	15
FIGURA 2.8. DEVITRIFICAÇÃO SUPERFICIAL (A) NA FABRICAÇÃO VIDRO DE DIOPSITA POR “SPLAT-COOLING” ⁽³⁷⁾ E (B) DEVITRIFICAÇÃO SUPERFICIAL EM VIDRO DE SÍLICA MOSTRANDO O TRINCAMENTO ⁽³⁶⁾	16
FIGURA 3.1. TRANSFORMAÇÕES POLIMÓRFICAS DO SiO_2 (T_g = TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA) ⁽⁵³⁾	19
FIGURA 4.1. FLUXOGRAMA DO ESTUDO DO EFEITO SUPERFICIAL NA DEVITRIFICAÇÃO DA SÍLICA VÍTREA	23
FIGURA 4.2. CURVA TEMPERATURA VS TEMPO PARA TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS DE SÍLICA VÍTREA	25
FIGURA 4.3. ESQUEMA ILUSTRATIVO DA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ENSAIO DE SAXS ⁽⁴⁷⁾	28
FIGURA 4.4. FLUXOGRAMA DO ESTUDO DO EFEITO DO TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE NA DISSOLUÇÃO DA SÍLICA VÍTREA	30
FIGURA 5.1. PERFIL DE DIFRAÇÃO DA α -CRISTOBALITA (101) NAS AMOSTRAS DE SÍLICA VÍTREA TC, APÓS TRATAMENTO TÉRMICO (1250°C POR 15 MIN.): (A) #320+HF; (B) “AS-RECEIVED”; (C) #2000; (D) #800; (E) #320.	35
FIGURA 5.2. PERFIL DE DIFRAÇÃO DA α -CRISTOBALITA (101) NAS AMOSTRAS DE SÍLICA VÍTREA NC, APÓS TRATAMENTO TÉRMICO (1250°C POR 15 MIN): (A) #320+HF; (B) ALTO GRAU DE TRANSPARÊNCIA; (C) #2000; (D) #800; (E) #320.	36
FIGURA 5.3. AMOSTRAS NC DESBASTADAS COM SiC #320 E POSTERIOR ATAQUE QUÍMICO EM HF 20% DURANTE 30 MIN: (A) SEM TRATAMENTO TÉRMICO; (B) 15 MIN A 1250°C; (C) 150 MIN A 1250°C	38
FIGURA 5.4. AMOSTRAS TC DESBASTADAS COM SiC #320 E POSTERIOR ATAQUE QUÍMICO EM HF 20% DURANTE 30 MIN: (A) SEM TRATAMENTO TÉRMICO; (B) 15 MIN A 1250°C; (C) 150 MIN A 1250°C	38
FIGURA 5.5. AMOSTRAS NC COM TRATAMENTO TÉRMICO A 1250°C POR 15 MIN: (A) SiC #320 + HF; (B) SiC #320; (C) SiC #800; (D) SiC #2000; (E) AGT	39
FIGURA 5.6. AMOSTRAS TC COM TRATAMENTO TÉRMICO A 1250°C POR 15 MIN: (A) SiC #320 + HF; (B) SiC #320; (C) SiC #800; (D) SiC #2000; (E) AGT	40
FIGURA 5.7. AMOSTRAS NC SEM TRATAMENTO TÉRMICO: (A) SiC #320 + HF; (B) SiC #320; (C) SiC #800; (D) SiC #2000; (E) AGT	41

FIGURA 5.8. AMOSTRAS TC SEM TRATAMENTO TÉRMICO: (A) SiC #320 + HF; (B) SiC #320; (C) SiC #800; (D) SiC #2000; (E) AGT.....	42
FIGURA 5.9. AMOSTRAS NC COM TRATAMENTO TÉRMICO A 1250°C POR 150 MIN: (A) SiC #320 + HF; (B) SiC #320; (C) SiC #800; (D) SiC #2000; (E) AGT.....	43
FIGURA 5.10. AMOSTRAS TC COM TRATAMENTO TÉRMICO A 1250°C POR 150 MIN: (A) SiC #320 + HF; (B) SiC #320; (C) SiC #800; (D) SiC #2000; (E) AGT.....	44
FIGURA 5.11. DIFRATROGRAMAS DE RAIOS-X. (A) AMOSTRA TC SEM TRATAMENTO TÉRMICO; (B) AMOSTRA TC COM TRATAMENTO TÉRMICO A 1250°C POR 150 MIN E OS PERFIS DE DIFRAÇÃO DA α -CRISTOBALITA.	45
FIGURA 5.12. ESPECTROS DE DR-X NO EQUIPAMENTO RINT2000 DAS AMOSTRAS TC COM TRATAMENTO TÉRMICO 1250°C POR 150 MIN.	47
FIGURA 5.13. ESPECTROS DE DR-X NO EQUIPAMENTO RINT2000 DAS AMOSTRAS TC COM TRATAMENTO TÉRMICO 1250°C POR 150 MIN.	48
FIGURA 5.14. ESPECTRO DE DR-X NO EQUIPAMENTO RINT2000 DAS AMOSTRAS NC COM TRATAMENTO TÉRMICO 1250°C POR 150 MIN.	49
FIGURA 5.15. ESPECTRO DE DR-X NO EQUIPAMENTO RINT2000 DAS AMOSTRAS NC COM TRATAMENTO TÉRMICO 1250°C POR 150 MIN.	50
FIGURA 5.16. ESQUEMA (A) DA CONFIGURAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO; (B) AMOSTRA APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO.	51
FIGURA 5.17. DIFRATOGRAFAS DE RAIOS-X DE AMOSTRA DE SÍLICA VÍTREA (NC COM DESBASTE COM SiC #320 TRATADA A 1250°C POR 15 MIN): (A) FACE VOLTADA PARA A BASE DE SÍLICA VÍTREA; (B) FACE VOLTADA PARA A ATMOSFERA DE TRATAMENTO TÉRMICO.	52
FIGURA 5.18. SAXS PARA AMOSTRAS TC APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 1250°C POR 150 MIN, COM UMA DAS FACES DESBASTADAS PARA RETIRAR CAMADA DEVITRIFICADA ⁽⁴⁷⁾	56
FIGURA 5.19. SAXS PARA AMOSTRAS NC APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 1250°C POR 150 MIN, COM UMA DAS FACES DESBASTADAS PARA RETIRAR CAMADA DEVITRIFICADA ⁽⁴⁷⁾	57
FIGURA 5.20. SAXS PARA AS AMOSTRAS TC APÓS TRATAMENTO TÉRMICO 1250°C POR 150 MIN COM UMA DAS FACES DESBASTADAS PARA RETIRAR A CAMADA DEVITRIFICADA – DADOS CORRIGIDOS.	58
FIGURA 5.21. SAXS PARA AS AMOSTRAS NC APÓS TRATAMENTO TÉRMICO 1250°C POR 150 MIN COM UMA DAS FACES DESBASTADAS PARA RETIRAR A CAMADA DEVITRIFICADA – DADOS CORRIGIDOS.	58
FIGURA 5.22. (A) GUINIER PLOT PARA AMOSTRA TC SEM TRATAMENTO TÉRMICO; (B) IDEM – REGIÃO AMPLIADA	59
FIGURA 5.23. (A) GUINIER PLOT PARA AMOSTRA TC#320 COM TRATAMENTO TÉRMICO A 1250°C POR 150 MIN, COM UMA DAS FACES DESBASTADAS COM SiC#1500 PARA ELIMINAR CAMADA DEVITRIFICADA; (B) IDEM – REGIÃO AMPLIADA.	60
FIGURA 5.24. (A) GUINIER PLOT PARA AMOSTRA TC#320+HF COM TRATAMENTO TÉRMICO A 1250°C POR 150 MIN, COM UMA DAS FACES DESBASTADAS COM SiC#1500 PARA ELIMINAR CAMADA DEVITRIFICADA; (B) IDEM – REGIÃO AMPLIADA.	61

FIGURA 5.25. (A) GUINIER PLOT PARA AMOSTRA TC AGT COM TRATAMENTO TÉRMICO A 1250°C POR 150 MIN, COM UMA DAS FACES DESBASTADAS COM SiC#1500 PARA ELIMINAR CAMADA DEVITRIFICADA; (B) IDEM – REGIÃO CORRIGIDA, ELIMINANDO-SE O EFEITO DAS REGIÕES COM $R_g = 1.9$ NM.	62
FIGURA 5.26. (A) GUINIER PLOT PARA AMOSTRA NC SEM TRATAMENTO TÉRMICO; (B) IDEM – REGIÃO AMPLIADA	63
FIGURA 5.27. (A) GUINIER PLOT PARA AMOSTRA NC#320 COM TRATAMENTO TÉRMICO A 1250°C POR 150 MIN, COM UMA DAS FACES DESBASTADAS COM SiC#1500 PARA ELIMINAR CAMADA DEVITRIFICADA; (B) IDEM – REGIÃO AMPLIADA.	64
FIGURA 5.28. (A) GUINIER PLOT PARA AMOSTRA NC#320+HF COM TRATAMENTO TÉRMICO A 1250°C POR 150 MIN, COM UMA DAS FACES DESBASTADAS COM SiC#1500 PARA ELIMINAR CAMADA DEVITRIFICADA; (B) IDEM – REGIÃO CORRIGIDA, ELIMINANDO-SE OS EFEITOS DAS REGIÕES COM $R_g = 2.3$ NM.	65
FIGURA 5.29. (A) GUINIER PLOT PARA AMOSTRA NC#800 COM TRATAMENTO TÉRMICO A 1250°C POR 150 MIN, COM UMA DAS FACES DESBASTADAS COM SiC#1500 PARA ELIMINAR CAMADA DEVITRIFICADA; (B) IDEM – REGIÃO AMPLIADA.	66
FIGURA 5.30. IMAGEM OBTIDA POR MEV DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA VÍTREA PARA: (A) TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE COM SiC #800, (B) TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE COM SiC #800 E POSTERIOR ATAQUE QUÍMICO EM HF 20% POR 30 MINUTOS.	67
FIGURA 5.31. ESQUEMA REPRESENTATIVO DA FORMAÇÃO DO PADRÃO SUPERFICIAL, PARA DIFERENTES INTERVALOS DE TEMPO (T), ONDE $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$	68
FIGURA 5.32. SUPERFÍCIE REPRESENTATIVA DA RUGOSIDADE DA AMOSTRA A COM TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE (A) COM SiC #320 E (B) COM SiC #2000, ANTES DO ATAQUE QUÍMICO.	69
FIGURA 5.33. AMOSTRA M COM TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE COM SiC #320 E POSTERIOR ATAQUE QUÍMICO EM HF 10% POR (A) 30 MIN; (B) 90 MIN; (C) 210 MIN; (D) 570 MIN; (E) 930 MIN.	71
FIGURA 5.34. AMOSTRA M COM TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE COM SiC #320 E POSTERIOR ATAQUE QUÍMICO EM HF 40% POR (A) 30 MIN; (B) 90 MIN; (C) 210 MIN; (D) 570 MIN; (E) 930 MIN.	72
FIGURA 5.35. ATAQUE QUÍMICO POR 30 MIN EM HF 10%: (A) AMOSTRA A; (B) AMOSTRA M; (C) AMOSTRA Y.	73
FIGURA 5.36. ATAQUE QUÍMICO POR 90 MIN EM HF 10%: (A) AMOSTRA A; (B) AMOSTRA M; (C) AMOSTRA Y.	74
FIGURA 5.37. ATAQUE QUÍMICO POR 210 MIN EM HF 10%: (A) AMOSTRA A; (B) AMOSTRA M; (C) AMOSTRA Y.	75
FIGURA 5.38. ATAQUE QUÍMICO POR 570 MIN EM HF 10%: (A) AMOSTRA A; (B) AMOSTRA M; (C) AMOSTRA Y.	76
FIGURA 5.39. ATAQUE QUÍMICO POR 930 MIN EM HF 10%: (A) AMOSTRA A; (B) AMOSTRA M; (C) AMOSTRA Y.	77
FIGURA 5.40. ATAQUE QUÍMICO EM HF 10% DA LASCA DE QUARTZO NATURAL FUNDIDA EM CHAMA COM TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE COM SiC #320: (A) 30 MIN; (B) 270 MIN; (C) 570 MIN; (D) 870 MIN.	78
FIGURA 5.41. OBSERVAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA VÍTREA: (A) CONFIGURAÇÃO DAS LINHAS DE FRATURAS PROVOCADAS POR UM RISCO EM CANETA DIAMANTADA OBSERVADAS POR MEV; (B) PADRÃO TÍPICO DA CAVIDADE APÓS ATAQUE QUÍMICO EM HF 10% DURANTE 100 MIN.	79

FIGURA 5.42. TAXA DE DISSOLUÇÃO EM HF 10% DA SÍLICA VÍTEA Y PARA SUPERFÍCIES TRATADAS COM SiC #320 E #2000.	82
FIGURA 5.43. TAXA DE DISSOLUÇÃO EM HF 40% DA SÍLICA VÍTEA M PARA SUPERFÍCIES TRATADAS COM SiC #320 E #2000.	82
FIGURA 5.44. TAXA DE DISSOLUÇÃO EM HF DE CONCENTRAÇÕES DISTINTAS PARA AMOSTRAS TC.	83
FIGURA 5.45. TAXA DE DISSOLUÇÃO EM HF DE CONCENTRAÇÕES DISTINTAS PARA AMOSTRAS NC.	83
FIGURA 5.46. TAXA DE DISSOLUÇÃO EM HF 10% EM AMOSTRAS TC E NC COM POLIMENTO COM ALTO GRAU DE TRANSPARÊNCIA.	84
FIGURA 5.47. TAXA DE DISSOLUÇÃO EM HF 40% EM AMOSTRAS TC E NC COM POLIMENTO COM ALTO GRAU DE TRANSPARÊNCIA.	85
FIGURA 5.48. (A) ATAQUE QUÍMICO EM HF20% DE AMOSTRA TC COM DESBASTE INICIAL COM SiC#800 DURANTE 86:50 HORAS; (B) ATAQUE QUÍMICO EM HF 40% DE AMOSTRA OBTIDA POR FUSÃO EM CHAMA (KYC-V5) DURANTE 33:20 HORAS.	86
FIGURA 5.49. MODELO DA LATERAL DA AMOSTRA APÓS ATAQUE QUÍMICO POR LONGO TEMPO EM HF.	87
FIGURA 5.50. AMOSTRAS OBTIDAS POR FUSÃO EM CHAMA COM ATAQUE QUÍMICO EM HF 40% OBSERVADAS EM MICROSCÓPIO ÓPTICO: (A) 1500 MIN (32X DE AUMENTO); (B) 2000 MIN (16X DE AUMENTO).	88
FIGURA 5.51. (A) AMOSTRA TC#2000, SUBMETIDA A ATAQUE QUÍMICO EM HF 40% POR 270 MIN; (B) AMOSTRA A#320 (FUSÃO EM CHAMA), SUBMETIDA A ATAQUE QUÍMICO EM HF 40% POR 930 MIN.	89

Índice de Tabelas

TABELA 4.I. AMOSTRAS PARA EFEITO DO TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE NA DEVITRIFICAÇÃO.	24
TABELA 4.II. DADOS DAS AMOSTRAS DE SÍLICA VÍTREA.	32
TABELA 5.I. DADOS DO ENSAIO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA SÍLICA VÍTREA APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A 1250°C POR 15 MIN. INTENSIDADE RELATIVA DA REFLEXÃO (101) DA α -CRISTOBALITA.	34
TABELA 5.II. DADOS OBTIDOS DO GUINIER PLOT PARA AS AMOSTRAS TC.	54
TABELA 5.III. DADOS OBTIDOS DO GUINIER PLOT PARA AS AMOSTRAS NC.	54

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	3
2. FUNDAMENTOS	3
2.1. <i>Sílica Vítrea</i>	3
2.1.1. Tipos de Sílica Vítrea	3
2.1.2. O Estado Vítreo da Sílica	4
2.1.3. Estrutura da Sílica Vítrea	6
2.1.3.1. Teoria dos Cristalitos	7
2.1.3.2. Teoria da Rede Aleatória	8
2.1.3.3. Modelo da mistura de aglomerados tensionados	10
2.1.3.4. Modelamento	13
2.2. <i>Devitrificação</i>	14
2.2.1. Conceitos	14
2.3. <i>Dissolução em HF - ataque químico</i>	16
2.3.1. Conceito	16
2.3.2. <i>Fatores que afetam</i>	17
CAPÍTULO 3	18
3. REVISÃO DE LITERATURA	18
3.1. <i>Devitrificação</i>	18
3.2. <i>Dissolução em Hf - ataque químico</i>	20
3.3. <i>Espalhamento de raios-X no baixo ângulo (SAXS)</i>	21
CAPÍTULO 4	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE	22
4.1. <i>DEVITRIFICAÇÃO</i>	22
4.1.1. Preparação de Amostras	24
4.1.2. Tratamento Térmico	25
4.1.3. Microscopia óptica	25
4.1.4. Difractometria de raios-X	26
4.1.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	26
4.1.6. Espalhamento de Raios-X no baixo ângulo	27
4.2. <i>Dissolução por ataque químico</i>	29
4.2.1. Preparação de Amostras	31
4.2.2. Ataque Químico	32
CAPÍTULO 5	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33

5.1. <i>Devitrificação</i>	33
5.2. <i>ataque químico</i>	67
5.2.1. Efeito do insumo básico inicial	68
5.2.2. Taxa de Dissolução	80
5.2.3. Efeito do Radical OH	84
5.2.4. Defeitos Intrínsecos	85
CAPÍTULO 6	90
6. CONCLUSÕES	90
TRABALHOS FUTUROS	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
ANEXOS	100
ANEXO 1	100
ANEXO 2	105
ANEXO 3	108

Resumo

OGATA, Daniela Yuri, *Efeito do Tratamento Superficial na Devitrificação e Dissolução da Sílica Vítrea*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 108 p. Dissertação (Mestrado)

Neste trabalho procurou-se investigar a influência do tratamento da superfície (tensão/rugosidade provocado pelo processo de desbaste com pó abrasivo) na devitrificação e na dissolução da sílica vítrea. Para tanto, utilizou-se de métodos de caracterização de materiais, tais como difratometria de raios-X, espectroscopia de infravermelho, microscopia óptica e eletrônica e espalhamento de raios-X a baixo ângulo. Para o estudo da influência do tratamento superficial na devitrificação, os resultados de difração de raios-X e microscopia, mostraram que a devitrificação possui forte correlação com o tratamento superficial da sílica vítrea, onde amostras com maior rugosidade, apresentaram também uma maior devitrificação em comparação à outra com menor rugosidade. A dissolução da sílica vítrea por ácido fluorídrico (“etching”) também foi estudado, e os resultados mostraram que a taxa de dissolução é dependente da rugosidade superficial, concentração do ácido e tempo de “etching”. Resultados adicionais mostraram a formação de cavidades arredondadas na forma de “larvas” (padrão superficial) após “etching”. Após um tempo de “etching” entre 33 e 88 horas, as amostras apresentaram um padrão superficial semelhante a “grãos” e no interior dos “grãos”, outros “sub-grãos” da ordem de 4-10 μm , que denotam a existência de micro-tensões na estrutura amorfa. Neste trabalho, este resultado inédito foi denominado “grão ou sub-grão amorfo”, que podem estar relacionados com heterogeneidades em nível atômico da estrutura da sílica vítrea.

Palavras Chave

- Sílica Vítrea, Devitrificação, Dissolução, Tratamento Superficial, Espectroscopia de infravermelho, espalhamento de raios-X à baixo ângulo, microscopia óptica e eletrônica.

Abstract

OGATA, Daniela Yuri, *Effect of Surface Treatment on Devitrification and Dissolution of Vitreous Silica*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 108 p. Dissertação (Mestrado)

The effect of surface stress and roughness, produced by polishing process with abrasive powder, was investigated on the devitrification and dissolution of silica glass. The characterization studies of the silica glass treated by grinding, polishing and etching and their effect on the devitrification were conducted by X-ray diffraction, optical and electronic microscopy, infrared spectroscopy and small-angle X-ray scattering. The samples were heat treated at 1250°C for a period of 15 min and 150 min. X-ray diffraction and optical microscopy observation showed more intense devitrification effect into α -cristobalite for higher degree of surface roughness, and the samples treated with HF etching presented the lowest devitrification effect. The silica glass surfaces exposed to the furnace atmosphere (air) presented a much bigger crystallization effect, inversely to the bottom surface in contact with a silica base. The dissolution of silica glass by chemical etching (HF solutions) was studied, and the results showed that dissolution rate is dependent on the surface roughness, HF concentration and etching time. For example, the dissolution rate of samples treated with SiC #320 and Ce_2O_3 , were estimated as 0.16 $\mu\text{m}/\text{min}$ and 0.14 $\mu\text{m}/\text{min}$, respectively. The results show that samples with long time etching (~ 1000 min) revealed grain-like etch pattern of 4 to 10 μm in diameter, which suggests reveals the existence of micro-stress in the amorphous structure. This “amorphous grains or sub-grains” might be correlated with atomic into inhomogeneities of amorphous silica structure.

Key-words

- Silica glass, devitrification, dissolution, surface treatment, infrared spectroscopy, X-ray small angle scattering, optical and electron microscopy.

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

A sílica vítrea é um material de grande interesse para aplicações tecnológicas e também no âmbito científico por possuir uma série de relevantes propriedades físicas (mecânicas, térmicas e ópticas) e químicas⁽⁴⁾. Por estas razões, a sílica vítrea é hoje, o principal material utilizado na produção de fibras ópticas.

No Brasil, para produção de fibras ópticas, utiliza-se o processo MCVD (Modified Chemical Vapour Deposition), sendo que os tubos de sílica vítrea são na sua totalidade importados, contribuindo para um aumento considerável no custo final do produto. Com a elevada demanda por fibras ópticas no país e a perspectiva de crescimento para os próximos vinte anos, justifica-se um esforço de pesquisa em desenvolver a sílica vítrea⁽⁵⁰⁾.

Na prática, a sílica vítrea possui vários tipos de defeitos tais como sítios de oxigênio não-ligados (NBOC-"non-bridging oxygen center"), que podem ser gerados pela presença de impurezas metálicas alcalinas; grupos silanol (Si-OH); ligações Si-H; vazios, flutuações de densidade e micro-cavidades, que afetam nas propriedades físicas e químicas^(20, 53).

Sabe-se que a sílica vítrea sofre devitrificação entre 1200 e 1700°C e volatilização extensiva ocorre acima de 1800°C. Devitrificação para cristobalita é encontrada em sílica vítrea mais frequentemente que tridimita e quartzo⁽⁵⁹⁾. Do ponto de vista tecnológico, a cristalização da sílica vítrea é um problema de fundamental importância, por causa da diferente expansão térmica da matriz e dos cristais, induzindo ao dano do material (trincamento e/ou ruptura), o que limita a utilização deste material em altas temperaturas. O entendimento do mecanismo de devitrificação da sílica vítrea de alta qualidade e alta pureza é de grande interesse tecnológico, por exemplo, para aplicações em fibras ópticas, visto que são

empregados na sua fabricação, altas temperaturas na deposição por MCVD (maçarico), e também no puxamento da fibra à partir da preforma ⁽²⁾.

A dissolução da sílica vítrea por HF (ácido fluorídrico) é provavelmente uma das mais familiares das reações químicas. Contudo, este processo possui grande importância, do ponto de vista da tecnologia de micro-usinagem, principalmente na indústria microeletrônica. Vários tipos de circuitos integrados (CI's) são produzidos usando múltiplas camadas de sílica vítrea, que são submetidas a ataque químico para formar canais geométricos definidos, da ordem de 0.5 a 4 μm ⁽³¹⁾. O ataque químico em HF também é comumente utilizado com prática de limpeza da sílica vítrea em indústrias. Assim, o entendimento do ataque químico em HF da sílica vítrea torna-se de grande importância tanto científica quanto tecnológica.

Neste trabalho, estudou-se a influência do tratamento da superfície na devitrificação da sílica vítrea e também o ataque químico em HF. Os métodos utilizados para a caracterização da sílica vítrea foram:

- espectroscopia infravermelho para determinação quantitativa de OH;
- difração de raios-X para a identificação da fase cristalina;
- SAXS - "Small-Angle X-Ray Scattering", para o estudo da interface entre a fase vítrea e fase cristalina, para correlação com tratamento da superfície, e também para avaliar a heterogeneidade decorrente dos defeitos e micro-cristais nucleados dentro da matriz vítrea;
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e
- Microscopia óptica.

Capítulo 2

2. FUNDAMENTOS

2.1. SÍLICA VÍTREA

A sílica (SiO_2), apesar de ser uma substância quimicamente simples, pode até existir em 22 estados físicos distintos. Entretanto, três principais razões são responsáveis pelo grande interesse prático e teórico na sílica, especialmente na sílica vítrea⁽⁴⁾:

- a) excelentes propriedades físicas (mecânica, térmica e óptica), aliadas à excelente durabilidade química;
- b) as características anômalas da sílica vítrea em comparação com outros vidros compostos, e entre eles está o grupo dos vidros dos silicatos;
- c) a importância da sílica como componente principal de uma grande variedade de classes de vidros de silicatos.

2.1.1. Tipos de Sílica Vítrea

Existe distinção entre diferentes tipos de vidros de sílica relacionado às propriedades e estrutura. Os tipos avaliados comercialmente são^(4, 59):

Tipo I: vidros de sílica produzidos à partir do quartzo natural por fusão elétrica sob vácuo ou sob uma atmosfera com gás inerte. Possuem aproximadamente 5 ppm

ou menos do grupo -OH e impurezas metálicas da ordem de 30 - 100 ppm de Al e 4 ppm de Na.

Tipo II: vidros de sílica produzidos à partir de cristais de quartzo por fusão em chama (processo Verneuil). Por causa da volatilização parcial e a ausência de cadinho para fusão do vidro, as impurezas metálicas são menores do que no Tipo I, mas a atmosfera de chama hidrogênio-oxigênio produz uma concentração de OH de 150 - 400 ppm.

Tipo III: vidros de sílica produzidos à partir de sílica vítrea sintética produzida por hidrólise de SiCl_4 quando pulverizada em chama de oxigênio-hidrogênio. Este material é praticamente livre de impurezas metálicas, mas contém uma alta quantidade de OH, da ordem de 1000 ppm, e por causa da matéria-prima inicial, Cl na quantidade de 100 ppm.

Tipo IV: vidros de sílica vítrea produzidos à partir de sílica vítrea sintética produzida do SiCl_4 em chama de plasma livre de vapor d'água. Estes vidros de sílica são similares ao Tipo III, mas contém somente por volta de 0.4 ppm de OH e 200 ppm de Cl.

2.1.2. O Estado Vítreo da Sílica

A sílica pode formar um líquido super-resfriado por resfriamento rápido de temperaturas acima do ponto de fusão e resfriar até obter um vidro sólido. Os vidros de silicatos devem sua capacidade de formar vidros ao conteúdo de sílica. As propriedades da sílica vítrea diferem amplamente dos vidros de silicatos, entretanto, a sílica é o principal componente de todos os vidros de silicatos^(4, 38).

No resfriamento de um material fundido, acontece um fenômeno conhecido como “transição vítrea”, no qual uma fase amorfa sólida apresenta, com alteração da temperatura, uma mudança brusca nas propriedades termodinâmicas. Para explicar a transição vítrea, utiliza-se a variação de alguma propriedade física ou termodinâmica de um líquido que é resfriado, como por exemplo, o volume específico^(4, 12, 38, 63, 64).

Da análise da Figura 2.1., tem-se:

Partindo-se do ponto A, com a diminuição da temperatura, ocorre redução no volume específico até o ponto B. Se o resfriamento do líquido for lento, no ponto

B que corresponde à temperatura de fusão (T_f), o líquido sofre cristalização ao longo de BC. O material apresenta brusca redução do seu volume específico até o ponto C, onde à partir deste ponto, a fase cristalina está em equilíbrio estável e com o resfriamento, continua contraindo, só que em menor proporção.

Se o resfriamento ocorre com maior velocidade, pode-se ultrapassar T_f sem produzir a cristalização, obtendo-se um líquido super-resfriado (BD). A linha BD sofre uma mudança de inclinação no ponto D, o que coincide com a temperatura de transição vítrea (T_g), que representa o limite entre a forma plástico-viscosa e a forma rígida de um corpo vítreo. Abaixo de T_g , a contração volumétrica está relacionada com a diminuição das distâncias interatômicas, visto que ocorre uma redução das amplitudes das vibrações atômicas. A temperatura de transição vítrea depende da taxa de resfriamento: quanto maior for a taxa de resfriamento, maior será o valor de T_g . O estado vítreo é considerado metaestável, visto que não é o estado de menor energia. Assim, qualquer perturbação no sistema, o vidro sofrerá transformações para a forma cristalina.

Entretanto, se o vidro formado for aquecido a temperaturas entre T_g e T_f , poderão cristalizar para alcançar o equilíbrio termodinâmico, visto que o vidro é metaestável. Se a cristalização ocorrer à partir de um grande número de sítios no volume, vitrocerâmicos podem ser produzidos. Quando a cristalização ocorre por caminhos incontroláveis (devitrificação) à partir de poucos sítios de impurezas superficiais, danos e trincamento do material pode aparecer⁽⁵²⁾.

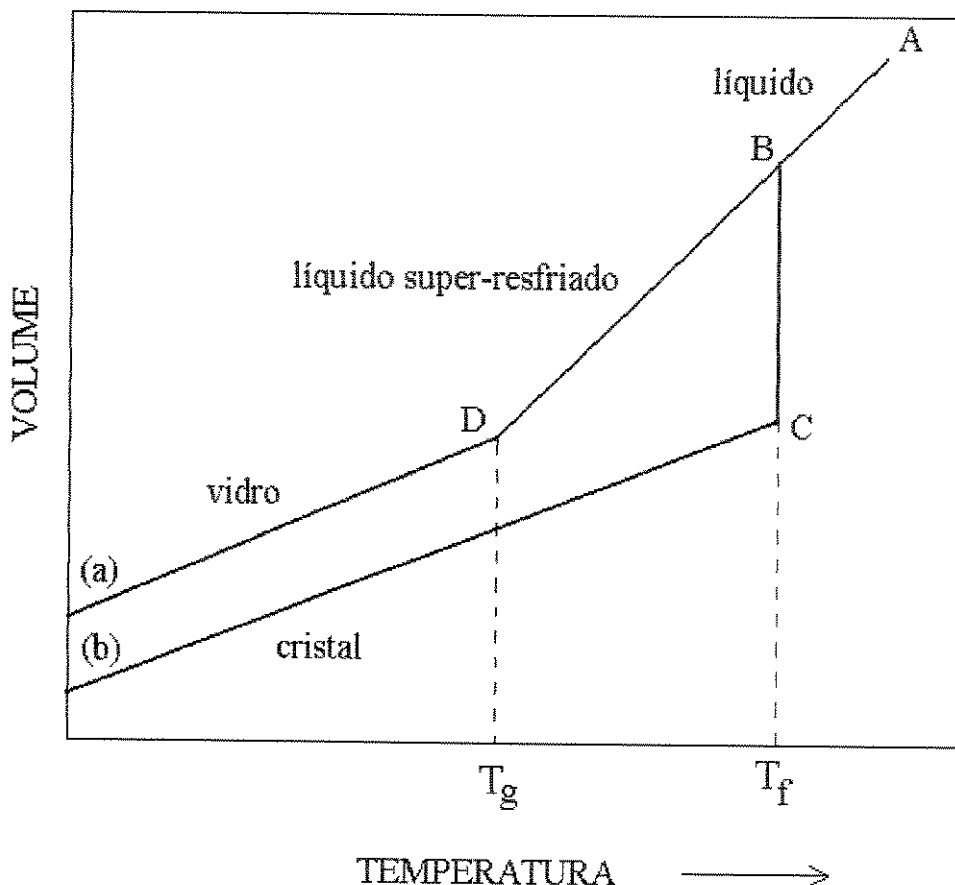


Figura 2.1. Gráfico esquemático: volume vs temperatura para vidros comuns. (a) transição vítrea e (b) cristalização de um líquido. Aqui, T_g = temperatura de transição vítrea; T_f = temperatura liquidus ou de fusão⁽⁶³⁾

2.1.3. Estrutura da Sílica Vítreas

As propriedades dos materiais estão intimamente ligadas à sua estrutura, e como os vidros possuem grande interesse científico e tecnológico devido às suas propriedades, ainda na atualidade, um grande número de investigações científicas estão sendo realizadas com o objetivo de se entender a estrutura vítrea.

Sabe-se, a partir de dados da difração de raios-X, difração de nêutrons e espalhamento de raios-X à baixo ângulo^(4, 12, 20, 62), que a estrutura da sílica vítrea consiste, assim como a maioria das modificações cristalinas, de unidades tetraédricas com um átomo de silício no centro e quatro átomos de oxigênio nos vértices, conforme mostra a Figura 2.2. Este modelo é bem aceito pela maioria dos pesquisadores da área, porém, grande parte deles,

divergem quanto a forma com que estes tetraedros estão arranjados. Existem várias hipóteses para a explicação da estrutura dos vidros, algumas das quais serão discutidas posteriormente.

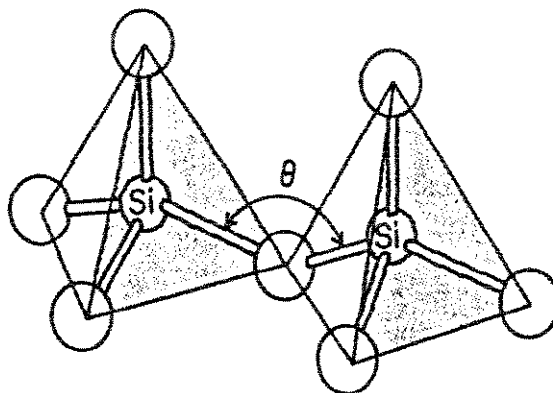


Figura 2.2. Modelo das unidades tetraédricas ligadas por ângulo flexível (θ)⁽²⁰⁾.

2.1.3.1. Teoria dos Cristalitos

A primeira teoria estrutural dos vidros foi a teoria dos cristalitos, onde o vidro foi considerado como um agregado de cristais extremamente pequenos, chamados cristalitos. Esta teoria, proposta por Lebedev ⁽²⁶⁾, explica a forma da mudança nas propriedades dos vidros de silicatos, em temperaturas na região de transição cristalina $\alpha \rightarrow \beta$ do quartzo. O vidro portanto é constituído de cristalitos (pequenos cristais) de vários tamanhos, que no aquecimento, os menores fundem-se antes dos cristalitos maiores, criando assim, um tipo de ‘lubrificação’ que permite o escoamento do vidro em temperaturas menores do que o ponto de fusão de cristais grandes e assim produzir uma explicação para o processo de amolecimento (“softening”) ⁽⁶³⁾.

A hipótese dos cristalitos postulada por Lebedev ⁽²⁶⁾, foi criticada por Warren e mudada por Valenkov e Porai-Koshits ⁽⁵⁵⁾, e conduzida para o desenvolvimento de uma teoria dos cristalitos modificada, na qual os cristalitos discretos não ocorrem em vidros simples. Esta teoria sugere, que em regiões mais altamente ordenadas, o arranjo atômico se

aproxima ao material cristalino (os cristalitos), que são interconectados por regiões, onde a ordem é menor, conforme ilustra a Figura 2.3. (b).

2.1.3.2. Teoria da Rede Aleatória

A teoria da rede aleatória proposta por Zachariasen^(4, 9, 12, 62), originou-se de uma consideração da estrutura cristalina dos materiais. A natureza da ligação entre os átomos no vidro é a mesma dos cristais, e a energia livre do vidro é comparável com o cristal, então, é necessário admitir que o poliedro de oxigênio no vidro e no cristal seja essencialmente o mesmo.

No cristal, a rede tridimensional é formada e os átomos vibram em torno da posição de equilíbrio definida. A principal diferença entre o cristal e o vidro, é que as unidades estruturais são ligadas randomicamente para fornecer uma estrutura na qual há perda de periodicidade, simetria e ordem de longo alcance, conforme ilustra esquematicamente em duas dimensões a Figura 2.3.(c).

Para formar a rede aleatória, as regras de Zachariasen devem ser seguidas. São elas, para o caso da sílica vítrea:

- a) um átomo de oxigênio é ligado no máximo com dois átomos de silício;
- b) o número de átomos de oxigênio circunvizinho ao átomo de Si deve ser pequeno;
- c) os poliedros de oxigênio compartilham-se somente pelos vértices;

Se a rede for tridimensional, deve-se então acrescentar:

- d) pelo menos três vértices de cada poliedro de oxigênio devem ser compartilhados.

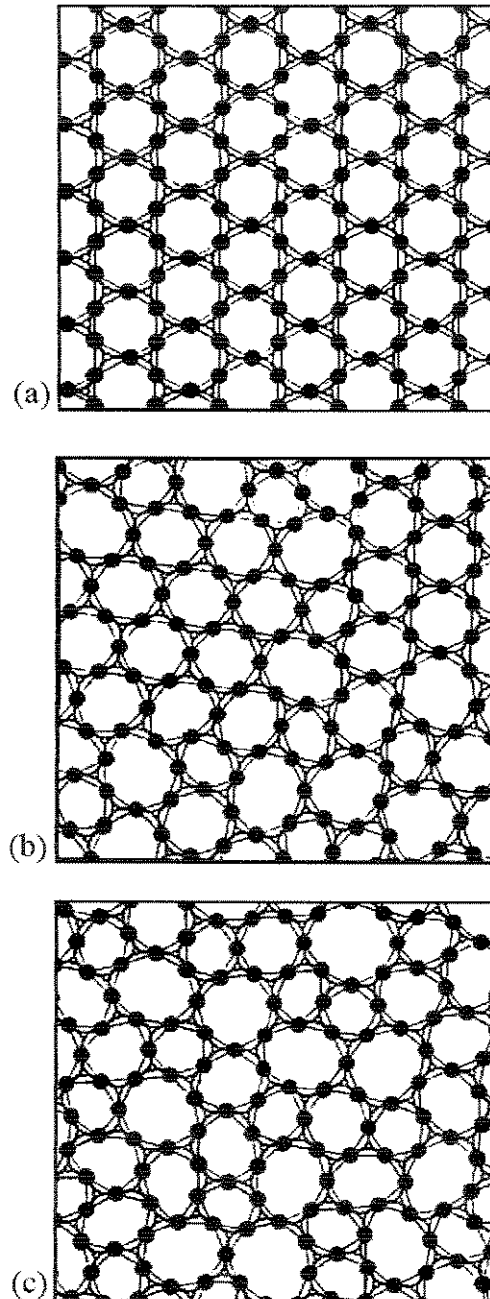


Figura 2.3. Esquema: (a) cristal; (b) teoria moderna dos cristalitos; (c) rede aleatória para $A_2O_3^{(61)}$.

2.1.3.3. Modelo da mistura de aglomerados tensionados

O modelo da mistura de aglomerados tensionados (“**Strained Mixed Cluster Model**” - SMC)^(17, 18, 19, 61) sugere que a estrutura vítrea forma uma rede aleatória de aglomerados tensionados (“strained clusters”) baseados em vários polimorfos e com dimensões da ordem de poucos nanômetros (~8-10 nm). Assim, a sílica vítrea, possui uma estrutura de três polimorfos (cristobalita, tridimita e quartzo, mais estáveis sob condições normais), conforme ilustrado na Figura 2.4. Muitos dos formadores de vidro simples, tais como a sílica vítrea, existem em duas ou mais modificações cristalinas, que diferem levemente na energia livre, e por esta razão, a formação de vidro nestes sistemas ocorre devido a surgimento de presença de núcleos de diversos polimorfos diferentes. Esta é a base do SMC que conduz para uma estrutura similar à da teoria moderna dos cristalitos, exceto que no SMC há mistura de diferentes polimorfos

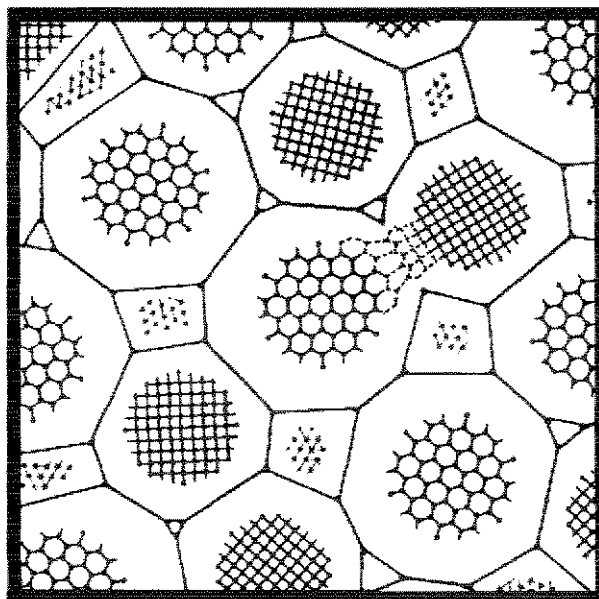


Figura 2.4. Diagrama da estrutura da sílica vítrea, mostrando os aglomerados de três diferentes polimorfos⁽¹⁸⁾.

- **Formação do vidro e polimorfismo**

Segundo o SMC, os formadores de vidros à partir de materiais em resfriamento apresentam o polimorfismo. A ocorrência de duas ou mais formas polimórficas distintas é evidência direta de que há somente uma pequena diferença na energia livre entre as estruturas, conforme pode ser visualizado na Figura 2.5.

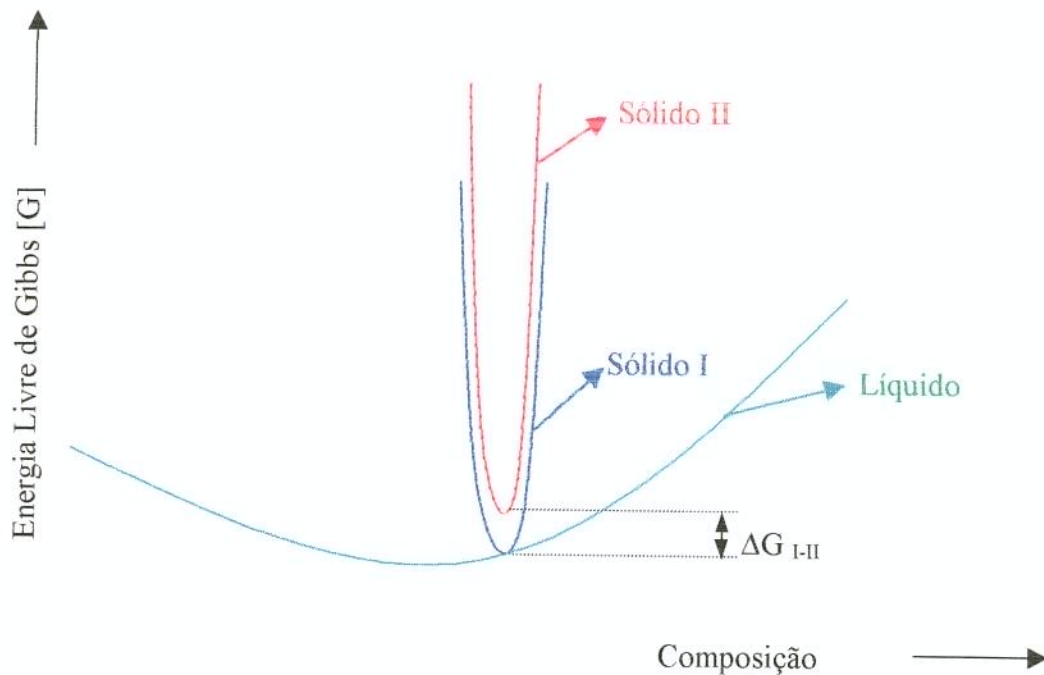


Figura 2.5. Gráfico da Energia Livre vs composição em T_f para um líquido e dois polimorfos de um sólido⁽¹⁸⁾

Se em um líquido é super-resfriado, as curvas dos sólidos ficam abaixo da do líquido, então dois tipos diferentes de aglomerados se formarão no líquido. Os aglomerados misturados formados no líquido, não somente retardarão as “colisões favoráveis” entre os aglomerados de mesmo tipo, mas também conduzirá a “colisões relativamente favoráveis” e também as “não-favoráveis”. Os aglomerados somente vão se unir, quando forem de mesmo tipo (“colisões favoráveis”). Assim, os aglomerados distintos, quando colidem, formarão uma interface tensionada, que aumentará a energia livre do sistema. Os aglomerados somente vão se unir, quando forem de mesmo tipo (“colisões favoráveis”).

Assim, os aglomerados distintos, quando colidem, formarão uma interface tensionada, que aumentará a energia livre do sistema, conforme pode ser visto na Figura 2.6.

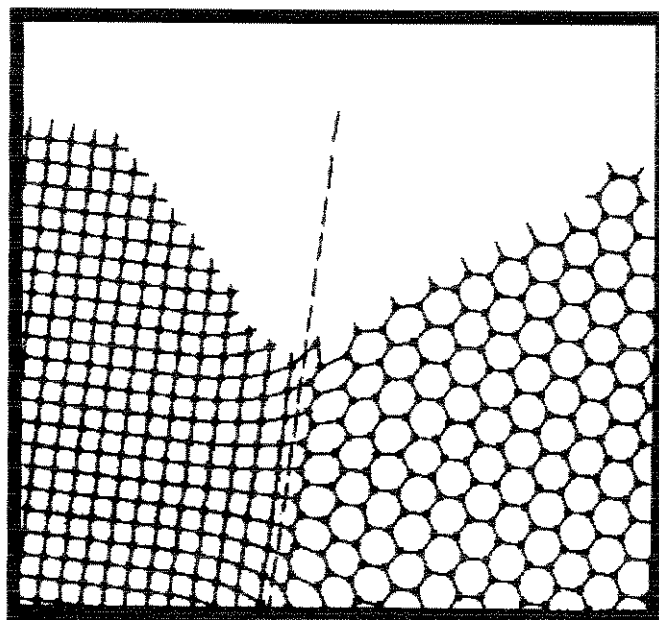


Figura 2.6. Secção detalhada da interface tensionada entre aglomerados.⁽¹⁹⁾

A tensão existente na interface entre os aglomerados depende basicamente de: i) a orientação relativa entre os aglomerados em questão; ii) o comprimento da interface (“boundary”); e iii) o tempo mantido na temperatura próximo de T_g , durante o qual o recozimento (“annealing”) pode ocorrer e iv) a presença de impurezas. Os pontos de intersecção das interfaces entre os aglomerados, mostrados na Figura 2.4 por pequenos triângulos negros, estariam associados com altas concentrações de vacâncias ou porosidade interna. Impurezas, tais como átomos de metal de transição (p.ex. Fe^{2+} e Cu^{2+}), os quais não favorecem a coordenação tetraédrica, tenderiam a se localizarem em regiões altamente tensionadas, que no modelo SMC, seria na interface entre os aglomerados, ou nos pontos de intersecção entre os aglomerados.

Muitos dos formadores de vidros simples, tais como a sílica vítrea, existem em duas ou mais modificações cristalinas, que diferem levemente na energia livre, e por esta razão, a formação de vidro nestes sistemas ocorre devido a surgimento de núcleos de

diversos polimorfos diferentes. Esta é a base do SMC que conduz para uma estrutura similar à da teoria moderna dos cristalitos, exceto que no SMC há mistura de diferentes polimorfos cristalinos com tensão nas regiões de interconexão. Foi verificado que há somente evidências da presença de cristalitos de cristobalita e quartzo na sílica vítrea onde há uma pequena mudança na inclinação da curva de expansão térmica próximo da temperatura de transição $\alpha \rightarrow \beta$ destes polimorfos⁽⁵⁹⁾. Há também o efeito de tensão causado pela expansão térmica entre os aglomerados de diferentes orientações ou de diferentes tipos, porém, estes efeitos juntos explicam porque os dados de difração somente detectam estruturas em vidros na escala de 1 nanômetro, quando, no MSC, seria da ordem de 3 nanômetros⁽¹⁷⁾.

2.1.3.4. Modelamento

São vários os estudos realizados para o entendimento da estrutura vítrea, pois à partir da estrutura é que entenderemos as propriedades destes materiais, de grande interesse científico e tecnológico.

Como os materiais vítreos não apresentam ordem de longo alcance, isto é, não existe periodicidade translacional, pode-se através de técnicas de espalhamento de raios-X e de nêutrons (técnicas mais modernas), obter-se a ordem local em torno do átomo de interesse. Outros ensaios, como por exemplo, ressonância nuclear magnética (NMR), microscopia eletrônica, infravermelho, espectroscopia Raman, etc., também podem contribuir para o entendimento da estrutura vítrea. Estes dados experimentais, aliados a poderosos computadores, podem nos fornecer uma simulação da estrutura vítrea, por exemplo, por modelamento CRN (rede aleatória contínua) ou simulação molecular dinâmica⁽⁶¹⁾.

O modelamento⁽⁶¹⁾ é uma técnica teórica de simular a estrutura de vidros. Existem vários modelos, porém aqui serão abordados somente quatro.

1. Construção física do modelo de bolas e bastão, obedecendo a valência totalmente satisfeita, preenchendo a rede aleatória contínua (CRN).
2. Mesmo modelo de bolas e bastão, porém simulados no computador.
3. Vários tipos de modelos baseados em cristais relaxados.

4. Uso de simulação molecular dinâmica.

O modelo de bolas e bastão, se produzido fisicamente ou por computador, tem sido muito usado, porém na construção da rede randômica contínua, não leva-se em consideração possíveis defeitos que possam ocorrer na estrutura. O modelo do cristal relaxado não tem provado muito sucesso, exceto em estruturas localizadas que são muito similares nos estados cristalino e amorfo. A simulação molecular dinâmica de vidros começou em 1976 e até hoje, possui um sucesso considerável, prevendo os principais aspectos da função distribuição radial de vidros simples, mas tem tido menos sucesso na determinação dos ângulos de ligação. A situação tem melhorado progressivamente com o uso de computadores mais poderosos. Com base em dados experimentais, pode-se otimizar a estrutura vítrea utilizando-se a simulação molecular dinâmica. O desafio está na determinação de estruturas de vidros complexos (vários elementos), o que será possível num futuro próximo, já que os computadores estão em pleno desenvolvimento⁽⁶¹⁾.

2.2. DEVITRIFICAÇÃO

2.2.1. Conceitos

Para muitas composições de vidros, particularmente aqueles que são produzidos em grandes quantidades, tenta-se prevenir a ocorrência de devitrificação. *Devitrificação* (ou cristalização) implica no crescimento de material cristalino e se ocorre durante os últimos estágios da fusão (por exemplo em fornos) ou durante a conformação do vidro, ela tem um efeito muito prejudicial, desde que pode conduzir para mudanças inesperadas e imprevisíveis na viscosidade, que interfere na fabricação do vidro. A Figura 2.7 ilustra a expansão térmica das diferentes formas polimórficas da sílica. Adicionalmente, a presença de cristalização não-controlada pode conduzir à geração de tensões localizadas resultando na contração diferencial entre vidro e cristal ⁽³⁸⁾ podendo ocasionar o trincamento

do material (micrografia (b) da Figura 2.8.). Para a sílica vítrea, devido à devitrificação, sua utilização fica limitada em altas temperaturas.

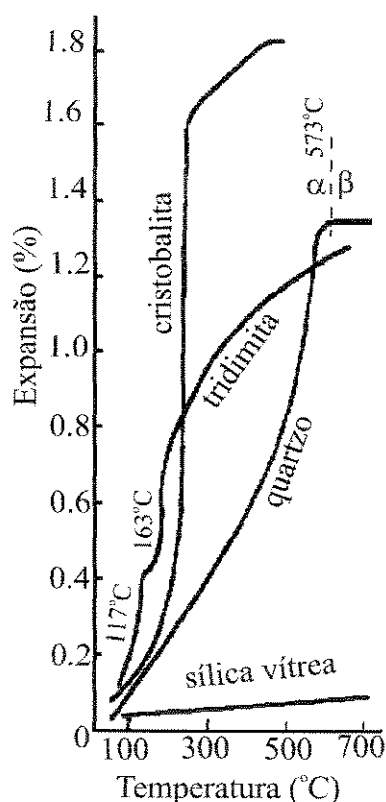


Figura 2.7. Gráfico de Expansão térmica vs. temperatura para as diferentes formas polimórficas da sílica⁽⁵⁹⁾.

Na devitrificação de muitos vidros, a cristalização se procede mais rapidamente na superfície do que no volume. Assim, quando a cristalização é aleatória por todo o volume do vidro, a cristalização é dita homogênea e quando se inicia em sítios preferenciais, cristalização heterogênea. Se os sítios preferenciais estiverem presentes na superfície do vidro então diz-se cristalização superficial (micrografia da Figura 2.8). Há um número de razões para que a cristalização se dê a partir da superfície, entre elas, diferenças de composição entre superfície e regiões interiores e presença de trincas ou outras heterogeneidades na superfície. Geralmente, a devitrificação é um processo incontrollável que depende de efeitos aleatórios tais como a presença de partículas estranhas ou variações de composição, em regiões particulares da superfície, que podem agir como catalisadores na nucleação ^(36, 38, 60).

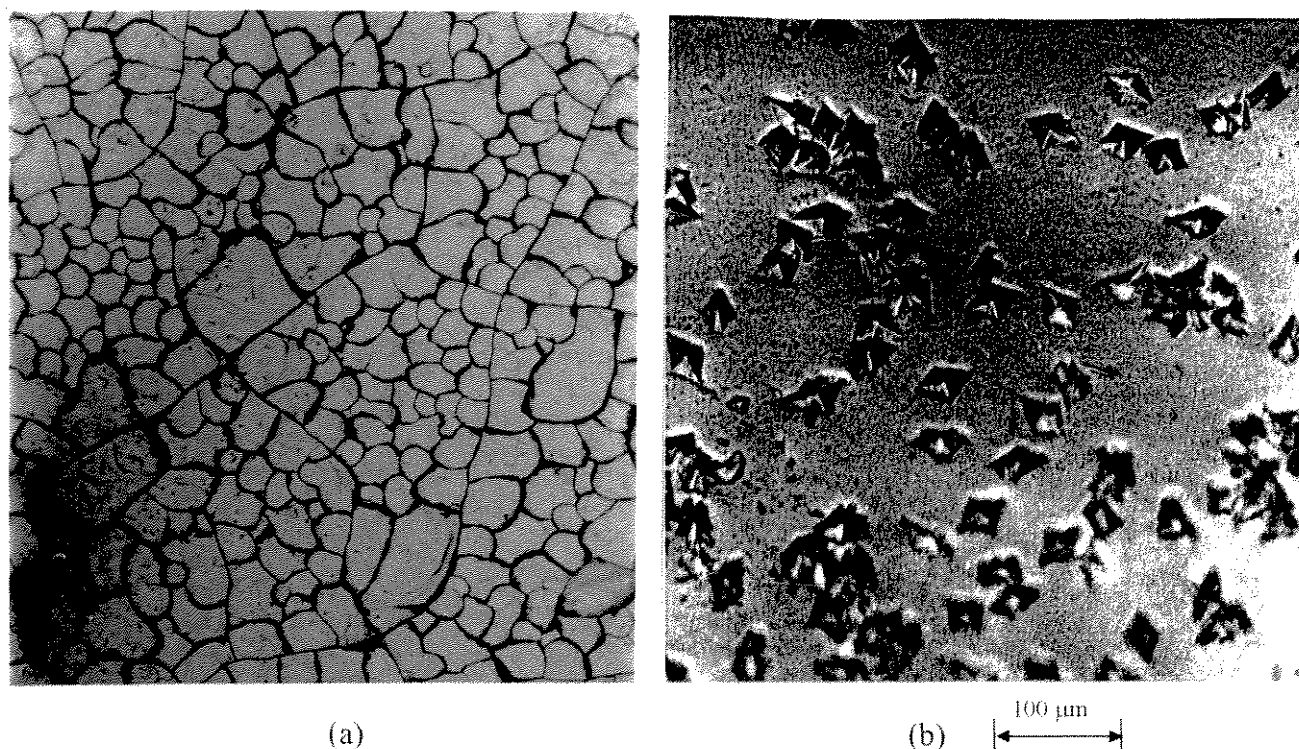


Figura 2.8. Devitrificação superficial (a) na fabricação vidro de diopsita por “splat-cooling”⁽³⁷⁾ e (b) devitrificação superficial em vidro de sílica mostrando o trincamento⁽³⁶⁾.

2.3. DISSOLUÇÃO EM HF - ATAQUE QUÍMICO

2.3.1. Conceito

O ataque químico em HF da sílica vítrea é extensivamente utilizado na indústria de micro-eletrônica, na micro-usinagem e na produção de alguns tipos de circuitos integrados, pois a sílica vítrea, apresenta-se como um isolante estável, e pode ser crescido ou depositado com poucos defeitos.

Para a microeletrônica, o ataque químico em HF em filmes finos de sílica vítrea deve ser bastante controlado, e para isto, o entendimento dos mecanismos que afetam a dissolução da sílica vítrea torna-se de extrema importância.

A reação química que ocorre é geralmente a seguinte:



As pontes de hidrogênio afetam as espécies de HF presentes, e o ataque químico de filmes de sílica vítrea é diferente para cada espécie.⁽³¹⁾

2.3.2. FATORES QUE AFETAM

Como a dissolução da sílica vítrea depende de uma reação química, alguns dos fatores que afetam a taxa de dissolução se relacionam com a concentração do ácido utilizado, a agitação durante o ataque químico, a temperatura de ataque químico, estado do filme de sílica vítrea (presença de dopantes), etc.⁽³¹⁾

Capítulo 3

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. DEVITRIFICAÇÃO

A sílica vítrea, é um dos poucos vidros óxidos onde a composição da fase cristalina é a mesma do vidro ^(4, 38). No aquecimento da sílica vítrea para sua temperatura de fusão e então resfriamento, surgem rapidamente regiões devitrificadas. Abaixo de 1050°C, a sílica vítrea permanece no estado vítreo, e é comparativamente estável. Entretanto, acima de 1050°C a sílica vítrea é transformada lentamente e irreversivelmente, entre 1150° e 1200°C já torna-se perceptível, e em 1430°C rapidamente, para a forma α -cristobalita. Devitrificação para cristobalita é encontrada em sílica vítrea mais frequentemente que tridimita⁽⁴⁾. A formação de cristobalita é promovida por alcalinos terrosos, e metais alcalinos monovalentes auxiliam a formação de tridimita.⁽⁵⁹⁾ A devitrificação de sílica vítrea pura para tridimita ou quartzo sob condições atmosféricas normais ainda não foi observado. A Figura 3.1. mostra as transformações polimórficas da SiO₂.

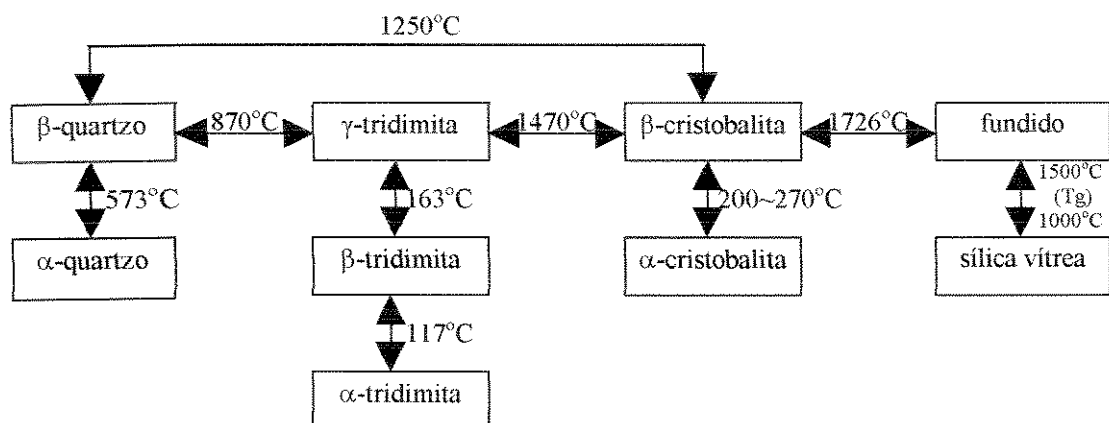


Figura 3.1. Transformações Polimórficas do SiO₂ (T_g = Temperatura de Transição Vítrea) ⁽⁵³⁾

Orientação preferencial da cristalização de cristobalita na superfície de sílica vítrea foi observada por Hochman e Fleming ⁽²³⁾ onde a cristalização heterogênea de α -cristobalita em placas de sílica vítrea aquecidas à 1200°C por 6 horas, apresentaram orientação preferencial dos planos (101), por outro lado, uma orientação completamente randômica foi encontrada para outros planos com índices de Müller superiores de α -cristobalita, (111), (102) e (200).

Castano, Takamori e Shafer⁽⁷⁾ encontraram fases cristalinas (α -cristobalita) em sílica vítrea comercial, através de microscopia eletrônica de transmissão. Hong Li, Tomozawa e Lou⁽²⁸⁾ observaram que a taxa de devitrificação da sílica vítrea não-estequiométrica, foi diminuída pela implantação de nitrogênio e carbono, enquanto a taxa de devitrificação da sílica estequiométrica não foi afetada. Segundo os autores, a implantação de nitrogênio e carbono, provavelmente reduz a taxa de difusão da água através de camada de oxinitrito e oxicarbeto na superfície da amostra.

A devitrificação é promovida não somente por traços de impurezas na sílica vítrea, mas também por impurezas na superfície (por exemplo, contaminação por contato com as mãos). A natureza da atmosfera de tratamento térmico é também importante^(3, 35, 37). Em uma atmosfera neutra de argônio, a espessura da camada cristalizada depende linearmente do tempo, e considerando o ar ou atmosfera de oxigênio, há uma dependência seguindo uma curva parabólica.⁽⁴⁾ Leko e Komarova^(15, 27) encontraram que a devitrificação da sílica para

cristobalita em atmosfera normal, mostra uma dependência exponencial com a concentração de hidroxila.

3.2. DISSOLUÇÃO EM HF - ATAQUE QUÍMICO

O ataque químico em sílica vítrea tem sido uma reação química de grande importância para as indústrias, incluindo a indústria microeletrônica, as indústrias de vidros e indústria de semicondutores. Então, o ataque químico em ácido fluorídrico (HF) tem sido extensivamente estudado por vários grupos de pesquisadores^(11, 25, 29, 31, 32, 33, 35, 39, 54).

Judge⁽²⁵⁾ estudou a taxa de dissolução de filmes de sílica vítrea em uma variedade de soluções de ácido fluorídrico. Ele encontrou que a taxa de dissolução é linearmente dependente da concentração de íons HF_2^- e HF em soluções relativamente diluídas.

Nielsen e Hackleman⁽³⁵⁾ realizaram ataque químico em HF da sílica vítrea, e encontraram que a dissolução da sílica pode ser interrompida pela aplicação de um campo elétrico na amostra de sílica. É possível que este campo elétrico forme uma camada de HF insolúvel na interface SiO_2 /solução.

Alguns autores^(29, 54), encontraram a presença de cavidades (“shallow pits”) de tamanhos variados. Liang e Readey⁽²⁹⁾ estudaram a cinética de dissolução da sílica cristalina e amorfa, como uma função do tempo, temperatura, concentração de HF, concentração de HCl e orientação cristalográfica. Concluíram que a taxa de dissolução da sílica cristalina e amorfa é fortemente dependente da concentração de HF. Devido à baixa energia de ativação para a dissolução ($\sim 30\text{kJ/mol}$), a taxa de dissolução da sílica cristalina e amorfa são controladas pela reação superficial mais do que pela difusão do líquido. Tso e Pask⁽⁵⁴⁾ utilizaram o método gravimétrico para estudar a reação entre a sílica com solução de HF, e concluíram que esta reação é controlada por transporte ou difusão do vidro para o líquido, por causa da morfologia superficial invariante com o tempo de dissolução; aumento das taxas de dissolução com a agitação e a baixa energia de ativação das reações globais.

3.3. ESPALHAMENTO DE RAIOS-X NO BAIXO ÂNGULO (SAXS)

SAXS - “Small-Angle X-Ray Scattering” é uma técnica empregada quando tem-se distâncias interplanares grandes (da ordem de dezenas ou centenas de Ângstrons), imperfeições estruturais, heterogeneidade eletrônica na faixa de 10-1000 Å, de grande aplicação nas ciências. Pode-se determinar parâmetros microestruturais como por exemplo, volume da partícula e formato da partícula. Estudos de SAXS são usualmente realizados com uma radiação na qual a energia está longe da borda de absorção de qualquer elemento constituinte na amostra. Nestes casos, o fator de espalhamento atômico para um dado sistema é independente do comprimento de onda (λ) dos raios-X incidentes⁽²¹⁾.

Shinohara et al.⁽⁴⁷⁾ realizaram um estudo em sílica vítrea produzida por fusão em chama à partir de insumo básico de pó de quartzo cristalino e amorfo. As amostras foram submetidas a tratamento térmico a 1250°C por 15 min, e a espessura ajustada para radiação MoK α . Foi removida a superfície devitrificada com SiC #1500 monitorando com medidas de difração de raios-X, a eliminação do pico principal de α -cristobalita (101). Os resultados obtidos levaram a concluir que com o tratamento térmico, as flutuações de densidade na estrutura diminuí, sendo que o estado vítreo (sem tratamento térmico) possui uma maior tensão do que após o tratamento térmico. Uma análise adicional da mudança de amplitude de intensidade do pico principal da sílica vítrea ($Q = 15 \text{ nm}^{-1}$), sugere que defeitos na estrutura facilitam o ordenamento da rede formada com tetraedros SiO $_4$ em distâncias de 0.5 nm após o tratamento térmico

Capítulo 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

4.1. DEVITRIFICAÇÃO

Para o estudo do efeito do tratamento da superfície na devitrificação da sílica vítrea, foram realizados uma série de procedimentos, conforme ilustra de maneira simplificada, o fluxograma da Figura 4.1.

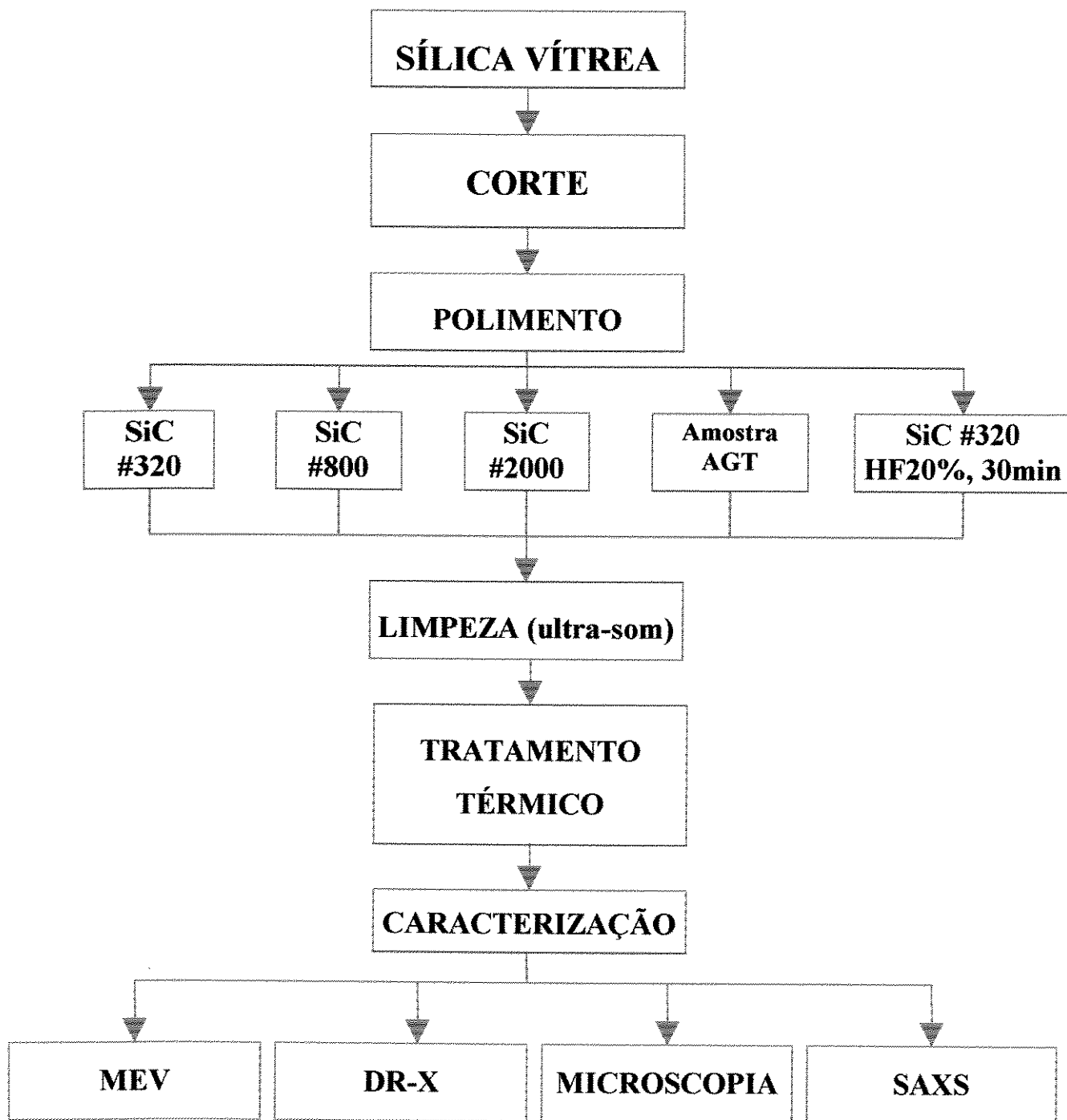


Figura 4.1. Fluxograma do Estudo do Efeito Superficial na Devitrificação da Sílica Vítre

4.1.1. Preparação de Amostras

Foram preparadas amostras a partir de dois tipos de materiais: (a) sílica vítrea obtida por hidrólise de SiCl_4 (tetracloreto de silício) fabricada pela Toshiba Ceramics Co. e (b) sílica vítrea obtida por sinterização em forno elétrico pela Nitto Chemical Co..

O material obtido pela Toshiba Ceramics ⁽⁸⁾ (TC), possui uma elevada pureza, mas contém alta concentração do grupo hidroxila (OH), enquanto que o material obtido pela Nitto Chemical (NC) também possui uma elevada pureza e baixa concentração do grupo hidroxila. A análise da concentração do grupo hidroxila nas amostras foi realizada por espectroscopia infravermelho, no Instituto de Química/UNICAMP, de 2000 a 4000 cm^{-1} . A concentração de OH obtida, está em torno de 1159 ppm para TC e 15 ppm para NC (Anexo 1). As amostras foram inicialmente preparadas com dimensões de 25 x 7 x 2 mm^3 . Em seguida foram desbastadas de ambos os lados com pó de carbeto de silício (SiC) nas granulometrias #320, #800, #2000, respectivamente. As amostras com alto grau de transparência foram usadas no estado “as-received” para TC; e para NC, foram polidas com SiC #4000. Para o desbaste com pó #320, foi feito também ataque químico com HF (20%) por 30 min. Para cada tipo de tratamento da superfície, foram preparadas 3 amostras, num total de 30 amostras, conforme ilustra a Tabela 4.I. Todas as amostras foram limpas com detergente e com acetona em ultra-som. Após a limpeza, não houve mais contato manual.

Tabela 4.I. Amostras para Efeito do Tratamento da superfície na Devitrificação.

Amostra	Quantidade	Tratamento da superfície
TC	3	SiC #320
TC	3	SiC #800
TC	3	SiC #2000
TC	3	“as-received”
TC	3	SiC #320 + 30min HF20%
NC	3	SiC #320
NC	3	SiC #800
NC	3	SiC #2000
NC	3	SiC #4000
NC	3	SiC #320 + 30min HF20%

Legenda: TC = amostras produzidas pela Toshiba Ceramics por hidrólise de SiCl_4 .

NC = amostras produzidas pela Nitto Chemical por fusão em forno elétrico.

4.1.2. Tratamento Térmico

As amostras foram colocadas sobre uma placa de sílica vítrea e submetidas a tratamento térmico em um forno com resistência super-kanthal, da marca EDG Fornos, que chega até 1400°C, com controlador programável para 2 rampas de aquecimento. O tratamento térmico foi conduzido a 1250°C por 15 min e 150 min. As amostras foram posicionadas o mais próximo possível do termopar. Após a devitrificação, para evitar trincamento por choque térmico, as amostras foram deixadas no forno para resfriamento lento. A Figura 4.2 ilustra a curva do tratamento térmico.

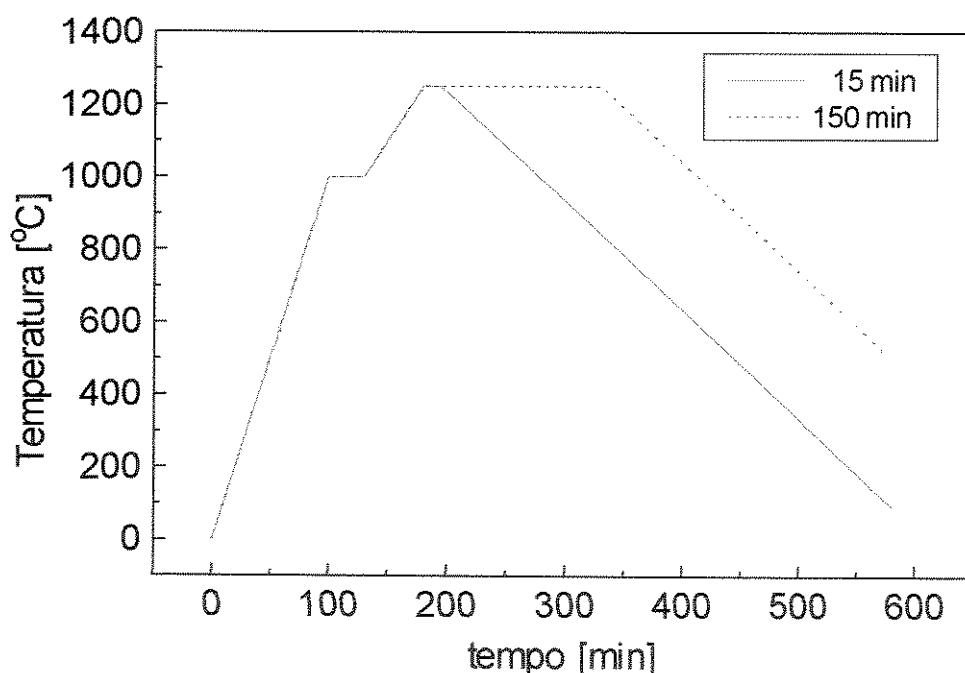


Figura 4.2. Curva Temperatura vs tempo para tratamento térmico das amostras de sílica vítrea.

4.1.3. Microscopia óptica

Todas as amostras (face voltada para a atmosfera do forno no tratamento térmico) foram observadas com microscópio óptico de transmissão (NIKON

Labophot) antes e após o tratamento térmico com um aumento aproximado de 50 vezes, utilizando para as micrografias, filme de 35 mm, asa 125, preto e branco.

4.1.4. Difratometria de raios-X

Todas as superfícies das amostras foram também submetidas a ensaios de difração de raios-X (DR-X), na varredura θ - 2θ , com 2θ no intervalo de 12 a 60°. Utilizou-se um difratômetro convencional Rigaku modelo CN2013. Com as seguintes condições de operação: 35kV; 15 mA; radiação $\text{CuK}\alpha$; filtro de Ni; conjunto de fendas: 0.5° DS, 0.6° RS, 1°SS; velocidade de varredura de 4°/min; velocidade do papel de 20 mm/min e constante de tempo igual a 1 s.

Algumas amostras foram submetidas a ensaio de DR-X, na varredura θ - 2θ , com 2θ no intervalo de 10 a 60°, utilizando-se um difratômetro Rigaku, modelo RINT2000. Este difratômetro possui diversos recursos, tais como o acúmulo de intensidade difratada por um tempo determinado, sendo possível também a determinação de cada passa de ângulo. A aquisição de dados é feita via computador, permitindo o tratamento dos dados obtidos (procura de picos, eliminação de background, etc.). Foram utilizadas as seguintes condições de operação: 36 kV; 20 mA; radiação $\text{CuK}\alpha$; filtro de Ni; conjunto de fendas: 0.5° DS, 0.15 mm RS, 0.5°SS; utilizando-se o modo de varredura por Transformada de Fourier (FT). Para as amostras, foi utilizado um tempo de amostragem de 2 segundos e um passo de 0.04° no ângulo θ - 2θ .

A indexação e identificação das fases presentes nas amostras, foram realizadas utilizando-se banco de dados JCPDS⁽²⁴⁾ (Joint Committee for Powder Diffraction Standards).

4.1.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Uma parte das amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando o equipamento JEOL – JXA-840A, do Laboratório de Materiais / Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica da

UNICAMP, com a finalidade de verificar maiores detalhes da superfície das amostras. Utilizou-se 20KV de tensão e elétrons secundários. As amostras foram metalizadas com paládio, pelo processo de “sputtering”, com uma espessura de aproximadamente 50 nm.

4.1.6. Espalhamento de Raios-X no baixo ângulo

Após o tratamento térmico a 1250°C por 150 min, as superfícies devitrificadas das amostras foram removidas por polimento e a espessura das amostras ajustadas para aproximadamente 1.2 mm para ter μt próximo de 1 (μ é o coeficiente de absorção linear e t é a espessura da amostra), para radiação MoK_{α} . A remoção da superfície devitrificada foi feita com pó de SiC #1500, monitorando a total supressão do pico principal (101) da α -cristobalita com difração de raios-X, conforme ilustra o esquema da Figura 4.3⁽⁴⁷⁾.

As medidas de SAXS foram conduzidas pelo modo de transmissão com $\text{MoK}_{\alpha 1}$ e radiação filtrada com zircônio. O anodo rotativo (“rotate anode”) com 50 kV e 270 mA foi usado como fonte de raios-X. Como detetor, foi utilizado o detetor contador proporcional sensível a posição linear (PSPC-10) de 10 cm de comprimento da Rigaku Co., com gás Xe, para detectar espalhamento de raios-X de vetor de número de onda $Q = 0.3$ a 16 nm^{-1} . Os dados de espalhamento de raios-X foram coletados com um analisador de múltiplos canais. Os dados de SAXS foram corrigidos pelo “background” e a absorção da amostra.

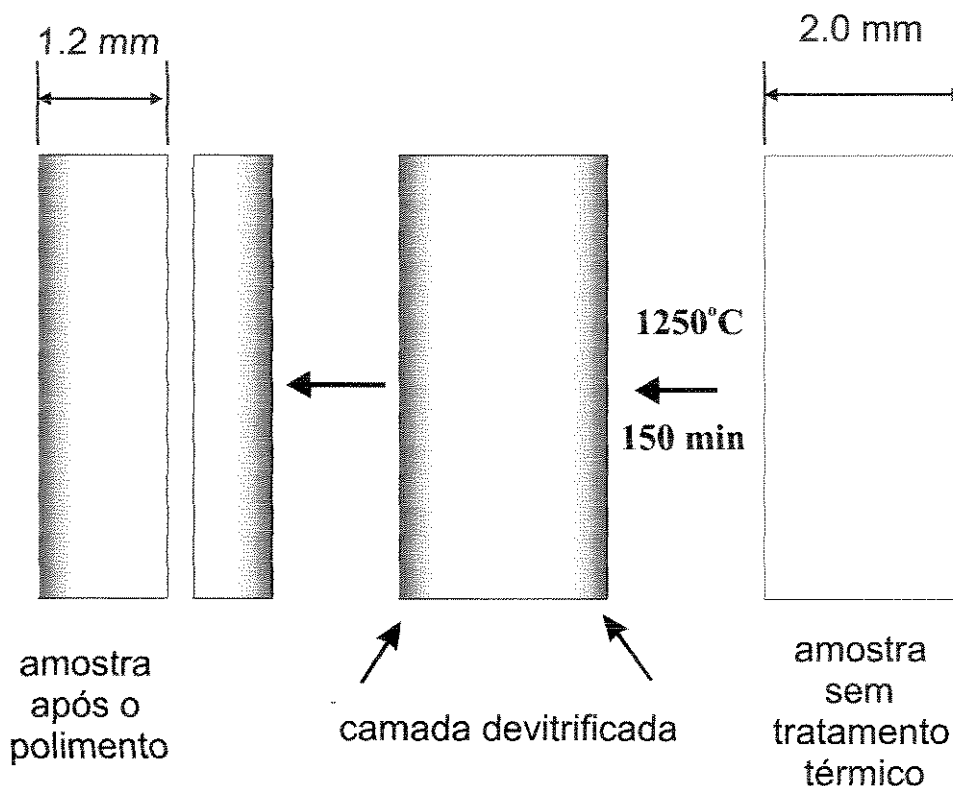


Figura 4.3. Esquema ilustrativo da preparação das amostras para ensaio de SAXS⁽⁴⁷⁾.

De acordo com a teoria de difração de raios-X, uma relação recíproca realmente existe entre a distribuição no espaço real da matéria (densidade eletrônica) e a distribuição angular da intensidade espalhada. O problema central da técnica de SAXS é determinar o tamanho, o formato e a distribuição das heterogeneidades à partir da curva de espalhamento⁽⁴⁸⁾.

Guinier⁽²¹⁾, formulou uma aproximação da intensidade SAXS seguindo uma função exponencial em termos do raio de giro (“radius of gyration” – R_g). O R_g pode ser considerado como o raio de giro da partícula em torno de seu centro de massa. Entretanto, Guinier considerou em sua aproximação, as partículas como esféricas. A influência da forma da partícula manifesta-se particularmente em maiores valores de q , na forma de desvios da curva de $\ln I(q)$ à partir da extrapolação de sua tangente. Considerando-se a equação 1, temos:

$$I(q) = N \cdot I_e \cdot n^2 \cdot \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (4.1)$$

onde: I_e é a intensidade espalhada por um elétron, N é o número de partículas, n é o número de elétrons em uma partícula e q é o vetor de onda, que é dado pela equação 2.

$$q = \frac{4.\pi.\text{sen}\theta}{\lambda} \quad (4.2)$$

Linearizando-se a equação 1, e considerando-se $N.I_e.n^2 = \text{cte}$, temos:

$$\ln I(q) = \ln A - \frac{R_g^2}{3}.q^2 \quad (4.3)$$

Na prática, os valores de R_g podem ser obtidos à partir da relação entre $I(q)$ e q^2 (Guinier plot). Estes valores fornecem dados de flutuações de densidade eletrônica na faixa de 10-1000 Å, de grande importância para o entendimento da estrutura dos materiais.

4.2. DISSOLUÇÃO POR ATAQUE QUÍMICO

O estudo da dissolução da sílica vítrea por ataque químico foi realizado em diversas amostras preparadas no Laboratório de Quartzo e Diamante / UNICAMP / FEM / DEMA, por fusão em chama e também por outras instituições usando diversos processos, tais como hidrólise de SiCl_4 , e por sinterização em forno elétrico. Um fluxograma do procedimento utilizado para este estudo está apresentado na Figura 4.4.

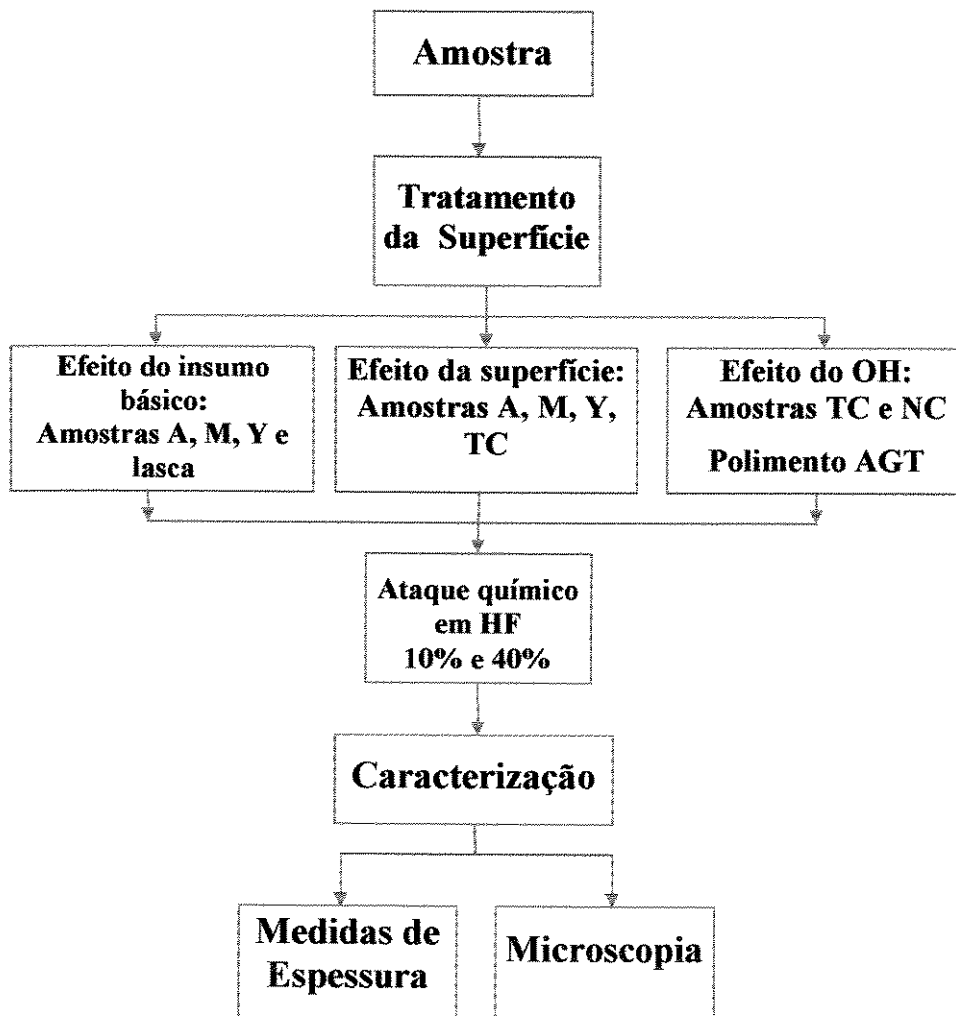


Figura 4.4. Fluxograma do Estudo do Efeito do Tratamento da Superfície na Dissolução da Sílica Vítrea

4.2.1. Preparação de Amostras

A Tabela 4.II lista as amostras utilizadas no estudo de ataque químico, sendo as amostras produzidas pelo processo de fusão (Laboratório de Quartzo e Diamante/UNICAMP), apresentando insumos básicos (pó de quartzo) de diferentes granulometrias, sendo que o pó produzido pela Mitsubishi Kasei pelo processo sol-gel, apresentou tamanho de partículas da ordem de 400 μm . Os pós produzidos pela Kyucera (quartzo- α), apresentaram tamanhos de partículas da ordem de 180 μm , e entre 500-710 μm . As amostras TC, foram produzidas pela Toshiba Ceramics através da hidrólise de SiCl_4 e as amostras NC, foram produzidas pela Nitto Chemical pela sinterização em forno elétrico. A amostra **lasca**, foi produzida pela fusão em chama de maçarico no Laboratório de Quartzo e Diamante, à partir de uma lasca de quartzo natural (jazida Baixa - MG) de tamanho aproximado de 5000 μm (5 mm) ou aproximadamente 120 mm^3 .

As amostras foram preparadas nas dimensões aproximadas de 10x10x2 mm^3 , com exceção da lasca de quartzo natural de 5 mm, que foi fundida diretamente na chama, portanto, esta amostra foi obtida à partir de um monocristal.

Para o estudo do efeito do insumo básico inicial na dissolução da sílica vítrea, foram utilizadas as amostras M, A e Y, por possuírem diferentes tamanhos de partículas do insumo básico na fusão, podendo influenciar na dissolução da sílica vítrea (ver Tabela 4.II.). Para cada tipo de amostra, foram preparadas duas amostras com tratamento da superfície distintos (SiC #320 e SiC #2000) para ataque químico em HF com concentração de 10% e 40%, submetidas à diferentes intervalos de tempo.

Para o estudo do efeito da superfície na dissolução da sílica vítrea por HF, as superfícies das amostras foram tratadas pelo processo de abrasão de ambos os lados com pó de carvão de silício (SiC) de granulometrias distintas (SiC #320, #800, #2000 e #4000).

Para estudar o efeito da concentração de OH na dissolução da sílica vítrea por HF, as amostras foram preparadas de tal forma que o efeito do tratamento da superfície fosse o mínimo possível, utilizando um polimento com pó de óxido de cério (Ce_2O_3) de 1-3 μm . As amostras TC e NC foram selecionadas por conterem uma grande

variação na concentração de OH, da ordem de 1150 ppm e 15 ppm, respectivamente (Anexo 1). Todas as amostras foram limpas com auxílio do ultra-som.

Tabela 4.II. Dados das amostras de sílica vítrea.

Amostra	[OH] _{ppm} [*]	Método de Fabricação/origem	Insumo Básico	
			Fabricante	Tamanho da partícula [μm]
M	-	Fusão em chama / Lab.Quartzo	Mitsubishi Kasei	< 400
A	213	Fusão em chama / Lab.Quartzo	Kyucera	< 180
Y	109	Fusão em chama / Lab.Quartzo	Kyucera	500-710
TC	1159	Hidrólise de SiCl ₄ / Toshiba Ceramics	Toshiba Ceramics	-
NC	15	Sinterização em forno elétrico / Nitto Chemical	Nitto Chemical	-
Lasca	-	fusão em chama / Lab.Quartzo	Baixa – MG	5000

** a medida de [OH]_{ppm} foi feita através de espectroscopia infravermelho (Anexo 1)

4.2.2. Ataque Químico

Foram preparadas soluções de ácido fluorídrico (HF) com concentrações de 10 %, 20% e 40 %, à partir do HF P.A. 40% (Merck), e colocadas em béqueres de teflon. Foram monitorados nos diversos tempos de ataque químico, a espessura, com auxílio de um micrômetro digital com a precisão de 0.001 mm e micrografia óptica.

Capítulo 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. DEVITRIFICAÇÃO

Após o tratamento térmico à 1250°C por 15 minutos, os resultados observados por difração de raios-X apresentaram em várias amostras cristalização de α -cristobalita, segundo padrões do JCPDS-Joint Committee for Powder Diffraction Standards⁽²⁴⁾ (Anexo 2).

Foram preparadas, para cada tratamento da superfície, 3 amostras, resultando num total de 30 amostras, submetidas à tratamento térmico. Tanto para as amostras TC, quanto para NC, a devitrificação mostrou-se mais acentuada para as amostras desbastadas com SiC #320 e diminuindo gradativamente para desbastes com SiC #800, #2000 e amostras com alto grau de transparência, respectivamente, conforme pode ser visto nos difratogramas de raios-X da Figura 5.1 para amostras TC e Figura 5.2 para amostras NC, e na Tabela 5.I através da média das intensidades da reflexão (101) da α -cristobalita na difração de raios-X das amostras. As amostras desbastadas com SiC #320 e atacadas quimicamente com HF, apresentaram pouca devitrificação para as amostras NC e não apresentaram devitrificação para as amostras TC, no mesmo tratamento térmico. As amostras apenas desbastadas com SiC #320, sem o ataque químico, apresentaram as maiores intensidade de pico. Este resultado indica que com o desbaste com SiC #320, por possuir a maior granulometria, induz uma maior rugosidade/tensão na superfície das amostras. Após o ataque químico em HF, há o alívio de parte das tensões produzidas pelo desbaste⁽⁴²⁾, sendo que após o tratamento térmico, a intensidade de pico para amostras com ataque químico, apresenta-se próximo à das amostras com polimento com alto grau de transparência (AGT).

Deve-se ressaltar, que as amostras TC foram produzidas pela Toshiba Ceramics através do processo de hidrólise de SiCl_4 (portanto classificadas como sílica vítrea do tipo III, ou seja, contendo alta concentração de radical OH e baixa concentração de impurezas metálicas). E as amostras NC, foram produzidas pela Nitto Chemical, através do processo de sinterização em forno elétrico (sílica vítrea do tipo V, que corresponde a baixa concentração de OH e também de impurezas metálicas).

Tabela 5.I. Dados do ensaio de Difração de Raios-X da sílica vítrea após tratamento térmico a 1250°C por 15 min. Intensidade relativa da reflexão (101) da α -cristobalita.

TS*	I _{TC} (%)	I _{NC} (%)
#320 + HF	23.0	29.8
#320	44.0	48.5
#800	34.8	39.8
#2000	34.0	37.0
AGT*	25.3	30.0

(Legenda: TS = tratamento da superfície; I_{TC} = média das intensidades de pico para amostras TC; I_{NC} = média das intensidades de pico para amostras NC; AGT = amostras com alto grau de transparência)

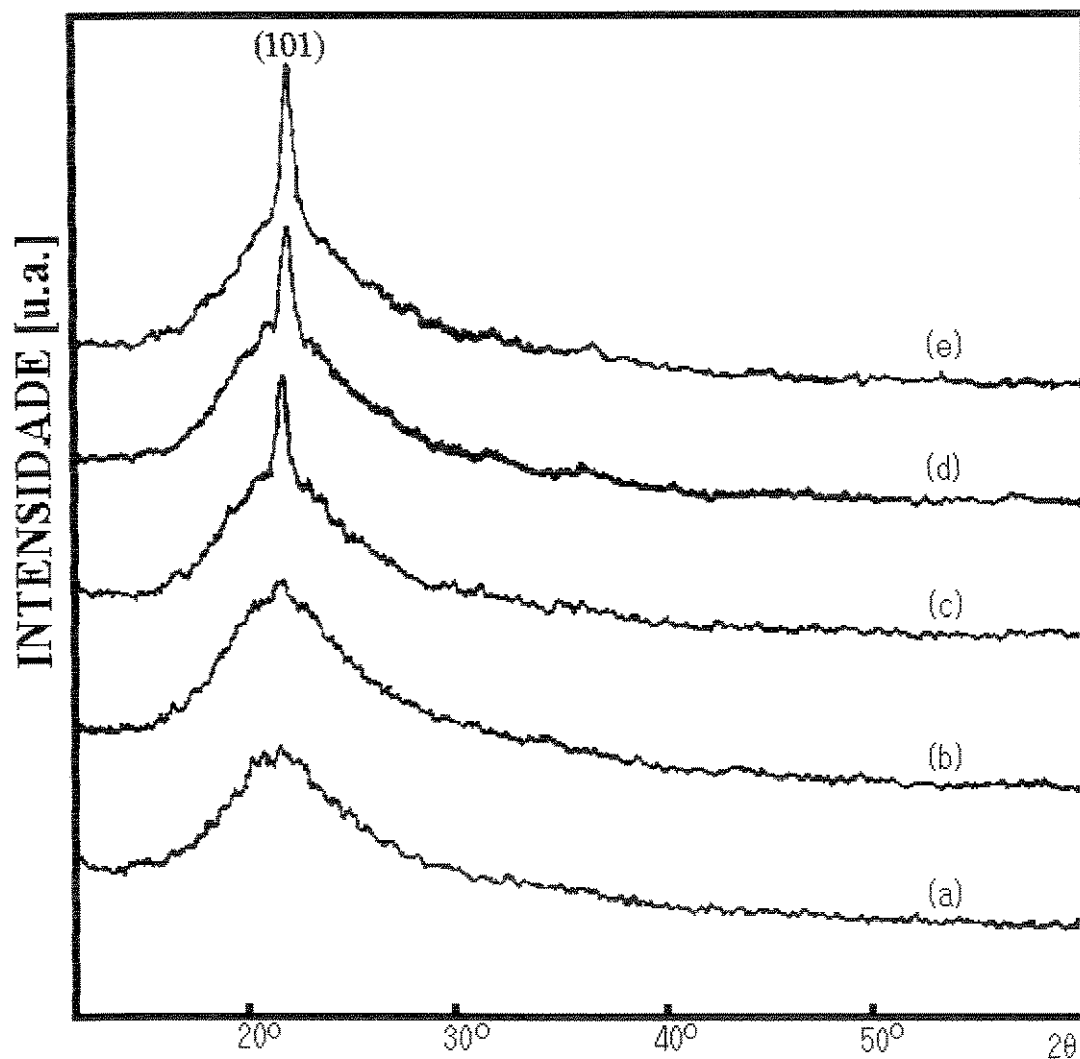


Figura 5.1. Perfil de difração da α -cristobalita (101) nas amostras de sílica vítrea TC, após tratamento térmico (1250°C por 15 min.): (a) #320+HF; (b) “as-received”; (c) #2000; (d) #800; (e) #320.

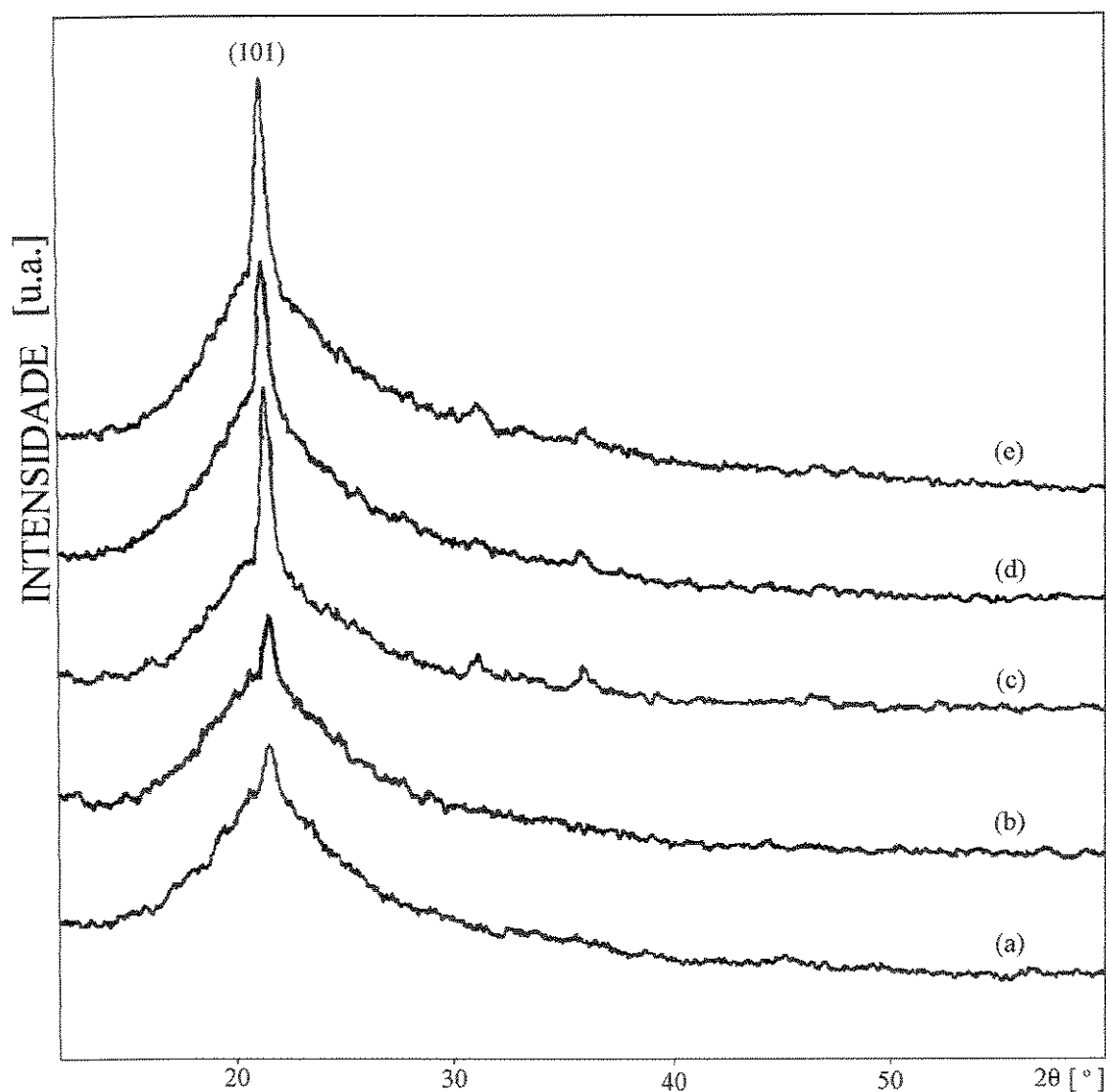


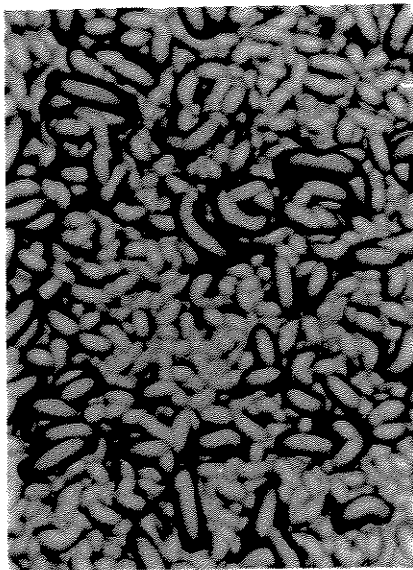
Figura 5.2. Perfil de difração da α -cristobalita (101) nas amostras de sílica vítrea NC, após tratamento térmico (1250°C por 15 min): (a) #320+HF; (b) alto grau de transparência; (c) #2000; (d) #800; (e) #320.

Foram realizadas micrografias ópticas das faces de todas as amostras voltadas para a atmosfera do forno, antes e após o tratamento térmico, com intervalos de tempo de 15 e 150 minutos.

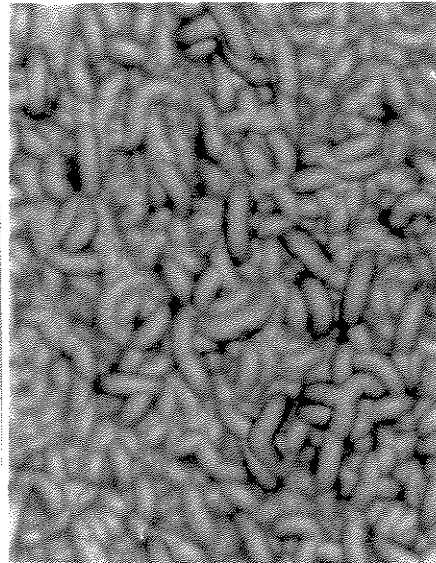
Após 15 min de tratamento térmico a 1250°C, tanto as amostras NC quanto as TC, com tratamento da superfície inicial com SiC #320 e posterior ataque químico em HF 20% durante 30 min, não apresentaram mudanças significativas, conforme pode ser visto nas Figuras 5.3 e 5.4, o que está coerente com resultados obtidos da difração de raios-X da Figura 5.1 (amostras TC), apresentando somente o “halo” típico da estrutura amorfa da sílica vítrea, e da Figura 5.2 (amostras NC), apresentando um pequeno pico de difração. A micrografia da Figura 5.4 (c) comprova a ocorrência do efeito de devitrificação pela existência de fraturas na camada superficial.

As micrografias das Figuras 5.5 e 5.6 correspondem às superfícies das amostras NC e TC, respectivamente, com os diversos tratamentos superficiais, após tratamento térmico a 1250°C por 15 min. Observa-se uma variação na textura das amostras sem ataque químico em relação às amostras sem tratamento térmico (micrografias das Figuras 5.7 e 5.8). Esta variação de textura está relacionada com a devitrificação, porém, pode-se observar o surgimento de devitrificação com maior nitidez, nas amostras com alto grau de transparência, muito embora apresentem o menor grau de devitrificação.

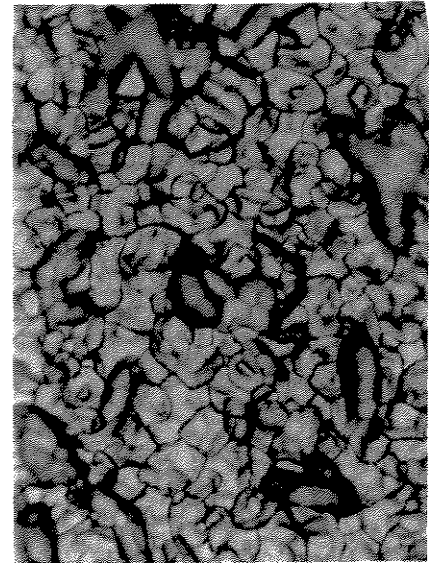
As micrografias das Figuras 5.9 e 5.10 correspondem às superfícies das amostras com tratamento térmico a 1250°C por 150 min, das amostras NC e TC, respectivamente. Todas as amostras apresentam uma textura policristalina, o que denota um alto grau de devitrificação. Na Figura 5.11, pode-se observar o difratograma de uma amostra representativa com vários picos de difração de α -cristobalita, o que confirma o alto grau de devitrificação. Em algumas amostras, pode-se observar claramente o surgimento de trincas decorrentes da diferença de expansão térmica entre a matriz e os cristais, sendo este um dos grandes problemas que limitam o uso da sílica vítrea em altas temperaturas.



(a)

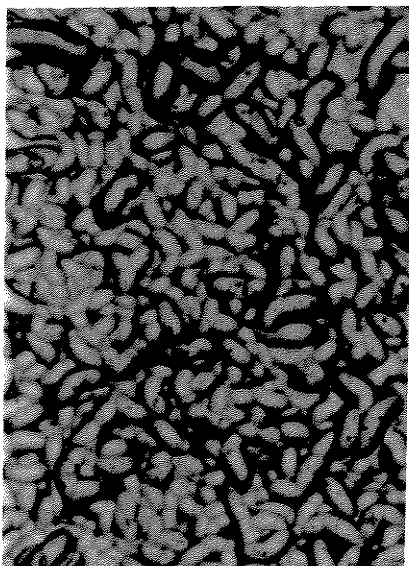


(b)

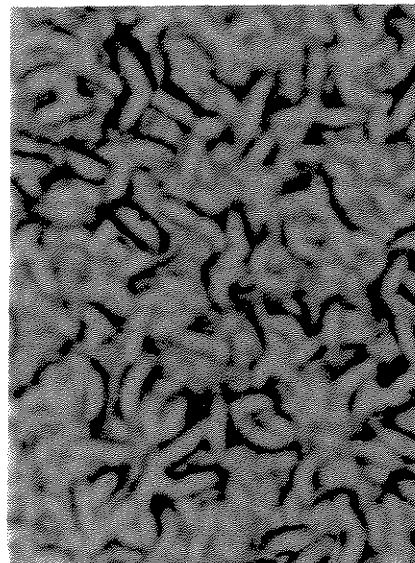


(c)

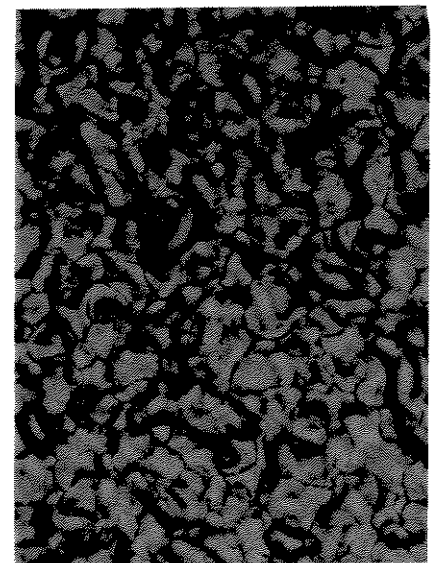
Figura 5.3. Amostras NC desbastadas com SiC #320 e posterior ataque químico em HF 20% durante 30 min: (a) sem tratamento térmico; (b) 15 min a 1250°C; (c) 150 min a 1250°C.



(a)



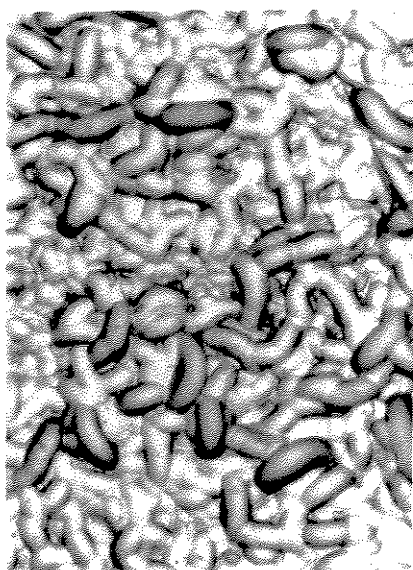
(b)



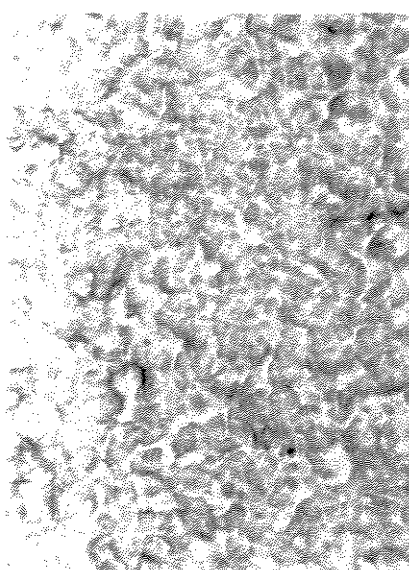
(c)

Figura 5.4. Amostras TC desbastadas com SiC #320 e posterior ataque químico em HF 20% durante 30 min: (a) sem tratamento térmico; (b) 15 min a 1250°C; (c) 150 min a 1250°C.

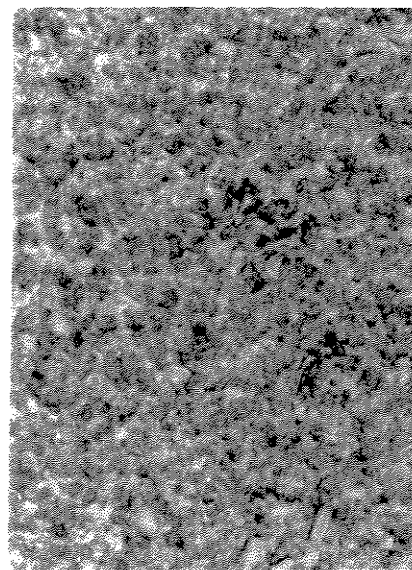
100 μm



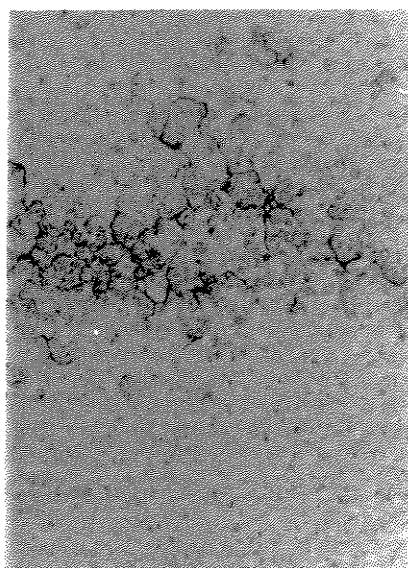
(a)



(b)



(c)



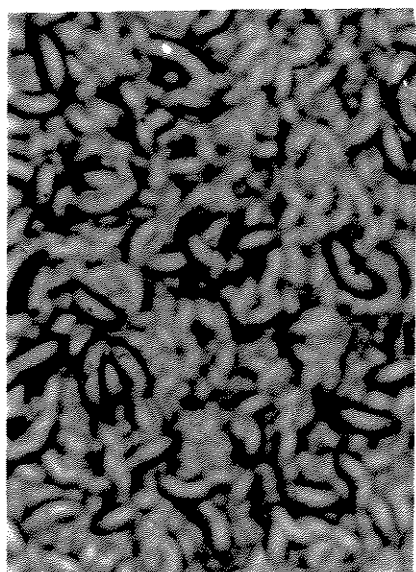
(d)



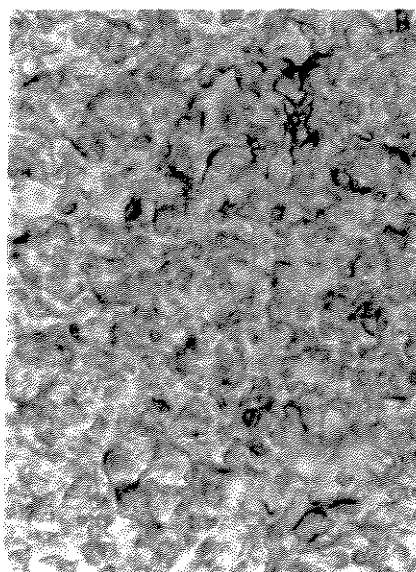
(e)

Figura 5.5. Amostras NC com tratamento térmico a 1250°C por 15 min: (a) SiC #320 + HF; (b) SiC #320; (c) SiC #800; (d) SiC #2000; (e) AGT.

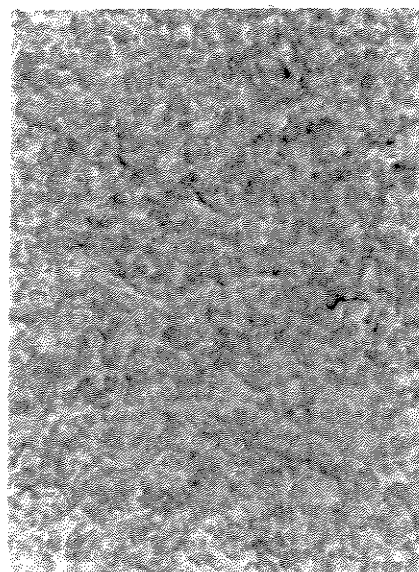
100 μm



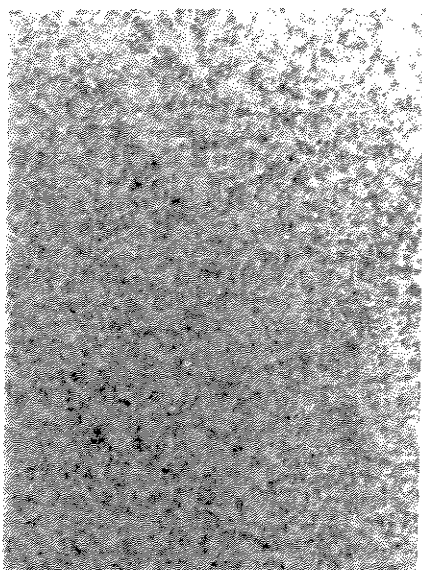
(a)



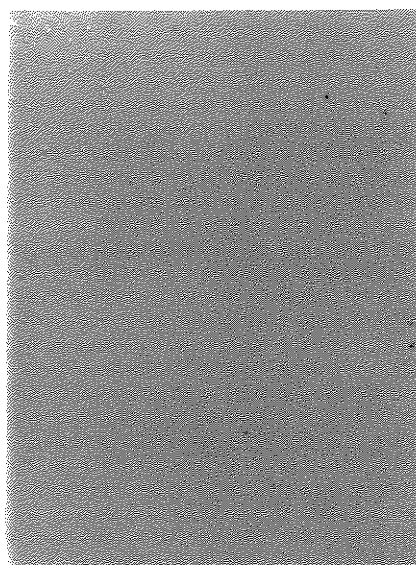
(b)



(c)



(d)



(e)

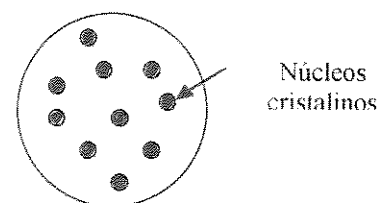
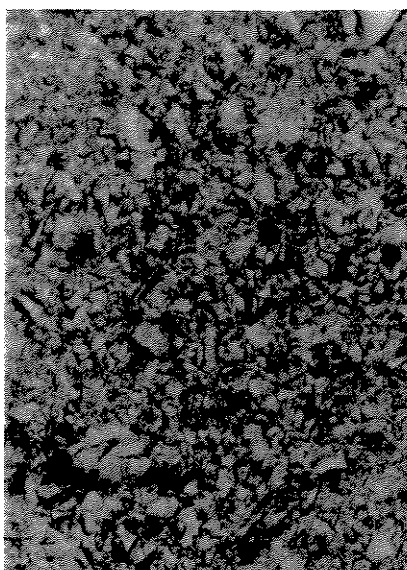


Figura 5.6. Amostras TC com tratamento térmico a 1250°C por 15 min: (a) SiC #320 + HF; (b) SiC #320; (c) SiC #800; (d) SiC #2000; (e) AGT.

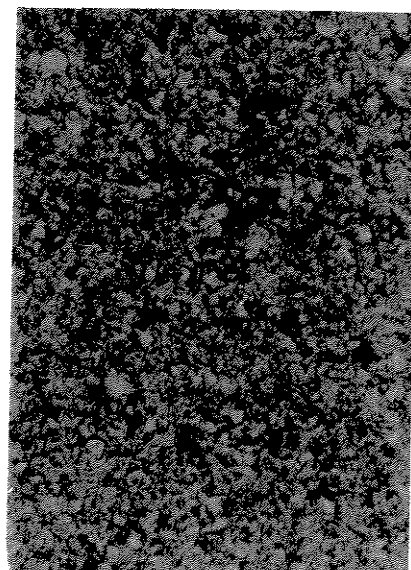
100 μm



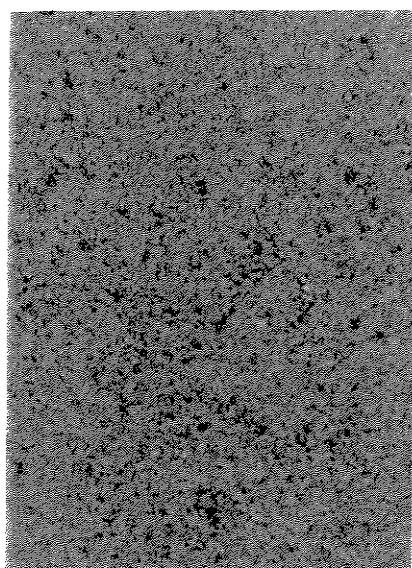
(a)



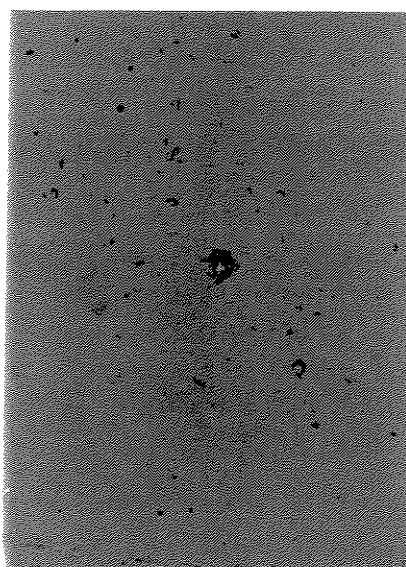
(b)



(c)



(d)



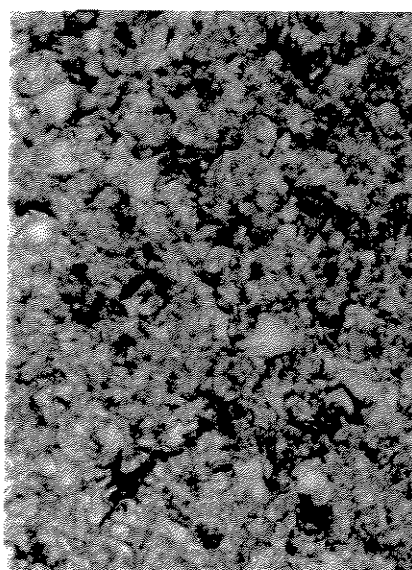
(e)

Figura 5.7. Amostras NC sem tratamento térmico: (a) SiC #320 + HF; (b) SiC #320; (c) SiC #800; (d) SiC #2000; (e) AGT.

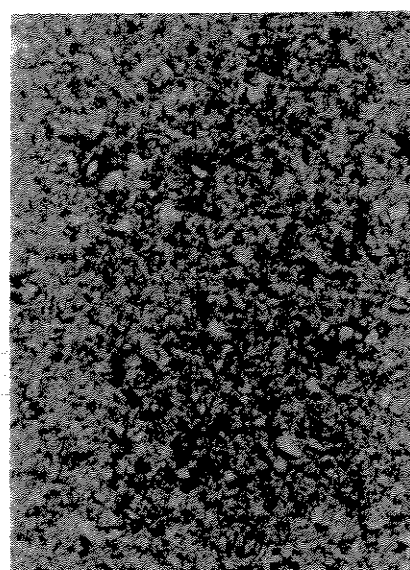
100 μm



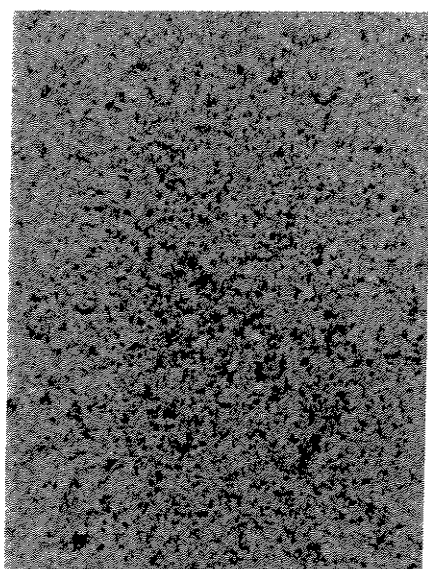
(a)



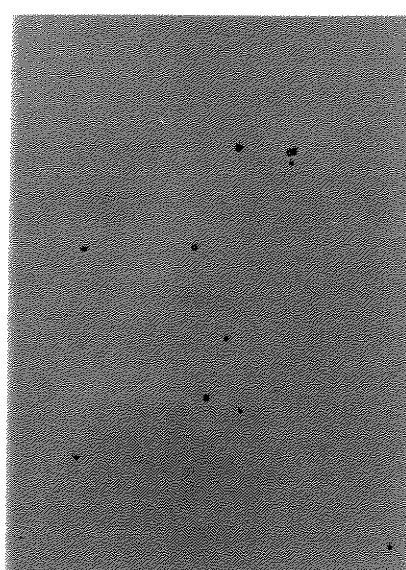
(b)



(c)



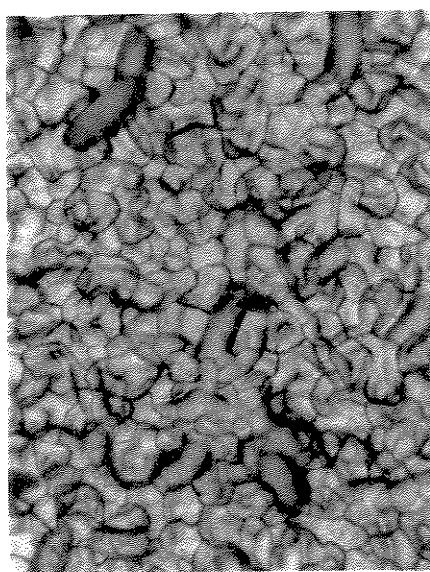
(d)



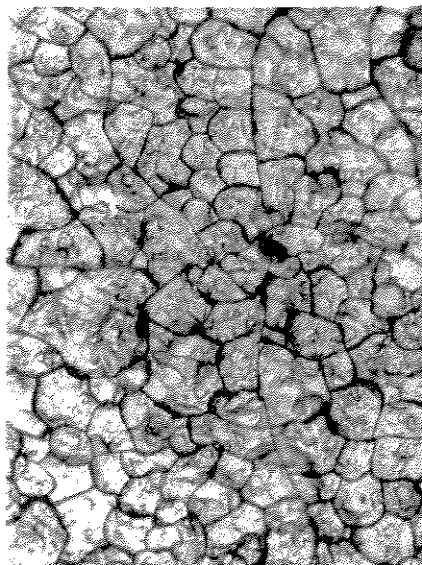
(e)

Figura 5.8. Amostras TC sem tratamento térmico: (a) SiC #320 + HF; (b) SiC #320; (c) SiC #800; (d) SiC #2000; (e) AGT.

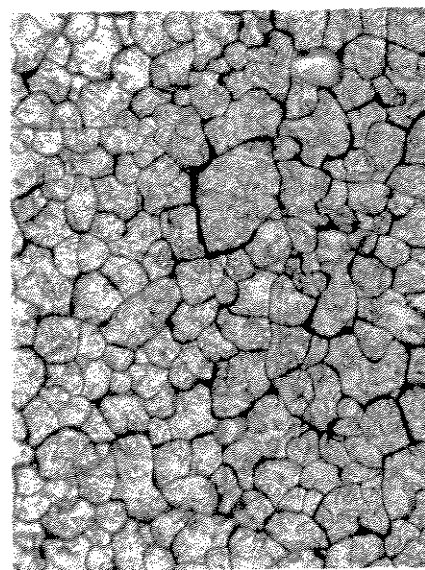
100 μm



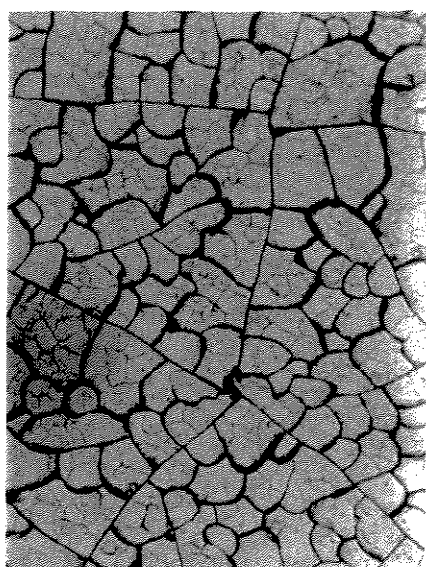
(a)



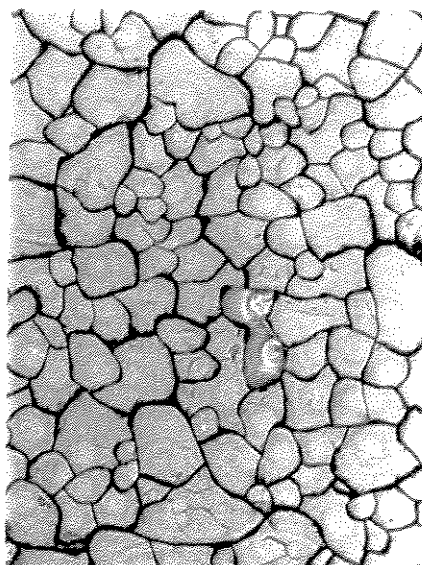
(b)



(c)



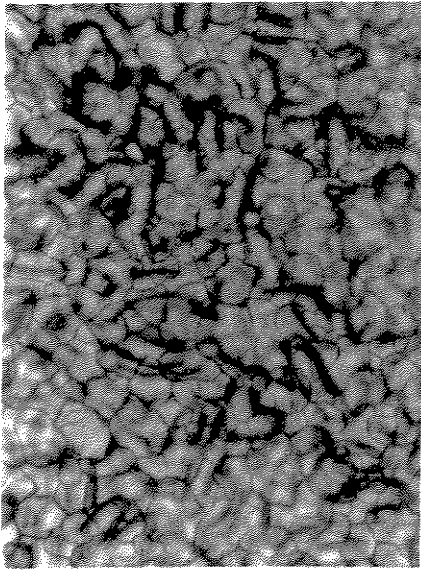
(d)



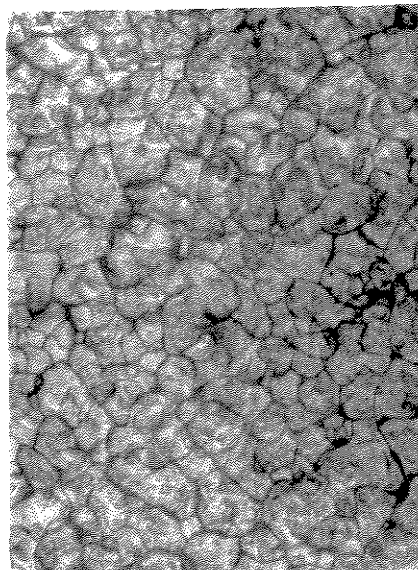
(e)

Figura 5.9. Amostras NC com tratamento térmico a 1250°C por 150 min: (a) SiC #320 + HF; (b) SiC #320; (c) SiC #800; (d) SiC #2000; (e) AGT.

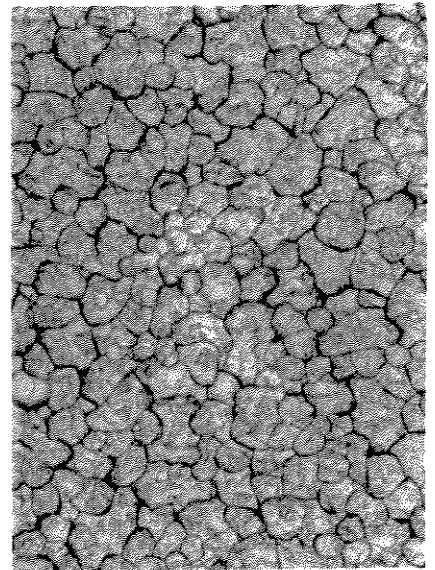
100 μm



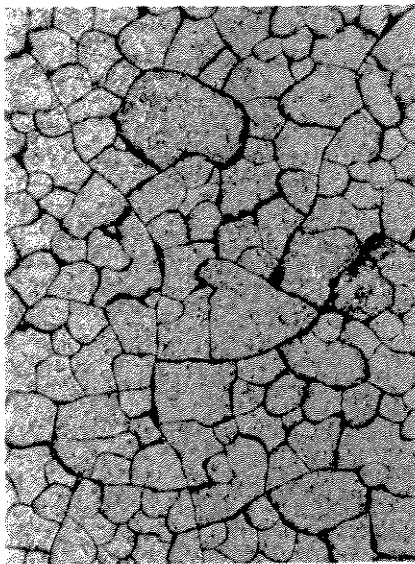
(a)



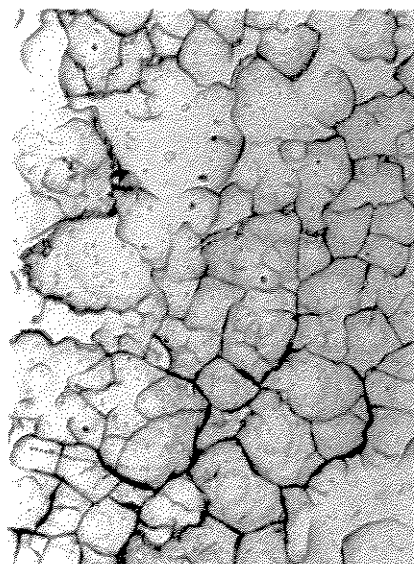
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.10. Amostras TC com tratamento térmico a 1250°C por 150 min: (a) SiC #320 + HF; (b) SiC #320; (c) SiC #800; (d) SiC #2000; (e) AGT.

100 μm

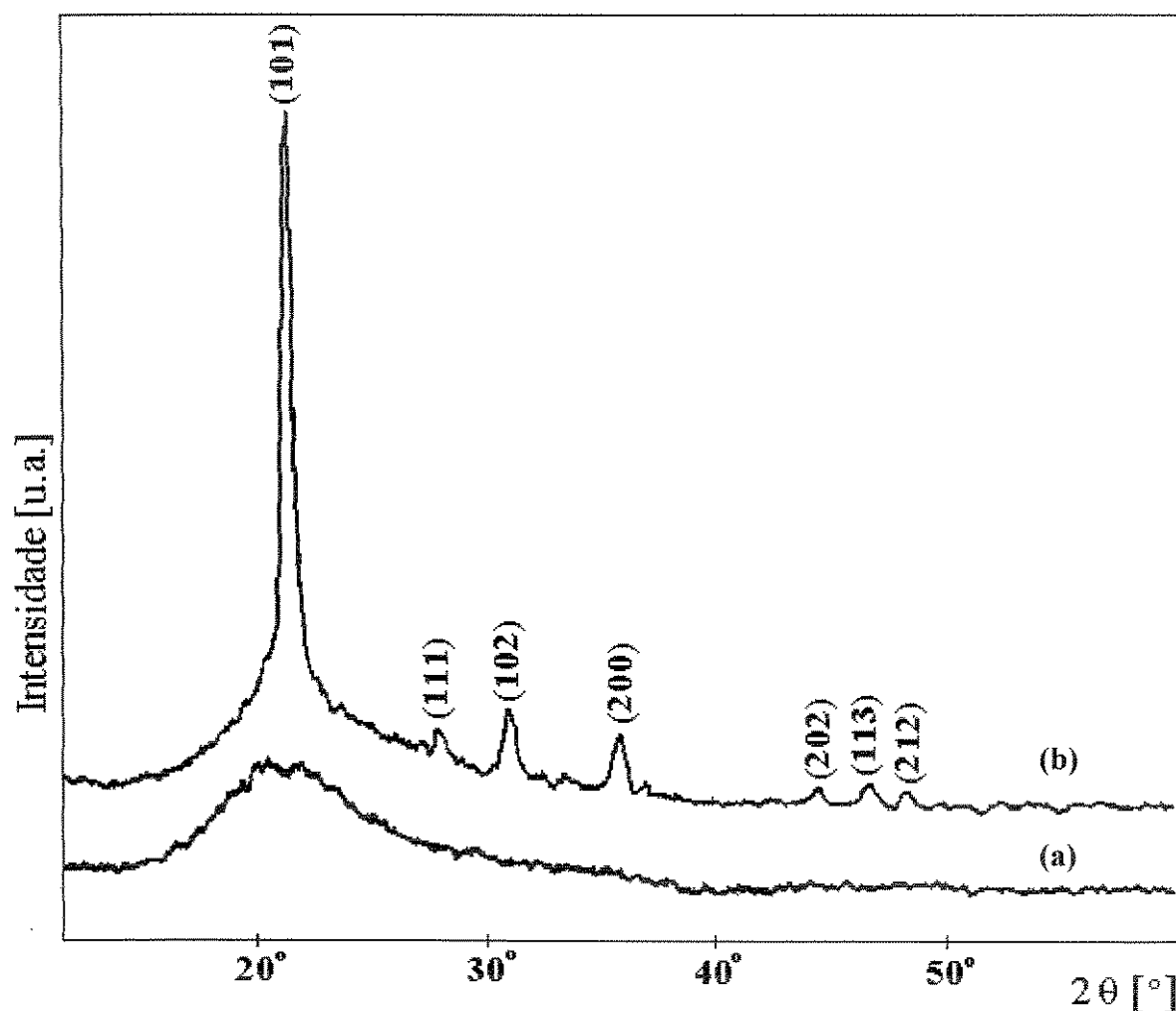


Figura 5.11. Difratogramas de Raios-X. (a) amostra TC sem tratamento térmico; (b) amostra TC com tratamento térmico a 1250°C por 150 min e os perfis de difração da α -cristobalita.

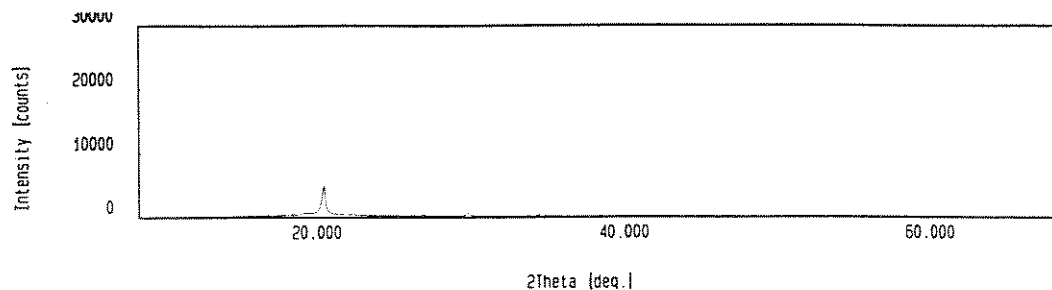
Foram realizados ensaios de difração de raios-X nas amostras com tratamento térmico 1250°C por 150 min no equipamento RINT2000. Os espectros obtidos, estão mostrados na Figura 5.12 e 5.13 para as amostras TC, e 5.14 e 5.15 para as amostras NC. Analisando os resultados, verificamos que o comportamento identificado para o tratamento térmico por 15 min não é seguido. As amostras com polimento de alto grau de transparência AGT (identificadas nos espectros por tgo1 nas Figuras 5.12 e 5.13; e nc40001 nas Figuras 5.14 e 5.15), apresentaram um maior pico de difração de α -cristobalita (101), diminuindo para tratamento da superfície com SiC #320, #2000 e #800, nesta ordem. Para o tratamento da

superfície com SiC #320 e posterior ataque químico em HF 20% por 30 min, somente está representado nas amostras TC (Figuras 5.12 e 5.13, identificada como tc320HF1), apresentando maior devitrificação que a amostra tc8001. Comparando as amostras com tratamento da superfície com SiC #320 e as AGT, podemos observar que para as amostras AGT, mesmo apresentando o maior pico de difração (101), o terceiro pico (102), é menor em relação às amostras com tratamento da superfície com SiC #320. Este comportamento sugere que há orientação preferencial dos planos (101) que está relacionada ao tratamento da superfície. Assim, para amostras com a superfície uniforme (amostras AGT), a orientação dos cristais se dá mais facilmente que para amostras com a superfície rugosa, e ainda há a concorrência da orientação preferencial dos planos (101) e a devitrificação devido ao tratamento da superfície.

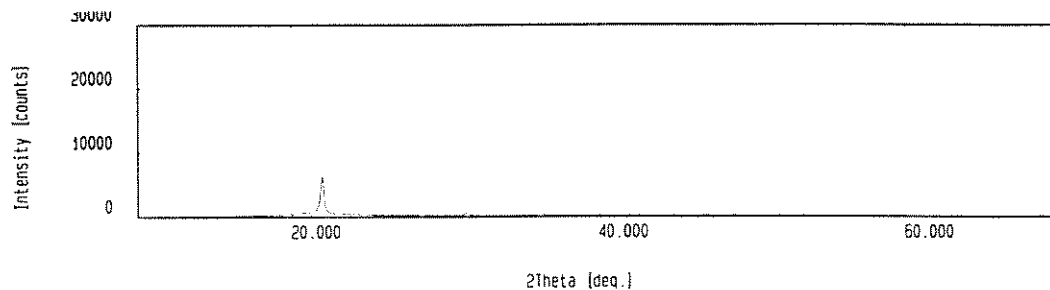
Podemos dizer então que, em um estágio inicial, a devitrificação inicia-se influenciada pelo tratamento da superfície. Amostras com maior rugosidade/tensão superficial, a devitrificação é maior. Em um estágio superior, com um maior tempo de tratamento térmico, há devitrificação devido ao tratamento da superfície, concorrendo com a orientação preferencial dos planos (101) da α -cristobalita, que também depende do tratamento da superfície, só que inversamente, ou seja, quanto mais uniforme for a superfície, mais facilmente haverá a orientação dos cristais.

As medidas de difratometria de raios-X e micrografias ópticas referem-se às superfícies das amostras submetidas à atmosfera de tratamento térmico (Figura 5.16(a)). Esta superfície sofre a influência da atmosfera do forno, como por exemplo, eventuais impurezas depositadas na superfície das amostras, atmosfera oxidante, entre outras. A superfície oposta das amostras, foram voltadas para uma base de sílica vítrea durante o tratamento térmico (Figura 5.16(b)). Medidas de difratometria de raios-X foram realizadas também nesta superfície, mostrando que o contato com a atmosfera do forno influencia na devitrificação, uma vez que a superfície voltada para a base de sílica vítrea, quase não apresentou devitrificação, conforme pode-se verificar nos difratogramas da Figura 5.17.

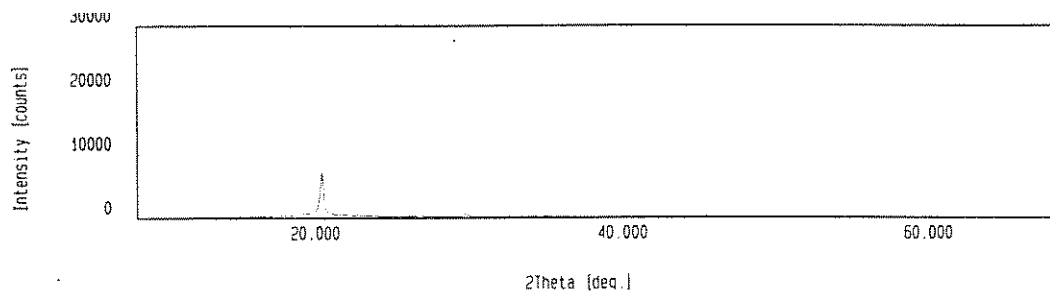
tc8001



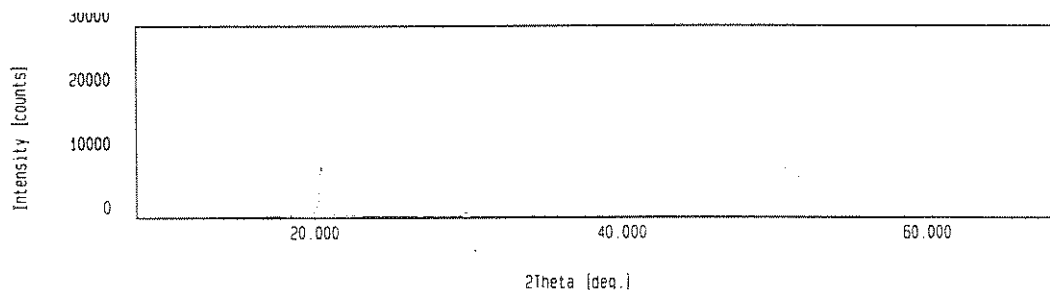
tc320HF1



tc20001



tc3201



tcg01

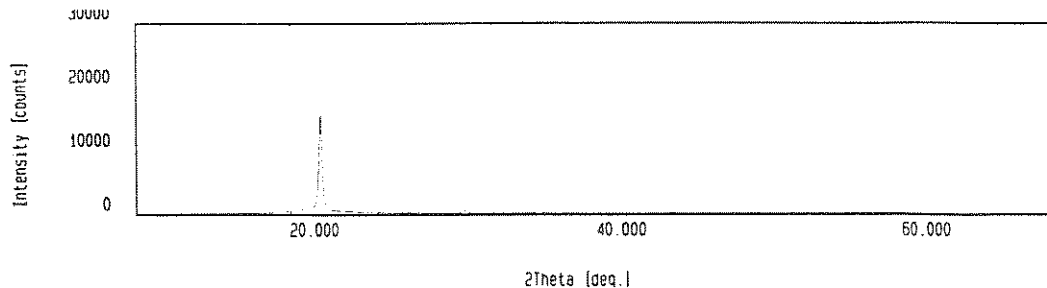


Figura 5.12. Espectros de DR-X no equipamento RINT2000 das amostras TC com tratamento térmico 1250°C por 150 min.

Multi-Recording

Sample : tc8001 File : tc8001.0135 Comment : CuKa Date : 19-Jun-97 09:58 Operator : RINT	X-ray : Cu K-ALPHA1 / 36 kV / 20 mA Gonio : RINT2000 Wide angle goniometer Attachment : Standard Sample Holder Filter : K-beta filter I. Monochro : C. Monochro : Not installed Divergence slit: "1/2deg." Scattering slit: "1/2deg." Receiving slit: "0.15mm"	Counter : Scintillation counter Scan mode : FT Sampling time: 2.00 sec. Step angle : 0.04 deg. Scan axis : 2 Theta / Theta Scan range : 10 -> 60 deg. Theta offset: 0 deg. Sample rotation: 0 deg.
---	--	---

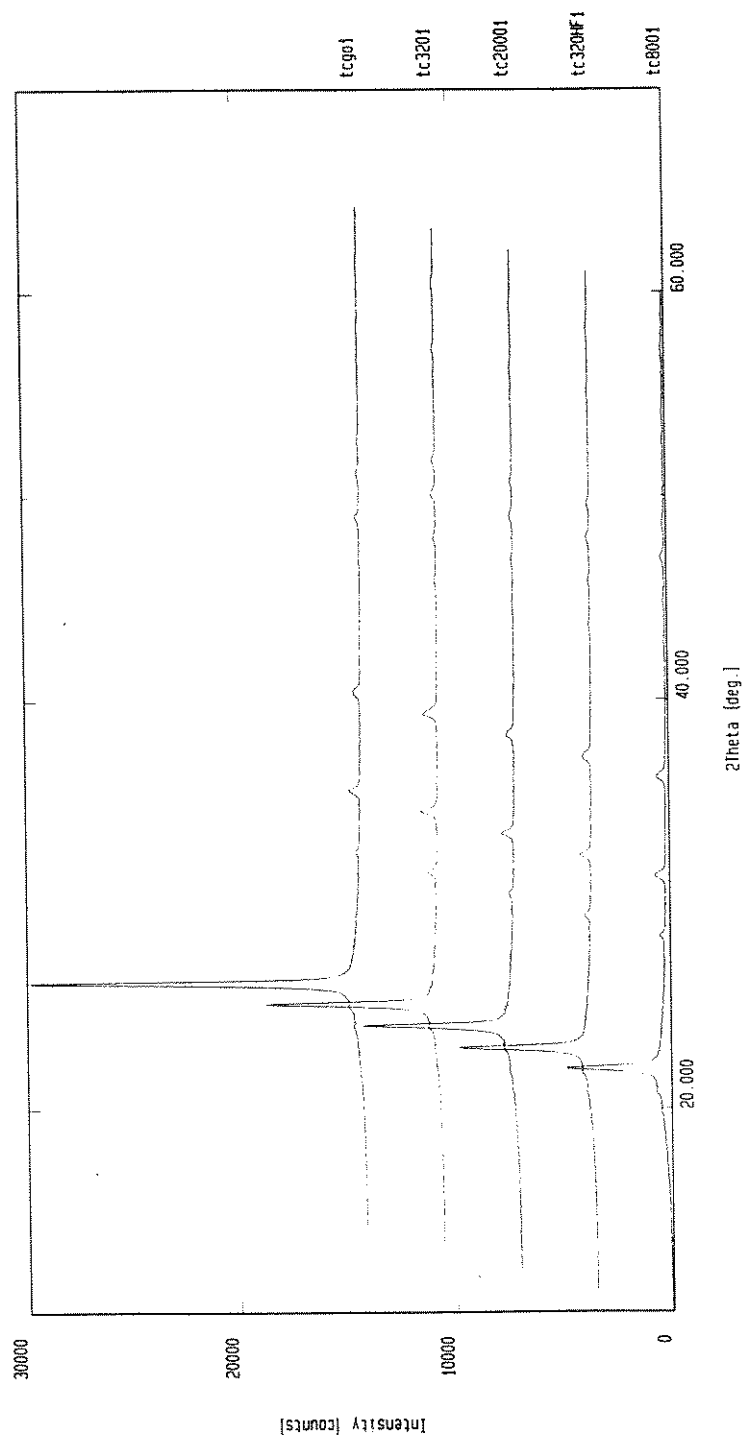
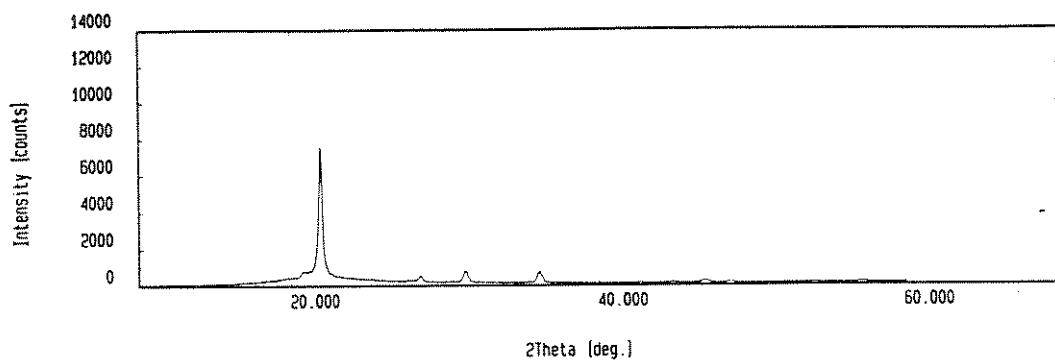
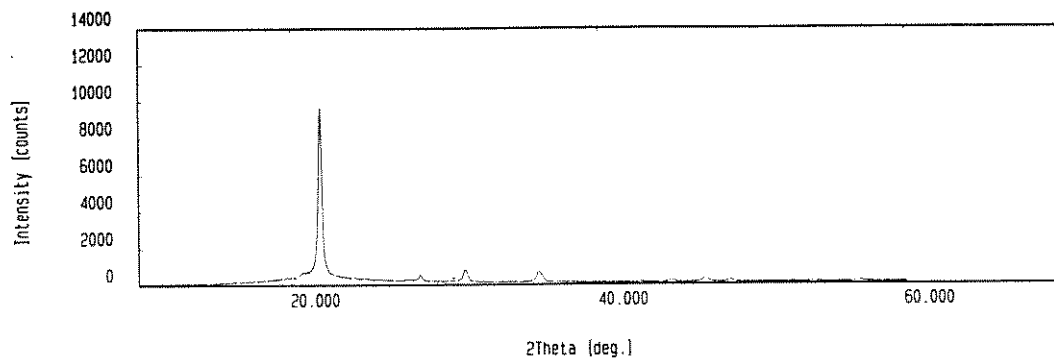


Figura 5.13. Espectros de DR-X no equipamento RINT2000 das amostras TC com tratamento térmico 1250°C por 150 min.

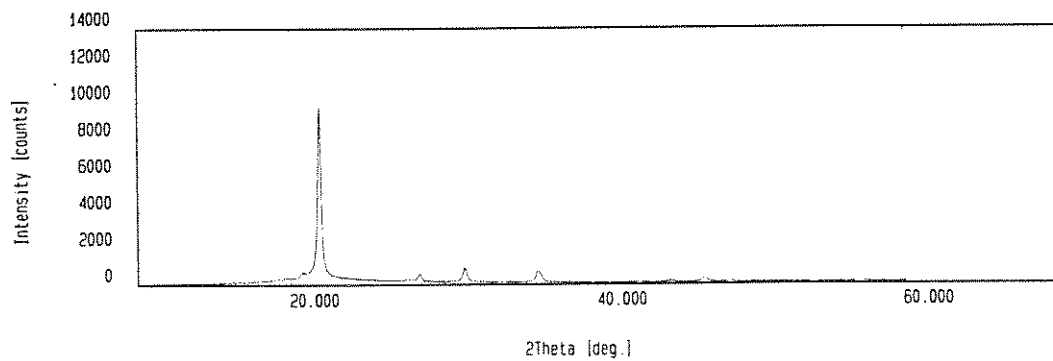
nc 8001



nc 20001



nc 3201



nc 40001

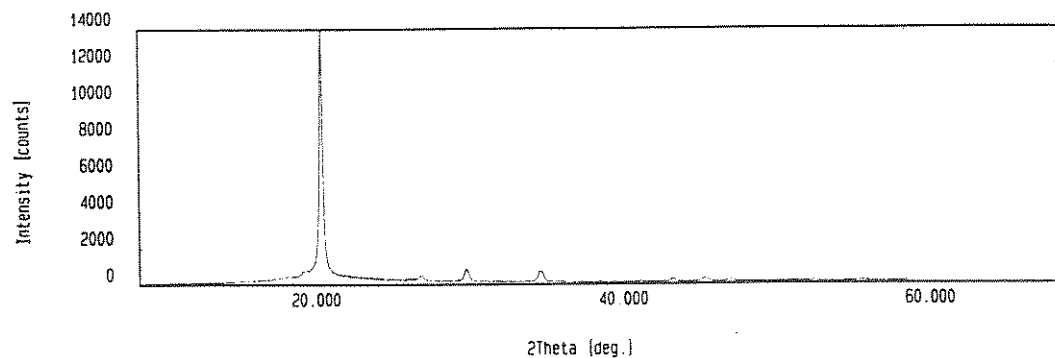


Figura 5.14. Espectro de DR-X no equipamento RINT2000 das amostras NC com tratamento térmico 1250°C por 150 min.

Multi-Recording

Sample : nc8001 File : nc8001.0145 Comment : CuKa Date : 19-Jun-97 18:27 Operator : RINT	X-ray : Cu K-ALPHA1 / 36 kV / 20 mA Gonio : RINT2000 Wide angle goniometer Attachment : Standard Sample Holder Filter : K-beta filter I. Monochro : Not installed C. Monochro : Not installed Divergence slit: "1/2deg." Scattering slit: "1/2deg." Receiving slit: "0.15mm"	Counter : Scintillation counter Scan mode : FI Sampling time: 2.00 sec. Step angle : 0.04 deg. Scan axis : 2 Theta / Theta Scan range : 10 -> 60 deg. Theta offset: 0 deg. Sample rotation: 0 deg.
---	---	---

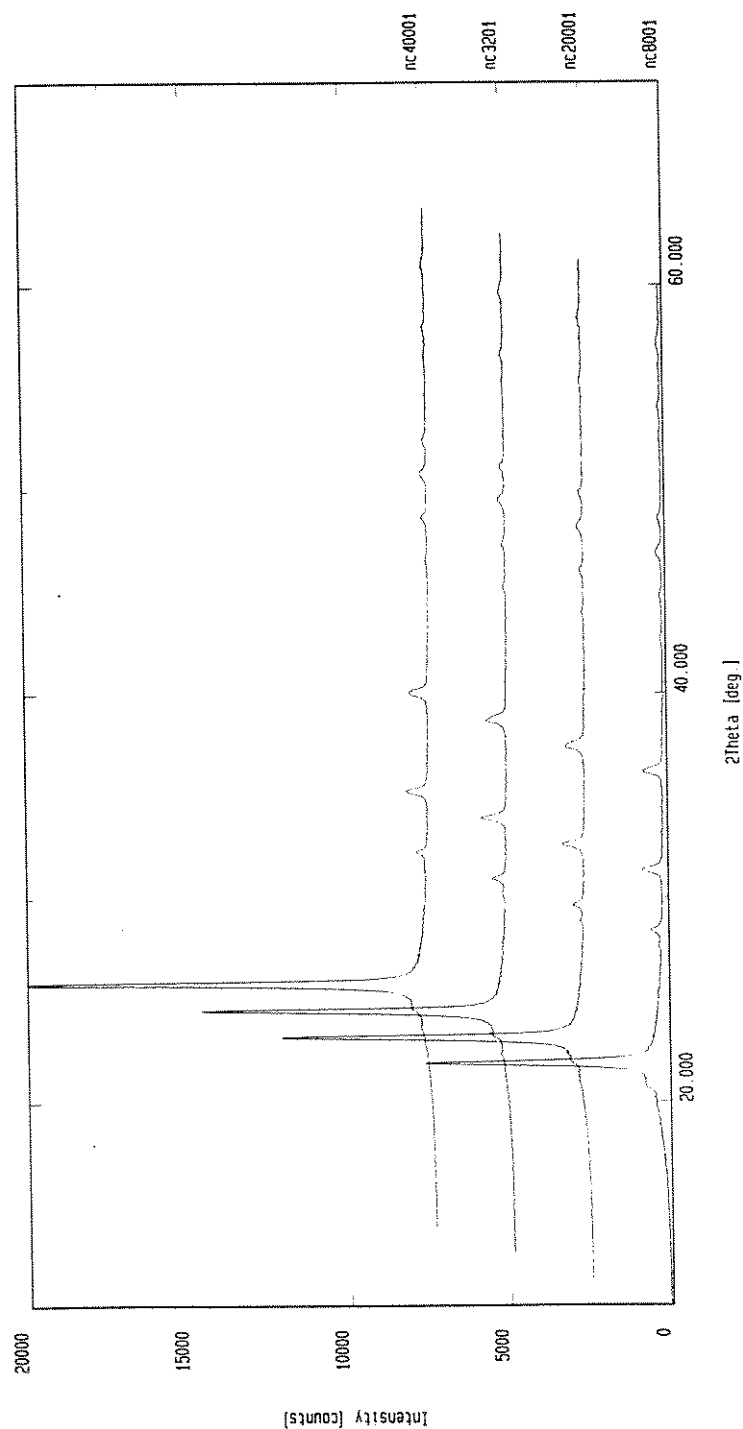


Figura 5.15. Espectro de DR-X no equipamento RINT2000 das amostras NC com tratamento térmico 1250°C por 150 min.

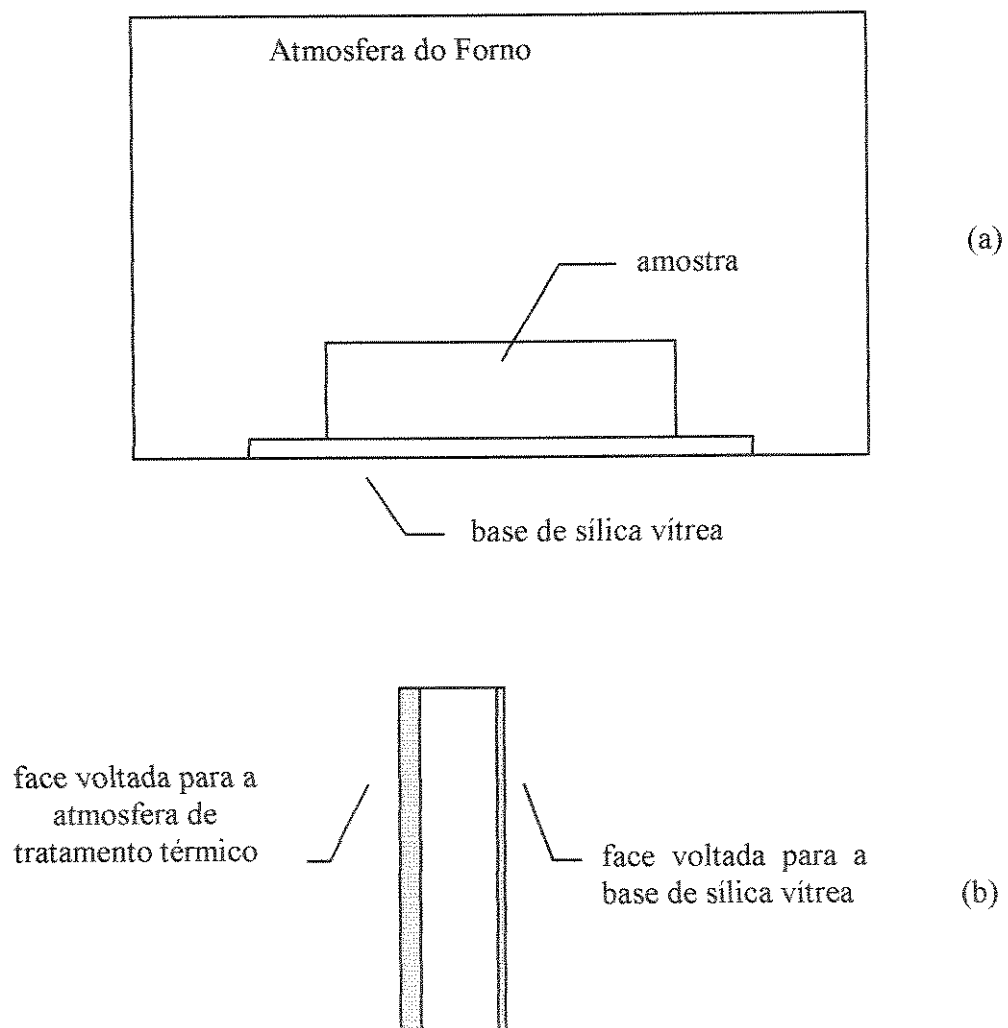


Figura 5.16. Esquema (a) da configuração do tratamento térmico; (b) amostra após o tratamento térmico.

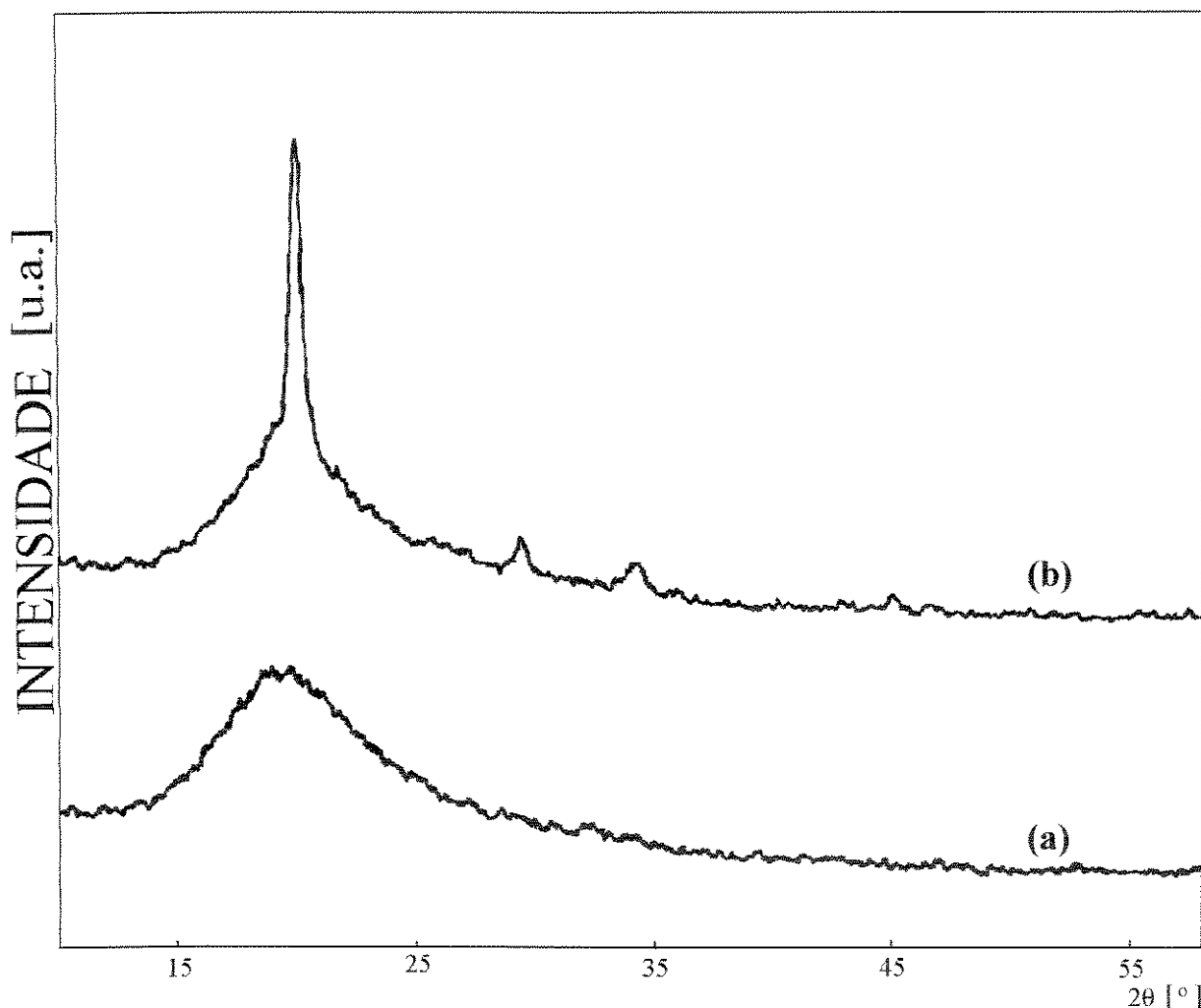


Figura 5.17. Difrátogramas de Raios-X de amostra de sílica vítrea (NC com desbaste com SiC #320 tratada a 1250°C por 15 min): (a) face voltada para a base de sílica vítrea; (b) face voltada para a atmosfera de tratamento térmico.

Tem-se conhecimento de que a devitrificação não somente é promovida por traços de impurezas na sílica vítrea, mas também por impurezas superficiais (p. ex. contato com as mãos)^(4, 36, 38, 59). Outros fatores, como a concentração de OH (hidroxila) também pode influenciar na devitrificação da sílica vítrea^(15, 27). Medidas de espectroscopia infravermelho foram conduzidas para a determinação quantitativa do OH (Anexo 1). As amostras TC e NC apresentaram uma diferença de duas ordens de magnitude na concentração do OH, sendo de 1200 ppm e 15 ppm, respectivamente. Após o tratamento térmico a 1250°C durante 15 min, entretanto, observou-se que as amostras NC apresentaram uma intensidade de pico (I) da

reflexão (101) maior que para as amostras TC na difração de raios-X, mesmo possuindo uma menor concentração de OH. Este resultado refere-se à medida da camada superficial externa.

Esta diferença pode estar relacionada com a quantidade de impurezas presentes nas amostras, visto que as amostras TC e NC, foram produzidas por processos distintos e portanto incorporando diferentes quantidades de impurezas. Outro ponto importante observado nas micrografias, é a ocorrência de maiores imperfeições superficiais intrínsecas das amostras NC, que pode induzir o processo de devitrificação.

Medidas de SAXS foram conduzidas para uma amostra sem tratamento térmico e para as amostras tratadas termicamente a 1250°C por 150 min, que tiveram uma das faces polidas para retirar a camada devitrificada, através de polimento com SiC #1500, até ausência total do pico (101) da α -cristobalita. A Figura 5.18, mostra os dados obtidos do SAXS para as amostras TC e a Figura 5.19 para as amostras NC. Os dados de SAXS foram corrigidos à partir da diferença entre a curva da amostra sem tratamento térmico extrapolada, e a curva experimental para as amostras tratadas termicamente. As Figuras 5.20 e 5.21 mostram os dados de SAXS corrigidos. À partir dos dados de SAXS corrigidos, foi realizado a aproximação de Guinier, utilizando-se as equações 4.1 e 4.3. O gráfico das Figuras 5.22 a 5.29 ilustram as curvas da aproximação de Guinier (Guinier Plot), mostrando o ajuste feito por regressão linear dos dados experimentais. Através do coeficiente angular das curvas, calculamos então o **R_g**. Os resultados para o **R_g** ("radius gyration) estão listados na Tabela 5.II e 5.III.

Tabela 5.II. Dados obtidos do Guinier Plot para as amostras TC.

Amostra/Tratamento da superfície	Observações	R_g [nm]
TC0	Sem tratamento térmico – ver Fig. 5.22	2.4
TC#320	Tratada termicamente* - ver Fig. 5.23	7.4
TC#320+HF	Tratada termicamente* - ver Fig. 5.24	6.3
TC AGT	Tratada termicamente* - ver Fig. 5.25	1.9-4.5

- O tratamento térmico foi feito em 1250°C por 150 minutos, e após o tratamento térmico, foram submetidas a polimento com SiC #1500 para retirada da camada devitrificada de uma das faces.

Tabela 5.III. Dados obtidos do Guinier Plot para as amostras NC.

Amostra/Tratamento da superfície	Observações	R_g [nm]
NC0	Sem tratamento térmico – ver Fig. 5.26	3.2
NC#320	Tratada termicamente* - ver Fig. 5.27	7.4
NC#320+HF	Tratada termicamente* - ver Fig. 5.28	2.3-4.5
NC#800	Tratada termicamente* - ver Fig. 5.29	5.6

- O tratamento térmico foi feito em 1250°C por 150 minutos, e após o tratamento térmico, foram submetidas a polimento com SiC #1500 para retirada da camada devitrificada de uma das faces.

Analisando-se os dados da Tabela 5.II, podemos observar que quanto maior a rugosidade superficial, maior também será o **R_g**, o que representa as flutuações de densidade na distância de **R_g**, que se relaciona ao tamanho dos núcleos formados na devitrificação, que estão entre a fase vítrea e a cristalina. Assim, na amostra TC#320, há uma maior flutuação na densidade eletrônica, diminuindo para TC#320+HF e TC AGT, nesta ordem. O mesmo

acontece com as amostras NC, conforme podemos observar na Tabela 5.III, onde o tamanho dos núcleos cristalinos é maior para a amostra NC#320 e vai diminuindo para NC#800 e NC#320+HF. Também observamos que as amostras com tratamento da superfície com SiC#320 e posterior ataque químico em HF, tanto para as amostras TC quanto para NC, o tamanho dos núcleos cristalinos são menores que para amostras com tratamento da superfície com SiC#320, ilustrando então o alívio de tensões da superfície com o ataque químico. Estes resultados confirmam a influência da rugosidade / tensão na devitrificação da sílica vítrea.

Analisando-se a amplitude da intensidade do pico principal em $Q = 15 \text{ nm}^{-1}$, verifica-se que houve um aumento, com o tratamento térmico. Considerando um empacotamento denso e aleatório de esferas, a correlação estrutural no espaço real, de comprimento r_1 na posição do pico principal é considerado ser aproximadamente $r_1 \sim 7.7/Q_p^{(13, 47)}$, estimado para a sílica vítrea ser da ordem de 0.5 nm. Considerando-se que o pico de difração do plano (101) da α -cristobalita se localiza próximo ao pico principal ($Q \sim 15 \text{ nm}^{-1}$) então, esta diferença entre as amostras sem tratamento térmico e as tratadas termicamente, deve-se ao ordenamento dos tetraedros de SiO_4 a uma distância de $0.5 \text{ nm}^{(47)}$. Este ordenamento é dependente do tratamento da superfície, já que para maior rugosidade superficial, a amplitude do pico principal é maior, conforme pode-se observar nas Figuras 5.18 e 5.19.

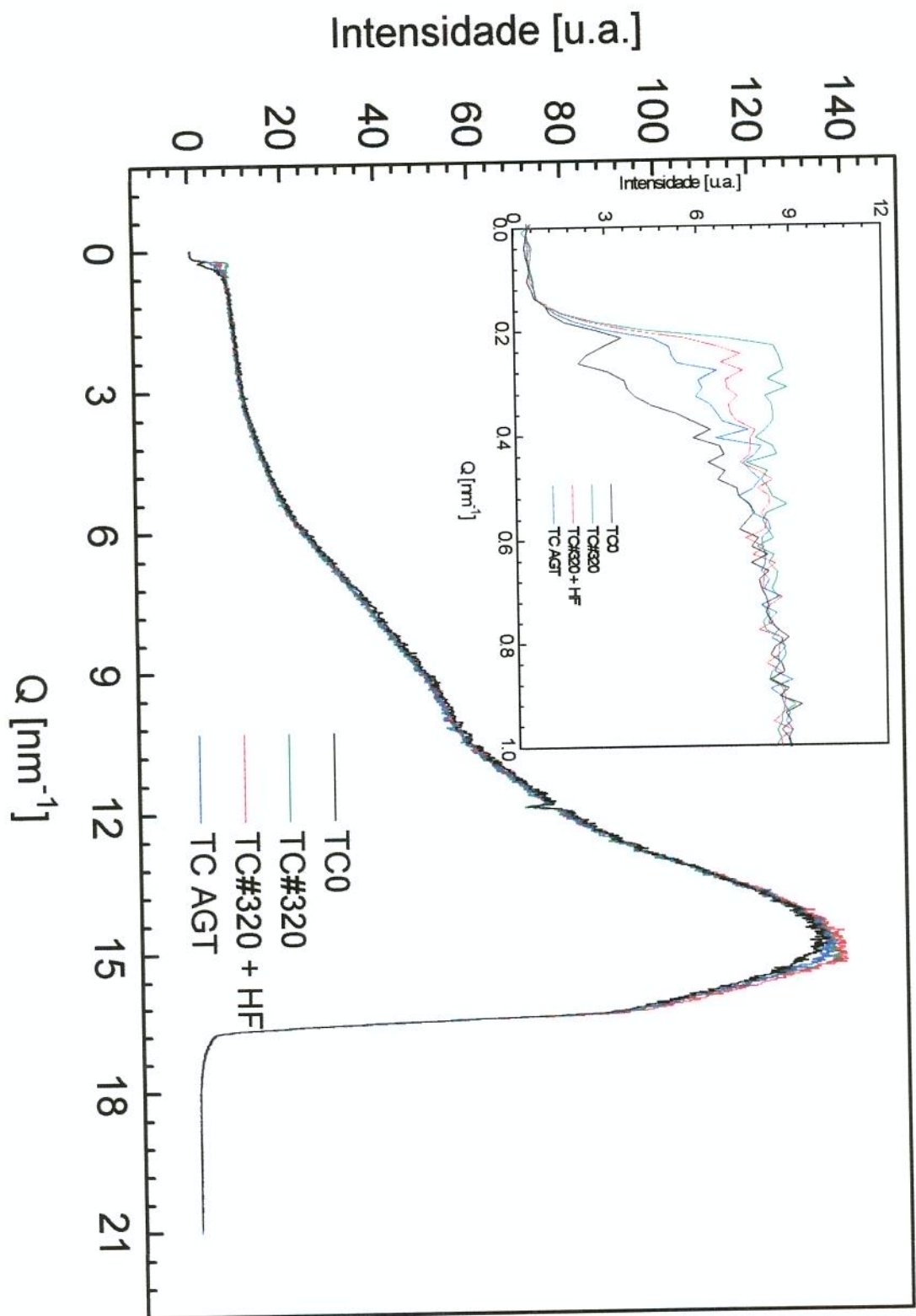


Figura 5.18. SAXS para amostras TC após tratamento térmico a 1250°C por 150 min, com uma das faces desbastadas para retirar camada devitrificada⁽⁴⁷⁾.

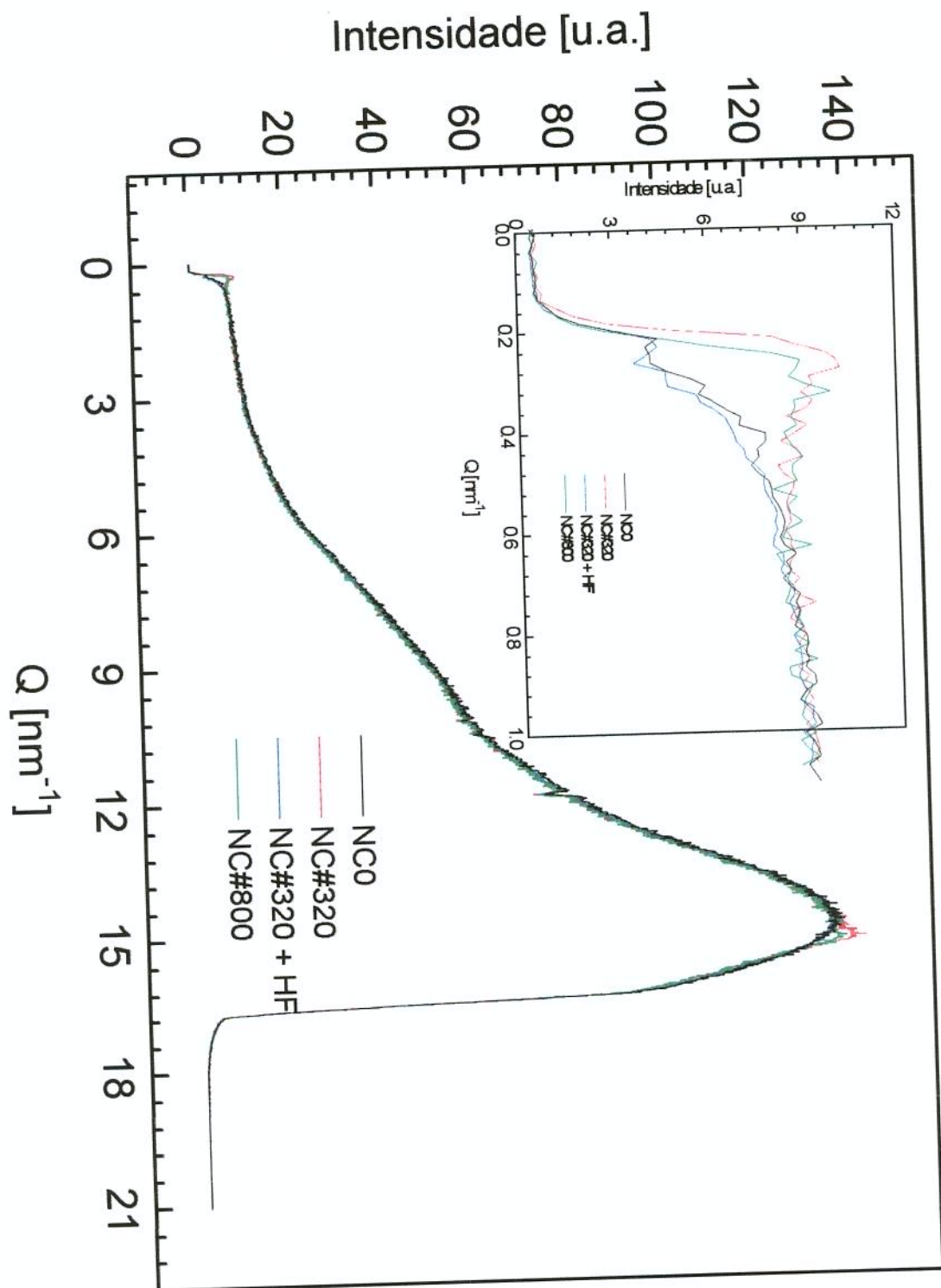


Figura 5.19. SAXS para amostras NC após tratamento térmico a 1250°C por 150 min, com uma das faces desbastadas para retirar camada devitrificada⁽⁴⁷⁾.

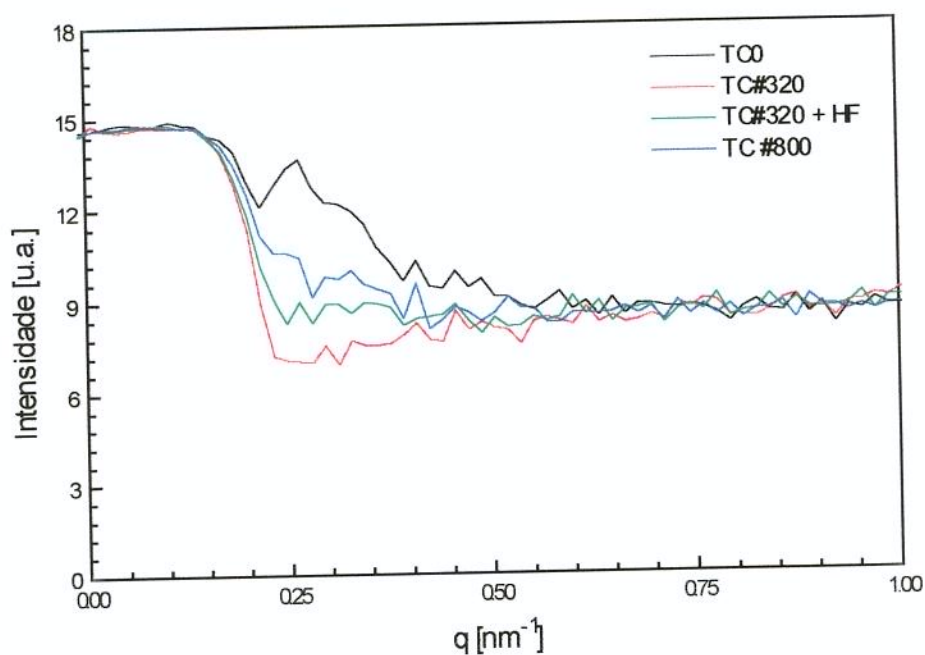


Figura 5.20. SAXS para as amostras TC após tratamento térmico 1250°C por 150 min com uma das faces desbastadas para retirar a camada devitrificada – dados corrigidos.

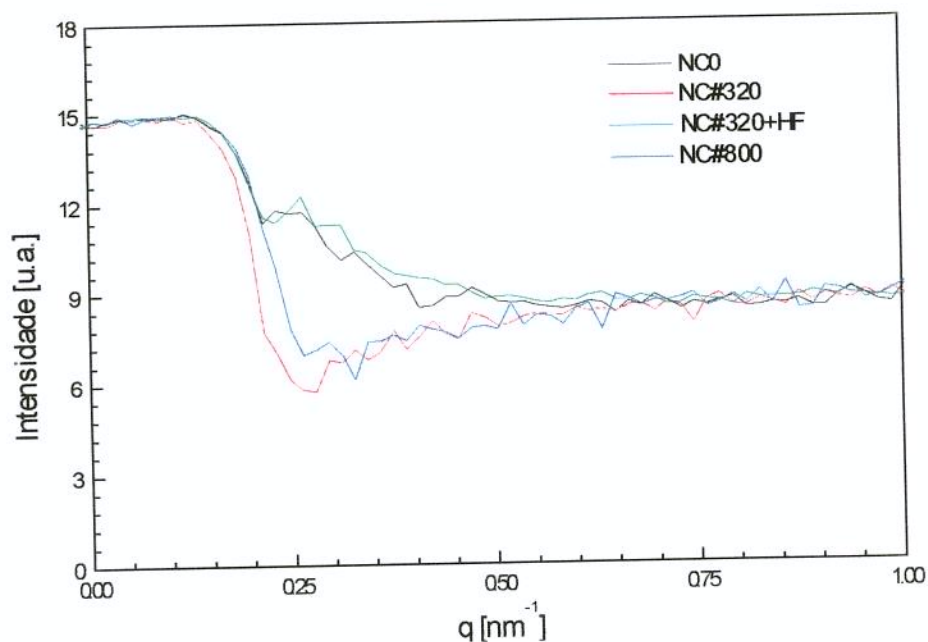
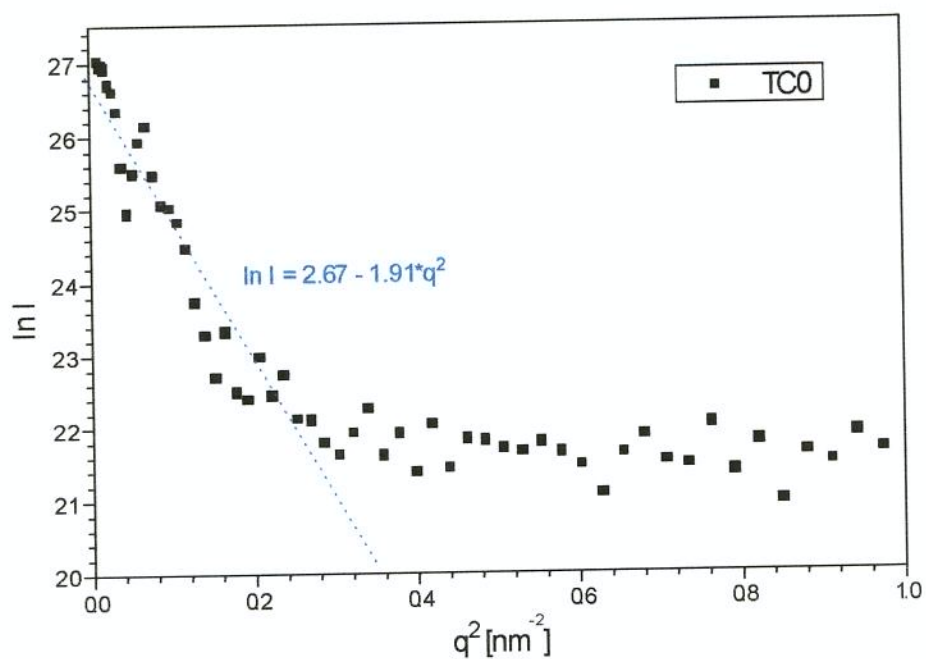
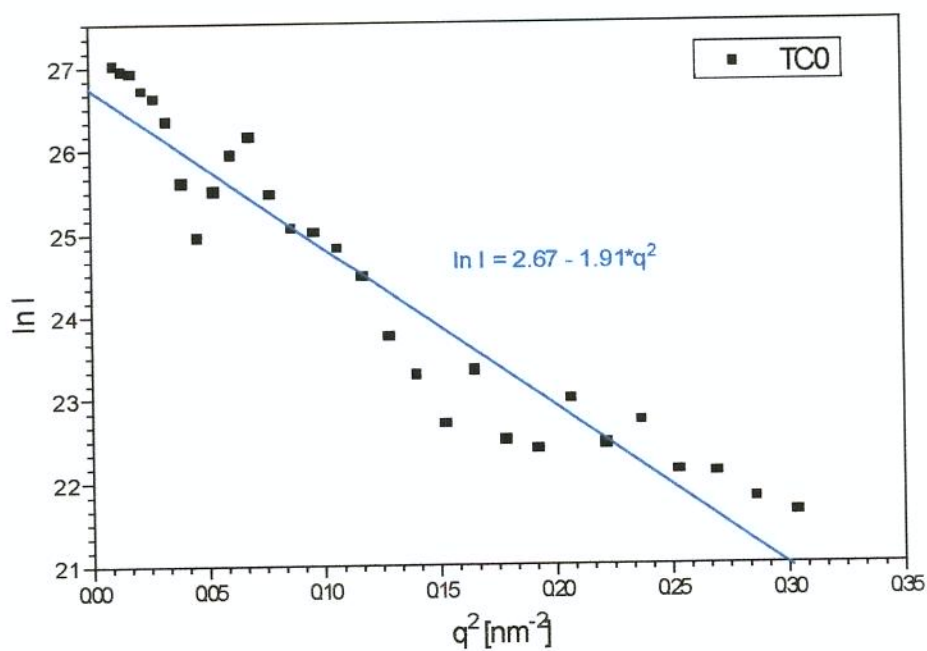


Figura 5.21. SAXS para as amostras NC após tratamento térmico 1250°C por 150 min com uma das faces desbastadas para retirar a camada devitrificada – dados corrigidos.

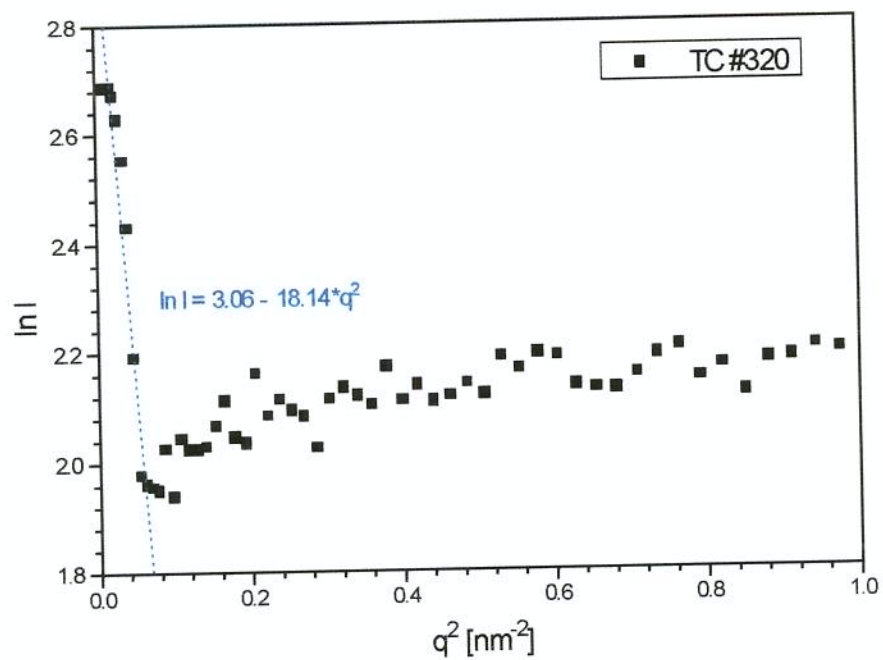


(a)

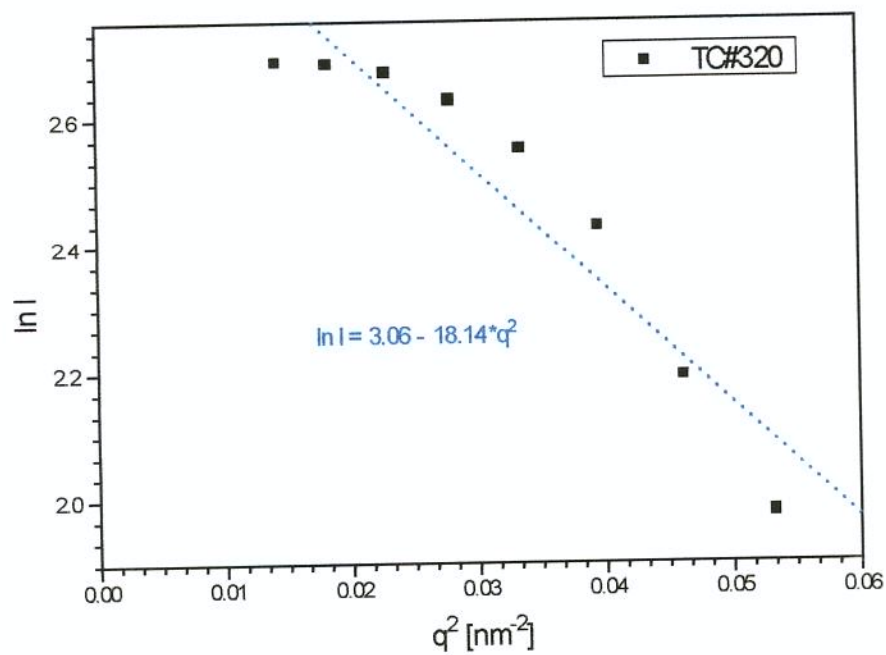


(b)

Figura 5.22. (a) Guinier Plot para amostra TC sem tratamento térmico; (b) idem – região ampliada



(a)



(b)

Figura 5.23. (a) Guinier Plot para amostra TC#320 com tratamento térmico a 1250°C por 150 min, com uma das faces desbastadas com SiC#1500 para eliminar camada devitrificada; (b) idem – região ampliada.

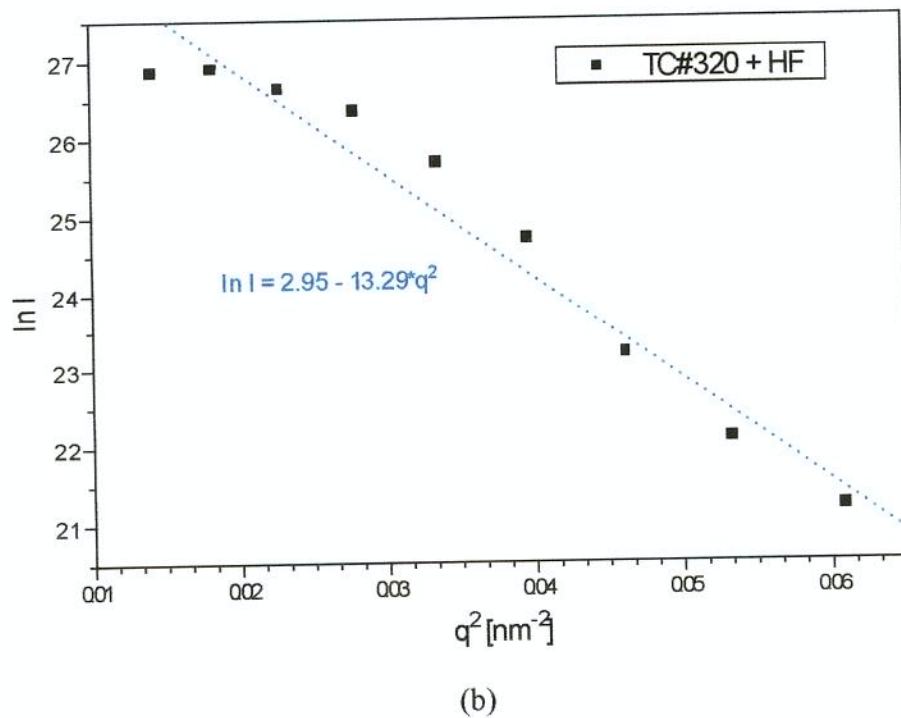
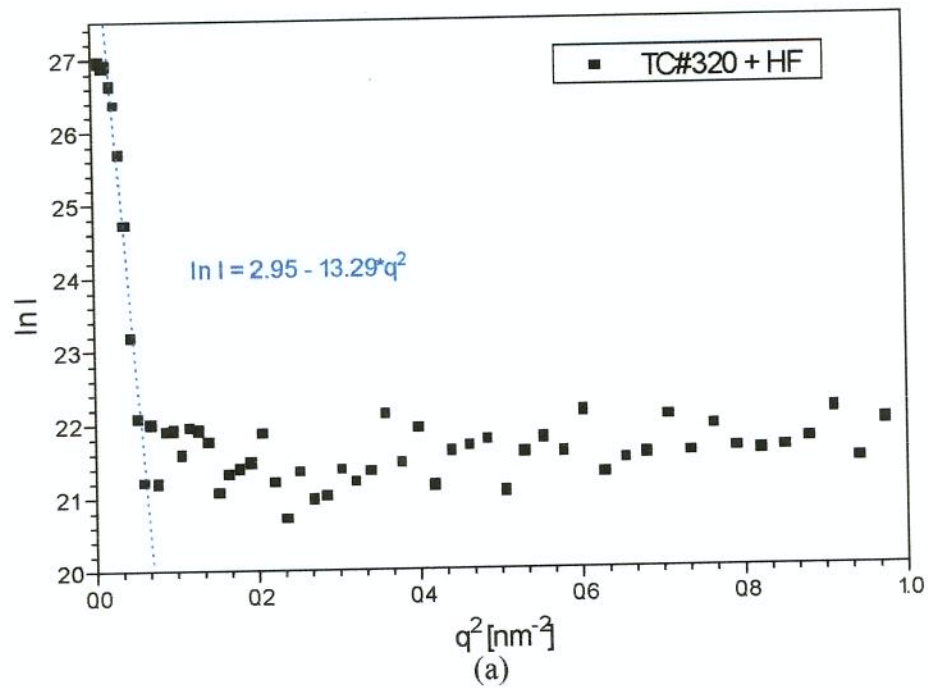
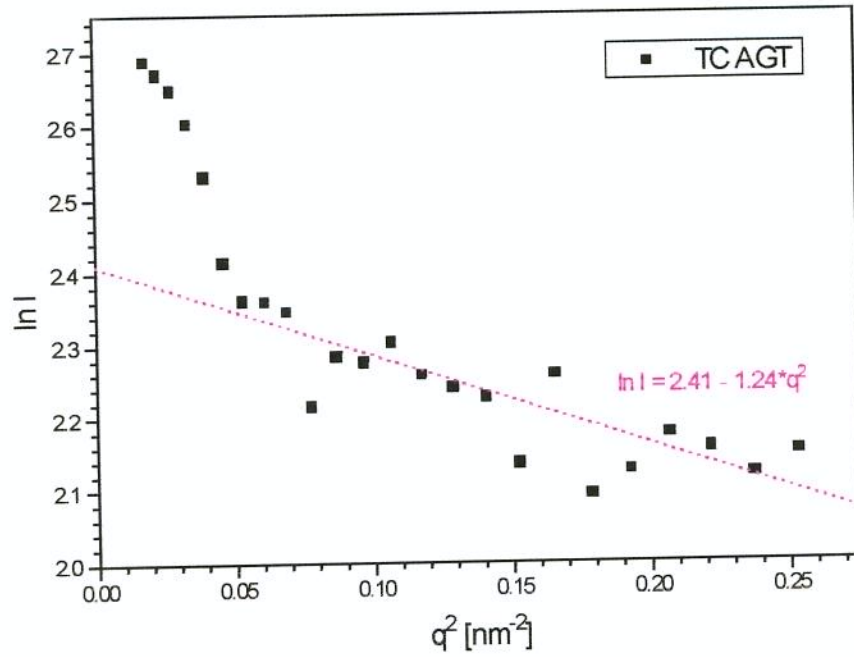
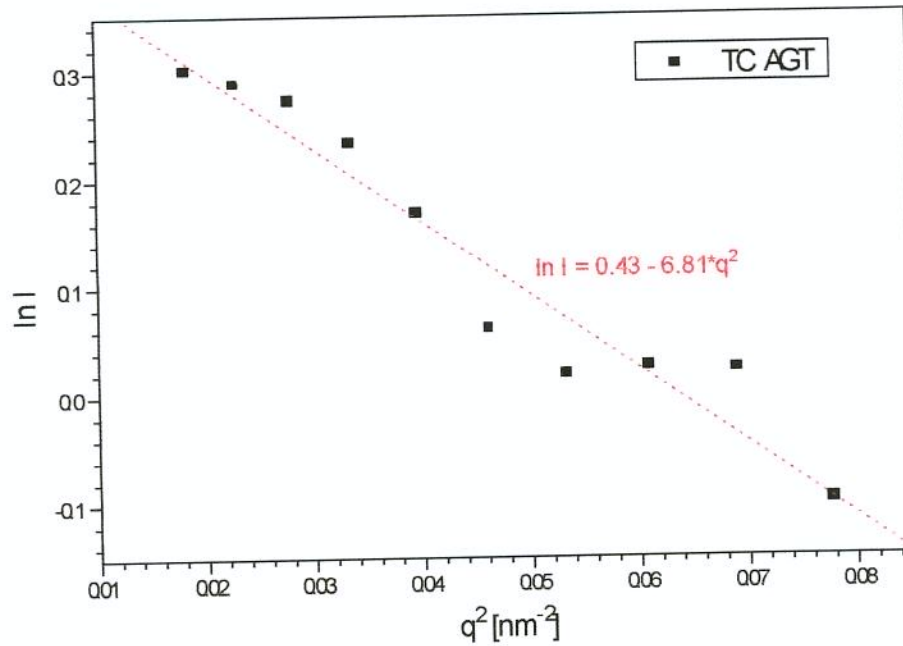


Figura 5.24. (a) Guinier Plot para amostra TC#320+HF com tratamento térmico a 1250°C por 150 min, com uma das faces desbastadas com SiC#1500 para eliminar camada devitrificada; (b) idem – região ampliada.

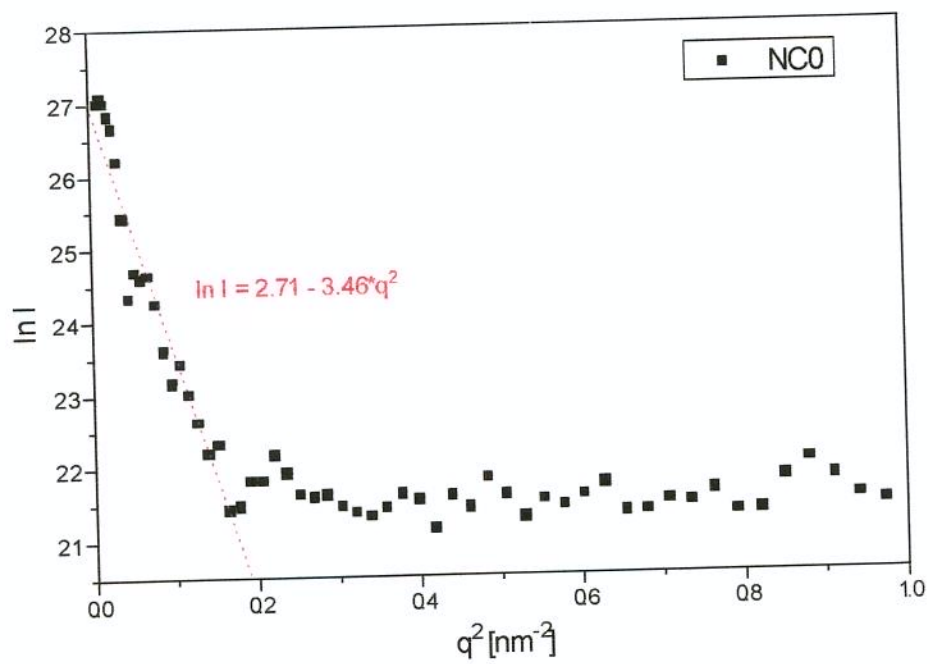


(a)

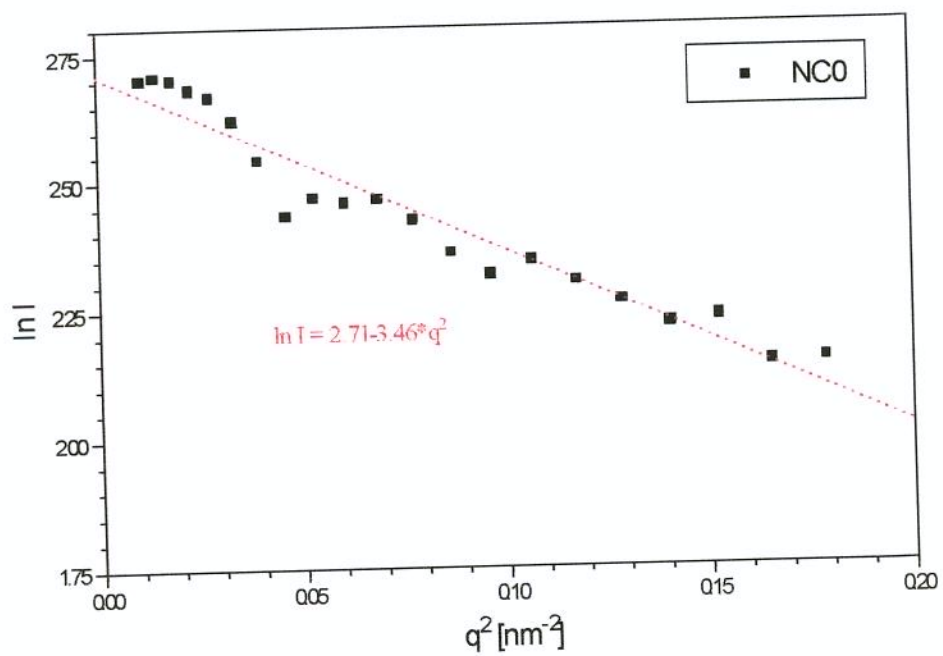


(b)

Figura 5.25. (a) Guinier Plot para amostra TC AGT com tratamento térmico a 1250°C por 150 min, com uma das faces desbastadas com SiC#1500 para eliminar camada devitrificada; (b) idem – região corrigida, eliminando-se o efeito das regiões com $R_g = 1.9$ nm.

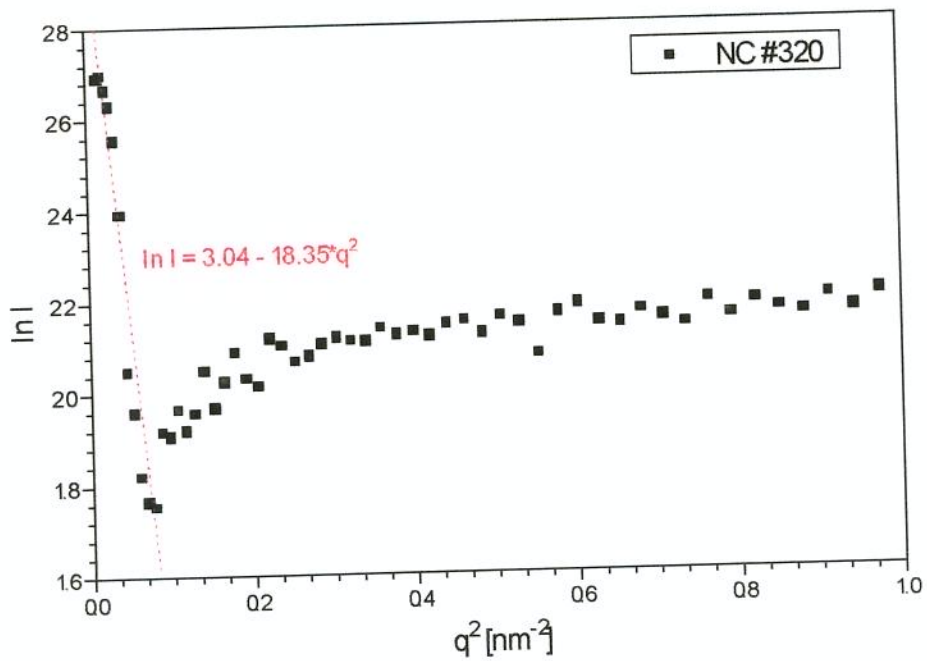


(a)

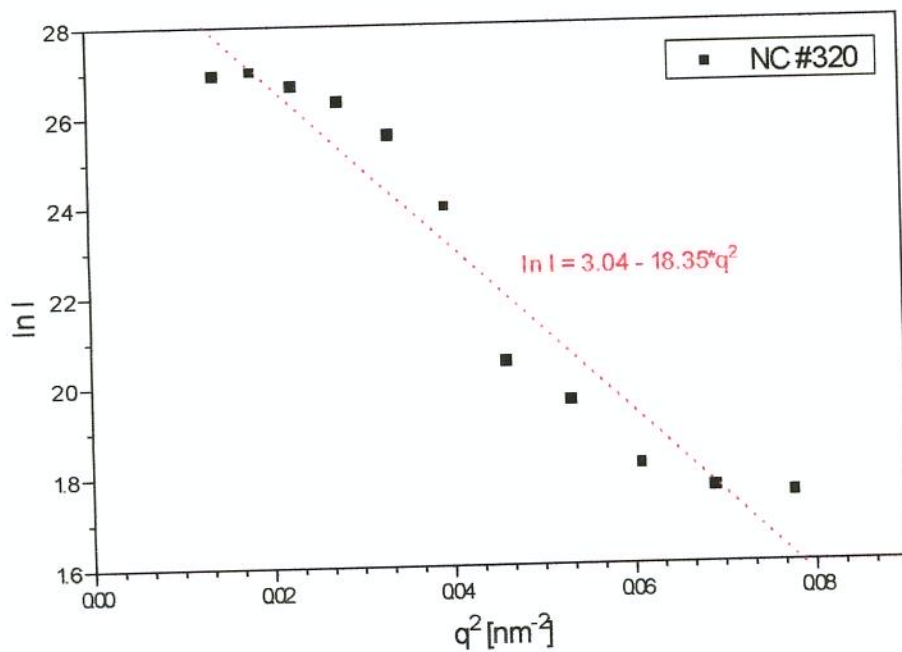


(b)

Figura 5.26. (a) Guinier Plot para amostra NC sem tratamento térmico; (b) idem – região ampliada

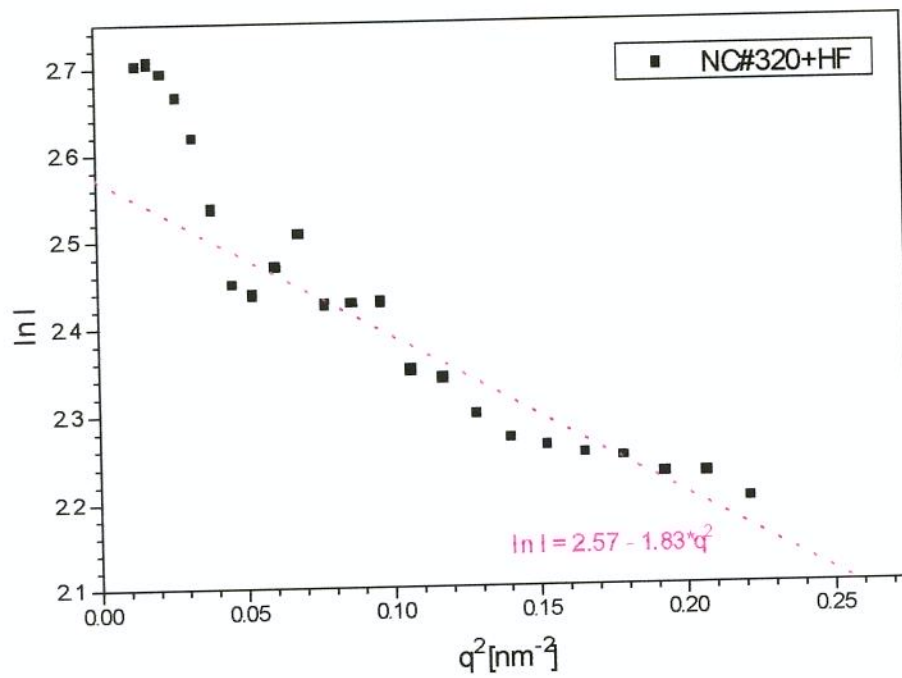


(a)

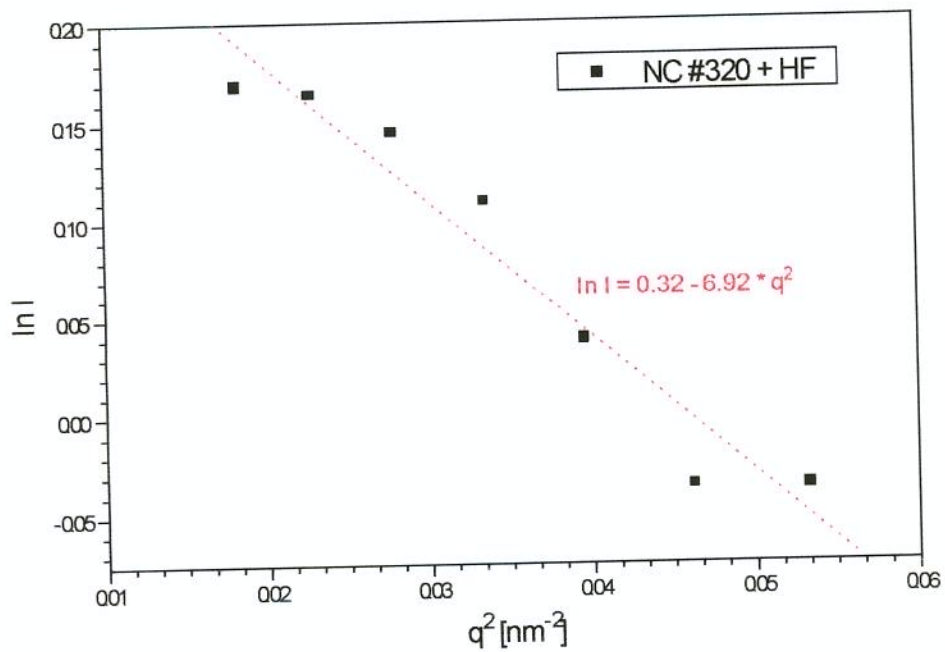


(b)

Figura 5.27. (a) Guinier Plot para amostra NC#320 com tratamento térmico a 1250°C por 150 min, com uma das faces desbastadas com SiC#1500 para eliminar camada devitrificada; (b) idem – região ampliada.

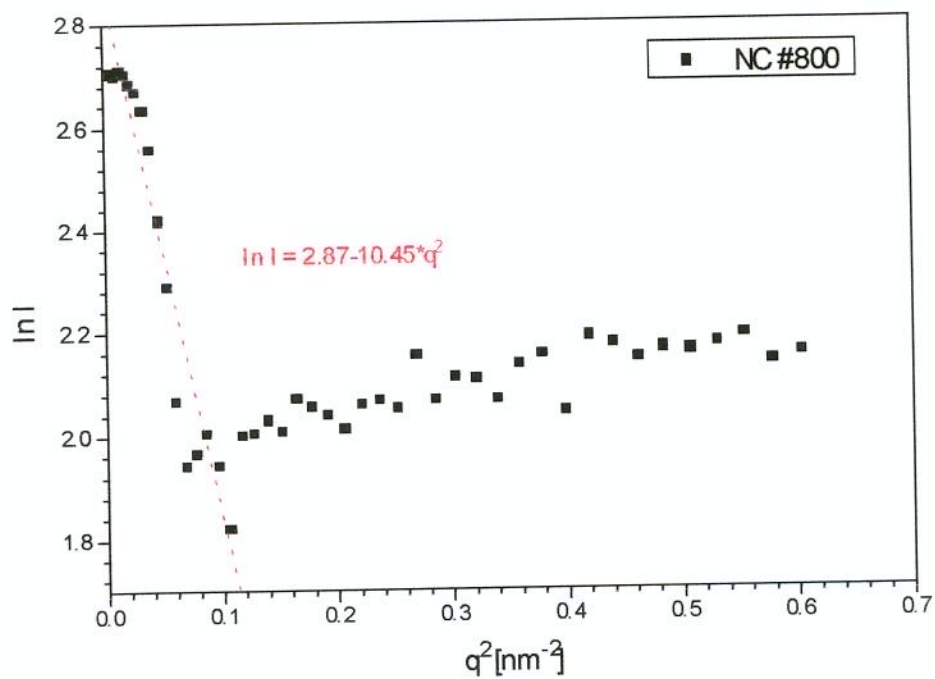


(a)

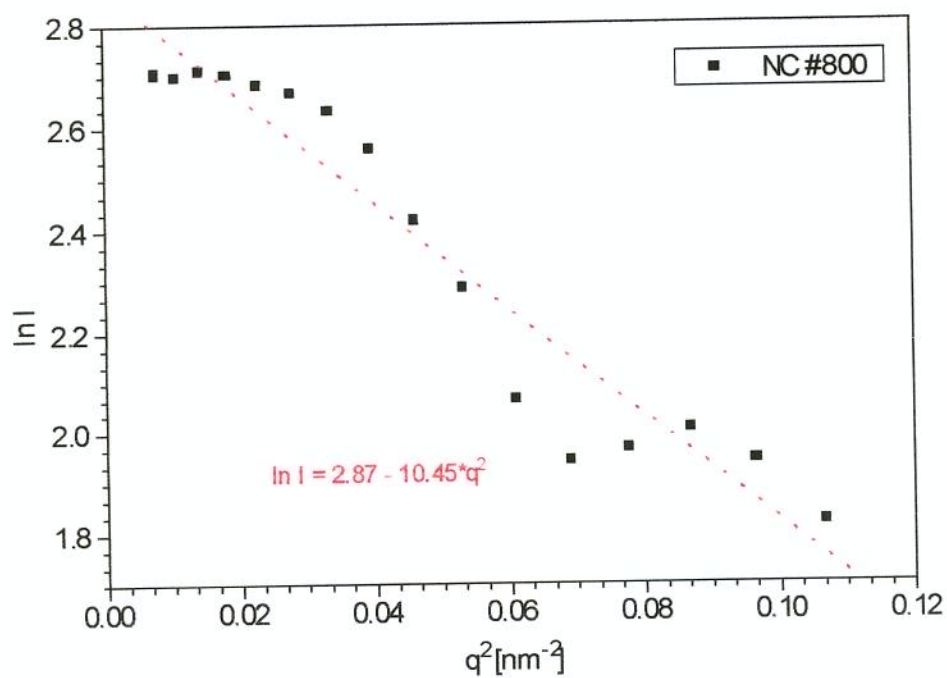


(b)

Figura 5.28. (a) Guinier Plot para amostra NC#320+HF com tratamento térmico a 1250°C por 150 min, com uma das faces desbastadas com SiC#1500 para eliminar camada devitrificada; (b) idem – região corrigida, eliminando-se os efeitos das regiões com $R_g = 2.3 \text{ nm}$.



(a)



(b)

Figura 5.29. (a) Guinier Plot para amostra NC#800 com tratamento térmico a 1250°C por 150 min, com uma das faces desbastadas com SiC#1500 para eliminar camada devitrificada; (b) idem – região ampliada.

5.2. ATAQUE QUÍMICO

Foi realizado MEV de algumas amostras, e na Figura 5.30(a), pode-se observar a superfície das amostras após o tratamento da superfície (desbaste com SiC #800) mostrando o grau de imperfeição causado à superfície com o desbaste. Na figura 5.30(b) pode-se observar a superfície da amostra após o desbaste com SiC #320 e ataque químico em HF, evidenciando a formação de uma superfície arredondada com canais (buracos). Com o objetivo de melhor entendimento deste mecanismo de ataque químico, ensaios foram conduzidos, utilizando diferentes tipos de amostras.

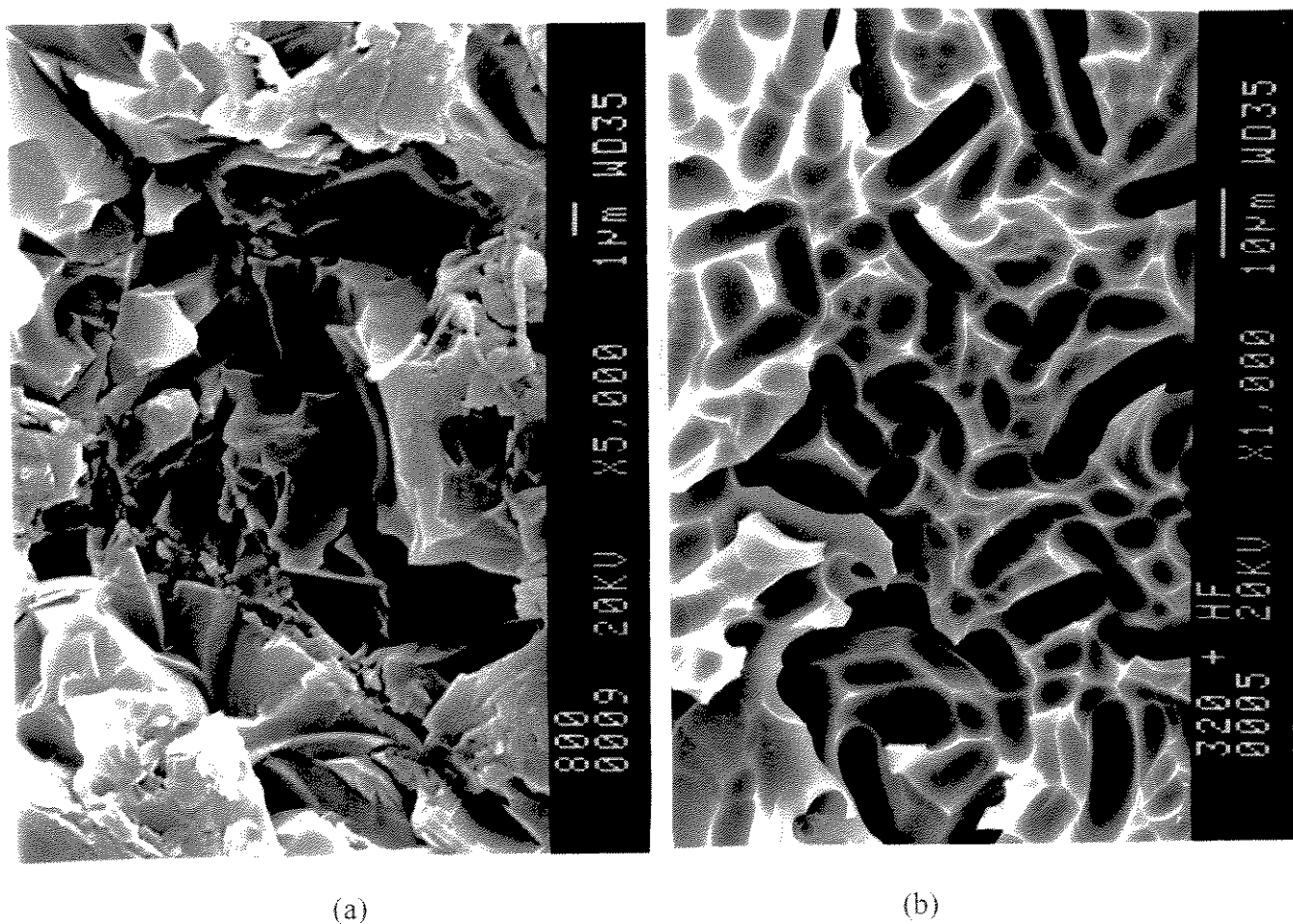


Figura 5.30. Imagem obtida por MEV da superfície da sílica vítrea para: (a) Tratamento da superfície com SiC #800, (b) Tratamento da superfície com SiC #320 e posterior ataque químico em HF 20% por 30 minutos.

Após o tratamento da superfície com pó abrasivo, obtém-se uma superfície bastante danificada (Figura 5.31(a)), que submetida a ataque químico em HF, é atacada preferencialmente em regiões bastante tensionadas pela operação de desbaste. Após o ataque químico, por um determinado tempo, estas regiões tensionadas são atacadas preferencialmente por dissolução, formando cavidades arredondadas em forma de “larvas” (Figura 5.31(b)). Com maior tempo, estas cavidades tornam-se ainda maiores, até que se encontre com outra, fundindo-se para formar uma outra cavidade, porém com menor profundidade (Figura 5.31(c)). Com muito tempo de ataque químico a superfície das amostras tornam-se quase planas, porém com um padrão superficial bem definido (Figura 5.31(d) e (e)).

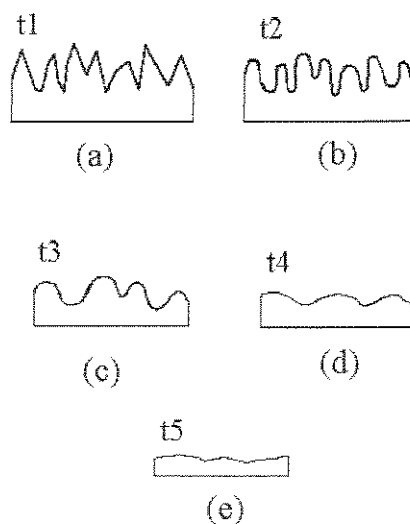


Figura 5.31. Esquema representativo da formação do padrão superficial, para diferentes intervalos de tempo (t), onde $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$.

5.2.1. Efeito do insumo básico inicial

Foram realizados ataque químico em amostras M, A, Y e amostra obtida à partir de uma lasca de quartzo natural. As amostras M, A e Y, foram preparadas no Laboratório de Quartzo por fusão em chama, utilizando diferentes tipos de insumos básicos, de diferentes granulometrias. A amostra **lasca**, foi obtida através da fusão em chama de um

bloco de quartzo natural de aproximadamente 120 mm³, e portanto obtida à partir de um monocristal. Estas amostras foram escolhidas por terem sido produzidas à partir de insumos básicos de diferentes granulometrias, com o objetivo de se verificar a influência na dissolução da sílica vítrea.

Para todas as amostras com um mesmo tratamento da superfície, a superfície das mesmas apresentaram-se bastante semelhantes. A Figura 5.32 mostra a superfície da amostra A antes do ataque químico em HF.

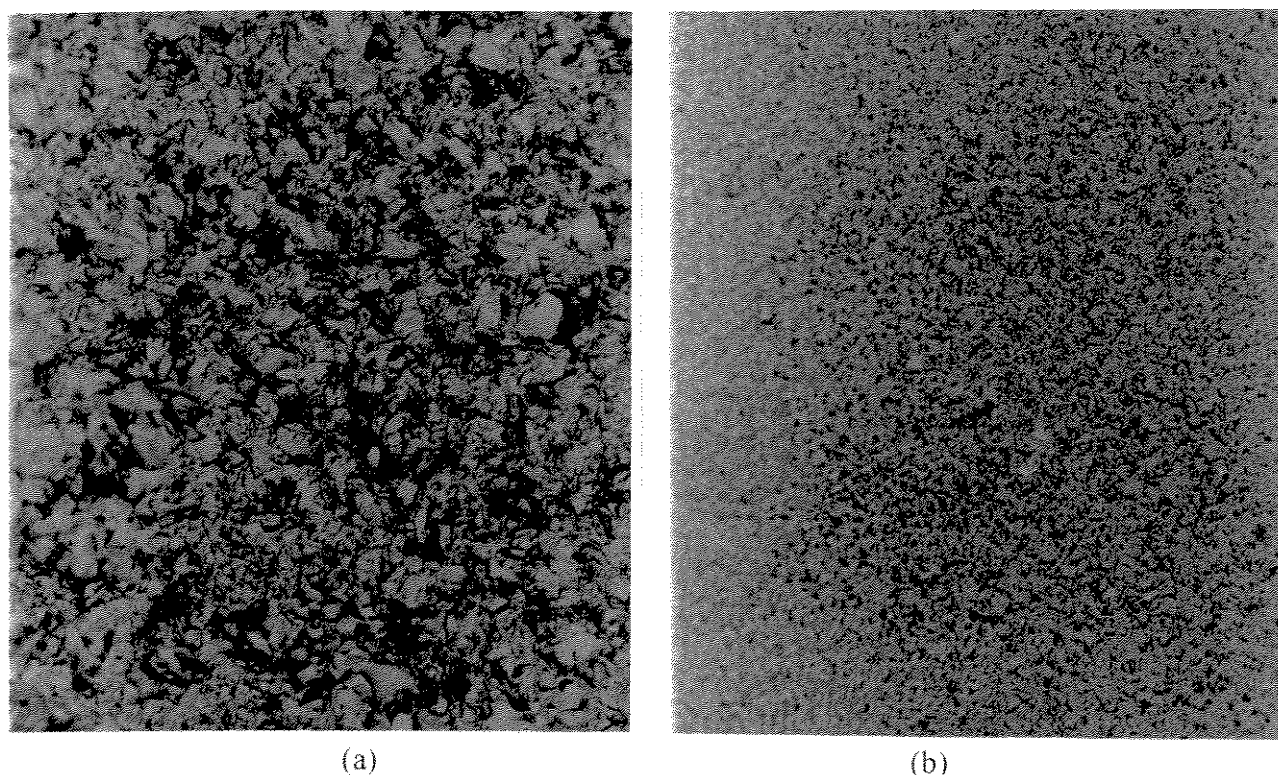


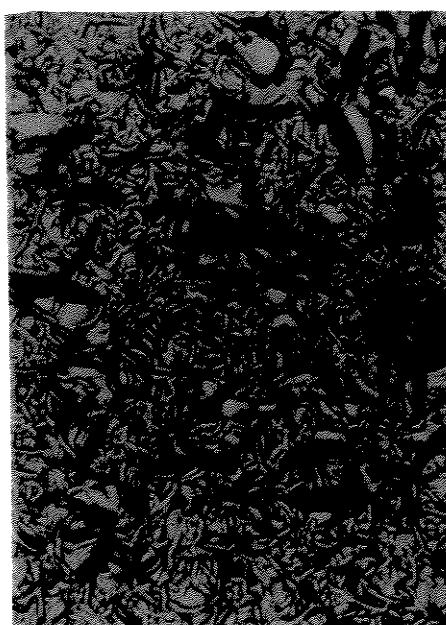
Figura 5.32. Superfície representativa da rugosidade da amostra A com tratamento da superfície (a) com SiC #320 e (b) com SiC #2000, antes do ataque químico.

Após o ataque químico, para os diferentes tipos de amostras (M, A e Y), as superfícies apresentaram o desenvolvimento do padrão superficial bastante semelhantes tanto em HF 10% (Figura 5.33), quanto em HF 40% (Figura 5.34), para um mesmo tratamento da superfície. Nos diversos tempos de ataque químico apresentados nas Figuras 5.33 e 5.34, as amostras receberam um tratamento da superfície com SiC #320.

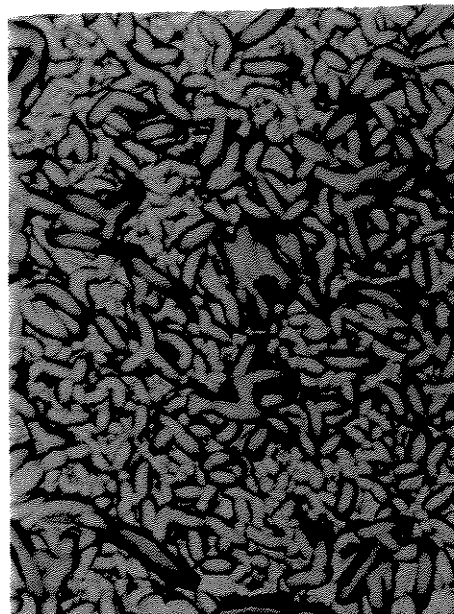
Para diferentes tratamentos superficiais (SiC #320 e SiC #2000), após o ataque químico, verifica-se diferenças substanciais no tamanho do padrão superficial formado, sendo maiores para SiC #320 e menores para SiC #2000, nos diferentes tempos de ataque químico, o que pode ser observado nas micrografias das Figuras 5.35 a 5.39. Observou-se também, que mesmo para os diferentes tipos de amostras (A, M e Y), o padrão superficial nos diferentes tempos de ataque químico são semelhantes, o que denota que o padrão superficial formado não se relaciona ao insumo básico inicial utilizado na fabricação da sílica vítrea, e nem à granulometria do pó de quartzo usado como insumo básico no processo de fusão. Relaciona-se entretanto ao tipo de tratamento da superfície das amostras. Para mesmo tratamento da superfície, porém com concentrações de HF distintas (10% e 40%), o padrão formado é maior para maiores concentrações do HF e menor para menores concentrações, conforme pode ser observado comparando-se as micrografias das Figuras 5.33 e 5.34.

Realizando-se o ataque químico na amostra de sílica vítrea obtida através da fusão em chama de uma lasca de quartzo natural, também verificou-se a formação das cavidades arredondadas (padrão superficial) (micrografias da Figura 5.40), o que confirma a hipótese de que a formação destes, não está relacionada com o tamanho das partículas do insumo básico inicial. A formação deste padrão, relaciona-se com a tensão e grau de rugosidade da superfície da amostra, decorrendo daí a diferença de tamanho dos padrões formados em amostras com tratamento da superfície com SiC #320 e com SiC #2000 após ataque químico em HF de mesma concentração.

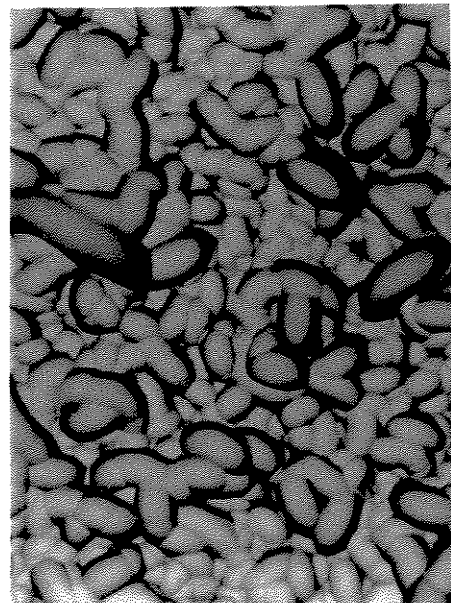
Outra evidência da superfície da amostra no ataque químico em HF, pode ser visualizada na Figura 5.41(a), onde um risco proposital feito com caneta diamantada, mostra as linhas de fratura aproximadamente perpendiculares à direção deste risco. Após o ataque químico em HF 10% durante 100 min, podemos observar os canais formados pelo ataque químico igualmente orientados, acompanhando o risco (Figura 5.41(b)). Baseado nestes dados, pode-se analisar as figuras após ataque químico de superfícies desbastadas com SiC, estas apresentando-se com cavidades arredondadas na forma de “larvas” randomicamente distribuídas e de forma curvilínea. Ocorre que, na operação de desbaste, faz-se movimentos circulares sobre uma base plana vítrea paralela, influenciando portanto na orientação do padrão superficial.



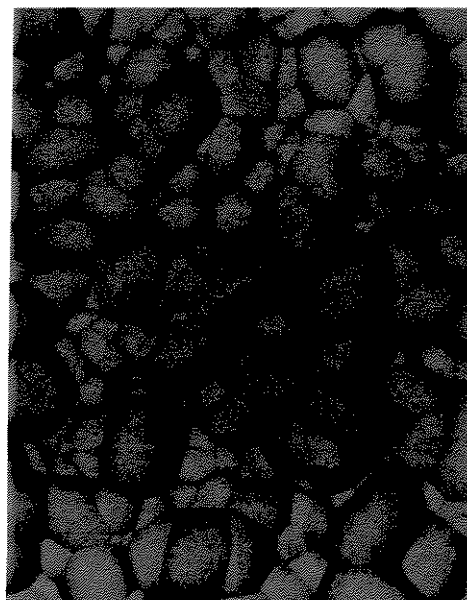
(a)



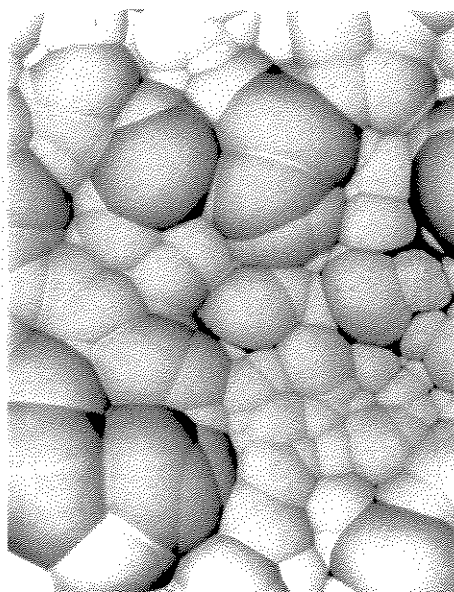
(b)



(c)



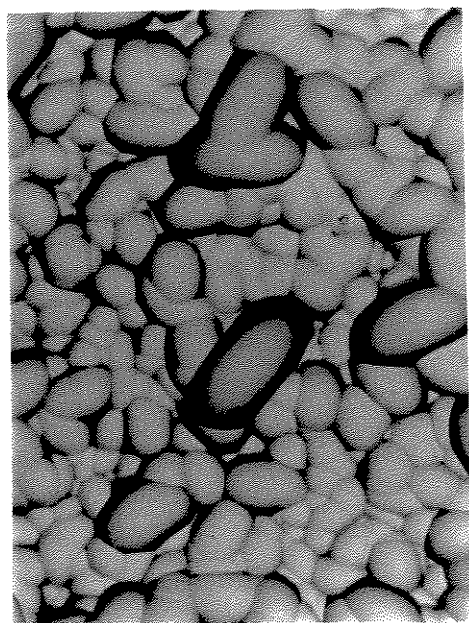
(d)



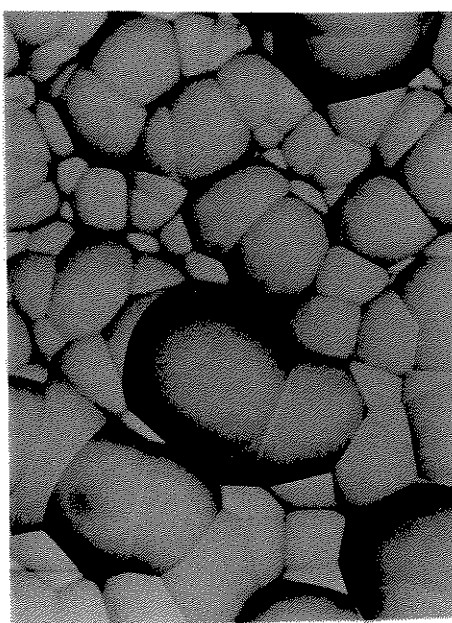
(e)

Figura 5.33. Amostra M com tratamento da superfície com SiC #320 e posterior ataque químico em HF 10% por (a) 30 min; (b) 90 min; (c) 210 min; (d) 570 min; (e) 930 min.

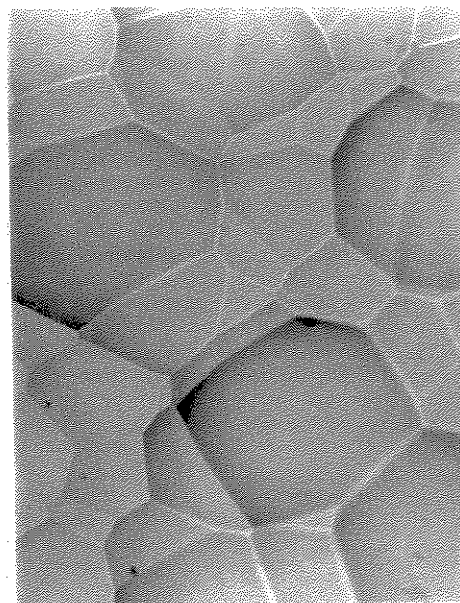
100 μm



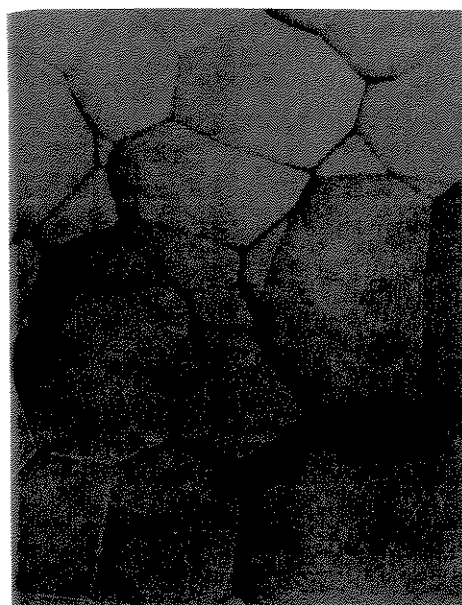
(a)



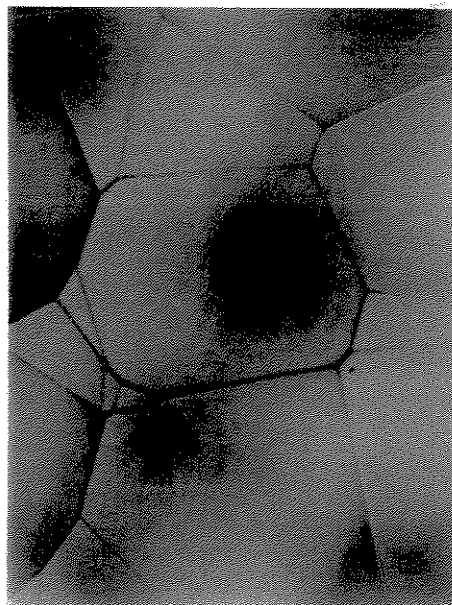
(b)



(c)



(d)



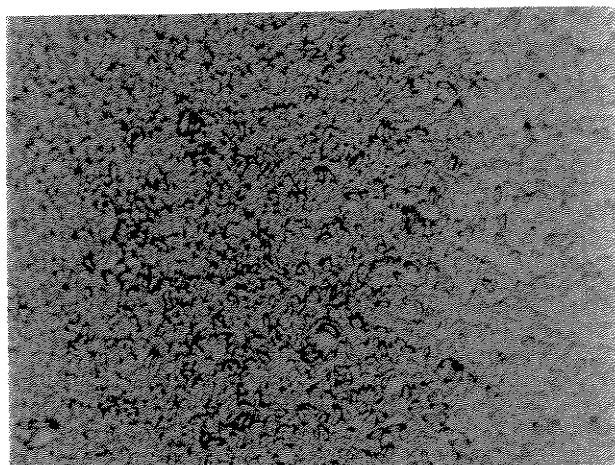
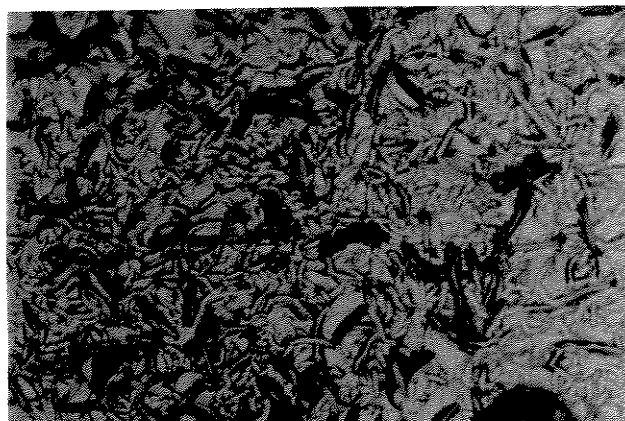
(e)

Figura 5.34. Amostra M com tratamento da superfície com SiC #320 e posterior ataque químico em HF 40% por (a) 30 min; (b) 90 min; (c) 210 min; (d) 570 min; (e) 930 min.

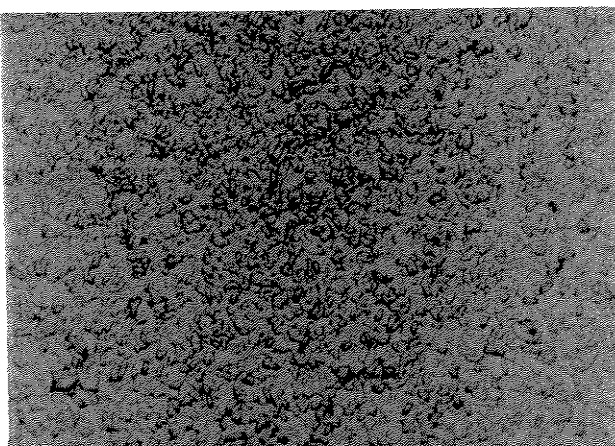
100 μm

Tratamento da superfície com SiC#320

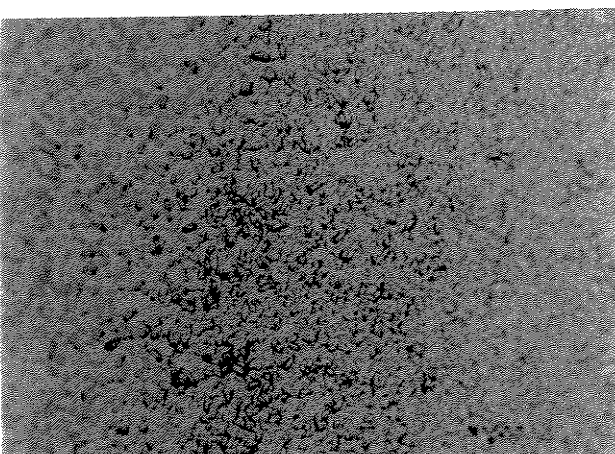
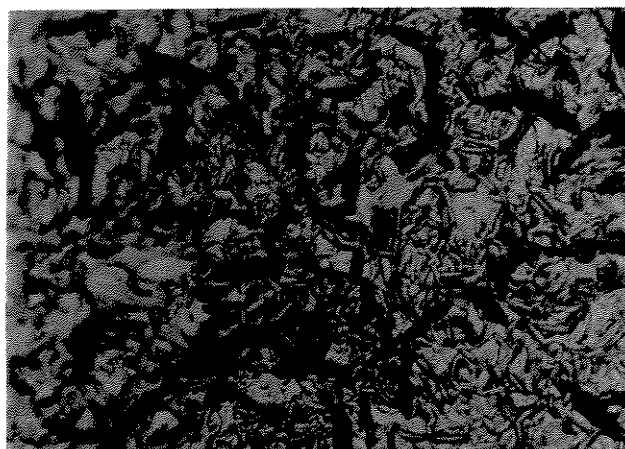
Tratamento da superfície com SiC#2000



(a)



(b)



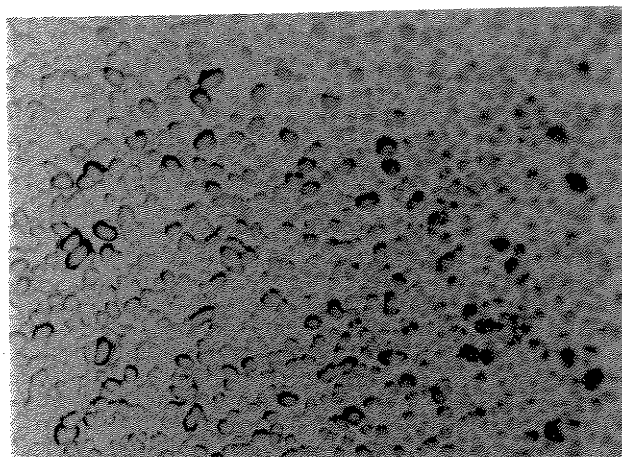
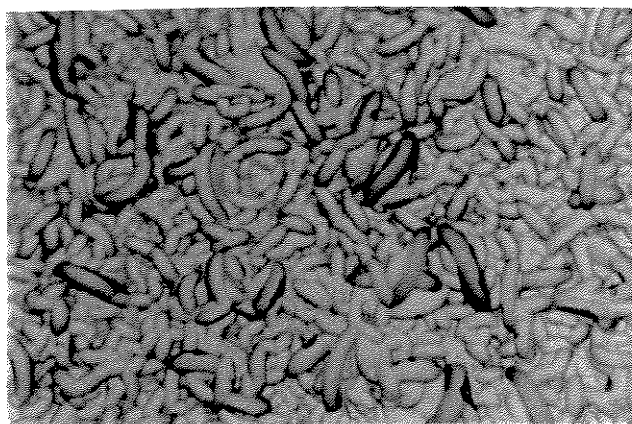
(c)

Figura 5.35. Ataque químico por 30 min em HF 10%: (a) Amostra A; (b) Amostra M; (c) Amostra Y.

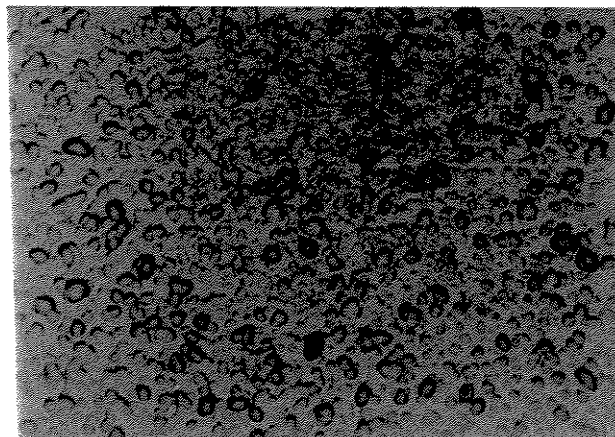
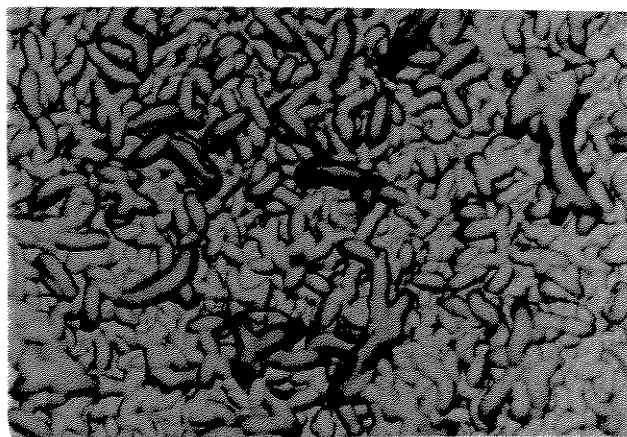
100 μm

Tratamento da superfície com SiC#320

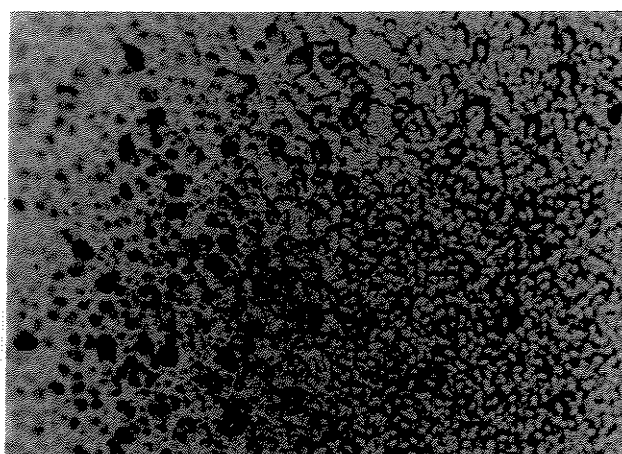
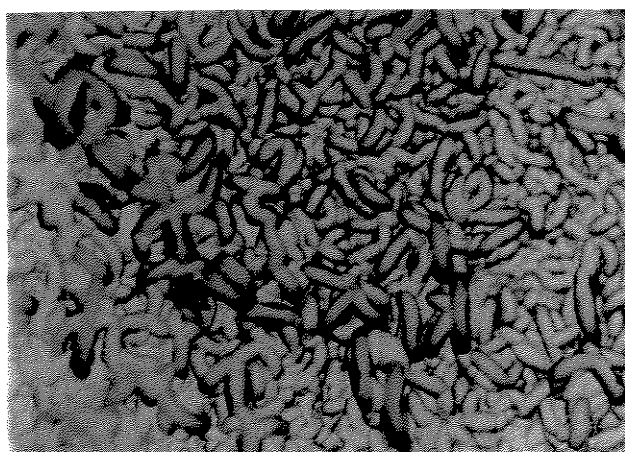
Tratamento da superfície com SiC#2000



(a)



(b)



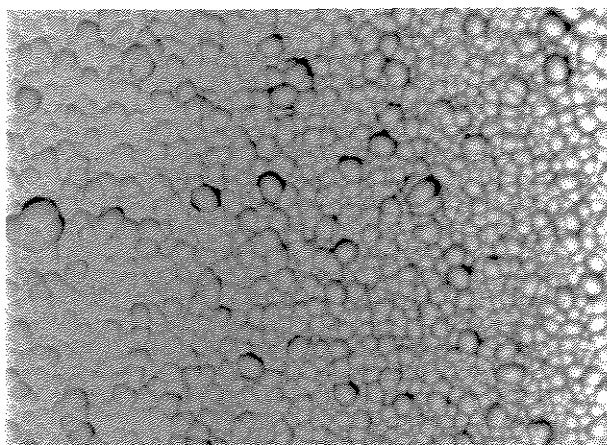
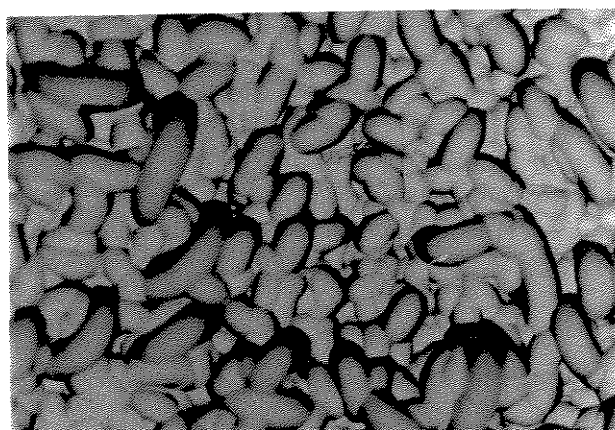
(c)

Figura 5.36. Ataque químico por 90 min em HF 10%: (a) Amostra A; (b) Amostra M; (c) Amostra Y.

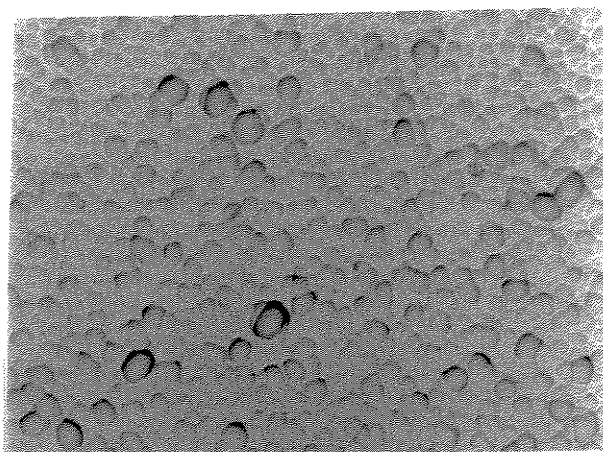
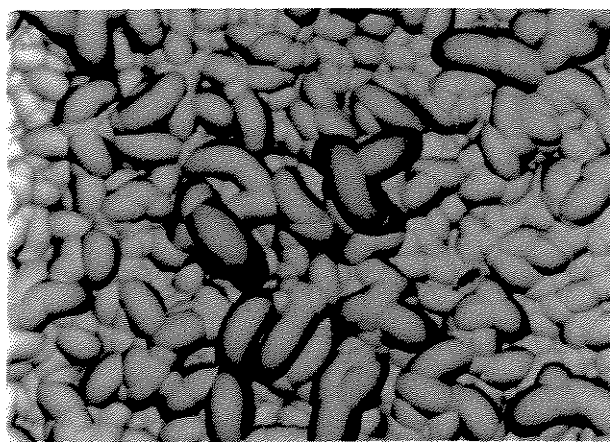
100 μm

Tratamento da superfície com SiC#320

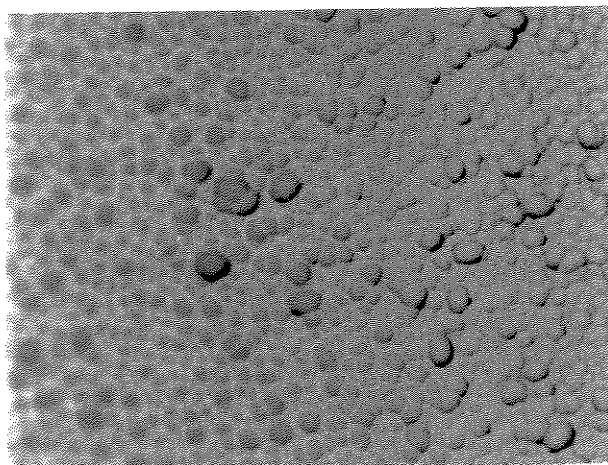
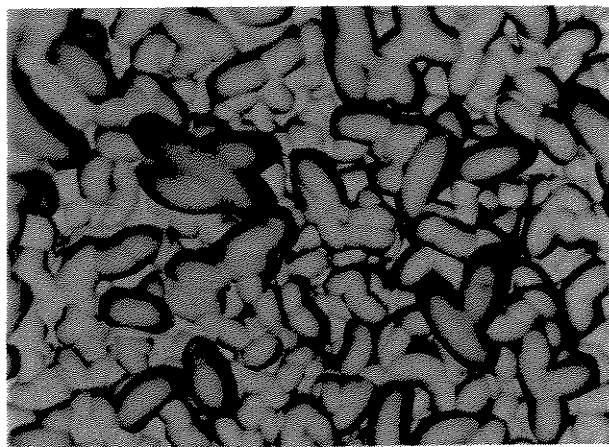
Tratamento da superfície com SiC#2000



(a)



(b)



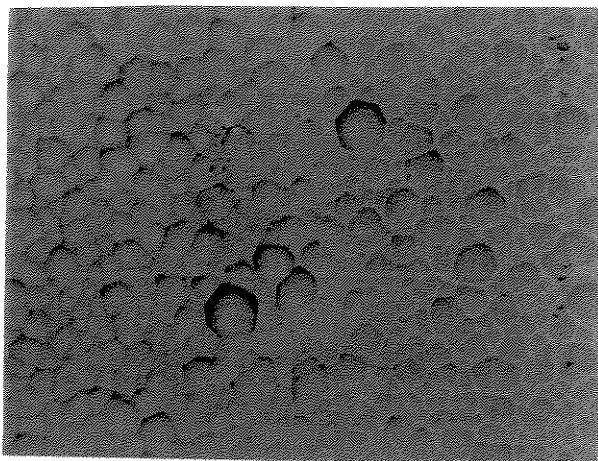
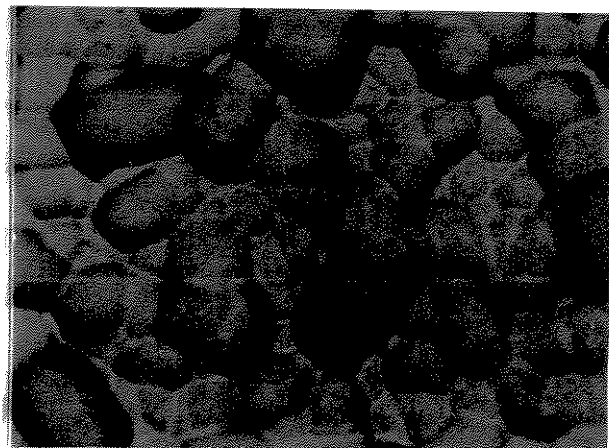
(c)

Figura 5.37. Ataque químico por 210 min em HF 10%: (a) Amostra A; (b) Amostra M; (c) Amostra Y.

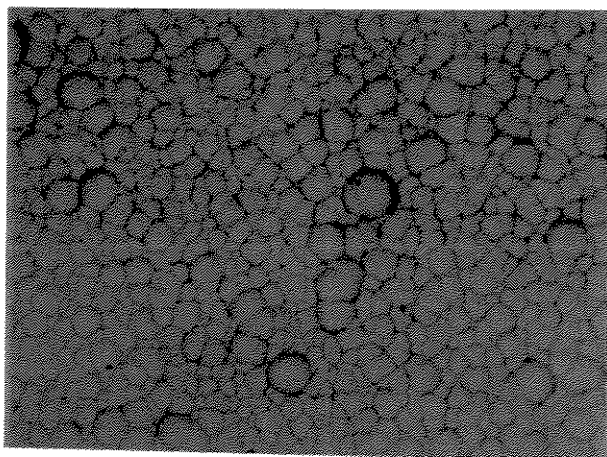
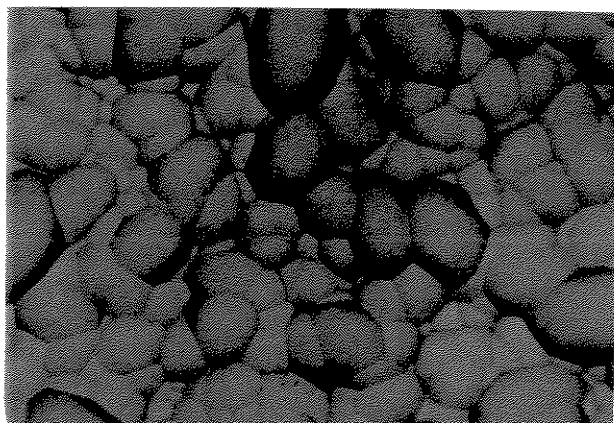
100 μm

Tratamento da superfície com SiC#320

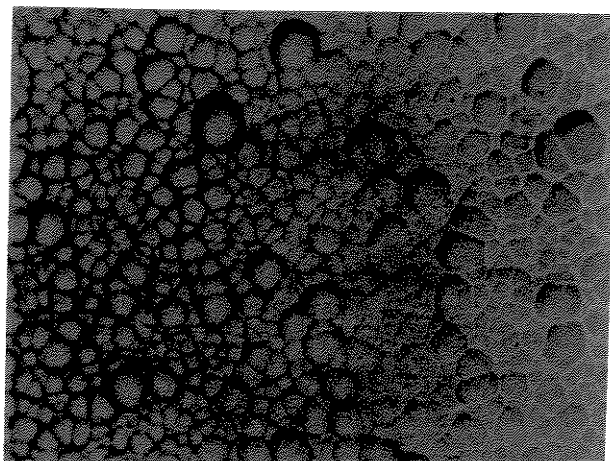
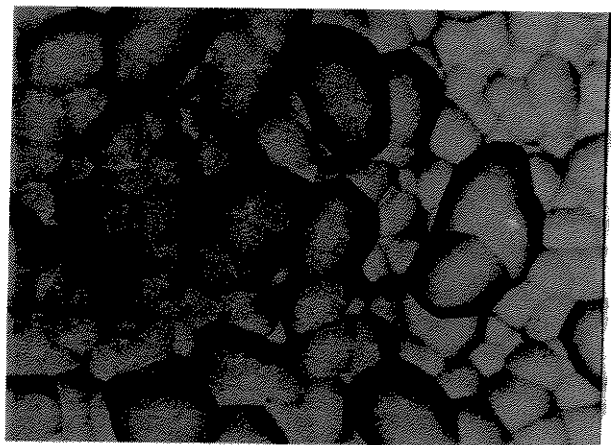
Tratamento da superfície com SiC#2000



(a)



(b)



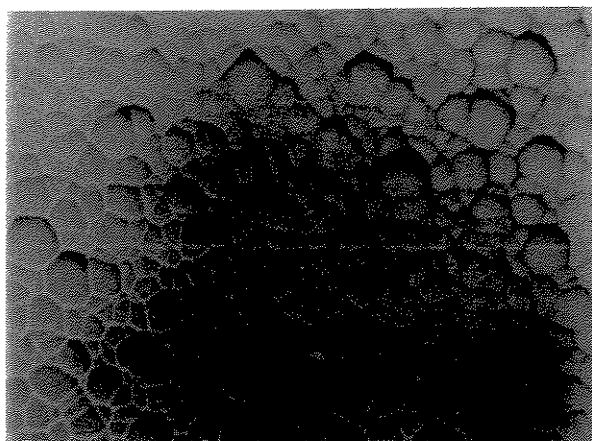
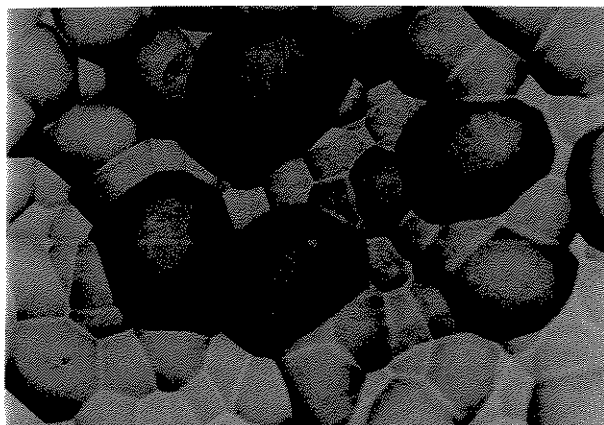
(c)

Figura 5.38. Ataque químico por 570 min em HF 10%: (a) Amostra A; (b) Amostra M; (c) Amostra Y.

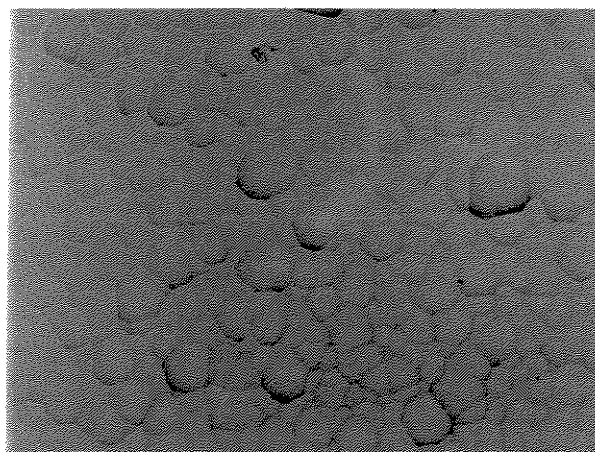
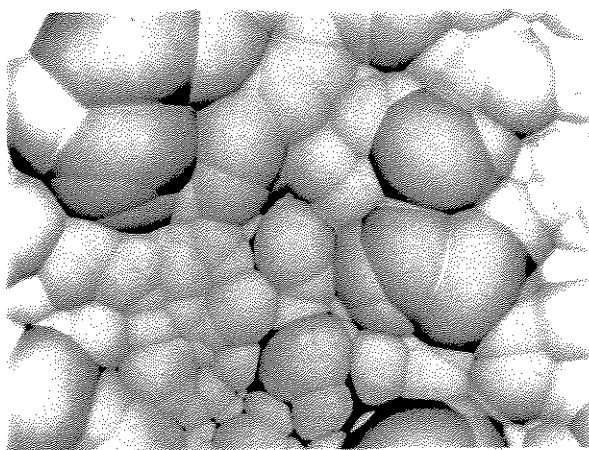
100 μ m

Tratamento da superfície com SiC#320

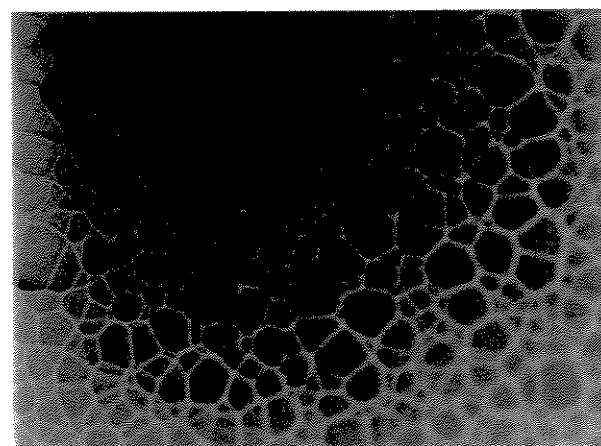
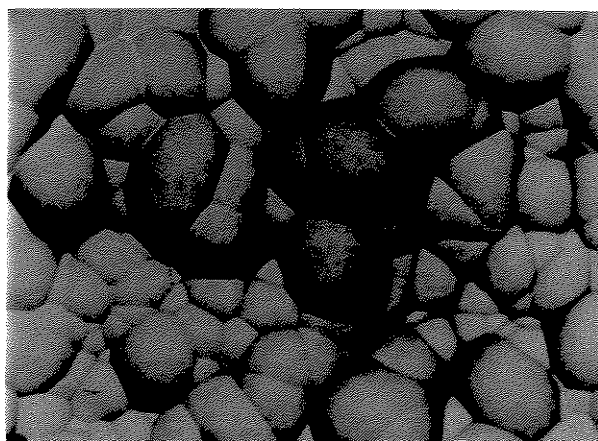
Tratamento da superfície com SiC#2000



(a)



(b)



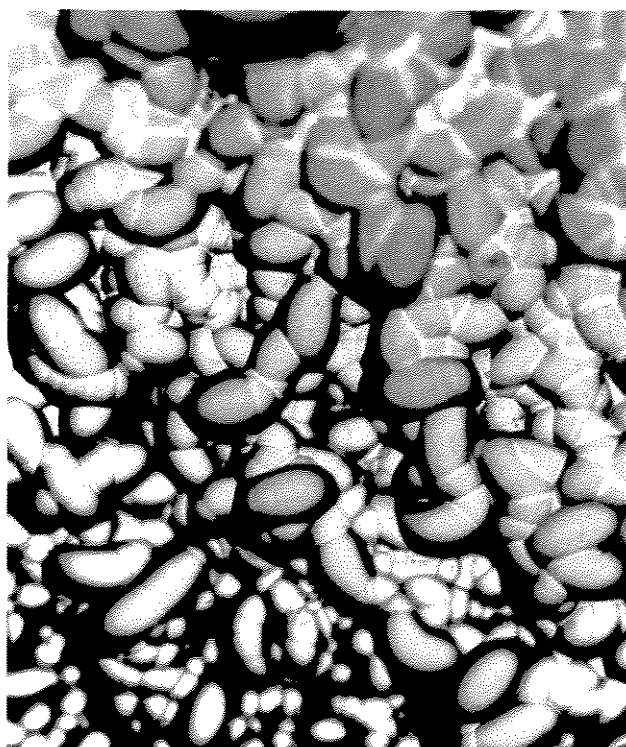
(c)

Figura 5.39. Ataque químico por 930 min em HF 10%: (a) Amostra A; (b) Amostra M; (c) Amostra Y.

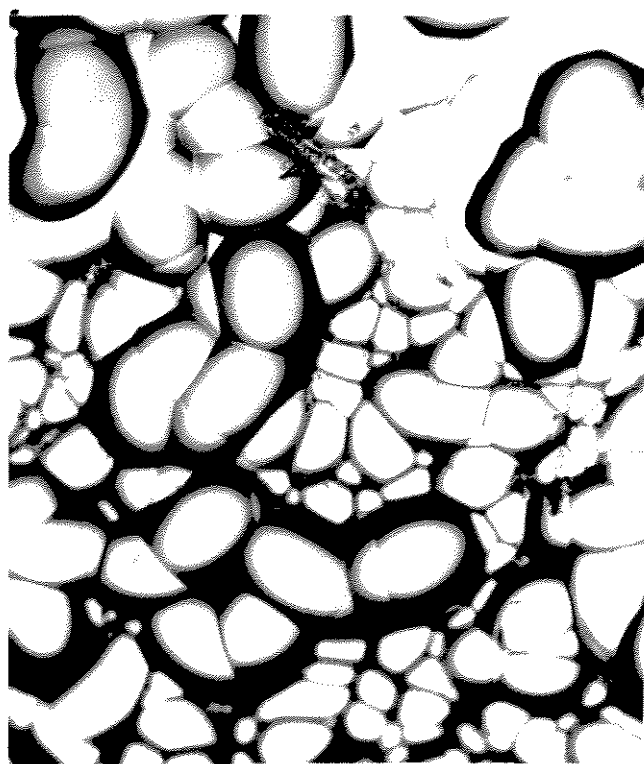
100 μm



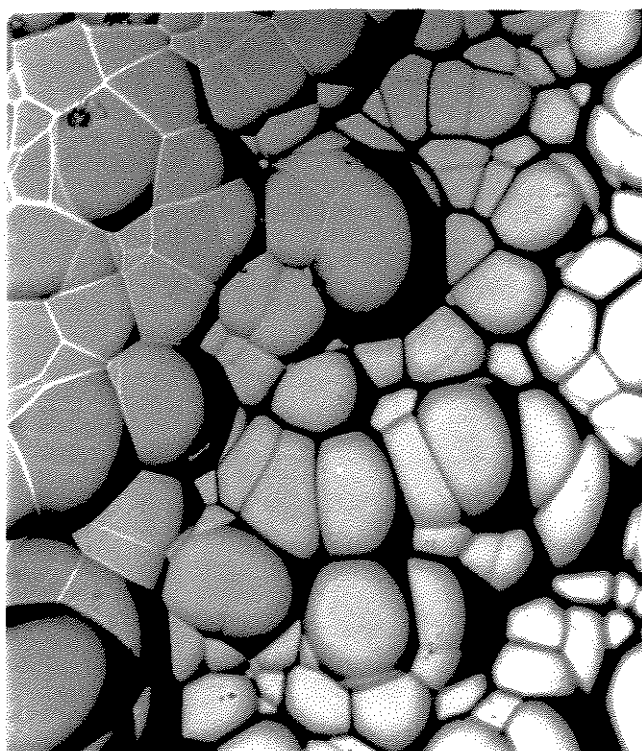
(a)



(b)



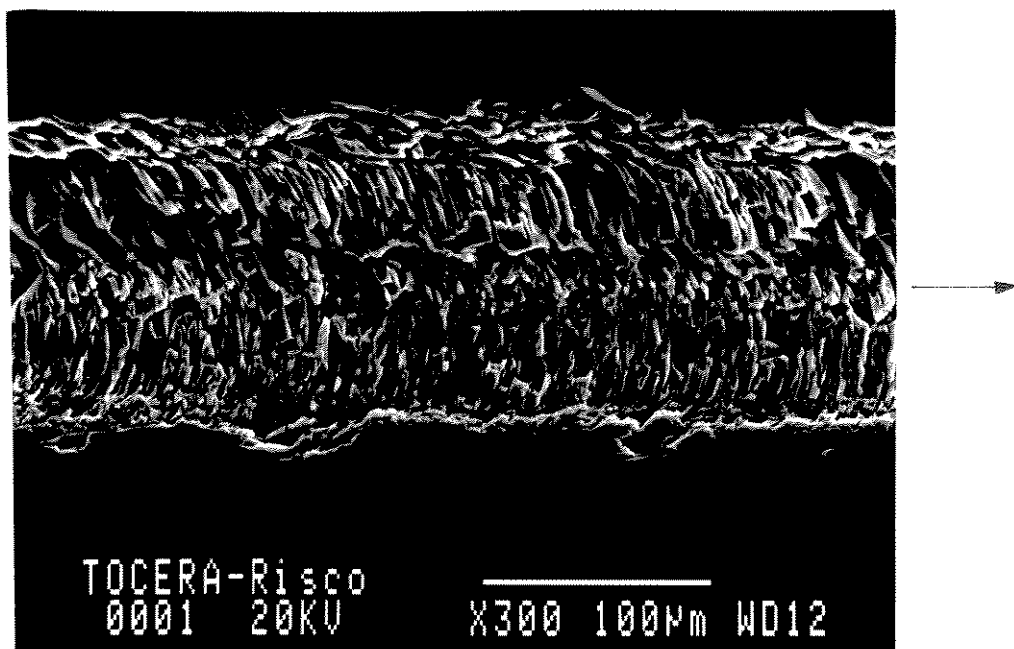
(c)



(d)

Figura 5.40. Ataque químico em HF 10% da lasca de quartzo natural fundida em chama com tratamento da superfície com SiC #320: (a) 30 min; (b) 270 min; (c) 570 min; (d) 870 min.

100 μm



(a)



(b)

Figura 5.41. Observação da superfície da sílica vítrea: (a) configuração das linhas de fraturas provocadas por um risco em caneta diamantada observadas por MEV; (b) padrão típico da cavidade após ataque químico em HF 10% durante 100 min.

100 µm

5.2.2. Taxa de Dissolução

O conceito de taxa de dissolução que é utilizado neste trabalho, refere-se à variação de espessura da amostra com o tempo de ataque químico, calculada através de medidas de espessura nos diversos intervalos de tempo com auxílio de um micrômetro digital com precisão de 0.001 mm.

Foram realizados ataque químico em HF em várias amostras, com tratamentos superficiais distintos, com a finalidade de se verificar a influência da superfície na taxa de dissolução. Nas Figuras 5.42 e 5.43, observamos que para o mesmo tipo de amostra e ataque químico em HF de mesma concentração, as taxas de dissolução são distintas, sendo maior para amostras com tratamento da superfície com SiC #320 e menor para SiC #2000. Isto pode ser explicado seguindo o modelo de formação do padrão superficial das cavidades, sendo que para amostras com desbaste com SiC #320, tem-se um maior dano superficial, e portanto a superfície é mais susceptível ao ataque do ácido, em comparação com as amostras com desbaste com SiC #2000. Logo, a taxa de dissolução neste caso, possui uma forte correlação com a superfície da amostra. É interessante observar pela Figura 5.42 (HF 10%), que os primeiros 90 min de ataque químico é decisivo, uma vez que a taxa de dissolução é bastante superior para o desbaste com SiC #320, mantendo-se praticamente equivalente (para SiC #320 e #2000) para o tempo de ataque químico superior.

No caso de aplicarmos uma concentração de HF 40% (Figura 5.43), a taxa de dissolução da amostra M (tratada com SiC #320) é bastante superior até aproximadamente 200 min. Em valores absolutos, a variação da espessura da amostra após 900 min de ataque químico é de 6:1 para a solução de ataque químico HF 40% e HF 10%, respectivamente.

As Figuras 5.44 e 5.45 representam o efeito da concentração de HF (10% e 40%) na taxa de dissolução para o mesmo tratamento da superfície usando amostras TC e NC, respectivamente.

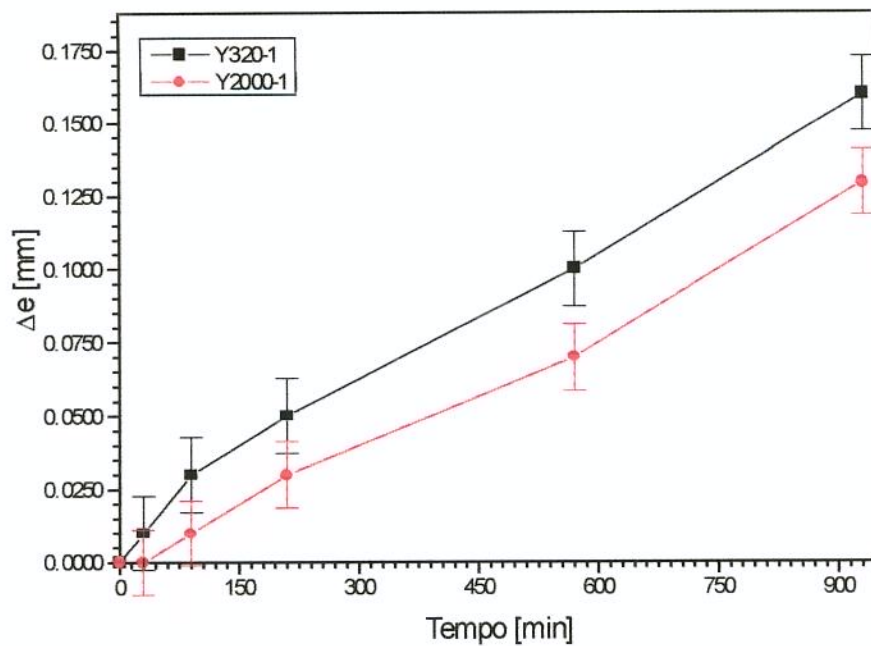


Figura 5.42. Taxa de dissolução em HF 10% da sílica vítrea Y para superfícies tratadas com SiC #320 e #2000.

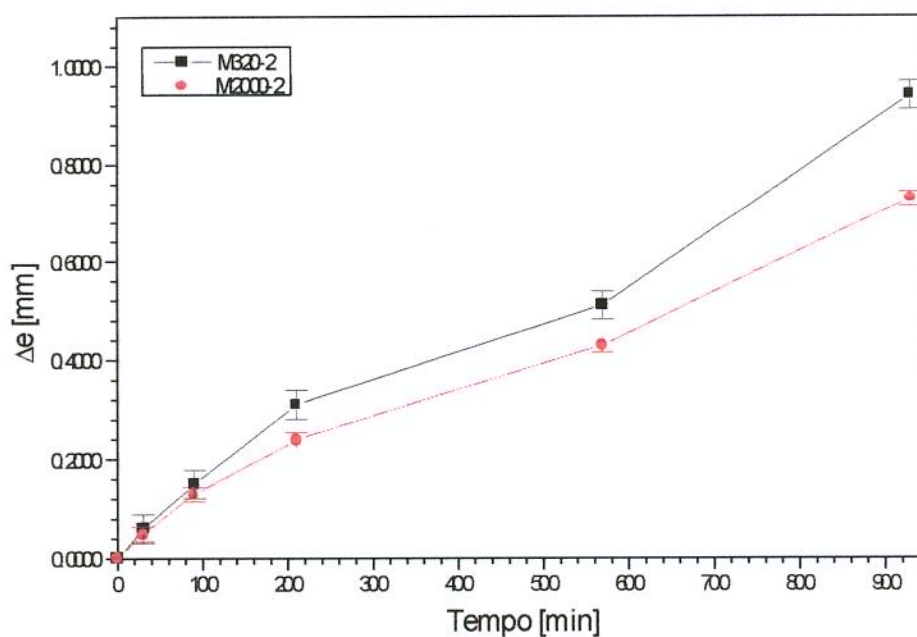


Figura 5.43. Taxa de dissolução em HF 40% da sílica vítrea M para superfícies tratadas com SiC #320 e #2000.

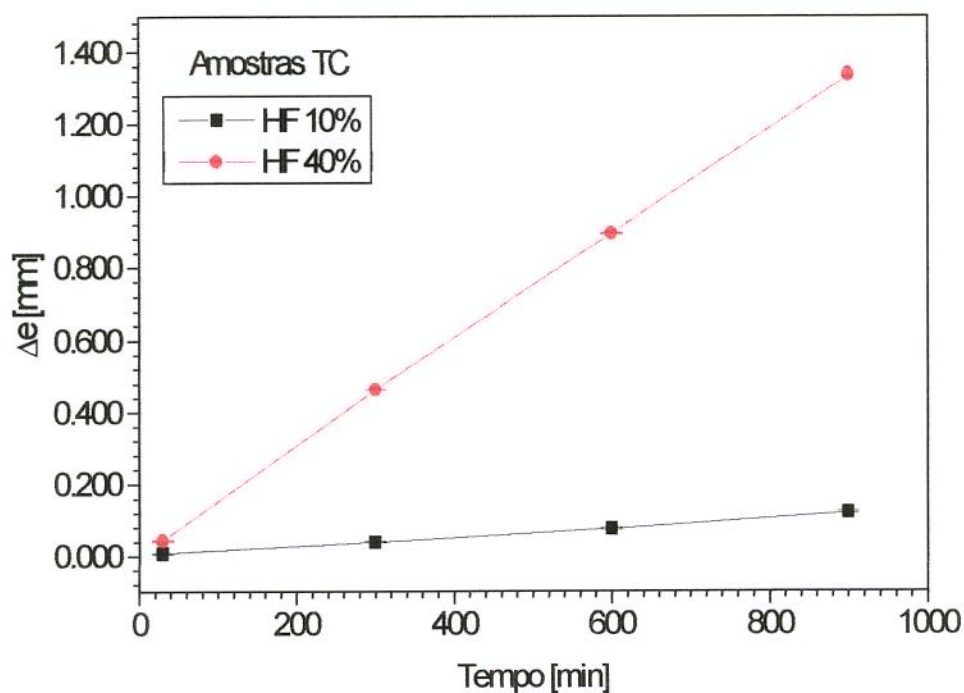


Figura 5.44. Taxa de dissolução em HF de concentrações distintas para amostras TC.

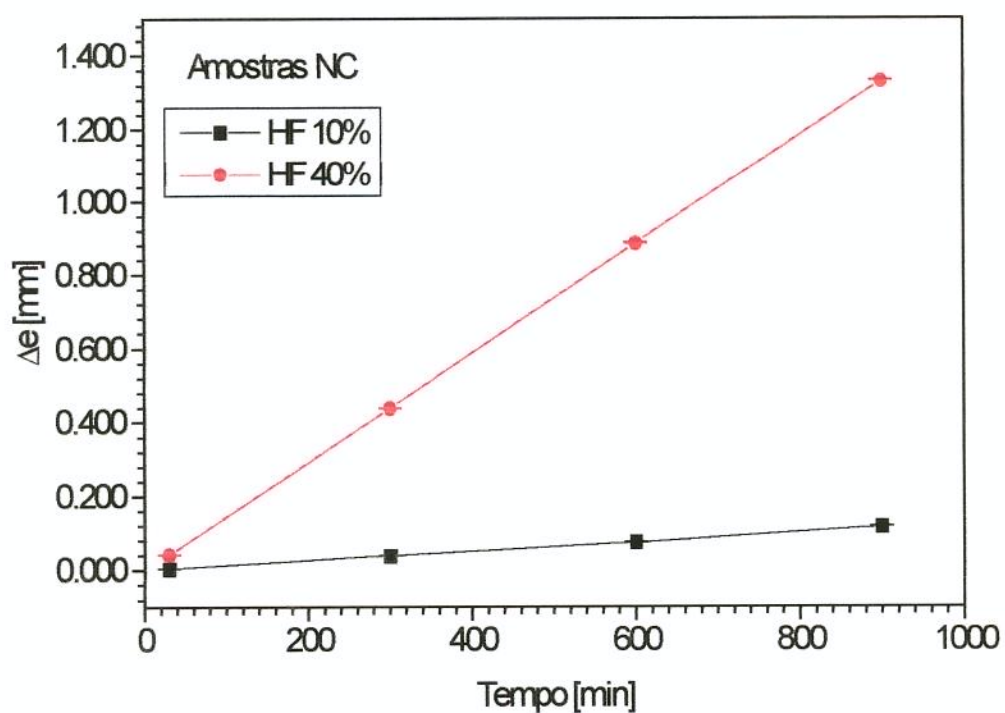


Figura 5.45. Taxa de dissolução em HF de concentrações distintas para amostras NC.

5.2.3. Efeito do Radical OH

Visto que a impureza OH influencia sobremaneira nas propriedades da sílica vítrea, como por exemplo, na densidade, na viscosidade, na devitrificação, nas propriedades mecânicas e ópticas, foi realizado um estudo para verificar o efeito na taxa de dissolução.

Realizou-se ataque químico em HF com amostras TC e NC, por possuírem uma grande diferença na concentração do radical OH (Anexo 1), sendo que TC é superior em cerca de duas ordens de magnitude em relação à NC. As amostras foram desbastadas e polidas com Ce_2O_3 até alcançarem um alto grau de transparência, com a finalidade de se evitar a influência da superfície na taxa de dissolução.

Analisando-se os resultados obtidos, verificou-se que mesmo com a grande diferença na concentração do OH, a taxas de dissolução praticamente não mudam, mesmo para diferentes concentrações de HF, conforme pode ser visto nos gráficos das Figuras 5.46 e 5.47.

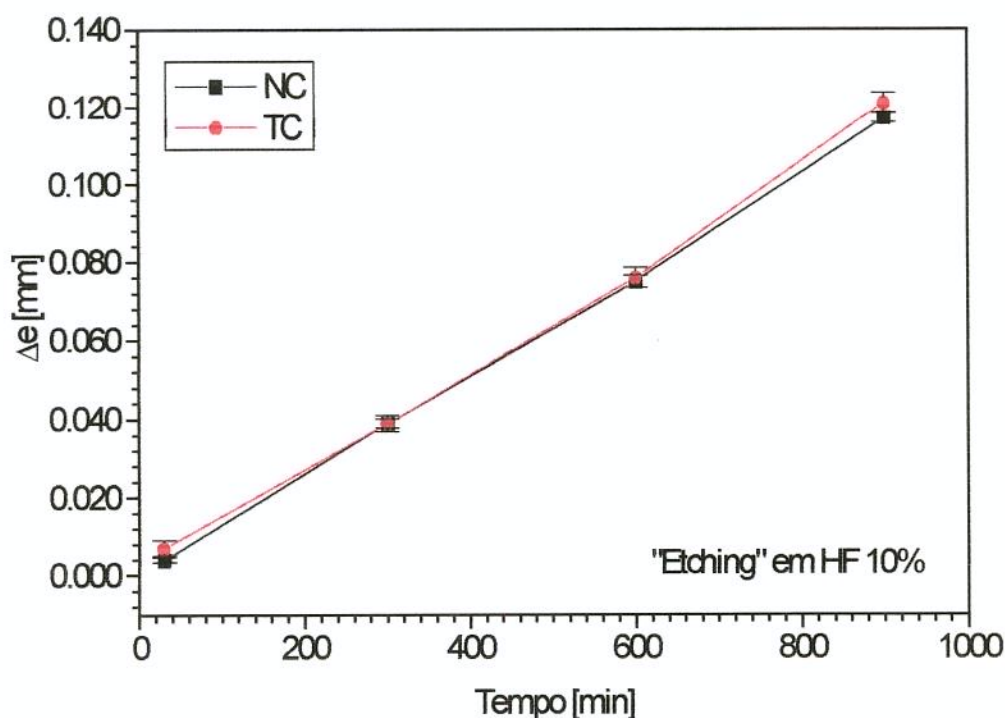


Figura 5.46. Taxa de dissolução em HF 10% em amostras TC e NC com polimento com alto grau de transparência.

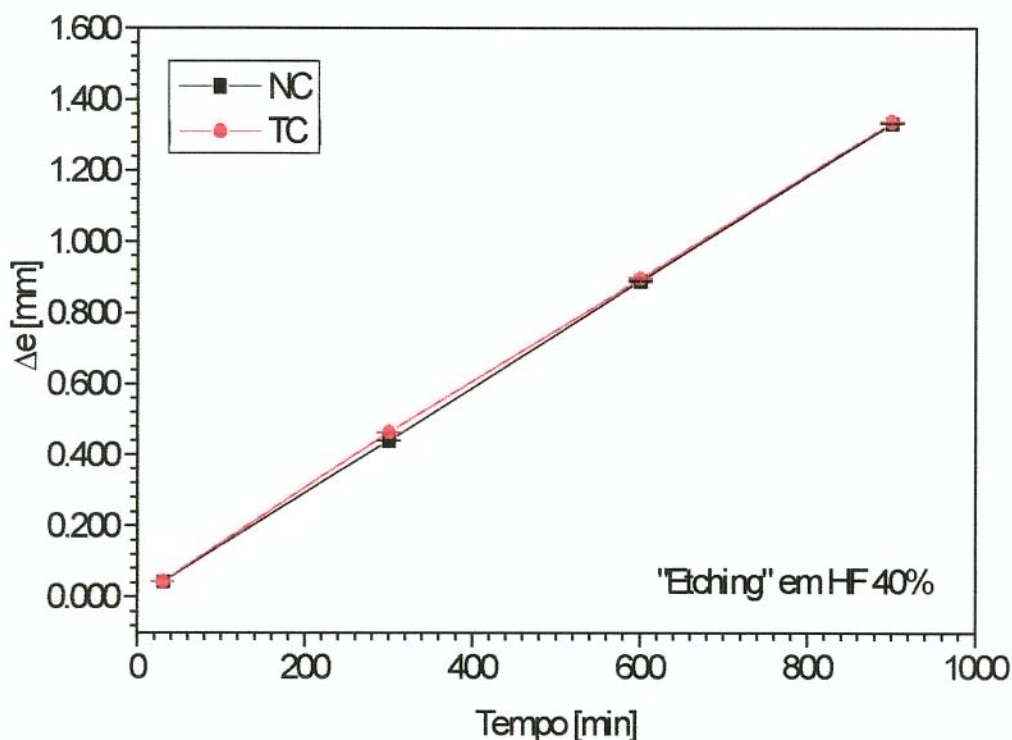


Figura 5.47. Taxa de dissolução em HF 40% em amostras TC e NC com polimento com alto grau de transparência.

Não foi observado uma diferença significativa na taxa de dissolução das amostras TC e NC, mesmo possuindo uma variação grande na concentração do OH. Seria esperado que TC tivesse uma taxa de dissolução maior que NC, visto que possui uma concentração duas ordens de magnitude maior que NC (Anexo 1). Porém, conforme foi visto anteriormente, as duas amostras foram produzidas por processos distintos, sendo TC produzido por hidrólise de SiCl_4 , e NC produzido por sinterização em forno elétrico. Estas diferenças no processo de fabricação, pode ter interferido nas medidas.

5.2.4. Defeitos Intrínsecos

Após longo tempo de ataque químico (~33-88 horas), as amostras apresentaram um padrão formado por grandes figuras geométricas, com contornos retilíneos,

contendo minúsculos sub-contornos (anéis) em seu interior, conforme pode ser visto nas micrografias da Figura 5.48. O tamanho médio destes anéis é de aproximadamente $15\text{ }\mu\text{m}$ (ver anexo 3). Porém, no cálculo do tamanho médio dos anéis, levamos em consideração os anéis mais visíveis. No interior dos anéis menores, se observarmos com atenção, existem anéis ainda menores, levando a crer que o tamanho médio dos anéis estejam em torno de $4\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$.

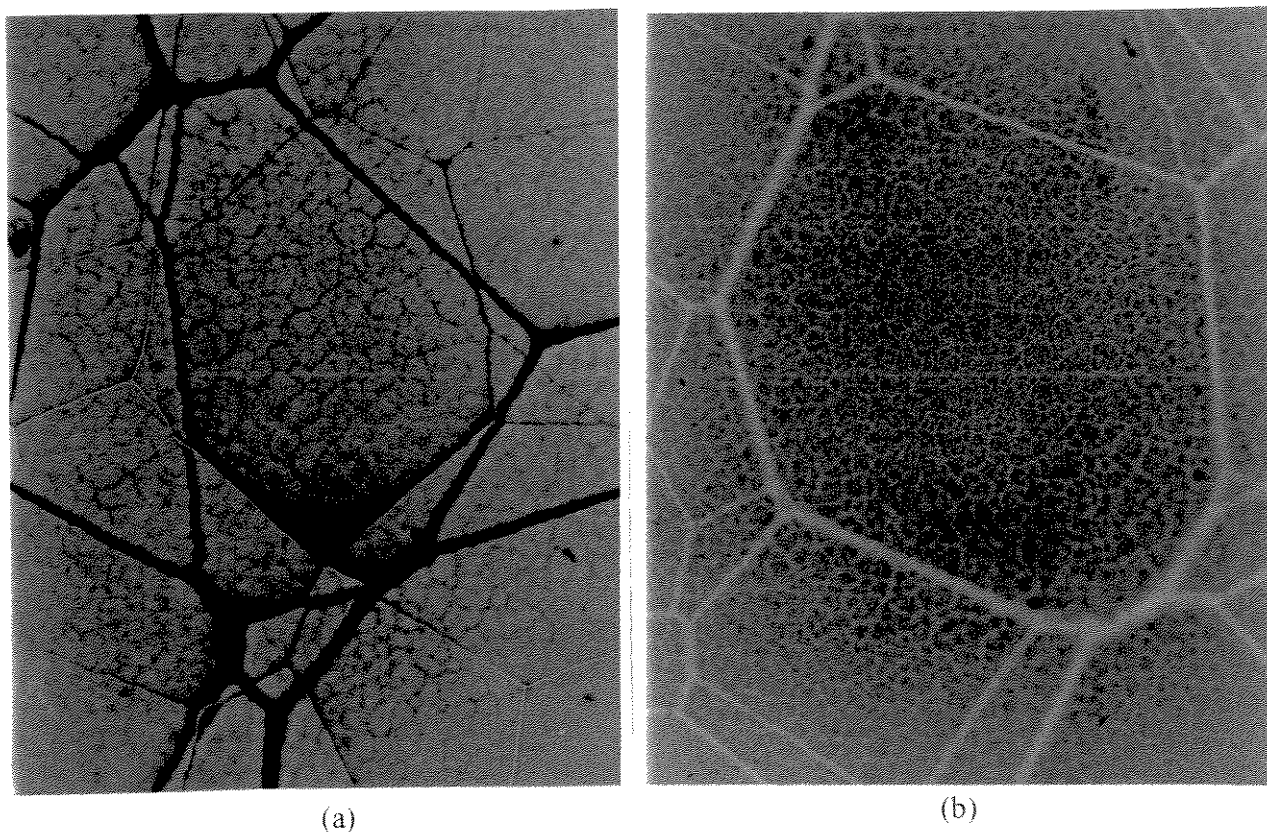


Figura 5.48. (a) Ataque químico em HF20% de amostra TC com desbaste inicial com SiC#800 durante 86:50 horas; (b) ataque químico em HF 40% de amostra obtida por fusão em chama (KYC-V5) durante 33:20 horas.

100 μm

Qualquer que seja o tratamento da superfície, o processo de fabricação (fusão em chama, hidrólise de SiCl_4 , fusão em forno elétrico) ou o tamanho do insumo básico inicial, observamos o surgimento deste tipo de configuração por efeito do ataque químico por longo

tempo. Pode-se ainda observar nas micrografias da Figura 5.48, que há um contorno praticamente retilíneo nos contornos, que aqui denominaremos de “grãos amorfos”. Na micrografia da Figura 5.48(a), observamos a presença de contornos entre os “grãos amorfos” mais intensos, que é referente à face da amostra em observação; e os contornos mais fracos (linhas claras), referente à face oposta. É interessante observar que neste caso, os contornos entre as duas faces não são coincidentes, conduzindo ao modelo esquematizado na Figura 5.49.

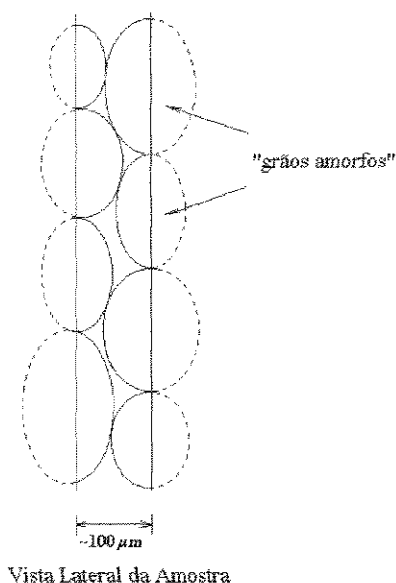


Figura 5.49. Modelo da Lateral da amostra após ataque químico por longo tempo em HF.

As micrografias da Figura 5.50 mostram duas faces (canto) das amostras após longo tempo de ataque químico, evidenciando que os “grãos amorfos” possuem uma estrutura tridimensional.

Segundo Goodman^(17, 18, 19), a estrutura da sílica vítrea é formada por vários aglomerados de formas polimórficas distintas (cristobalita e quartzo), de dimensões de 8-10 nm (nanômetros), que devido às diferentes características estruturais, geram tensões na interface entre os aglomerados. Ainda, os defeitos presentes na estrutura, tais como vacâncias e impurezas, tendem a se situarem nesta interface, onde as tensões na microestrutura são maiores. Estas tensões presentes na microestrutura podem originar em ataque preferencial do ácido fluorídrico no processo de ataque químico, gerando um “padrão superficial” semelhante

ao obtido neste trabalho. A Figura 5.1 mostra uma micrografia óptica de uma amostra onde houve um ataque preferencial durante o ataque químico em HF, provavelmente em regiões mais tensionadas, pela presença de impurezas ou defeitos. A presença dos “grãos amorfos” e de “sub-grãos” no seu interior, pode estar relacionado com a estrutura em nível atômico da sílica vítrea.

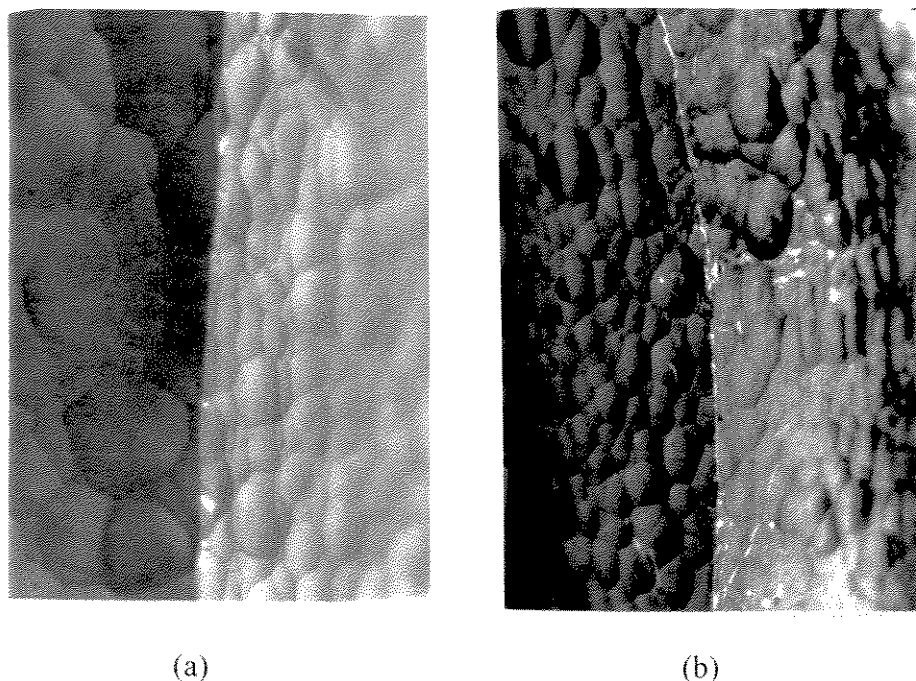


Figura 5.50. Amostras obtidas por fusão em chama com ataque químico em HF 40% observadas em microscópio óptico: (a) 1500 min (32x de aumento); (b) 2000 min (16x de aumento).

Shinohara et al.⁽⁴⁷⁾ realizaram um estudo através de medidas de espalhamento de raios-X em amostras de sílica vítrea tratadas termicamente. As amostras sem tratamento térmico apresentou um espalhamento mais intenso que as amostras tratadas termicamente, em ângulos menores. A diminuição do espalhamento dos raios-X em ângulos menores foi interpretado como um alívio de tensões entre as interconecções de unidades estruturais adjacentes (ordem II). Entretanto, o pico principal da sílica vítrea ($Q = 15 \text{ nm}^{-1}$) fornece indícios de que com o tratamento térmico, há o ordenamento dos tetraedros SiO_4 (ordem I) na faixa de 0.5 nm. Estes resultados mostram que há flutuações na densidade

eletrônica, ou seja, há diferenças na microestrutura da sílica vítrea na faixa de 10 Å (ordem II)⁽⁶¹⁾.

Segundo Suzuki et al.⁽⁵¹⁾, aplicando a técnica de espalhamento de raios-X no ultra baixo ângulo (Very-Small angle X-Ray Scattering – VSAXS), em ângulos menores do que 0.1 seg de arco, consegue-se limites de detecção tamanho de defeitos, da ordem de poucas dezenas de microns. É possível que as flutuações na densidade eletrônica da sílica vítrea esteja na ordem de microns⁽⁵²⁾.

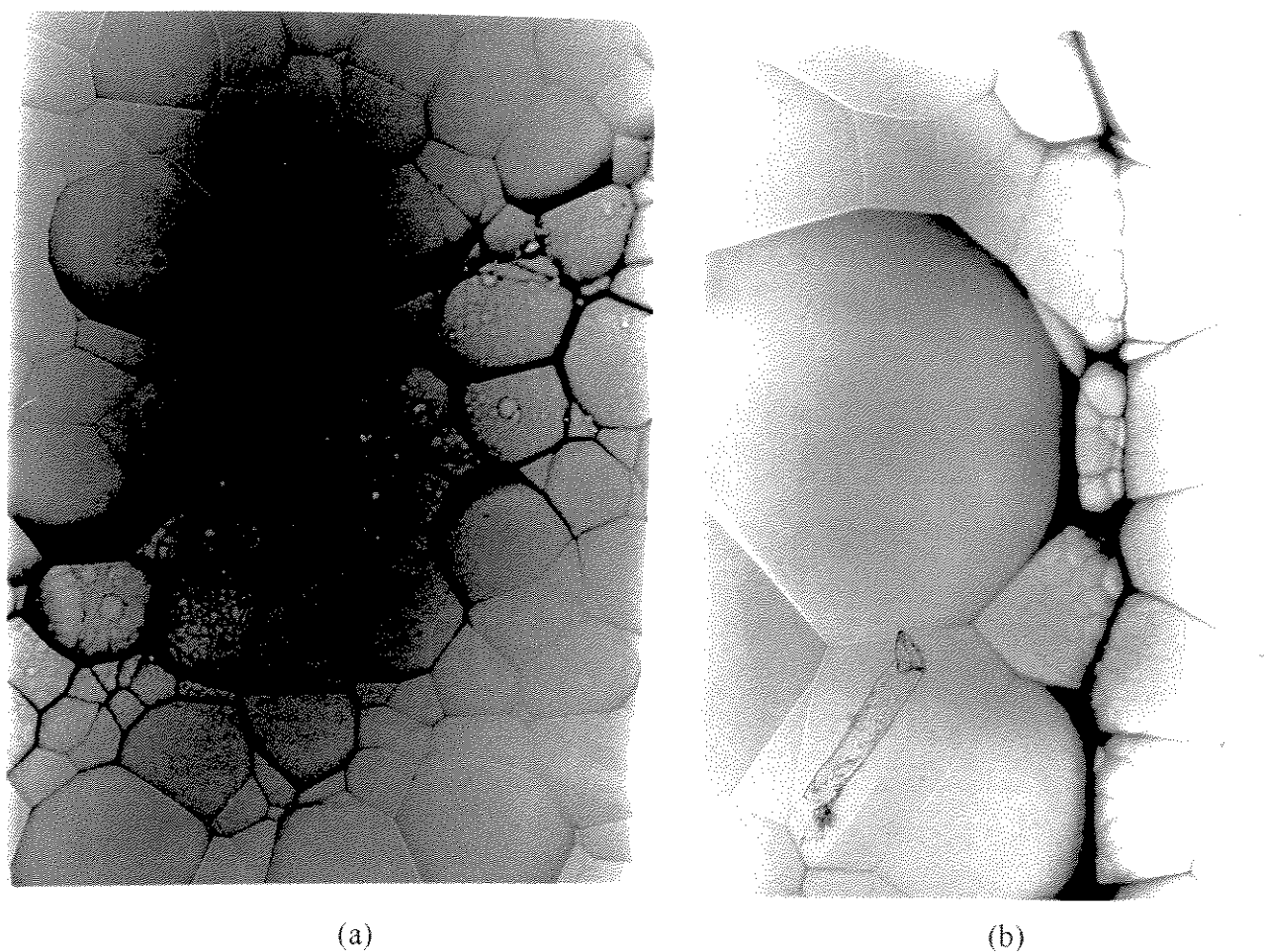


Figura 5.51. (a) Amostra TC#2000, submetida a ataque químico em HF 40% por 270 min; (b) Amostra A#320 (fusão em chama), submetida a ataque químico em HF 40% por 930 min.

100 μm

Capítulo 6

6. CONCLUSÕES

A sílica vítrea é um material de grande interesse, tanto científico quanto tecnológico, visto que este material é utilizado, devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas. Porém, o seu uso em altas temperaturas é limitado pela devitrificação, devido ao efeito prejudicial de trincamento, pela diferença de expansão térmica entre a matriz vítrea e os cristais.

Neste trabalho, estudou-se o efeito do tratamento da superfície na devitrificação e dissolução da sílica vítrea. O tratamento da superfície insere tensões que influenciam na devitrificação, sendo que para desbaste com SiC #320 as tensões/rugosidade produzidas são maiores do que para desbaste com pós de menores granulometrias. Assim, após o tratamento térmico, as superfícies mais tensionadas, apresentaram uma maior devitrificação, quantificada através da análise por difratometria de raios-X e microscopia. Cabe salientar, que o ataque químico atua no sentido de aliviar tensões superficiais, uma vez que amostras tratadas superficialmente com SiC #320 e submetidas a ataque químico, apresentaram uma devitrificação aproximadamente igual às desbastadas e polidas até um alto grau de transparência (portanto, menor tensão/rugosidade superficial).

Na dissolução da sílica vítrea por HF, identificou-se alguns parâmetros que influenciam na taxa de dissolução, tais como a concentração do ácido, o tempo de ataque químico e o tratamento da superfície. A taxa de dissolução da sílica vítrea está correlacionada com a tensão/rugosidade superficial das amostras. Porém, após longo tempo de ataque químico, quando houve completa eliminação do efeito superficial na taxa de dissolução,

através de micrografias, observou-se um ‘padrão superficial’, que foi proposto um modelo para a sua formação.

Qualquer que seja a amostra (obtida por hidrólise de SiCl_4 , por fusão em chama ou por fusão em forno elétrico), e qualquer que seja o insumo básico utilizado no caso das amostras preparadas no Lab. de Quartzo por fusão em chama (pó de quartzo natural ou pó obtido por sol-gel) de diferentes granulometrias, com um longo tempo de ataque químico em HF, apresentaram a formação dos “grãos amorfos” e dos “sub-grãos” que possuem dimensões da ordem de 4-10 μm . Estes resultados mostram uma correlação com o Modelo da Mistura de Aglomerados Tensionados, proposta por Goodman^(17, 18, 19), onde sugere que a estrutura da sílica vítrea é formada por vários aglomerados de formas polimórficas distintas, o que geram tensões, que pode originar o ataque preferencial no processo de ataque químico em HF, formando o “padrão superficial”.

Ainda na atualidade, vários são os estudos conduzidos com a finalidade do entendimento da estrutura dos vidros, principalmente da sílica vítrea, por ser um material amplamente utilizado em altas tecnologias, como a fabricação de circuitos integrados e na produção de fibras ópticas. Desta forma, justifica-se o esforço em se entender o comportamento deste material, no que diz respeito à devitrificação, podendo ser um grande problema na produção de sílica vítrea por VPD (vapour phase deposition) devido ao processo de sinterização do “soot” (preforma porosa de sílica); e também a sua estrutura interna.

Trabalhos Futuros

- Estudo por SAXS da estrutura da sílica vítrea obtida por VPD ("vapour phase deposition"), com diversas condições de deposição e consolidação;
- Estudo com SAXS da devitrificação que ocorre no processo de colapsamento da preforma porosa de sílica ("soot") para fibras ópticas;
- Estudo da devitrificação da sílica vítrea, induzida pelo material da mufla em altas temperaturas;
- Realizar medidas de VSAXS para detectar heterogeneidades da ordem de micra ("micron size");
- Caracterização da sílica vítrea por EPR ("electron paramagnetic resonance") da distribuição de impurezas na microestrutura.

Referências Bibliográficas

- 1 . BIHUNIAK, P.P.; CALABRESE, A. and ERWIN, E.M. Effect of Trace Impurity Levels on the Viscosity of Vitreous Silica. J. Am. Cer. Soc., vol. 66, no. 8, C134-135, August 1983.
- 2 . BEALES, K.J. and DAY, C.R. A review of glass fibres for optical communications. Physics and Chemistry of Glasses, vol. 21, no. 1, p.5-21, February 1980.
- 3 . BROWN, S.D. Temperature Dependence of Growth Processes in Glass Devitrification. J. Am. Ceram. Soc., vol. 43, no. 2, p. 116-117, January 1960.
- 4 . BRÜCKNER, R. Properties and Structure of Vitreous Silica, I. J. Non-Cryst. Solids, 5, p.123-175, 1970.
- 5 . BRÜCKNER, R. Properties and Structure of Vitreous Silica, II. J. Non-Cryst. Solids, 5, p.177-216, 1971.
- 6 . CALAS, G; BASSETT, W.A.; PETIAU, J.; STEINBERG, M., TCHOUBAR, D. and ZARKA, A. Some Mineralogical Applications of Synchrotron Radiation. Phys. Chem. Minerals, 11, p.17-36, 1984.
- 7 . CASTANO, V.M.; TAKAMORI, T. and SHAFER, M.W. Transmission Electron Microscopic Observations of α -cristobalite in Fused Silica. J. Am. Ceram. Soc., 70(4), C-77-C-78, 1987.
- 8 . Catálogo comercial da Toshiba Ceramics Co. Ltd.
- 9 . COOPER, A.R. Zachariasen's rules, Madelung constant, and network topology. Physics and Chemistry of Glasses, vol. 19, no. 4, p. 60-68, August 1978.
- 10 . DAVIS, K.M.; TOMOZAWA, M. Water diffusion into silica glass: structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity. J.Non-Cryst. Solids, 185, p.203-220, 1995.

- 11 . DECKERT, C.A. Pattern Etching of CVD $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ Composites in HF/Glycerol Mixtures. J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, vol. 127, no. 11, p.2433-2438, November 1980.
- 12 . DOREMUS, R.H. *Glass Science*. USA: John Wiley & Sons, 1973, 349p.
- 13 . ELLIOTT, S.R. Extended-range order, interstitial voids and the first sharp diffraction peak of network glasses. J. Non-Cryst. Solids, 182, p.40-48, 1995.
- 14 . FRASER, D.B. Factors Influencing the Acoustic Properties of Vitreous Silica. Journal of Applied Physics, vol. 39, no. 13, December 1968.
- 15 . FRATELLO, V.J.; HAYS, J.F. and TURNBULL, D. Dependence of growth rate of quartz in fused silica on pressure and impurity content. J. Appl. Phys., vol. 51, no. 9, p.4718-4728, September 1980.
- 16 . FRATELLO, V.J.; HAYS, J.F., SPAEPEN, F. and TURNBULL, D. The mechanism of growth of quartz crystals into fused silica. J. Appl. Phys., vol. 51, no. 12, p.6160-6164, December 1980.
- 17 . GOODMAN, C.H.L. A new way of looking at glass. Glass Technology, vol. 28, no. 1, p. 19-29, February 1987.
- 18 . GOODMAN, C.H.L. The structure and properties of glass and the strained mixed cluster model. Physics and Chemistry of Glasses, vol. 26, no. 1, p.1-10, February 1985.
- 19 . GOODMAN, C.H.L. The structure of silica glass and its surface. Physics and Chemistry of Glasses, vol. 27, no. 1, p.27-31, February 1986.
- 20 . GRUNTHANER, F.J. and GRUNTHANER, P.J. Chemical and Electronic Structure of the SiO_2/Si interface. Mat. Sci. Reports, no.1, p.65-156, 1986.
- 21 . GUINIER, A.; FOURNET G. Small-Angle Scattering of X-Rays. New York: John Wiley & Sons, 1955, 267p.

- 22 . HETHERINGTON, G. and JACK, K.H. Water in vitreous silica. Part I. Influence of 'water' content on the properties of vitreous silica. Physics and Chemistry of Glasses, vol. 3, no. 4, p. 129-133, August 1962.
- 23 . HOCHMAN, R.F. and FLEMING, J.D. Orientation of Cristobalite Formed on the Surface of Amorphous Silica Plates. J. Am. Ceram. Soc., vol. 47, no. 2, p.104, February 1964.
- 24 . JCPDS-ICDD - Joint Comittee for Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data, 1995
- 25 . JUDGE, J.S. A Study of the Dissolution of SiO₂ in Acidic Fluoride Solutions. J. Electrochem. Soc., vol. 118, no. 11, p.1772-1775, November 1971
- 26 . LEBEDEV, A.A. Bull. Acad. Sci., URSS, Sci. Phys., 4, p. 584, 1940.
- 27 . LEKO, V.K. AND KOMAROVA, L.A. Inorganic Mater., 11, 1975, p.1753.
- 28 . LI, HONG; TOMOZAWA, M. and LOU, V.K. Effects of nitrogen and carbon ion implantation on devitrification of silica glasses. H. Non-Cryst. Solids, 168, p.56-63, 1993.
- 29 . LIANG, D. and READEY, D.W. Dissolution Kinetics of Crystalline and Amorphous Silica in Hydrofluoric-Hydrochloric Acid Mixtures. J. Am. Ceram. Soc., vol. 70, no. 8, p.570-577, August 1987.
- 30 . MATTOX, D.M. Contamination-Nucleated Crystal Growth at Bubble Surfaces in Glass. J. Am. Ceram. Soc., vo. 49, no. 7, p.683, December 1967.
- 31 . MONK, D.J. and SOANE, D.S. A review of the chemical reaction mechanism and kinetics for hydrofluoric acid etching of silicon dioxide for surface micromachining applications. Thin Solid Filmes, 232, p.1-12, 1993.
- 32 . MONK, D.J.; SOANE, D.S. and HOWE, R.T. Hydrofluoric Acid Etching of Silicon Dioxide Sacrificial Layers. I. Experimental Observations. J. Electrochem. Soc., vol 141, no 1, p.270-274, January 1994.

- 33 . MONK, D.J.; SOANE, D.S. and HOWE, R.T. Hydrofluoric Acid Etching of Silicon Dioxide Sacrificial Layers. II. Modeling. J. Electrochem. Soc., vol 141, no 1, p.270-274, January 1994.
- 34 . MOTT, N.F. The viscosity of vitreous silicon dioxide. Philosophical Magazine B, vol. 56, no. 2, p.257-262, February 1987.
- 35 . NIELSEN, H. and HACKLEMAN, D. Some Illumination on the Mechanism of SiO₂ Etching in HF Solutions. J. Electrochem. Soc., vol. 130, no. 3, p. 708-712, March 1983.
- 36 . OGATA, Daniela Y.; SHINOHARA, Armando H.; SHIMIZU, Hiroshi e SUZUKI, Carlos K. Efeito do Tratamento Superficial na Cristalização da Sílica Vítea. In: Anais do 12º Cbecimat, 1996, Águas de Lindóia, p.
- 37 . OGATA, Daniela Y. Relatório de Iniciação Científica – CNPq. Orientação Preferencial de Cristais na Superfície de Vidros. Trabalho realizado na Universidade Federal de São Carlos, sob orientação do Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto, 1993.
- 38 . PADRIDGE, G. A review of surface crystallisation in vitreous systems. Glass Technology, vol. 28, no. 1, February 1987.
- 39 . PARISI, G.I.; HASZKO, S.E. and ROZGONYI, G.A. Tapered Windows in SiO₂: The effect of NH₄F:HF Dilution and Etching Temperature. J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, vol. 124, no. 6, p.917-921, June 1977.
- 40 . PATTERSON, M.S. The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. Bull. Mineral., 105, p.20-29, 1982.
- 41 . PRIMAK, W. The annealing of vitreous silica. Physics and Chemistry of Glasses, vol. 24, no. 1, p.8-18, February 1983.
- 42 . PRIMAK, W. The vitreous silica surface: consequences of grinding and polishing. Physics and Chemistry of Glasses, vol. 22, no. 2, p.43-47, April 1981.

- 43 . RAWSON, H. *Properties and Applications of Glass*. New York: Elsevier Science Publishers B.V., 1980. Cap. I: Some Aspects of the Nature of Inorganic Glasses, p. 1-31.
- 44 . SEKYIA, Edson H.; OGATA, Daniela Y.; TORIKAI, Delson; SHINOHARA, Armando H. e SUZUKI, Carlos K. Propriedades da Sílica vítrea por Fusão em Chama: (I) Correlação da Densidade com a Viscosidade. Anais do 40º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1996, Criciúma-SC, no. 277, parte III, p.685.
- 45 . SHACKELFORD, F.F.; MASARYK, J.S. and FULRATH, R.M. Water Content, Fictive Temperature, and Density Relations for Fused Silica. J. Am. Cer. Soc., vol. 53, p. 417, 1970.
- 46 . SHELBY, J.E.; VITKO JR., J. and BENNER, R.E. Quantitative Determination of the Hydroxyl Content of Vitreous Silica. Communications of the American Ceramic Society, C-59, April 1982.
- 47 . SHINOHARA, Armando H.; OMOTE, K.; SEKIYA, Edson H.; TORIKAI, Delson; SUZUKI, Carlos K. and ZAVAGLIA, Cecília A.C. SAXS of Heat-Treated Flame-Fused Silica Glass from Amorphous and Crystalline Powders. Submitted for publication for Proceedings of the "X International Conference on Small-Angle Scattering" to be published in Journal of Applied Crystallography.
- 48 . SHINOHARA, Armando Hideki. Local Structure and Structural Inhomogeneity in Amorphous Alloys Determined by X-Ray Diffraction and Small Angle X-Ray Scattering. Tohoku (Japan): Tohoku University, 1994. 151p. Tese (Doutorado)
- 49 . SUBBARAO, E.C.; SINGHAL, L.K.; CHAKRAVORTY, D.; MERRIAN, M.F.; RAGHAVAN, V. Experiments in Materials Science, New Delhi: McGraw-Hill Publishing Co. Ltd., 1972. Cap. 4: Quantitative Metallography, p.23-31.
- 50 . SUZUKI, Carlos K.; TORIKAI, Delson; NAGAI, Y. Ernesto; SEKIYA, Edson H. e SHIMIZU, Hiroshi. Preparação da sílica vítrea para fibras ópticas por fusão em chama. Anais do 50º Congresso Brasileiro de Metalurgia e Materiais.

- 51 . SUZUKI, C.K.; IWASAKI, F.; KOHRA, D. Studies of Micron order Defects in Quartz by a High Angular Resolves X-Ray Samll Angle Scattering Technique. Proceedings of the 34th Annual Symposium on Frequency Control, 28-30 May, 1980, p.14-24.
- 52 . SUZUKI, Carlos Kenichi. Comunicação Particular. Julho/1997.
- 53 . TORIKAI, Delson. Preparação e caracterização da sílica vítrea de alta pureza por Verneuil, à partir da sílica sol-gel. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Campinas, 1988. 128 p.Tese (Doutorado).
- 54 . TSO, S. T. and PASK, J.A. Reaction of Glasses with Hydrofluoric Acid Solution. J. Am. Ceram. Soc., vol. 65, no. 7, p. 360-363, July 1982.
- 55 . VALENKOV, N.; PORAI-KOSHITS, E.A. Z. Kristallogr., 95, p. 195, 1936.
- 56 . VAN DER STEEN, G.H.A.M. and PAPANIKOLAU, E. Introduction and Removal of Hydroxyl Groups in Vitreous Silica. I. Influence of the Melting Conditions on the Hydroxyl content in Vitreous Silica.Philips Res. Repts 30, p.103-119, 1975.
- 57 . VAN DER STEEN, G.H.A.M. and PAPANIKOLAU, E. Introduction and Removal of Hydroxyl Groups in Vitreous Silica. II. Chemical and Physical Solubility of Hydrogen in Vitreous Silica.Philips Res. Repts 30, p.192-205, 1975.
- 58 . VAN DER STEEN, G.H.A.M. Introduction and Removal of Hydroxyl Groups in Vitreous Silica. III. Some Thermodynamic Data on the Reduction of Vitreous Sílica. Philips Res. Repts 30, p.309-319, 1975.
- 59 . VOLF, M.B. *Technical Approach to Glass*. Glass Science and Technology 10, Elsevier Science Publishers B.V., 1990. Cap. 1: Silica Glass, p.19-42.
- 60 . WAGSTAFF, F.E. Crystallization Kinetics of Internally Nucleated Vitreous Silica. J. Am. Ceram. Soc., vol. 51, no. 8. p.449-452, August 1968.
- 61 . WRIGHT, A.C. Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica: What have we learned from 60 years of diffraction studies? J. Non-Cryst. Solids, 179, p.84-115, 1994.

- 62 . ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. J. Am. Ceram. Soc., vol. 54, no. 10, p. 3841-3851, October 1932.
- 63 . ZANOTTO, E.D. Crystallization of Liquids and Glasses. Brazilian Journal of Physics, vol, 22, no. 2, p. 77-84, June 1992.
- 64 . ZANOTTO, E.D. e BASSO, R. Cristalização superficial em vidros - mecanismos. Cerâmica, vol. 32, no. 197, p. 117-120, Junho 1986.

ANEXOS

ANEXO 1

ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHO

INTRODUÇÃO

A sílica vítrea apresenta excelentes propriedades quanto à transparência óptica, tanto na região do infravermelho (IV) como do ultravioleta (UV), sendo muito utilizado como janelas, lentes, fibras ópticas e diversos outros componentes ópticos especiais.

O princípio básico desta técnica, é que com a incidência de radiação na região do IV ($0.7\text{-}50\ \mu\text{m}$) na amostra, cada agrupamento de átomos, possui movimentos bem definidos. Pode-se assumir o modelo de esferas rígidas ligadas por molas, conforme esquema da figura 1, onde através da radiação incidente, sofrem vibrações (deformação ou estiramento), que são específicas para cada tipo de átomo e de ligação. Geralmente, os espectros de IV são dados através da transformada de Fourier, sendo %T (transmitância) em função do número de onda ($K = 1/\lambda$).

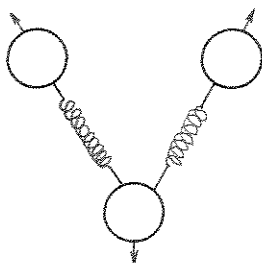


Figura A.1. Modelo de esferas rígidas ligadas por molas

Para a sílica vítrea para aplicações em fibras ópticas, apesar da transparência óptica na região de comprimento de onda (λ) de 0.4-2 μm , há perda de transmissão, causada principalmente por fatores extrínsecos, tais como imperfeições estruturais e impurezas, introduzidos pelo processo de fabricação^(3, 4).

A perda de transmissão em fibras ópticas, ocorre fortemente em $\lambda = 2,73 \mu\text{m}$, onde tem-se uma forte absorção de íon OH na sílica vítrea, devido ao modo vibracional de estiramento⁽³⁾.

Assim, torna-se de fundamental importância o controle deste tipo de impureza na fabricação da sílica vítrea para fibras ópticas.

Estimativa do Conteúdo de OH⁻

Sendo a absorção na região do IV, mais precisamente a 2.73 μm , atribuído à presença de radicais OH⁻, o valor da densidade óptica por mm, β_{OH} , nesse comprimento de onda, é uma medida relativa da concentração de OH⁻ na amostra, e é dado pela equação 1^(22, 40).

$$\beta_{\text{OH}} = \frac{1}{t} \cdot \log\left(\frac{T_b}{T_{2.7}}\right) \quad (1)$$

onde:

β_{OH} = densidade óptica por mm ou coeficiente de absorção linear [mm^{-1}]

$T_{2.7}$ = transmitância óptica em $\lambda = 2.7 \mu\text{m}$ [%]

T_b = transmitância óptica da linha de base, medido em $\lambda = 2.5 \mu\text{m}$ [%]

t = espessura da amostra [mm].

A concentração absoluta de OH⁻ é dado pela equação 2.

$$[\text{OH}] = \frac{\beta_{\text{OH}} \cdot M_{\text{OH}}}{E \cdot \rho} \quad (2)$$

onde:

$[\text{OH}]$ = concentração de OH em peso [%];

M_{OH} = peso molecular do grupo OH [g.mol⁻¹];

E = coeficiente de extinção molar [l.mol⁻¹.cm⁻¹];

ρ = densidade da sílica vítrea [g.cm⁻³].

Hetherington e Jack⁽²²⁾, encontraram o valor de 77.5 l.mol⁻¹.cm⁻¹ para o coeficiente de extinção molar do grupo OH⁻, no comprimento de onda de 2.7 μm segundo a equação 3.

$$[\text{OH}]_{\text{ppm}} = \frac{1000}{t} \cdot \log\left(\frac{T_b}{T_{2.7}}\right) \quad (3)$$

Assim, à partir dos espectros de infra-vermelho das amostras, e utilizando-se a equação 3, estima-se a concentração de OH⁻ nas amostras.

Resultados

Foram preparadas amostras de sílica vítrea, com polimento com alto grau de transparência, feito com SiC de diversas granulometrias e acabamento final com Ce_2O_3 (1-3 μm). O espectro de infravermelho, está ilustrado na figura 1.

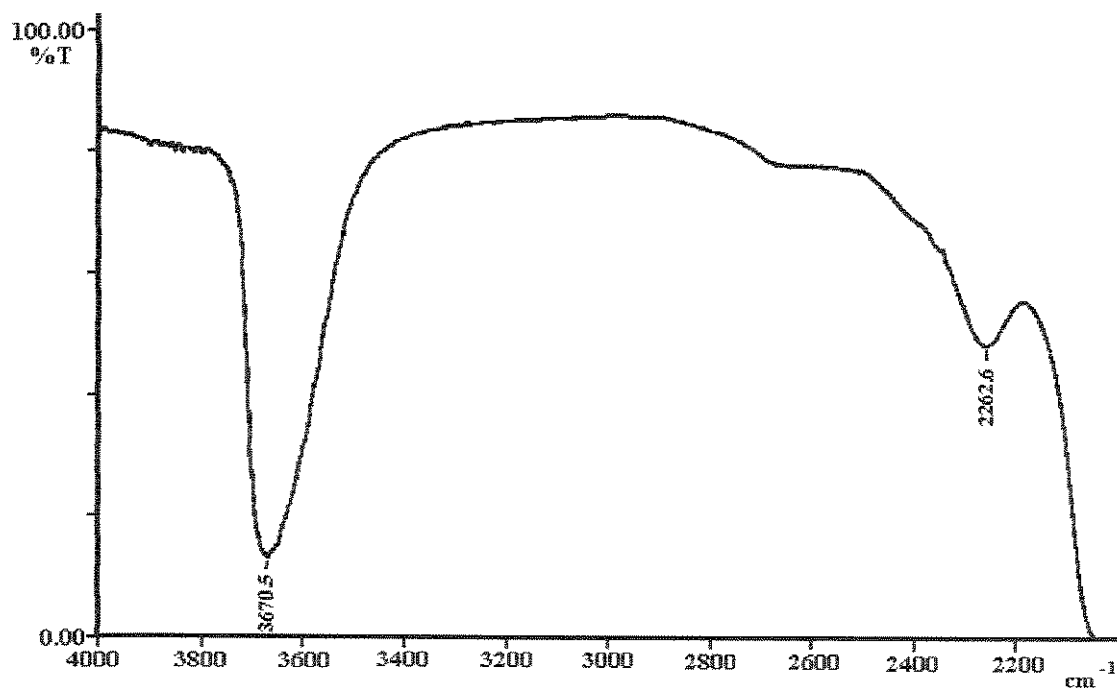


Figura A.2. Espectro de Infravermelho para a amostra TC

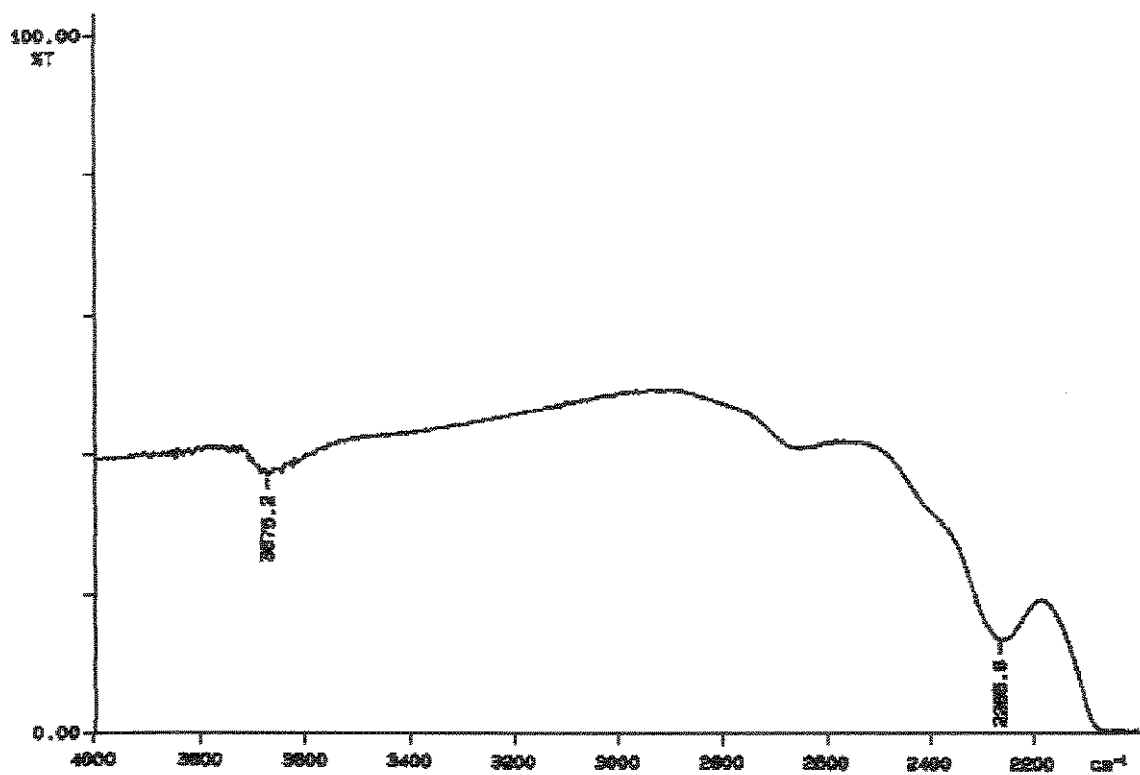


Figura A.3. Espectro de Infravermelho para a amostra NC

Através da equação 3, os cálculos foram realizados, obtendo-se os resultados da tabela

I.

Tabela A.I. Dados obtidos da espectroscopia de infra-vermelho

Amostra	t [mm]	$T_{2.7\mu m}$	T_b	$[OH]_{ppm}$
TC	0.680	13.66	83.85	1159
NC	1.791	37.27	39.75	15

ANEXO 2

Padrões JCPDS - ICDD⁽²⁴⁾ para α -cristobalita, podendo ser fornecidos em dA (distâncias interplanares), 2θ , θ , etc., bem como também variar a fonte de radiação. O banco de dados com o software está disponível no LQD/FEM/UNICAMP (Laboratório de Quartzos e Diamante) para consulta (CD-ROM).

SiO₂

Silicon Oxide

Cristobalite, syn

Rad: CuKα1 Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp: Diff.
 Cutoff: 17.7 Int: Diffractometer I/Cor:
 Ref: Wong-Ag, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., NBS (USA),
 ICDD Grant-In-Aid. (1988)

Sys: Tetragonal S.G.: P41212 (92)
 a: 4.9732(1) b: c: 6.9236(8) A: C: 1.3922
 mp:
 Ref: Wong-Ag, W. et al., Powder Diffraction, 3 253 (1988)

Dx: 2.30 Dm: SS FOM: F30=84(010,36)

ea: nwB: ey: Sign: 2V:
 Ref:

Color: Colorless

The temperature was 725 °C. Cristobalite was prepared by the Trans Tech Company using Berkeley 5 micron MIN-U-SIL®. A two kilogram sample was heated at 1600 °C for eight hours. The sample was then air quenched, treated with 6N HCl and then jet-milled. The +325 mesh fraction was then removed by sieving. There are a number of other forms of SiO₂. The structure was determined by Peacor (11), O2Si type, w. FP used as internal standards, PSC: tp12. To replace 11-695 and validated by calculated pattern. Structure reference: 1. Peacor, D., 2. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 138 274 (1973).
 Wgt: 60.08, Volume[CD]: 171.24.

2-theta	Int.	h k l
21.984	100	1 0 1
25.319	<1	1 1 0
28.438	8	1 1 1
31.461	9	1 0 2
36.079	13	2 0 0
36.380	4	1 1 2
38.409	<1	2 0 1
42.855	2	2 1 1
44.842	1	2 0 2
47.062	4	2 1 2
48.610	4	2 2 0
51.939	<1	2 1 1
52.868	<1	2 0 2
54.153	<1	2 1 1
56.218	<1	2 0 2
57.082	3	2 2 0
57.506	<1	2 1 1
58.678	<1	2 0 2
58.868	<1	2 1 1
60.302	2	2 2 0
62.017	1	2 2 0
63.100	1	2 2 0
63.648	1	2 2 0
66.811	1	2 2 0
68.674	1	2 2 0

2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
69.418	<1	3 2 1	77.310	<1	2 2 4	82.881	<1	3 1 4
69.788	<1	3 2 1	78.018	<1	4 0 1	83.617	<1	3 2 3
70.540	1	1 1 0	79.392	1	4 1 0	87.837	<1	3 3 2
72.688	1	3 2 1	81.147	1	3 2 3	89.117	1	4 2 1
73.906	1	3 2 1	81.860	<1	2 1 5	89.277	1	1 1 6

Strong lines: 4.04 Å 2.49 Å 2.84 Å 3.14 Å 2.47 Å 1.93 Å 1.87 Å 1.61 Å

		d Å	Int.	h k l		
SiO ₂						
Silicon Oxide		4.040	100	1	0	1
Cristobalite, syn		3.515	<1	1	1	0
		3.136	8	1	1	1
		2.841	9	1	0	2
		2.487	13	2	0	0
Rad: CuKα1 Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp: Diff.		2.467	4	1	1	2
Cutoff: 17.7 Int: Diffractometer I/ICor:		2.342	<1	2	0	1
Ref: Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., NBS (USA),		2.1179	2	2	1	1
ICDD Grant-in-Aid. (1988)		2.0196	2	2	0	2
Sys: Tetragonal S.G.: P41212 (92)		1.9294	4	1	1	3
a: 4.9732(4) b: c: 6.9236(8) A: C: 1.3922		1.8715	4	2	2	2
A: B: C: Z: 4 mp:		1.7591	<1	2	2	0
Ref: Wong-Ng, W. et al., Powder Diffraction, 3 253 (1988)		1.7303	<1	0	0	4
Dx: 2.33 Dm: SS/FOM: F30=84(010,36)		1.6922	<1	0	0	3
		1.6349	<1	1	0	4
ea: nwb: ey: Sign: 2V:		1.6122	3	2	0	1
Ref:		1.6013	1	2	1	3
Color: Colorless		1.5721	<1	1	1	2
The temperature was 25 C. Cristobalite was prepared by the Trans Tech Company		1.5675	<1	2	2	2
using Berkeley 5 micron MIN-I-SIL(R). A two kilogram sample was heated at 1600		1.5336	2	2	1	1
C for eight hours. The sample was then air quenched, treated with 6N HCl and		1.4952	2	2	0	2
then jet-milled. The +325 mesh fraction was then removed by sieving. There are		1.4317	1	2	0	4
a number of other forms of SiO ₂ . The structure was determined by Peacor (11,		1.4210	1	2	0	4
02Si type. W. FP used as internal standards. PSC: tP12. To replace 11-695		1.3991	1	2	0	3
and validated by calculated pattern. Structure reference: 1. Peacor, D., Z.		1.3656	1	2	0	4
Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 138 274 (1973).						
Mwt: 60.08. Volume[CD]: 171.24.						

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.3528	<1	3 2 1	1.2332	<1	2 2 4	1.1638	<1	2 2 4
1.3465	<1	3 2 1	1.2287	<1	4 2 0	1.1355	<1	2 2 4
1.3340	1	3 2 1	1.2060	1	4 2 0	1.1105	<1	2 2 4
1.2998	1	3 2 1	1.1843	1	3 2 2	1.0978	1	4 2 0
1.2813	1	3 2 1	1.1758	<1	2 2 2	1.0953	1	2 2 4

Strong lines: 4.04 Å 2.49 Å 2.84 Å 3.14 Å 2.47 Å 1.93 Å 1.87 Å 1.61 Å

ANEXO 3

CÁLCULO DO TAMANHO MÉDIO DOS ANÉIS REVELADOS PELO ATAQUE QUÍMICO EM HF

Neste trabalho foi utilizado o mesmo método de cálculo do tamanho médio de grão realizado em materiais cristalinos.

O tamanho do grão é medido com um microscópio ótico, pela contagem do número de grãos contidos numa determinada área, pela contagem do número de grãos (ou contornos de grão) que interceptam uma linha aleatória com um dado comprimento, ou ainda, pela comparação com padrões de tamanhos de grãos ⁽⁴⁶⁾.

Assim, tem-se a relação:

$$S_v = 2N_L \quad (1)$$

onde: S_v é a superfície de contorno de grão por unidade de volume

N_L é o número de interseção por unidade de comprimento entre a linha e os contornos.

Para obter-se o diâmetro médio do grão (D) a partir de S_v , temos que admitir grãos esféricos do mesmo tamanho, sendo que cada contorno é compartilhado por dois grãos adjacentes. Assim:

$$2S_v = \frac{4\pi\left(\frac{D}{2}\right)^2}{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3} \Rightarrow D = \frac{3}{S_v} = \frac{3}{2N_L} \quad (2)$$

RESULTADOS

Realizou-se ataque químico em HF em várias amostras, porém aqui serão mostradas apenas os resultados mais significativos.

A tabela abaixo ilustra os resultados do cálculo do tamanho médio dos anéis revelados por ataque químico. Para a amostra TC, inicialmente foi realizado um tratamento da superfície com SiC #800 e ataque químico em HF 10% durante 86:50 horas. Para a amostra KYC-V5, foi realizado um tratamento da superfície com SiC #320 e ataque químico em HF 40% durante 33:20 horas.

Amostra	número médio de interseções	N_L	D [μm]
TC	19.00	0.095	16
KYC-V5	21.66	0.108	14