

## EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO EM QUARTZO NATURAL PARA A REDUÇÃO DE BOLHAS DO VIDRO DE SÍLICA PÓS-PROCESSADO

Filogônio, Luísa<sup>1</sup>; Santos, Murilo .F.M.<sup>1</sup>; Fujiwara, Eric<sup>1</sup>; Ono, Eduardo<sup>1</sup>; Suzuki,  
Carlos .K.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>UNICAMP – Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP  
Rua Mendeleiev, 200. Cidade Universitária, Campinas/SP CEP: 13083-970  
luisafilogonio@gmail.com, suzuki@fem.unicamp.br

### Resumo

A sílica vítrea destaca-se no mercado de alta tecnologia e para que seja utilizado no mercado, o vidro de alta sílica deve atender a algumas exigências, como a transparência óptica. Na busca pelo nível de transparência ótimo, é necessário reduzir as bolhas no vidro fundido, sendo um bom resultado obtido a partir de pós de quartzo com menos inclusões fluidas. Foram estudadas diferentes condições de tratamentos térmicos para otimizar a eliminação de inclusões fluidas e produzir o melhor vidro de sílica. Lascas de quartzo foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos: aquecimento a 400°C e 1000°C, submetendo ou não a amostra a choque térmico. As lascas foram processadas em pós que foram fundidos para serem analisados. Uma tendência apresentada é que as amostras resfriadas rapidamente exibem uma redução menor no tamanho das bolhas. As mudanças apresentadas no comportamento das bolhas são correlacionadas com o rompimento das inclusões fluidas presentes inicialmente.

**Palavras-chave:** sílica vítrea, inclusões fluidas, tratamento térmico.

### 1. INTRODUÇÃO

Vidros de alta sílica, ou sílica vítrea, destacam-se na indústria, principalmente no mercado de alta tecnologia. São muito utilizados no processamento de silício de grau eletrônico e solar, voltado para a fabricação de microchips e células solares<sup>(1,2)</sup>,

purificação de água através de lâmpadas de radiação UV, usada na forma de bulbos para lâmpadas de alta potência<sup>(3,4)</sup>.

Como se trata de um material usado em alta tecnologia, com forte agregação de valor, é de interesse nacional o desenvolvimento de tecnologias capazes de inserirem o Brasil neste mercado. Especialmente porque a sílica vítrea é produzida a partir da fusão de pós de quartzo natural, material do qual nosso país possui grandes reservas, muitas das quais pouco aproveitadas<sup>(5)</sup>.

No entanto, para que a sílica vítrea tenha um bom desempenho nestas aplicações, ela deve atender a certos quesitos de qualidade. Dentre estes quesitos, destaca-se a transparência óptica. Para que a sílica apresente bons níveis de transparência, é preciso que ela tenha poucas bolhas, do menor tamanho possível<sup>(6,7)</sup>.

Uma sílica com poucas bolhas é obtida quando o pó de quartzo contém baixo nível de inclusões fluidas, pois é possível que estas se transformem em bolhas durante o processo de fusão<sup>(8)</sup>. Isso acontece porque certos gases presentes nas inclusões acabam aprisionados na forma de bolhas no vidro final.

Este trabalho visou alterar alguns aspectos físicos da matéria prima a partir de diferentes tratamentos térmicos, com diferentes temperaturas de aquecimento e submetendo ou não o material inicial a choque térmico. Em todos os momentos, o objetivo principal era diminuir a formação de bolhas no processo através da eliminação das inclusões fluidas da matéria-prima.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

É possível desmembrar o trabalho em diferentes partes: a primeira se resume à seleção das amostras e ao tratamento térmico da amostra da areia de Ilhéus selecionada, aquecidas a 400°C ou 1000°C, submetidas ou não a choque térmico; a segunda refere-se da fusão da areia de quartzo tratada; e, por fim, as lascas são fotografadas e submetidas a uma análise computacional de imagens para a contagem e caracterização das bolhas nos vidros sintetizados.

### **2.1 Seleção das amostras e tratamento térmico**

A concentração de defeitos estruturais, como inclusões fluidas e trincas, compromete a qualidade final de um vidro fundido. Para isso eles devem ser eliminados.

Esses defeitos, principalmente as inclusões fluidas, mostram-se sensíveis a tratamentos térmicos<sup>(9)</sup>. Quando a inclusão fluída é aquecida, os componentes líquidos e gasosos dentro dela tendem a se expandir, forçando a estrutura do quartzo onde estão aprisionadas. Quando essa tensão criada, torna-se maior do que pode suportar localmente a matriz, a inclusão se rompe.

Dessa forma, é possível processar o quartzo precursor de maneira a que este esteja apto a formar um vidro de melhor qualidade. Nesse trabalho foram feitos estudos de possíveis tratamentos térmicos, visando diminuir a formação de bolhas no processo de fusão em chama.

Para o estudo foi selecionada amostras de uma areia de quartzo proveniente de uma jazida localizada na cidade de Ilhéus, no estado da Bahia. O material, que se encontrava entre 120 e 200 mesh *in natura*, foi dividido em cinco amostras a serem submetidas a diferentes tratamentos térmicos. A primeira amostra foi aquecida até 400°C, temperatura na qual permaneceu por 18 h, e resfriada lentamente no próprio forno; a segunda foi aquecida à mesma temperatura, no entanto passou pelo processo de “quenching”, que consiste em resfriar o material abruptamente em água à temperatura ambiente submetendo a amostra a um choque térmico; a terceira e quarta amostras foram aquecidas até 1000°C, com o mesmo tempo de permanência nesta temperatura. Uma destas amostras foi resfriada abruptamente e a outra lentamente dentro do forno. Uma quinta amostra foi mantida sem nenhum tratamento térmico, com o intuito de realizar comparações.

É importante ressaltar o porquê da escolha dessas temperaturas. A temperatura de 400°C está abaixo da temperatura de transição alotrópica do quartzo, 573°C. Nesta temperatura ocorre transição de fase do quartzo- $\alpha$  em quartzo- $\beta$ , sendo este uma forma onde a rede cristalina assume uma configuração com maior volume específico, causando possíveis alterações em defeitos macroscópicos, como em inclusões fluidas.

A importância desse estudo reside no fato de se analisar o comportamento das inclusões fluidas de acordo com o tratamento térmico. Assim, busca-se o meio mais eficiente de se eliminar detalhes prejudiciais para a transparência do vidro a ser fabricado.

## **2.2 Fusão da areia de quartzo tratada**

O vidro de sílica pode ser fabricado a partir de diversos processos de fusão de pós de quartzo natural. Alguns desses processos merecem destaque como a fusão em forno elétrico, chama ou tocha de plasma<sup>(10)</sup>. Outra forma é a técnica de “Spark Plasma Sintering” (SPS) que consiste em comprimir a amostra em um cadinho com o auxílio de dois punções sob pressão, com o objetivo de formar uma corrente elétrica de plasma com capacidade de sintetizar rapidamente a amostra de pó, produzindo o vidro<sup>(11)</sup>. Além do processo de SPS, existe também o de Verneuil, sendo um dos mais utilizados<sup>(12)</sup>, onde um dosador de pó transporta a matéria a ser fundida até dois maçaricos. O pó fundido em meio a chama é depositado em um tarugo abaixo dos maçaricos.

Com o objetivo de avaliar a qualidade das amostras de matéria-prima a serem utilizadas futuramente na fabricação de vidros, optou-se, neste trabalho, por trabalhar com um processo conhecido como fusão em chama sobre placa de sílica. Esta técnica consiste em colocar uma pequena quantidade do pó em uma placa de sílica e em seguida submeter a uma chama de hidrogênio-oxigênio para fundir os grãos de pó que foram depositados sobre ela. É preciso estar atento a certos parâmetros nesse processo, como o tempo de fusão, distância e temperatura de chama, os quais neste trabalho foram mantidos todos idênticos, com o uso de um suporte para o maçarico em posição fixa e delimitação do tempo de fusão. Esta técnica é bastante usada na indústria pois é rápida, barata e eficaz na simulação do comportamento de uma matéria-prima nos processos de fusão citados acima.

Assim, as diferentes amostras da areia de Ilhéus, após os tratamentos térmicos, são fundidas em placas de sílica para serem avaliadas. A avaliação se resume à captura de microfotografias e a posterior análise no programa ImageJ, que serão descritas com mais detalhes no próximo item.

## **2.3 Captura e tratamento de imagem**

A visualização das bolhas formadas no vidro de sílica após a fusão da areia foi feita em certo microscópio da marca Nikon do Laboratório de Materiais & Dispositivos Fotônicos – LIQC/DEMA/FEM/UNICAMP. Foram feitas micrografias transferidas para o computador com o objetivo de serem analisadas. Essa análise foi feita pelo software ImageJ.

O ImageJ é um software de processamento de análise de imagens de código aberto. No experimento ele foi usado com o objetivo de fazer contagem das bolhas presentes após a fusão e analisar dados como perímetro e área média das bolhas, sendo assim possível comparar essa análise com a qualidade do vidro fundido segundo os diferentes tratamentos térmicos.

Descarta-se, em primeira instância, a informação de cor, fazendo a conversão da imagem diretamente para 8 bits. Em seguida, é feito através da função “threshold” do programa uma conversão da imagem em binário, para ser possível identificar o que é bolha e o que é fundo. Dessa maneira é possível identificar uma série de propriedades da amostra, como o número de bolhas e área total ocupada por elas no caso desse experimento. A partir dos dados encontrados foram feitas análises e estudos de comportamento.

As áreas das imagens a serem tratadas no software ImageJ devem ser selecionadas segundo critérios específicos. As regiões foram escolhidas evitando-se áreas onde havia junção de bolhas, ou onde o contraste não era adequado para o programa conseguir fazer a contagem. Não é toda região da imagem que apresenta boa diferenciação entre fundo e bolha, e escolher uma região dessas compromete os resultados a serem estudados.

Para a realização da medição das bolhas, cada placa com vidro fundida era fotografada em 5 regiões diferentes. Dentro destas fotos, 6 áreas eram identificadas para o processamento das imagens, totalizando 30 imagens tratadas.

### **3. RESULTADOS**

As micrografias das placas fundidas para cada pós são mostradas na Tabela 1.

Podemos observar a partir destas figuras, que, em geral, quando se aumenta a temperatura do tratamento térmico diminui-se o tamanho médio das bolhas. Isso pode ser observado comparando-se as imagens tanto para o caso onde houve o resfriamento lento quanto para o caso do choque térmico. Podemos também observar que o aspecto geral do número de bolhas e da área com bolhas não parece ter sido significativamente afetada.

Tabela 1: Micrografia realizada da amostra após tratamento térmico.

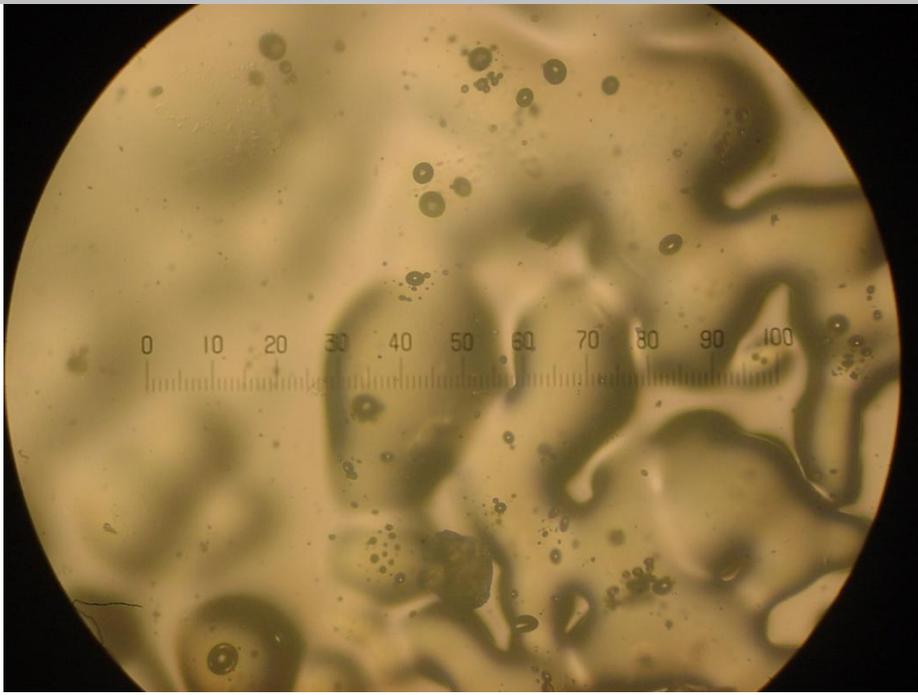
| <b>Tratamento<br/>térmico</b>           | <b>Respectiva fotografia</b>   |
|---|--|
| <b>NATURAL</b>                          |   |
| <b>400°C<br/>RESFRIAMENTO<br/>LENTO</b> |  |

Tabela 1: Micrografia realizada da amostra após tratamento térmico (continuação).

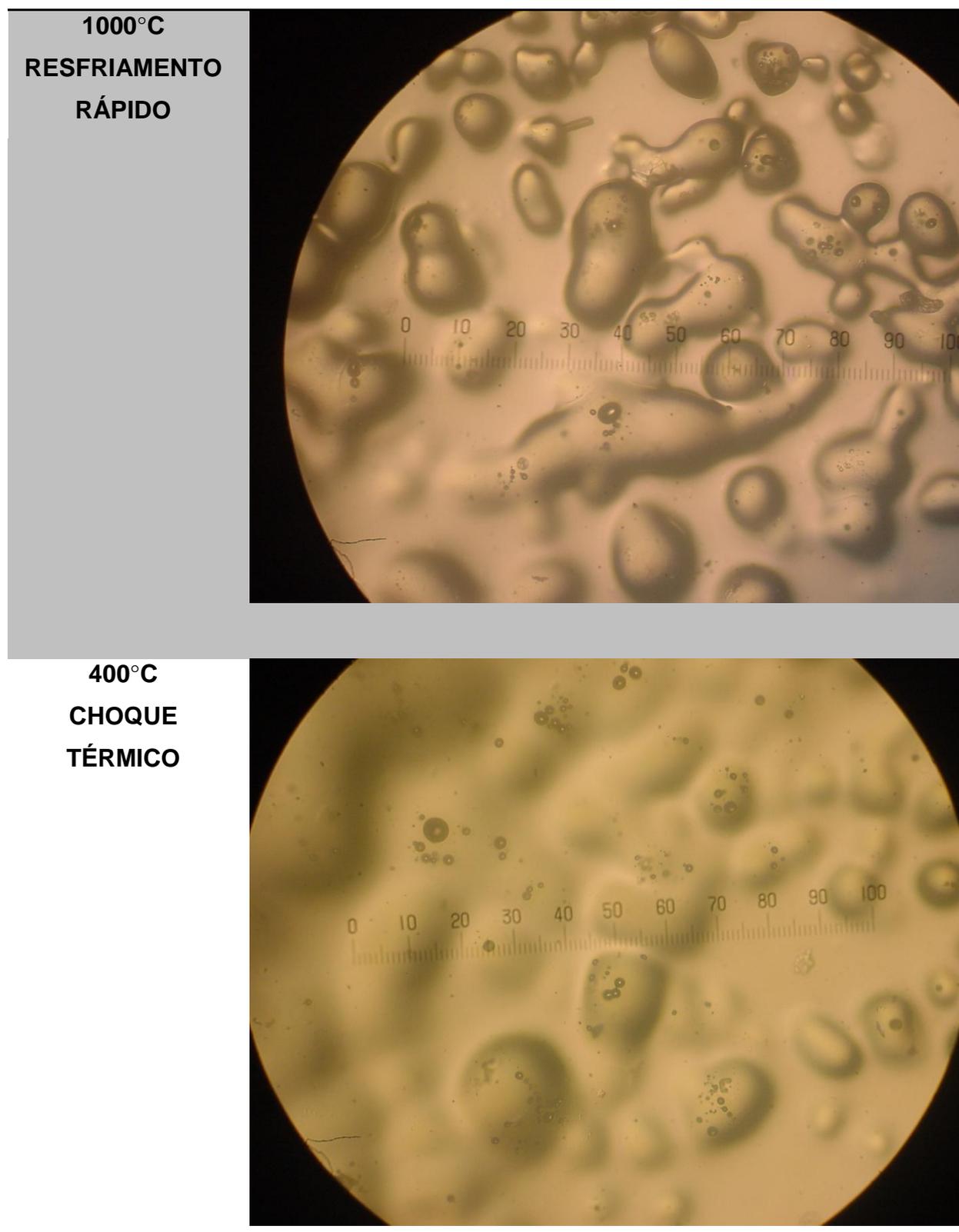
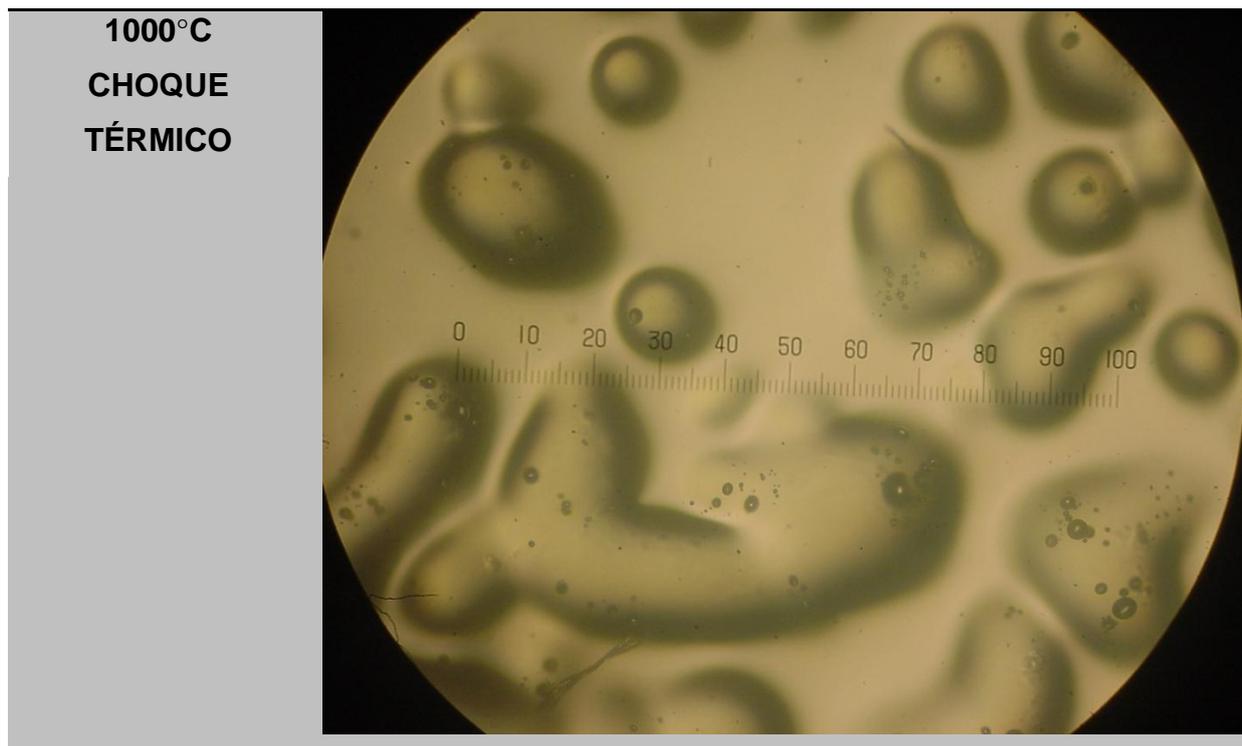


Tabela 1: Micrografia realizada da amostra após tratamento térmico (continuação).



Ainda podemos constatar que as placas que passaram por tratamento térmico na temperatura de 1000°C apresentam bolhas menores do que as que foram tratadas em 400°C, sob o mesmo tipo de resfriamento. Para todas as amostras, as bolhas mostraram-se próximas umas às outras, como que agrupadas em pequenas aglomerações. Esse efeito de aglomeração se mostra mais presente na placa cujo pó não sofreu tratamento térmico. O efeito de aglomeração também se mostra comparativamente menos intenso para as amostras tratadas na temperatura mais alta. Esses resultados vão de encontro com as conclusões qualitativas apresentadas por Haus<sup>(9)</sup>.

Após o tratamento utilizando o software ImageJ, podemos notar que estas observações se mostram coerentes também quantitativamente. O número de bolhas em cada imagem não foi significativamente alterado. Os histogramas gerados com a distribuição de bolhas por tamanho para cada uma das amostras é mostrada na Figura 1.

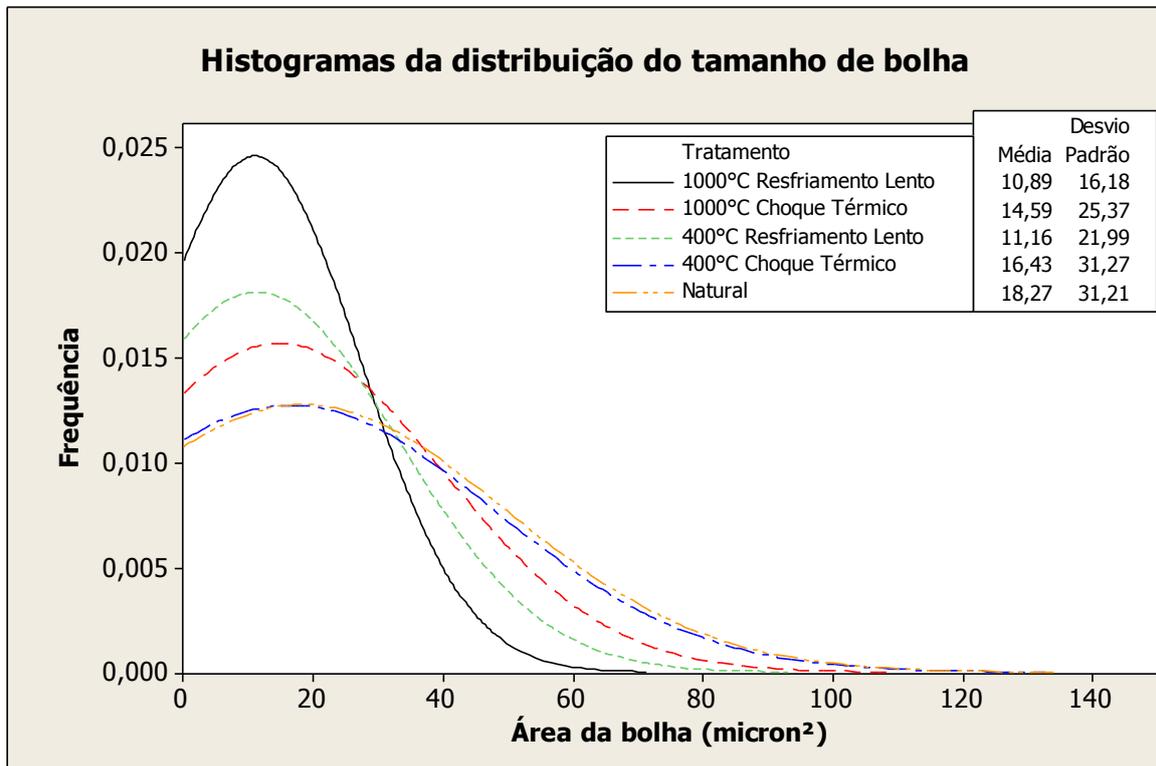


Figura 1: Histograma das áreas das bolhas segundo o tratamento térmico.

Podemos observar na Figura 1 que quantitativamente os tratamentos térmicos possuem dois efeitos. Eles fazem com que haja uma diminuição do tamanho médio das bolhas, e também com que o desvio padrão das mesmas seja mais reduzido. Isso significa que, além de fazer com que a maioria das bolhas geradas seja menor, é inibida a formação de bolhas maiores. Este resultado é especialmente positivo pois segundo a literatura, as bolhas maiores tendem a causar uma degradação maior das propriedades ópticas da sílica vítrea<sup>(6)</sup>.

Do ponto de vista de otimização do processo, podemos perceber duas coisas. A primeira é de que, assim como na análise quantitativa, é observado que tratamentos térmicos em temperaturas maiores causam uma redução maior do tamanho médio das bolhas geradas e uma maior redução da dispersão de tamanhos. Também podemos observar que quando realizamos o resfriamento térmico rápido, é observada uma redução menor do tamanho médio do que quando realizamos o resfriamento lento. Isso se deve ao fato de que o resfriamento rápido, além de provocar o rompimento das inclusões fluidas<sup>(13)</sup>, acaba criando microfissuras em sua estrutura, as quais favorecem a formação de bolhas novas e ajuda no crescimento das bolhas já formadas<sup>(8)</sup>.

Podemos também observar que a maneira como fazemos o resfriamento é mais importante do que a temperatura até a qual elevamos a amostra. Isso pode ser evidenciado quando notamos que a curva de 1000°C submetida a choque térmico resulta em bolhas maiores do que a amostra aquecida até 400°C e resfriada lentamente.

#### **4. CONCLUSÃO**

Podemos concluir que o tratamento térmico da areia de quartzo é uma maneira eficiente de se reduzir o tamanho das bolhas geradas no vidro durante a fusão. A temperatura na qual se realiza este tratamento térmico é um fator importante na diminuição do tamanho das bolhas, porém a maneira na qual se realiza o resfriamento mostrou-se mais significativo do que a própria temperatura do procedimento.

Os efeitos do tratamento térmico não são apenas de diminuir o tamanho médio das bolhas. Também é observada uma diminuição no número de bolhas grandes, fato interessante para se fabricar sílica vítrea com propriedades ópticas superiores.

#### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao CNPq, Capes e FAPESP pelo apoio financeiro.

#### **REFERÊNCIAS**

1. KODAMA, M., KISHI, H., KANDA, M., Japan Super Quartz Corp. "Vitreous silica crucible for pulling silicon single crystal" US patent US2010/0251959, 7 out. 2010, 01, abr. 2010.
2. SHIMAZU, A., SATO, T.. "Quartz crucible for pulling silicon single crystal and method for manufacturing the quartz crucible" European patent EP20090714081, 17, nov., 2011.
3. PARHAM, T. G., ALLEN, G. R., BATEMAN, R. L., MATHEWS, P. G., "High temperature lamps having UV absorbing quartz envelope" European Patent EP0558270, 23 fev. 1993, 28 jul. 2010.

4. MACALUSO, A.; MITCHELL, D., SANDERS, R., “Direct effects of UV-B radiation on the freshwater heterotrophic nanoflagellate *Paraphysomona sp.*” *App. Env. Microbiology*, v. 75, n. 15, p. 4525-4530, 2009.
5. LOBATO, E. “A Mineração Brasileira – Produto 27 – Quartzo – Relatório Técnico 37 – O Perfil do Quartzo”. Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral – SGM; Banco Mundial. 2009.
6. GRISCOM, D.L., “Self-trapped holes in pure-silica glass: A history of their discovery and characterization and an example of their critical significance to industry” *J. Non-crystalline solids*, v 352, i. 23-25, p.2601-2617, 2006.
7. BRUCKNER, R., “Properties and structure of vitreous silica” *J. Non-Cryst. Solids*, v.5, p.123-175, 1970.
8. GRISCOM, D. L. “Optical properties and structure defects in silica glass” *J. Ceram. Soc. Japan*, v. 99 n. 10 p. 923-942, 1991.
9. HAUS, R. “High demands on high purity—processing of high purity quartz and diatomite”. *Industrial Minerals*, pp 62–67, 2005.
10. HERAEUS, [optics.heraeusquartzglas.com/en/productsapplications/productdetail\\_4100.aspx](http://optics.heraeusquartzglas.com/en/productsapplications/productdetail_4100.aspx), acessado em 19/06/2011.
11. KOIDE, M., TAKEI, S. SATO, T., KAMUZAMA, M. Preparation of silica glass by pulsed electric current method. *J. Ceram. Soc. Jp.*, v.110, n.9, p.867-869, 2002.
12. SEKIYA, E. H., Estudo da geração de bolhas e hidroxilas em sílica vítrea obtida por fusão em chama Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 1997, 99p. Dissertação (Mestrado)
13. GÖTZEL, J. “Chemistry, texture and physical properties of quartz – geological interpretation and technical application”. *Mineral. Mag.*, v.73, n.4, p.645-671, 2009.

#### **EFFECT OF THERMAL TREATMENTS ON BRAZILLIAN QUARTZ IN ORDER TO REDUCE BUBBLE FORMATION ON SILICA GLASS**

Silica glass is an interesting material in the high-tech market and to be perfectly used by these markets, it needs to meet certain standards, such as good optical transparency. Aiming an optimal level of transparency, it is necessary to reduce bubbles in the final fused silica glass. Good results can be obtained when this fusion uses quartz powders with low levels of fluid inclusions. Different conditions of

heat treatments were studied to optimize the elimination of fluid inclusions therefore improving the quality of the silica glass. Samples of quartz were subjected to different thermal treatments: heating until 400°C and 1000°C, and then subjecting them to thermal shock or slow cooling. The samples were processed into powder, treated thermally and melted to be analyzed. Samples which were subjected to thermal shock presented a smaller reduction on the area of the bubbles than those submitted to slow cooling. The changing presented on the bubbles can be correlated with the breaking of fluid inclusions.

**Key-words:** silica glass, fluid inclusions, thermal treatments