

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

**IMPLEMENTAÇÃO DO SISTEMA DE CRISTALIZAÇÃO SUPERFICIAL  
INDUZIDA POR LASER EM VIDRO DE COMPOSIÇÃO EUTÉTICA**

Ângela Santana Nunes

São Carlos – SP  
2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

**IMPLEMENTAÇÃO DO SISTEMA DE CRISTALIZAÇÃO SUPERFICIAL  
INDUZIDA POR LASER EM VIDRO DE COMPOSIÇÃO EUTÉTICA**

Ângela Santana Nunes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRA EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos – SP

2019



## **DEDICATÓRIA**

Ao Senhor Deus que me encheu de coragem e esperança, me capacitou, orientou e fortaleceu para que eu pudesse concluir essa etapa com as dificuldades que me eram necessárias enfrentar.

Aos meus pais Antônio e Maria por serem meu porto seguro, meu motivo de buscar um futuro melhor e por todo sacrifício que fazem por mim.

Aos meus familiares, em especial, minhas tias Aparecida, Jacina, Fátima, Vilma e Antônia que me ajudaram da maneira que puderam.

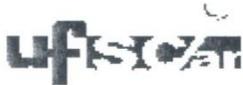
Ao meu noivo Felipe pelo companheirismo, paciência e motivação ao longo dessa jornada.

Aos meus sogros Dulcinéa e Cirilo pelo acolhimento e todo o carinho.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFPB (2016).





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

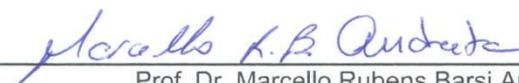
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Angela Santana Nunes, realizada em 01/03/2019:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreato  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Piter Gargarella  
UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Eduardo Antonelli  
UNIFESP



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Marcello R. B. Andreetta pela orientação, paciência e dedicação.

À toda equipe do Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) pelo acolhimento, colaboração e infraestrutura disponibilizada.

Ao Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia (CCET) e ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) pela oportunidade.

Ao Laboratório de caracterizações Estruturais (LCE) pela disponibilidade para realização de ensaios.

Ao “Center for Research, Technology and Education in Vitreous Materials” (CeRTEV) CEPID 2013/07793-6 pelo apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001



## RESUMO

A radiação proveniente de lasers tem sido intensamente aplicada em processamento de materiais, tais como, processos de perfuração, corte e soldagem, tratamento térmico de superfície, texturização de compostos cristalinos, entre outros. As características que tornam a radiação laser atraente para esses propósitos são a coerência e a colimação, que permitem ajustar a distribuição de energia com elementos ópticos convencionais. Usando uma fonte de laser de CO<sub>2</sub>, foi demonstrado que a cristalização superficial em vidros poderia ser facilmente obtida. Assim, o baixo custo de equipamentos juntamente com a flexibilidade oferecida pela cristalização a laser, mostra-se uma solução ideal para muitas aplicações industriais. Ainda, a escrita a laser pode levar ao desenvolvimento de dispositivos que possivelmente possam trabalhar expostos a ambientes agressivos como ambientes ácidos ou de alta temperatura. Dessa maneira, o presente trabalho tem o objetivo de desenvolver um sistema versátil e programável, de baixo custo, que possibilite o tratamento superficial em vidros. Para o desenvolvimento do sistema programável escolheu-se trabalhar com um vidro modelo de composição eutética do sistema LiO<sub>2</sub>.SiO<sub>2</sub>-CaO.SiO<sub>2</sub>, cujos dados físico-químicos estão descritos na literatura, a fim de verificar o controle da microestrutura por meio do sistema desenvolvido. Após a cristalização superficial do vidro modelo, promovida pelo sistema desenvolvido, foram identificadas as fases cristalinas metassilicato de cálcio e metassilicato de lítio, independente da velocidade de varredura do laser. O estudo da microestrutura em função da velocidade de varredura do laser mostrou que quanto menor a velocidade de varredura, maior a quantidade de cristais formados. Também mostrou que tanto a microestrutura formada, quanto a profundidade da zona afetada pelo calor dependem da velocidade de varredura do laser. E por fim, que o espaçamento médio interfásico obedece a uma relação similar a descrita por Jackson e Hunt para a solidificação de sistemas eutéticos, ou seja, que através do controle da velocidade de varredura do laser é possível controlar a microestrutura formada e com isso obter o controle das propriedades finais do material.

**Palavras-chave:** Técnica de cristalização; Laser; Sistema eutético.



## ABSTRACT

### IMPLEMENTATION OF A SURFACE CRYSTALLIZATION SYSTEM INDUCED BY LASER IN EUTECTIC COMPOSITION GLASS

The radiation from lasers has been successfully applied to materials processing such as drilling, cutting and welding, sintering of ceramic oxides, surface heat treatment, directional solidification of single crystal fibers and texturing of crystalline compounds. The characteristics that make the laser radiation attractive to surface heat treatment processing are its coherence and collimation, which allowed the spatial control of the thermal energy. The modification of the material's surface is dependent on the composition of the sample, the power of the laser and the radiation exposure time. Thus, the efficiency of crystallization, scalability and the possibility of local heating are some of the main attributes of laser crystallization. In addition, the laser can be used to induce crystallization on an amorphous substrate. Low cost of production is the main feature offered by laser crystallization to become an ideal solution for many industrial applications. A laser writing system can lead to the development of devices that can operate in aggressive environment like an acid or at high temperatures. Thus, the present work has the objective of developing versatile, low cost and programmable laser writing system, which allows the superficial heat treatment in glasses. In this work a CO<sub>2</sub> laser source was used, which allowed the production of superficial crystallization. For the study of the developed system, it was chosen an eutectic composition glass (system LiO<sub>2</sub>.SiO<sub>2</sub>-CaO.SiO<sub>2</sub>), as the material model, in order to verify the control of the microstructure. After the crystallization the identified crystalline phases were calcium and lithium metassilicate, independent of the laser scanning speed. The microstructure formed and the depth of the heat affected zone shows a dependency with the laser scanning speed. Finally, it was found that the average interphase spacing obeys a similar relationship described by Jackson and Hunt for the solidification of eutectic systems, that is, by controlling the laser scanning speed it is possible to control the formed microstructure and thereby obtain the control of the final properties of the material.

**Keywords:** Crystallization technique; Laser; Eutectic system.



## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO .....	ix
<b>LISTA DE TABELA .....</b>	<b>xi</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>xiii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Objetivos.....</b>	<b>2</b>
<b>1.1.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>2</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>2</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Vidros .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.1 Definição.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.2 Processo de Preparação via Fundido.....</b>	<b>6</b>
<b>2.2 Vitrocerâmicas .....</b>	<b>9</b>
<b>2.2.1 Definição.....</b>	<b>9</b>
<b>2.2.2 Preparação de Vitrocerâmicas.....</b>	<b>9</b>
<b>2.3 Laser .....</b>	<b>10</b>
<b>2.3.1 Cristalização a Laser e Estado da Arte.....</b>	<b>12</b>
<b>2.4 Compostos Eutéticos.....</b>	<b>14</b>
<b>2.4.1 O Sistema <math>\text{LiO}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO.SiO}_2</math>.....</b>	<b>14</b>
<b>2.4.2 Fase Eutética .....</b>	<b>15</b>
<b>2.5 Relação Jackson-Hunt .....</b>	<b>17</b>
<b>2.6 Nucleação Não-Isotérmica .....</b>	<b>20</b>
<b>2.7 A Técnica de Cristalização à Laser Desenvolvida .....</b>	<b>21</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>29</b>
<b>3.1 Composição.....</b>	<b>30</b>
<b>3.2 Síntese do Vidro .....</b>	<b>30</b>
<b>3.3 Caracterização do Vidro .....</b>	<b>30</b>
<b>3.4 Preparação das Amostras.....</b>	<b>31</b>
<b>3.5 Adaptação dos Equipamentos.....</b>	<b>31</b>

3.6	Calibração do Sistema.....	32
3.7	Parâmetros de Processo.....	33
3.8	Tratamento Térmico Superficial à Laser.....	34
3.9	Caracterização Microestrutural .....	36
3.9.1	Difração de Raios X.....	36
3.9.2	Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura .....	37
3.10	Aplicabilidade dos Modelos de Nucleação e/ou Eutéticos.....	38
3.11	Infraestrutura Laboratorial.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1	Caracterização do Sistema de Cristalização a Laser .....	41
4.2	Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC).....	48
4.3	Difração de Raios - X.....	49
3.1	Microestrutura.....	50
3.1.1	Microscopia Óptica.....	50
3.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	52
3.2	Relação entre Variáveis.....	54
3.3	Modelo similar ao de Jackson-Hunt.....	55
5	CONCLUSÕES .....	59
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	61
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

## LISTA DE TABELA

Tabela 1. Especificações técnicas do sistema galvanométrico. (marca e modelo).....	23
Tabela 2. Parâmetros de processo variados durante os experimentos.....	34
Tabela 3. Restrição das faixas de tensão e potência.....	46
Tabela 4. Profundidade máxima da zona afetada pelo calor para cada velocidade de irradiação. .....	54
Tabela 5. Quantidade de fases escuras presente nas regiões cristalizadas observadas à 20 e 50 $\mu$ m em relação a superfície da amostra. Foram cristalizadas duas amostras com as mesmas condições para cada velocidade. E calculada a média aritmética das três medidas efetuadas em cada amostra. ....	56
Tabela 6. Espaçamento interfásico médio calculado a partir das medidas de largura da linha cristalizada e quantidade de uma das fases.....	57



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática bidimensional de uma estrutura atômica a) Cristalina de um silicato e b) Vítreo (Fonte: Adaptado de [14]).....	5
Figura 2. Passo a passo da fabricação de vidro pela técnica de Splat Cooling. (1) Fusão dos constituintes; (2) Verte-se a massa fundida; (3) Prensagem entre placas metálicas; (4) Vidro pronto.....	7
Figura 3. Representação esquemática do comportamento do volume específico em função da temperatura durante o resfriamento de um líquido cristalizável (Fonte: [15]) .....	8
Figura 4. Representação esquemática do princípio da emissão estimulada de radiação (Fonte: Adaptado de [24]). .....	11
Figura 5. Estruturas 2D dos compostos metassilicato de cálcio e metassilicato de lítio, respectivamente (Fonte: pubchem.ncbi.nlm.nih.gov).....	15
Figura 6. Diagrama de fases do sistema metassilicato de cálcio- metassilicato de lítio. ....	15
Figura 7. Representação esquemática de um diagrama de fases eutético (Fonte: Adaptado de [33]). .....	16
Figura 8. Esquematização de uma Interface lamelar contendo uma fase $\alpha$ e uma fase $\beta$ . S representa espaçamento interfásico (Fonte: Adaptado de [9]).....	18
Figura 9. Representação de um diagrama de fases eutético. Temperatura em função da Composição. ( $\alpha$ : fase, $\beta$ : fase, m: inclinação da linha liquidus, $C_0$ : composição eutética).....	18
Figura 10. Sistema de irradiação a laser composto por um (A) Laser de $CO_2$ (B) Divisor de feixe (C) Laser guia (D) Arranjo de espelhos (E) Filtro espacial de grafite (F) Sistema X-Y galvanométrico G) Forno.....	22
Figura 11. Representação esquemática do sistema de cristalização. ....	24
Figura 12. Representação simplificada do arquivo de variáveis que alimenta o software do sistema. ....	25
Figura 13. Interface do programa desenvolvido. ....	26
Figura 14. (a) Dispositivo de projeto de sistemas “MyRIO”. (b) Mapeamento do programa em linguagem LabVIEW .....	26
Figura 15. Fluxograma do funcionamento do Software do sistema desenvolvido.....	27
Figura 16. Fluxograma do processo global realizado na execução do trabalho. ....	29
Figura 17. Fluxograma do processo de cristalização à laser. ....	32
Figura 18. Forno de pré-aquecimento. ....	33
Figura 19. Parâmetros ajustáveis no processo de cristalização superficial. ....	35
Figura 20. Microscopia óptica de luz transmitida do ensaio para calibração da posição (x-y) em função da tensão aplicada. Cada ponto branco representa um disparo do laser de $CO_2$ na fita adesiva. Tensões nominais: a)1,5 b)1,0 c)0,75 d)0,5. ....	41
Figura 21. Exemplo da curva de calibração de posição no eixo x em função tensão aplicada. ...	42
Figura 22. Curva de calibração do forno de pré-aquecimento. Para manter a temperatura da amostra em $400^\circ C$ o termostato do forno deve permanecer no numeral 6. ....	43
Figura 23. Temperatura máxima atingida no encontro do laser com a superfície da amostra, aproximadamente de $570^\circ C$ . Utilizando velocidade de varredura de $8mm/min$ . ....	44

Figura 24. Temperatura máxima atingida no encontro do laser com a superfície da amostra, aproximadamente de 570°C. Utilizando velocidade de varredura de 0,3mm/min.....	44
Figura 25. Relação linear entre os logaritmos da taxa de aquecimento e da velocidade de varredura do laser.....	45
Figura 26. Micrografia óptica de luz transmitida mostrando trincas na amostra devido ao excesso de potência aplicada.....	47
Figura 27. Micrografia óptica de luz transmitida evidenciando marcações devido a certa descontinuidade do sistema. ....	48
Figura 28. Curva de calorimetria exploratória diferencial do vidro fabricado usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min e 30mg de fragmentos do vidro. ....	49
Figura 29. Difração de raios X do vidro cristalizado a (a) alta velocidade de escaneamento (8mm/min) e (b) baixa velocidade de escaneamento (0,1mm/min).....	50
Figura 30. Micrografia óptica de luz transmitida da região da amostra após ser irradiada a laser em diferentes velocidades de varredura. A velocidade diminui de “A” para “C”. ....	51
Figura 31. Micrografia óptica de luz transmitida de uma região da amostra após ser irradiada a laser identificando as dimensões da região cristalizada.....	52
Figura 32. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da região transversal da amostra cristalizada a laser em alta velocidade de irradiação (8mm/min). ....	53
Figura 33. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da região transversal da amostra cristalizada a laser em velocidade de irradiação média (1mm/min). ....	53
Figura 34. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da região transversal da amostra cristalizada a laser em baixa velocidade de irradiação (0,1mm/min).....	54
Figura 35. Dependência da profundidade da zona afetada pelo calor da região cristalizada com a velocidade de varredura do laser. A linha tracejada é um guia para o olho. ....	55
Figura 36. Relação linear entre o espaçamento interfásico e a raiz quadrada do inverso da velocidade de irradiação. O espaçamento interfásico foi medido a 20 e 50 µm de profundidade em relação à superfície da amostra.....	58

## 1 INTRODUÇÃO

A ciência e a tecnologia têm estimulado, crescente e constantemente, o desenvolvimento de novos materiais com propriedades inovadoras. Uma das bases centrais desse desenvolvimento é o processamento otimizado, isto é, encontrar caminhos mais rápidos, economicamente mais favoráveis e de melhor qualidade. Nesse sentido, os lasers têm sido amplamente utilizados nas últimas três décadas como rota de processamento de materiais, tais como, perfuração, corte e soldagem, tratamento térmico de superfícies e sinterização, solidificação direcional aplicada ao crescimento de fibras monocristalinas, produção de materiais eutéticos, cristalização superficial e texturização em materiais vítreos, entre outras [1].

A maioria das aplicações do processamento a laser baseia-se nos efeitos térmicos causados pela radiação laser absorvida pelo material, que produz mudanças estruturais. O controle dos parâmetros de aquecimento a laser, como por exemplo, forma do feixe, potência e tempo de radiação, se torna essencial para essas aplicações. Um exemplo importante da aplicação da técnica de aquecimento a laser diz respeito à solidificação direcional de compostos de alta temperatura de fusão [2].

Os materiais cerâmicos solidificados direcionalmente revelam estruturas particulares que despertam a ideia das muitas combinações de materiais diferentes com propriedades sinérgicas que se podem obter com esse tipo de processamento. Os vários sistemas eutéticos solidificados direcionalmente são estudados buscando não só a excelente resposta mecânica e a estabilidade térmica e química, mas, sobretudo aplicações funcionais desses materiais [3].

Os trabalhos anteriores baseados na utilização de lasers para processamentos ou tratamentos superficiais foram focados principalmente em materiais cristalinos, contudo a cristalização induzida por laser em vidros vem recebendo muita atenção, uma vez que é possível o tratamento térmico localizado (ou cristalização) em uma região selecionada do vidro [4], pode-se, por exemplo, usar um pequeno diâmetro do feixe (spot ~200  $\mu\text{m}$ ) para escrever linhas cristalinas em fundo amorfo [5]. Dessa maneira, tem-se uma janela para

investigação de sistemas vitrocerâmicos cuja microestrutura desenvolvida muitas vezes apresenta grande potencial inovador.

Nesta dissertação de mestrado com ênfase em desenvolvimento tecnológico foi apresentado inicialmente uma breve introdução sobre a importância do laser como rota de processamento de materiais, como por exemplo, as vitrocerâmicas que são materiais de alto potencial inovador. Em seguida foram apresentados os objetivos desse trabalho e uma revisão bibliográfica dotada também de considerações teóricas importantes para um melhor entendimento do mesmo. Depois de esclarecido o conhecimento básico necessário, expôs-se a técnica de cristalização à laser desenvolvida seguida dos materiais e métodos utilizados. Por fim, encontram-se os resultados alcançados discutidos e as conclusões obtidas.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho tem o objetivo de desenvolver e implantar nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar um sistema versátil e programável, de baixo custo, que execute a técnica microprocessada de tratamento superficial a laser capaz de realizar a cristalização controlada e localizada na superfície de sistemas vítreos.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

Para alcançar o objetivo maior, optou-se por trabalhar com um vidro modelo de composição eutética do sistema  $\text{LiO}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO.SiO}_2$  previamente estudado no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) [6–8], a fim de:

- Verificar a possibilidade do controle da microestrutura por meio do sistema desenvolvido;

- Conferir a aplicabilidade do modelo similar ao proposto por Jackson-Hunt [9] para a solidificação de compostos eutéticos, onde uma dependência do espaçamento interfásico com a velocidade de solidificação é estabelecida.



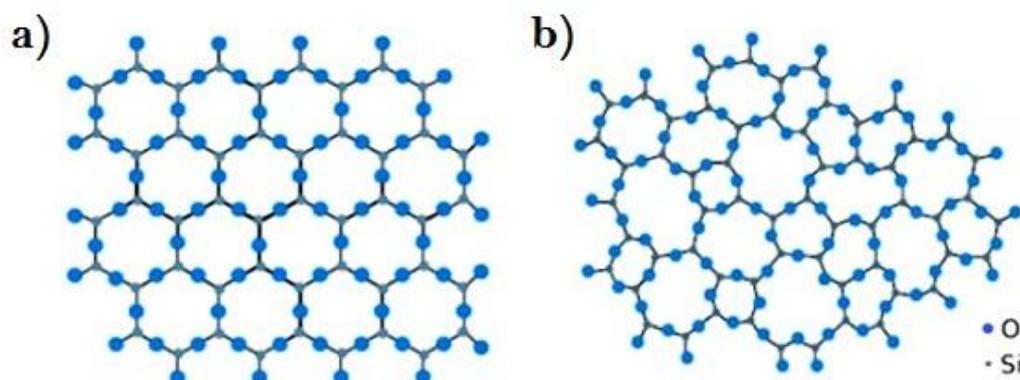
## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Vidros

#### 2.1.1 Definição

Muitas são as definições para vidros que surgiram ao longo dos anos, ora era dito um líquido, ora dito um sólido, mas a complexidade do estado vítreo acarreta suas próprias características. Recentemente uma nova definição adequada aos vidros seria “um material (ou estado) de não-equilíbrio da matéria condensada, não-cristalino, que exhibe o fenômeno de transição vítrea. Sua estrutura é similar a estrutura de seu líquido super-resfriado precursor, e este relaxa espontaneamente em direção ao estado super-resfriado”[10].

A vitrificação consiste em um super-resfriamento de um líquido cristalizável, cuja elevada taxa de resfriamento promove o congelamento da estrutura do líquido, impossibilitando os rearranjos estruturais necessários para ocorrer a cristalização do líquido [7, 8]. Segundo William Zachariasen [13], a diferenciação entre um cristal e um vidro é dada pela presença de periodicidade e simetria a longo alcance em uma rede tridimensional, no primeiro caso, e pela ausência da mesma no segundo caso, como apresentado esquematicamente na Figura 1.

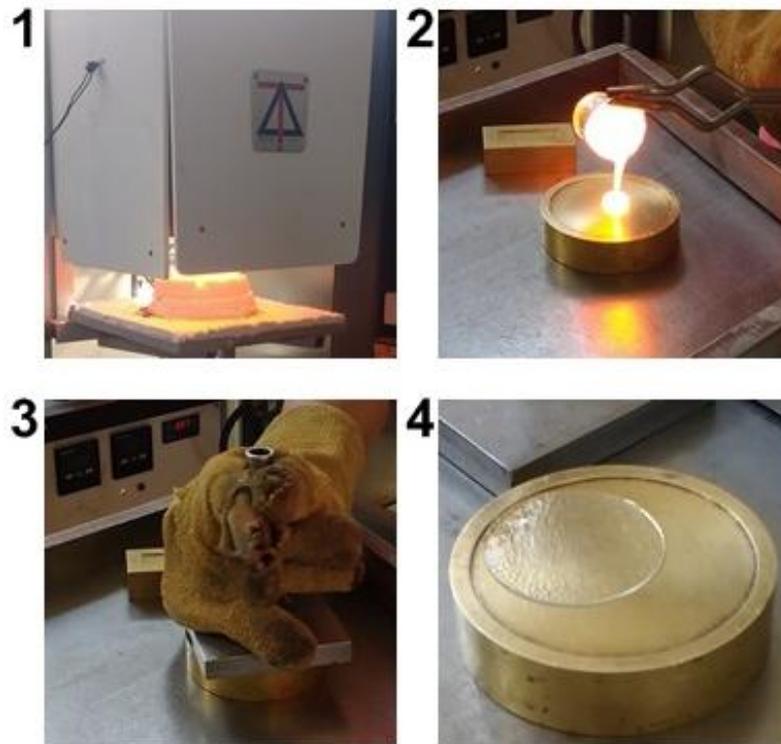


**Figura 1.** Representação esquemática bidimensional de uma estrutura atômica a) Cristalina de um silicato e b) Vítreo (Fonte: Adaptado de [14]).

Como qualquer material sólido, o vidro possui rigidez e elasticidade mecânica, pode ser riscado e até fraturado, mas igualmente ao comportamento de um líquido, o vidro exibe fluxo viscoso e relaxa continuamente em direção ao estado líquido super-resfriado, além de ter a estrutura muito semelhante a do seu líquido precursor. Contudo, os vidros também possuem propriedades que são únicas para o estado vítreo devido à sua natureza fora do equilíbrio.

### **2.1.2 Processo de Preparação via Fundido**

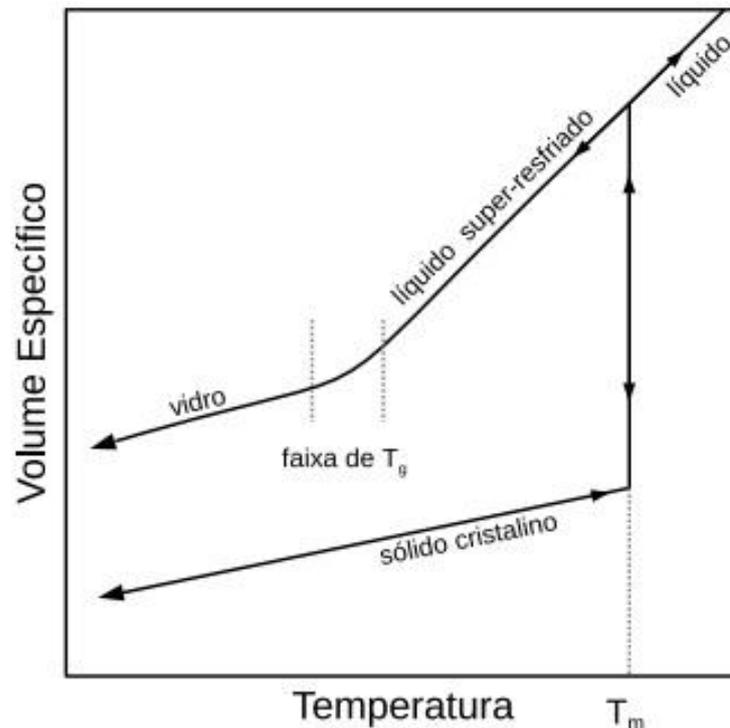
A sílica destaca-se como o principal constituinte, ou seja, é o constituinte em maior proporção na formulação nominal do vidro. Outros constituintes são adicionados de acordo com suas características específicas dependendo da aplicação desejada [14]. Alguns materiais apresentam maior facilidade em formarem vidros, uma vez que demandam de taxas de resfriamento baixas, são ditos *bons formadores de vidro*. Mas além desses, existem os materiais os quais somente altas taxas de resfriamento permitem que o fundido vitrifique, e nesses casos, utilizam-se técnicas como “Splat Cooling”, onde a prensagem do material entre placas metálicas remove o calor rapidamente [15]. Na Figura 2 pode-se visualizar a sequência de passos realizados na execução dessa técnica.



**Figura 2.** Passo a passo da fabricação de vidro pela técnica de Splat Cooling. (1) Fusão dos constituintes; (2) Verte-se a massa fundida; (3) Prensagem entre placas metálicas; (4) Vidro pronto.

Os vidros são produzidos majoritariamente pelo método de fusão-resfriamento. Inicia-se com a fusão dos componentes a altas temperaturas, seguida do resfriamento da massa vítrea. Modificações no arranjo estrutural da massa fundida ocorrem simultaneamente ao resfriamento, e dependendo da taxa de resfriamento o percurso percorrido pode implicar em resultados distintos [16].

A Figura 3 ilustra esquematicamente o comportamento do volume específico em função da temperatura para as possíveis rotas de resfriamento de um líquido cristalizável.



**Figura 3.** Representação esquemática do comportamento do volume específico em função da temperatura durante o resfriamento de um líquido cristalizável (Fonte: [15])

Partindo-se do estado líquido e diminuindo gradativamente a temperatura, chegamos à temperatura de fusão ( $T_m$ ), na qual pode ocorrer tanto a cristalização do material, associado possivelmente a uma contração do volume específico (existem exceções como, por exemplo, água e silício), como a passagem a um estado de líquido super-resfriado, nesse caso, a taxa de contração de volume não varia bruscamente. O material necessita de um determinado intervalo de tempo para promover a organização de sua estrutura, logo, para formar cristais a taxa de resfriamento deve ser lenta. O resfriamento rápido se faz importante quando se deseja que o líquido permaneça no estado metaestável, onde a mobilidade da estrutura é perdida antes de alcançar o ordenamento atômico [12, 13].

Continuando com a redução da temperatura, a mobilidade atômica torna-se cada vez menor, até atingir uma faixa de temperatura  $T_g$ , denominada temperatura de transição vítrea na qual os átomos começam a ter suas posições fixas. Abaixo desta temperatura a viscosidade é tão alta que

impossibilita qualquer movimento das moléculas e o material resultante é um vidro [11, 14].

## **2.2 Vitrocerâmicas**

### **2.2.1 Definição**

Os materiais vitrocerâmicos foram descobertos por acaso, no final dos anos 50, pelo pesquisador norte-americano Donald Stookey, da empresa Corning Glass. Stookey esqueceu um par de lentes de óculos durante toda a noite num forno aquecido, essas ficaram opacas, parcialmente cristalizadas, pois haviam se transformado em outro material, muito mais resistente, que recebeu o nome de vitrocerâmica. Desde então, vêm-se estudando novas composições e formas de produção desses materiais, que se mostraram úteis em diversas aplicações [19].

Segundo Zanotto [20], vitrocerâmicas são sólidos policristalinos obtidos através da cristalização controlada de vidros. A cristalização de vidros pode levar a uma ampla gama de vitrocerâmicas possuindo microestruturas e propriedades incomuns. Por isso, a importância científica e tecnológica da compreensão do controle dos mecanismos de cristalização do vidro [21].

### **2.2.2 Preparação de Vitrocerâmicas**

A cristalização controlada de materiais vítreos ocorre quando o vidro, contendo (ou não) um agente nucleante dissolvido, é submetido entre temperaturas próximas a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ). Como resultado desse processo, o vidro se transforma num novo material, dotado de características diferenciadas [20].

Dois processos fundamentais estão envolvidos neste estágio: a nucleação e o crescimento. A nucleação é caracterizada pela formação de pequenos núcleos na matriz vítrea, e após a formação do núcleo estável, a cristalização ocorre por crescimento das fases cristalinas [16]. É importante

determinar os parâmetros de nucleação e cristalização na preparação da vitrocerâmica para obter a microestrutura desejada e com as melhores propriedades.

O processo de cristalização depende da composição química do vidro e das condições térmicas como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de tratamento térmico. Com relação à distribuição espacial, os cristais podem se orientar aleatoriamente ou se orientar segundo um ou mais planos cristalográficos. A orientação dos cristais define a propriedade de textura, que por sua vez define a simetria do meio material. As propriedades físicas de uma vitrocerâmica resultam da combinação da fase vítrea e das propriedades cristalinas. Além da composição química, a microestrutura também influencia as propriedades físicas do material [22].

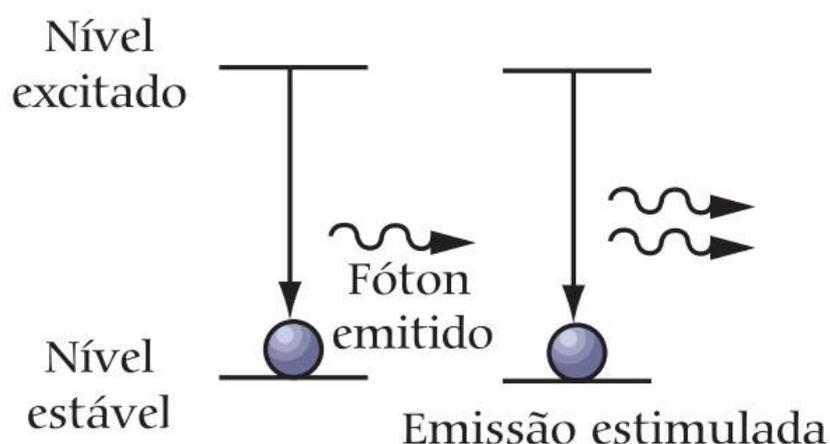
### 2.3 Laser

O termo LASER é uma sigla para "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation", ou seja, emissão estimulada de radiação, que define o princípio básico do funcionamento de um laser. Resumidamente, um átomo não permanece infinitamente em um estado excitado, eventualmente decairá, passando um elétron que ocupava um nível de maior energia  $E_s$  a ocupar um estado de menor energia  $E_i$ , e conseqüentemente, emitindo radiação eletromagnética. A radiação emitida pode ser descrita como um fóton de energia ( $E = E_s - E_i$ ), ou como um pacote de ondas de comprimento de onda  $\lambda$  e frequência  $f$ , que se relacionam como mostra a equação 8:

$$E = hc/\lambda = hf \quad (6)$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $c$  é a velocidade da luz. No entanto, o decaimento espontâneo de um átomo no estado excitado, pode estimular o decaimento espontâneo de outro átomo idêntico do estado  $E_s$  para o estado  $E_i$ , emitindo um segundo pacote de ondas com o mesmo comprimento de onda. Este, então, é o fenômeno da emissão estimulada de radiação, apresentado

esquemáticamente na Figura 4. A propriedade de coerência se dá pela propagação desses dois pacotes de onda juntos no espaço, na mesma direção, em fase um com o outro e polarizados segundo o mesmo plano. Ainda, outra característica especial do feixe laser, que o torna particularmente útil para fins práticos, é seu elevado grau de colimação, que facilita seu manuseio e permite concentrar sua potência [23].



**Figura 4.** Representação esquemática do princípio da emissão estimulada de radiação (Fonte: Adaptado de [24]).

Um laser possui três partes principais, sendo a primeira delas o chamado meio ativo, que pode ser gasoso, sólido ou líquido. Essa parte contém átomos ou moléculas, que por sua vez contêm os elétrons que, através dos saltos de níveis de energia emitem fótons, que finalmente constituem a luz laser. A segunda parte principal do laser é constituída de uma fonte externa de energia, cuja função é de produzir estados excitados, a fim de que nos decaimentos haja produção de luz. Por fim, a terceira parte, a cavidade ótica, é responsável por fazer com que os fótons que emergem do sistema voltem para ele, produzindo mais e mais emissão estimulada, para isso, espelho são postos nas extremidades da cavidade provocando a reflexão dos fótons [24].

Os modernos lasers de dióxido de carbono são reconhecidos como dispositivos altamente confiáveis, que podem ser usados para corte, soldagem, tratamento térmico, perfuração, marcação e entre diversas outras aplicações. Esse tipo de laser emite um feixe de energia infravermelha com um

comprimento de onda de aproximadamente  $10,6\mu\text{m}$ . O diâmetro do feixe e sua divergência variam de laser para laser, mas tipicamente, um laser de  $0,5\text{kW}$  o feixe pode ter um diâmetro de  $6\text{-}8\text{mm}$  e uma divergência de alguns miliradianos (mra), enquanto um laser de  $2\text{kW}$  pode ter um diâmetro de  $15\text{-}20\text{mm}$  e uma divergência de  $1\text{ mrad}$  [25].

### 2.3.1 Cristalização a Laser e Estado da Arte

A cristalização a laser em vidros pode ser realizada de duas maneiras distintas. Em uma delas utiliza-se como meio ativo materiais cerâmicos dopados com íons de terras raras como, por exemplo,  $\text{YAG:Nd}^{3+}$ , que emitem na região do infravermelho próximo [26]. Contudo, isso só é possível para os vidros que contêm elementos de terras raras, pois são aquecidas seletivamente as regiões locais em torno dos íons das terras raras. Neste caso, o tratamento térmico usa íons de terras raras para causar uma transição eletrônica contínua e, portanto, um acoplamento elétron-fonon contínuo, induzindo efeitos térmicos. Outra maneira de promover a cristalização de vidros seria pela irradiação a laser  $\text{CO}_2$ , que atua diretamente no acoplamento fóton-fônion, ao mesmo tempo em que aquece toda a região, e neste caso serve para qualquer tipo de vidro óxido (devido a elevada absorção óptica em  $10,6\mu\text{m}$ ), incluindo os que contem elementos de terras raras [27].

O processo de cristalização superficial induzido por um laser de  $\text{CO}_2$  foi observado pela primeira vez em 1993 por Mai [28] para o sistema de vidro  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  dopado com  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ . Usando uma fonte de laser de  $\text{CO}_2$ , foi demonstrado que a cristalização superficial poderia ser facilmente alcançada e que a espessura da região cristalina depende do tempo de irradiação. Ainda, o mecanismo de modificação da superfície depende principalmente da composição da amostra, da potência do laser utilizado e do tempo de exposição à radiação [29].

Pode-se perceber a importância das vitrocerâmicas para aplicações que necessitam de propriedades elétricas, eletrônicas, magnéticas, ópticas, térmicas ou químicas, que sejam excepcionais. Isso alimenta o fato de que as

vitrocerâmicas são a escolha preferida em muitos campos técnicos de consumo, ópticos, odontológicos, ortopédicos, elétricos, eletrônicos e arquitetônicos. O procedimento de cristalização controlada conhecido como *Ceramming* é a atenção principal no desenvolvimento de produtos, onde a cristalização induzida por laser é uma alternativa atraente para proporcionar funcionalidades inovadoras aos materiais vitrocerâmicos [30].

Stone et. al. (2015) [5], propuseram a escrita direta a laser de guias de ondas monocristalinos em vidro como uma rota de fabricação de circuitos integrados fotônicos, fundamentais para a tecnologia de telecomunicações. Esse tipo de sistema substitui sistemas de grandes componentes discretos que fornecem funções individuais. É visto que a capacidade de modelar recursos cristalinos e guias de ondas no vidro com laser, ampliam as potenciais capacidades dos circuitos integrados fotônicos, permitindo a incorporação de funcionalidades não lineares ópticas de segunda ordem, necessárias em aplicações que não só transportam, mas também manipulam sinais fotônicos, como moduladores e conversores de comprimento de onda.

No campo da optoeletrônica, Kim et. al. (2018) [31], estudaram o efeito do tamanho de grão sobre o desempenho de um dispositivo de diodos emissores de luz via cristalização a laser. Sendo as perovskitas híbridas grande promessa para aplicações de emissões de luz como células solares, diodos emissores de luz (LEDs), foto-detector e laser. O tratamento térmico converte filmes precursores processados em solução em fase de perovskita, por isso a estratégia de cristalização bem controlada foi baseada em irradiação laser para células solares de alta performance, alcançando resultados como: tamanho de grão pequeno pode aumentar a eficiência desses dispositivos.

No que diz respeito à nanoescala, a cristalização a laser de muitos materiais funcionais (semicondutores, magnéticos, plasmônicos, optoeletrônicos, supercondutores, ferroelétricos) parece resolver diversos problemas relacionados à baixa cristalinidade e alta densidade de defeitos em filmes finos. A cristalização a laser de filmes finos de materiais plasmônicos torna-se importante para aplicações em guias de onda plasmônicas avançadas em micro ou nanoescala ou em outras aplicações como litografia ou

amplificação de luz. Ainda, GaAs, um semiconductor de faixa livre, tem muitas aplicações em óptica e dispositivos optoeletrônicos, e a cristalização a laser pode resolver problemas com a degradação de cristalinidade, comum em películas de menor espessura. Assim, a flexibilidade, seletividade, capacidade de controle e a escalabilidade tornam a técnica de cristalização a laser uma técnica ideal para várias aplicações em escala industrial [32].

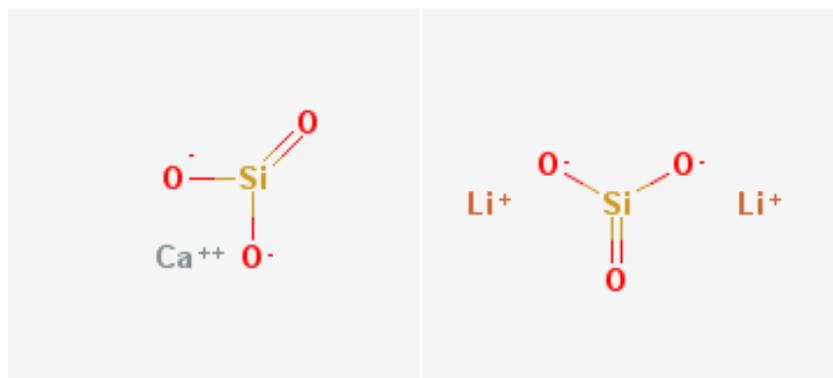
O objetivo da cristalização superficial é obter uma melhora de propriedades sem causar deterioração da transparência óptica do vidro. Por exemplo, o aprimoramento da resistência mecânica do vidro pode ser conseguido gerando um estresse compressivo permanente na superfície devido à presença de cristais finos de menor coeficiente de expansão térmica do que o vidro interior não cristalizado [28].

Dessa maneira, a aplicação da tecnologia de cristalização a laser para o alcance de vitrocerâmicas com microestruturas eutéticas pode se mostrar promissor em aplicações de desenvolvimento de dispositivos, como principalmente diversos tipos de sensores.

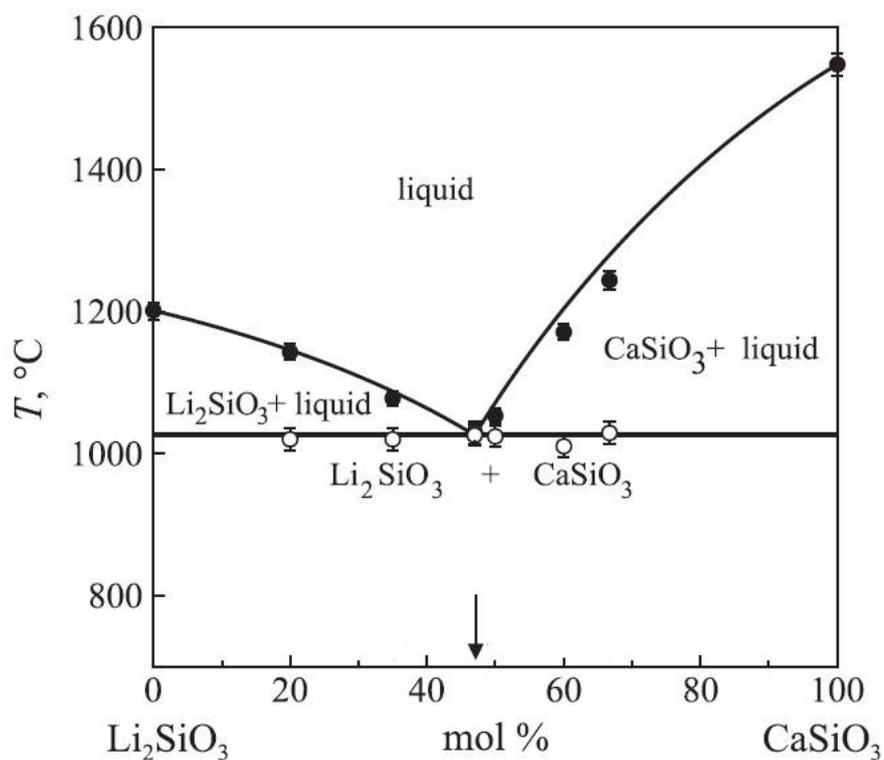
## **2.4 Compostos Eutéticos**

### **2.4.1 O Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{SiO}_2$**

O sistema de formação de vidro  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  possibilita a obtenção de fases de metassilicato de cálcio ( $\text{CaSiO}_3$ ) e metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) com morfologias alongadas que podem levar a vitrocerâmicas resistentes, contudo são escassas as publicações que exploram a potencialidade desse sistema [8]. Suas respectivas estruturas locais são ilustradas em 2D (Fig. 5). O diagrama de fases binário  $\text{Li}_2\text{SiO}_3-\text{CaSiO}_3$ , apresenta um eutético relativamente simples, como pode-se observar a seguir na Figura 6. Segundo os estudos de Fokin et. al. [6], os vidros desse sistema com composições próximas do eutético (aproximadamente 47% mol  $\text{CaSiO}_3$ ) cristalizam apenas na superfície da amostra.



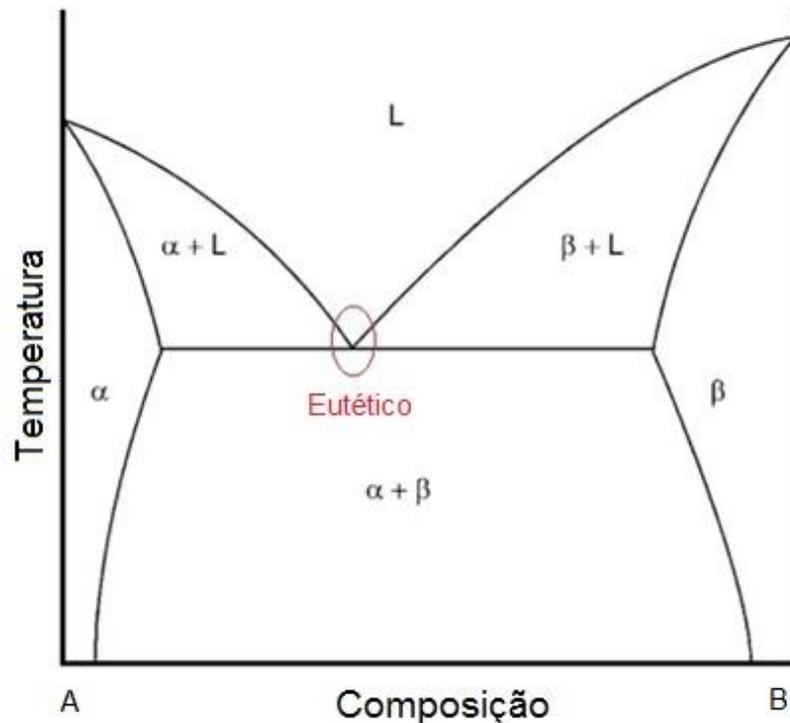
**Figura 5.** Estruturas 2D dos compostos metassilicato de cálcio e metassilicato de lítio, respectivamente (Fonte: pubchem.ncbi.nlm.nih.gov).



**Figura 6.** Diagrama de fases do sistema metassilicato de cálcio- metassilicato de lítio. Os pontos são estimados a partir de curvas DSC. (Fonte: Adaptado de [7]).

### 2.4.2 Fase Eutética

Eutético refere-se a uma parte específica de um diagrama de fase no qual um líquido homogêneo solidifica em duas fases sólidas diferentes, como representado esquematicamente na Figura 7.



**Figura 7.** Representação esquemática de um diagrama de fases eutético (Fonte: Adaptado de [33]).

A microestrutura eutética consiste em duas fases com composições distintas em um mesmo composto. Muitas vezes, as fases de um único cristal crescem ao longo de uma direção para minimizar a energia interfacial e especialmente para gerar a aplicação desejada [3].

Para as cerâmicas eutéticas produzidas por solidificação direcional, ocorre que o estreito espaçamento interlaminar, associado com a ausência de contornos de grãos, dificulta a propagação de defeitos e aumenta significativamente suas propriedades mecânicas em determinadas direções [34]. Além disso, o espaçamento interlaminar de eutéticos pode ser controlado pela taxa de solidificação [35].

A microestrutura eutética bem definida, existente em uma ampla gama de materiais, tornam esses compostos candidatos promissores para aplicações de alta temperatura onde é necessária uma combinação de resistência, estabilidade térmica e inércia química [35]. A distribuição das fases constituintes de eutéticos altamente alinhados oferece novas aplicações além das estruturais. Em particular, materiais eutéticos orientados são bons

candidatos para aplicações eletrônicas e ópticas [36]. É sabido que o laser é uma ferramenta muito útil para a cristalização controlada de vidros, podendo ser um potencial processamento no que diz respeito à obtenção de microestruturas eutéticas alinhadas.

## 2.5 Relação Jackson-Hunt

Jackson e Hunt desenvolveram uma análise da dinâmica de solidificação eutética com base na solução das equações de difusão. O crescimento lamelar eutético geralmente ocorre em condições onde o crescimento é bastante rápido e a temperatura da interface está próxima da temperatura eutética. Jackson e colaboradores aplicaram um único tratamento na equação de difusão considerando que a região da interface em um eutético possa ser isotérmica [9].

A diferença entre a temperatura eutética de equilíbrio ( $T_{eu}$ ) e a temperatura real da interface ( $T_i$ ) pode ser dividida em duas partes: primeiro a composição varia em toda a interface, de modo que a temperatura de equilíbrio local não é  $T_{eu}$ ; segundo a interface é curva, de modo que a temperatura de equilíbrio local é deprimida de acordo com a relação Gibbs-Thompson. Isso pode ser escrito como [9]:

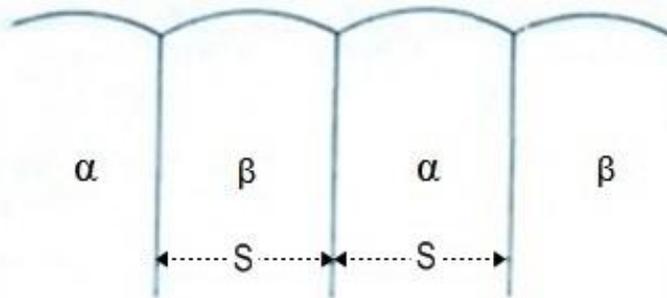
$$T_{eu} - T_i = \Delta T = m\Delta C(x) + \left(\frac{a}{r(x)}\right) \quad (1)$$

onde  $m$  é a inclinação da linha *liquidus* no diagrama de equilíbrio,  $\Delta C(x)$  é a composição eutética menos a composição da interface em um ponto  $x$ ,  $r(x)$  é o raio de curvatura da interface no ponto  $x$  e  $a$  é uma constante dada por [9]:

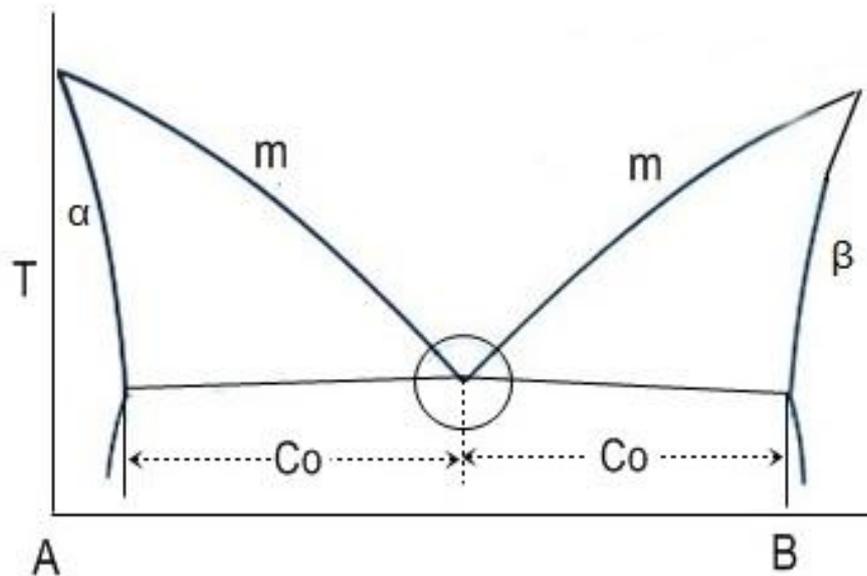
$$a = (\sigma T_E / L) \quad (2)$$

onde  $\sigma$  é a energia livre interfacial,  $T_E$  é a temperatura de equilíbrio e  $L$  é o calor latente da fusão.

Na Figura 8 observa-se uma interface lamelar contendo as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , onde  $S$  representa o espaçamento interfásico. Um diagrama de fases de um eutético 50-50 dado pela temperatura em função da composição está ilustrado na Figura 9.



**Figura 8.** Esquematização de uma Interface lamelar contendo uma fase  $\alpha$  e uma fase  $\beta$ .  $S$  representa espaçamento interfásico (Fonte: Adaptado de [9]).



**Figura 9.** Representação de um diagrama de fases eutético. Temperatura em função da Composição. ( $\alpha$ : fase,  $\beta$ : fase,  $m$ : inclinação da linha liquidus,  $C_0$ : composição eutética). (Fonte: Adaptado de [9]).

A difusão no líquido obedece à equação no estado estacionário

$$\nabla^2 C = 0 \quad (3)$$

onde a origem do sistema de coordenadas está no centro da interface e solução é independente de  $Z$  (direção paralela às lamelas na interface) [9]. É importante enfatizar que estes cálculos pressupõem a condição de “acoplamento” entre as fases durante a solidificação, ou seja, uma fase influencia a outra, logo, não são fases independentes.

É necessária uma condição, além da Eq. (1) para determinar a relação entre espaçamento interfásico ( $S$ ), variação de temperatura ( $\Delta T$ ) e a velocidade de solidificação  $v$ . Considerando que a taxa de crescimento seja máxima, esta condição pode ser obtida como [9]:

$$S^2 v = \frac{(8\sigma T_E D \text{sen}(\alpha))}{LmC_o} \quad (4)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão no líquido, lembrando que  $\sigma$  é a energia livre interfacial,  $T_E$  é a temperatura de equilíbrio,  $\alpha$  é uma constante,  $L$  é o calor latente da fusão,  $m$  é a inclinação da linha líquidus e  $C_o$  é a composição eutética [9].

O lado direito da Eq. (4) pode ainda ser representado por uma constante  $K$ , resultando na simplificação:

$$S^2 v = k \quad (5)$$

Apesar deste relação ter sido desenvolvida e amplamente verificada para o processo de solidificação de compostos eutéticos, e não para processos de cristalização em vidros, a importância desta relação é evidenciar que o espaçamento médio das fases em um eutético binário pode ser modificado alterando-se a taxa de solidificação [37]. Em outras palavras, as propriedades físicas e químicas do material dependem da microestrutura formada, assim, uma vez que a relação Jackson-Hunt é obedecida, se torna possível o controle das propriedades através do ajuste da microestrutura, por meio do controle da velocidade de solidificação.

## 2.6 Nucleação Não-Isotérmica

Quando um vidro é aquecido a uma taxa constante, os núcleos de cristal são formados em temperatura mais baixa e crescem em tamanho a temperaturas mais altas sem qualquer aumento no número. O número de núcleos ( $N$ ) formado por unidade de volume no decorrer do aquecimento da temperatura ambiente ( $T_r$ ) até uma certa temperatura ( $T$ ) é expresso como [38]:

$$N = \int_0^t I(T) dt = \left(\frac{1}{\alpha}\right) \int_{T_r}^T I(T) dT = \left(\frac{N_0}{\alpha}\right) \quad (6)$$

onde  $\alpha = dT/dt$  é a taxa de aquecimento e  $I(T)$  é a taxa de nucleação.

Observamos pela equação (6) que o número de núcleos e a taxa de aquecimento são grandezas inversamente proporcionais. Sabemos também que quanto maior o número de núcleos presente, menor o espaçamento interfásico ( $S$ ), logo:

$$N \propto \left(\frac{1}{S}\right) \quad (7)$$

Substituindo a Eq. 7 na Eq. 6, temos:

$$\left(\frac{N_0}{\alpha}\right) \propto \left(\frac{1}{S}\right) \quad (8)$$

Ou seja, a taxa de aquecimento é proporcional ao espaçamento interfásico:

$$\alpha \propto S \quad (9)$$

Ainda, a taxa de aquecimento, de alguma maneira, também é proporcional à velocidade de varredura do laser ( $v$ ):

$$\alpha \propto v^\beta \quad (10)$$

onde  $\beta$  é uma constante maior que zero.

Substituindo a Eq. 9 na Eq. 10, temos:

$$S \propto v^\beta \quad (11)$$

Com isso, distinguem-se dois tipos de comportamento para a microestrutura formada por meio do sistema de cristalização desenvolvido. No caso de uma nucleação não-isotérmica, a relação do espaçamento interfásico com a velocidade de solidificação está apresentada na Eq. 11, onde não necessariamente existe a condição de “acoplamento” entre as fases durante a cristalização, ou seja, o crescimento de uma fase pode, até certo ponto (desde que não estejam próximas), ser independente do crescimento da outra fase.

## 2.7 A Técnica de Cristalização à Laser Desenvolvida

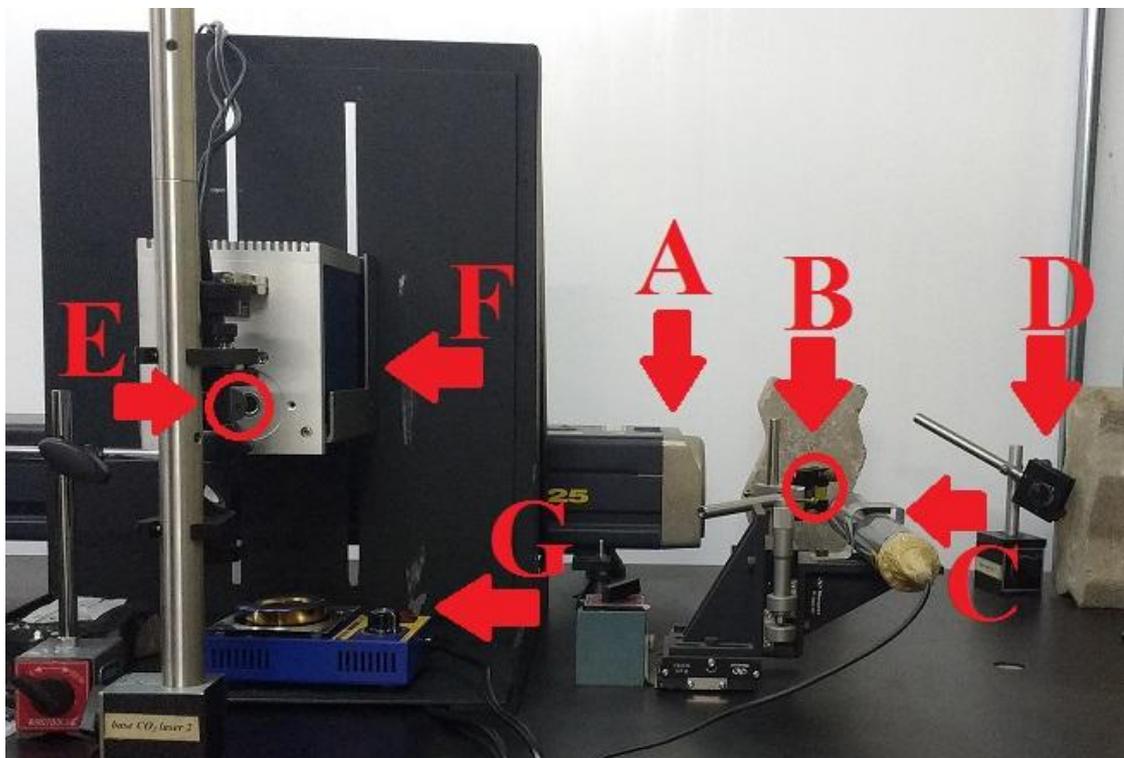
A fusão de uma superfície utilizando um laser é uma das técnicas para produzir eutéticos direcionalmente solidificados. Existem várias maneiras de fundir uma superfície. Uma delas é através de um feixe de laser de CO<sub>2</sub> de alta potência em forma de linha ou de um ponto que se move rapidamente em uma direção [37].

A Figura 10 apresenta o hardware do sistema de cristalização superficial desenvolvido que essencialmente é composto por: uma fonte de raio laser de CO<sub>2</sub>, a qual é acoplada a um laser guia de He-Ne (632μm), esses passam por divisor de feixe de ZnSe e são direcionados para um arranjo de espelhos posicionados de maneira a refletirem os mesmos até um filtro espacial de grafite (Fig.10). Esse filtro serve para eliminar as irregularidades do feixe, garantindo dessa forma, uma geometria circular e um diâmetro específico. Em sequência, o feixe entra em um sistema galvanométrico, cujas especificações estão apresentadas na Tabela 1, composto por dois espelhos

posicionados em ângulos que se movem de acordo com a tensão (DC) aplicada e o tempo, essas variáveis são processadas pelo software para que a amostra seja irradiada no design desejado.

Na saída do sistema galvanométrico existe a presença de uma lente de ZnSe para manter o feixe no ponto de foco, independentemente do ângulo do feixe de laser, esse tipo de lente é nomeada lente F-theta. As lentes F-theta são projetadas com uma distorção de barril que produz um deslocamento linear com  $\theta$ . Essa resposta simples elimina a necessidade de correções eletrônicas complicadas e permite um sistema de digitalização rápido, relativamente barato e compacto. Essas lentes são capazes de produzir um melhor foco, que se traduz em maior resolução espacial. Mais importante ainda, o tamanho do ponto (resolução e intensidade) é quase constante em todo o plano da imagem [39].

Ainda, as amostras são posicionadas em um forno com o intuito de promover um pré-aquecimento para evitar rachaduras devido a choques térmicos.

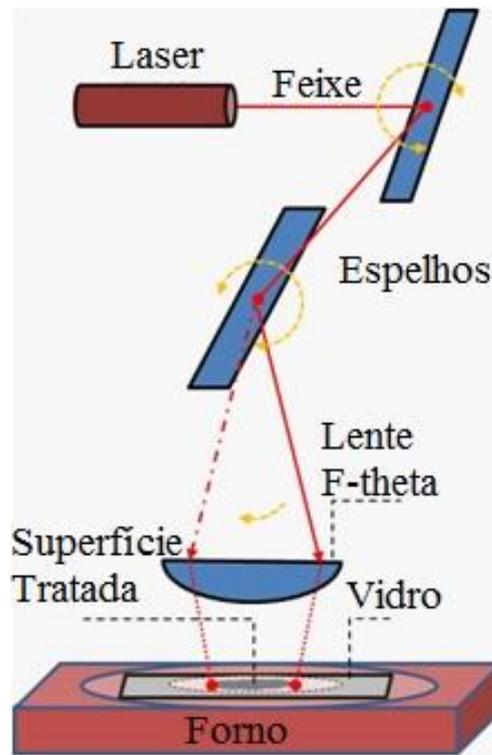


**Figura 10.** Sistema de irradiação a laser composto por um (A) Laser de CO<sub>2</sub> (B) Divisor de feixe (C) Laser guia (D) Arranjo de espelhos (E) Filtro espacial de grafite (F) Sistema X-Y galvanométrico (G) Forno.

**Tabela 1.** Especificações técnicas do sistema galvanométrico.

Tempo de resposta do sistema	< 0.6ms
Impedância de entrada	100K $\pm$ 1% O
Impedância de saída	1K $\pm$ 1% O
Taxa de entrada de localização	0.5V / °
Faixa de entrada de sinal de posição	$\pm$ 10V (max)
Intervalo de entrada do sinal de deslocamento da posição	$\pm$ 2V
Relação de saída da posição	0,5 V / °
Estabilidade do circuito eletrônico	20ppm /?
Tensão de entrada	+ 24V, -24V
Corrente máxima de entrada	10A
Corrente média de entrada	4A
Temperatura de operação	(-10) ~ 40°C

Quando o raio laser atinge a superfície da amostra vítrea, este promove o aquecimento da mesma, próximo ou acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), um gradiente de temperatura é então criado na região irradiada e por meio do controle computacional o feixe é deslocado ao longo de uma direção de varredura, proporcionando conseqüentemente um padrão de cristais com uma elevada orientação espacial [40]. Para uma melhor visualização do sistema uma representação esquemática simplificada está apresentada na Figura 11.



**Figura 11.** Representação esquemática do sistema de cristalização.

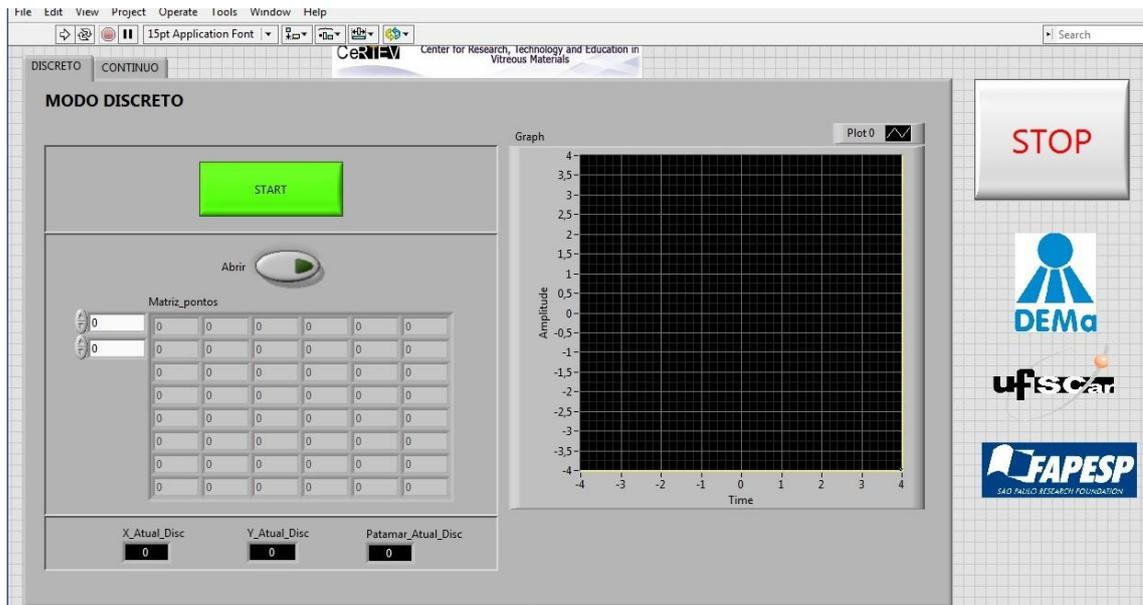
O software do presente sistema, criado em ambiente LabVIEW em parceria com a empresa Sensoft, consiste em reproduzir figuras das mais simples, como uma linha, até as mais complexas, desde que seja alimentado com as informações das variáveis (Posição, Tensão, Potência, Rampa de aquecimento, Tempo de permanência em cada ponto e Rampa de resfriamento) que podem variar ponto a ponto da imagem. O arquivo contendo essas informações, como mostra a Figura 12, é inserido pela interface do software (Fig. 13) e enviado para um dispositivo chamado MyRIO (Fig. 14 a) compatível com a linguagem LabVIEW (Fig. 14 b) e responsável por executar o programa.

O dispositivo MyRIO tem duas funções principais. A primeira delas é controlar a potência do laser e a segunda controlar as tensões do laser e do sistema galvanométrico. A tensão do laser varia de -5 a 5 Volts e as tensões do sistema galvo (x-y) variam de 0 a 5 Volts. Vale salientar que essa resolução mostrou-se movimentar o sistema x-y muito bruscamente, isto é, o movimento do laser na superfície da amostra não se apresentava contínuo ponto a ponto

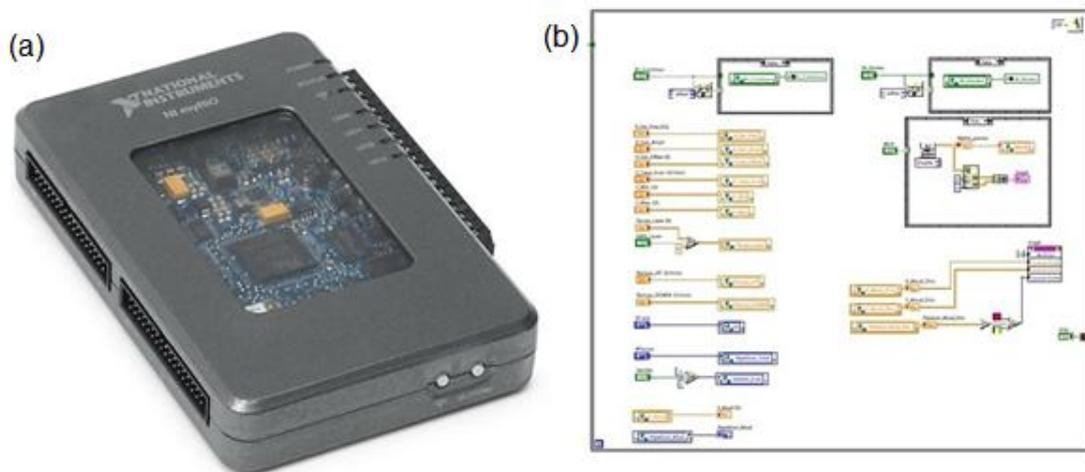
da imagem, mas em passos bruscos que provocavam marcações na região tratada, como será apresentado no tópico resultados (Fig. 26), e por essa razão, tais tensões passam por um divisor de tensão para o refinamento da resolução e conseqüentemente maior suavidade de movimentação do sistema.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Long Name	Posição	Tensao	Potência	Aquecimento	Tempo	Resfriamento
1	0	0	1,4	5	5E-4	0
2	0	5E-5	1,4	0	5E-4	0
3	0	1E-4	1,4	0	5E-4	0
4	0	1,5E-4	1,4	0	5E-4	0
5	0	2E-4	1,4	0	5E-4	0
6	0	2,5E-4	1,4	0	5E-4	0
7	0	3E-4	1,4	0	5E-4	0
8	0	3,5E-4	1,4	0	5E-4	0
9	0	4E-4	1,4	0	5E-4	0
10	0	4,5E-4	1,4	0	5E-4	0
11	...	...	...	...	...	...
12	0,3	2,99945	1,4	0	0,002	0
13	0,3	2,9995	1,4	0	0,002	0
14	0,3	2,99955	1,4	0	0,002	0
15	0,3	2,9996	1,4	0	0,002	0
16	0,3	2,99965	1,4	0	0,002	0
17	0,3	2,9997	1,4	0	0,002	0
18	0,3	2,99975	1,4	0	0,002	0
19	0,3	2,9998	1,4	0	0,002	0
20	0,3	2,99985	1,4	0	0,002	0
21	0,3	2,9999	1,4	0	0,002	0
22	0,3	2,99995	1,4	0	0,002	0
23	0,3	3	1,4	0	0,002	0
24	0,3	3	0	0	0	0

**Figura 12.** Representação simplificada do arquivo de variáveis que alimenta o software do sistema.

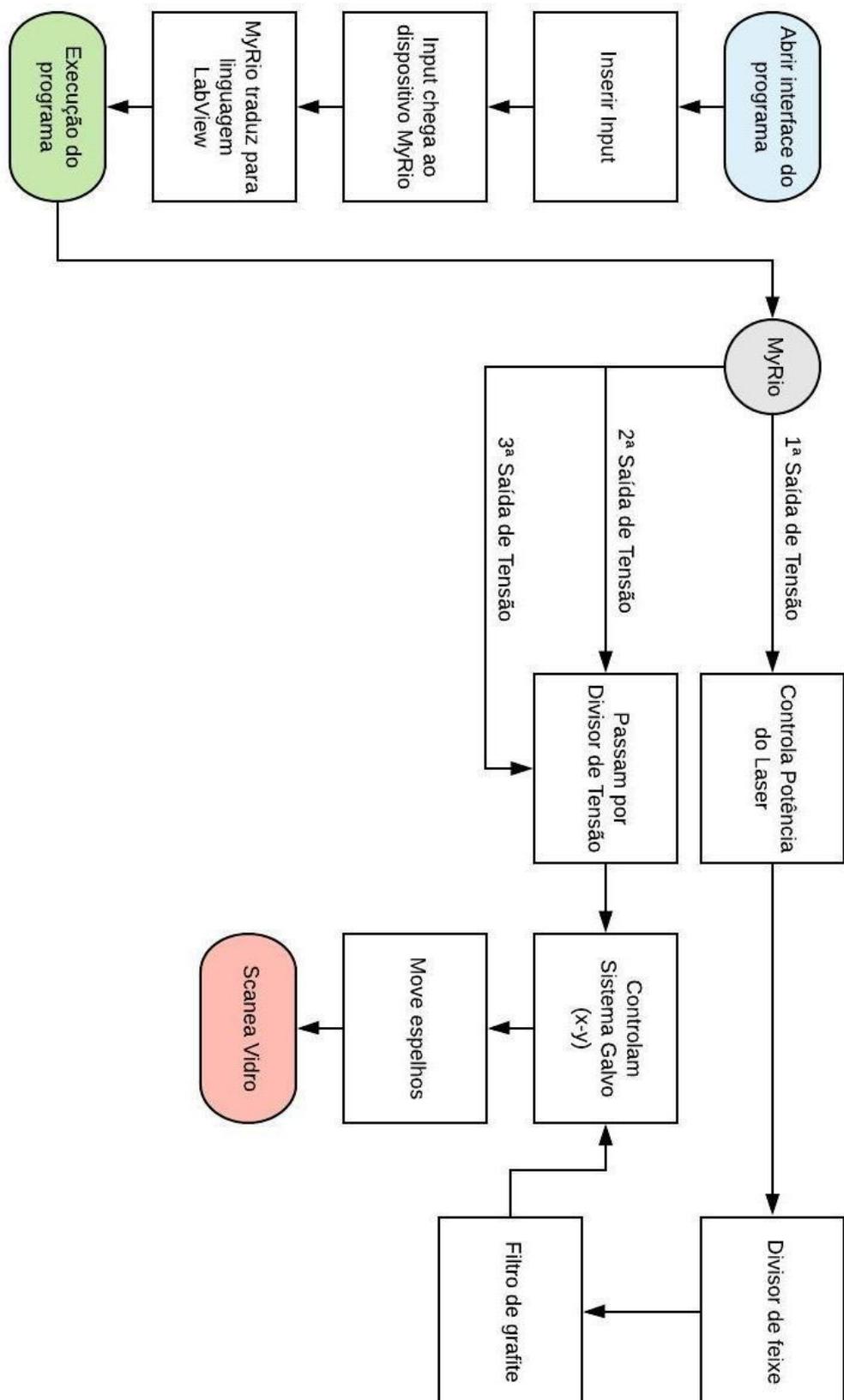


**Figura 13.** Interface do programa desenvolvido.



**Figura 14.** (a) Dispositivo de projeto de sistemas “MyRIO”. (b) Mapeamento do programa em linguagem LabVIEW

Para um melhor entendimento do software do sistema desenvolvido, apresenta-se na Figura 15 um fluxograma do seu funcionamento.

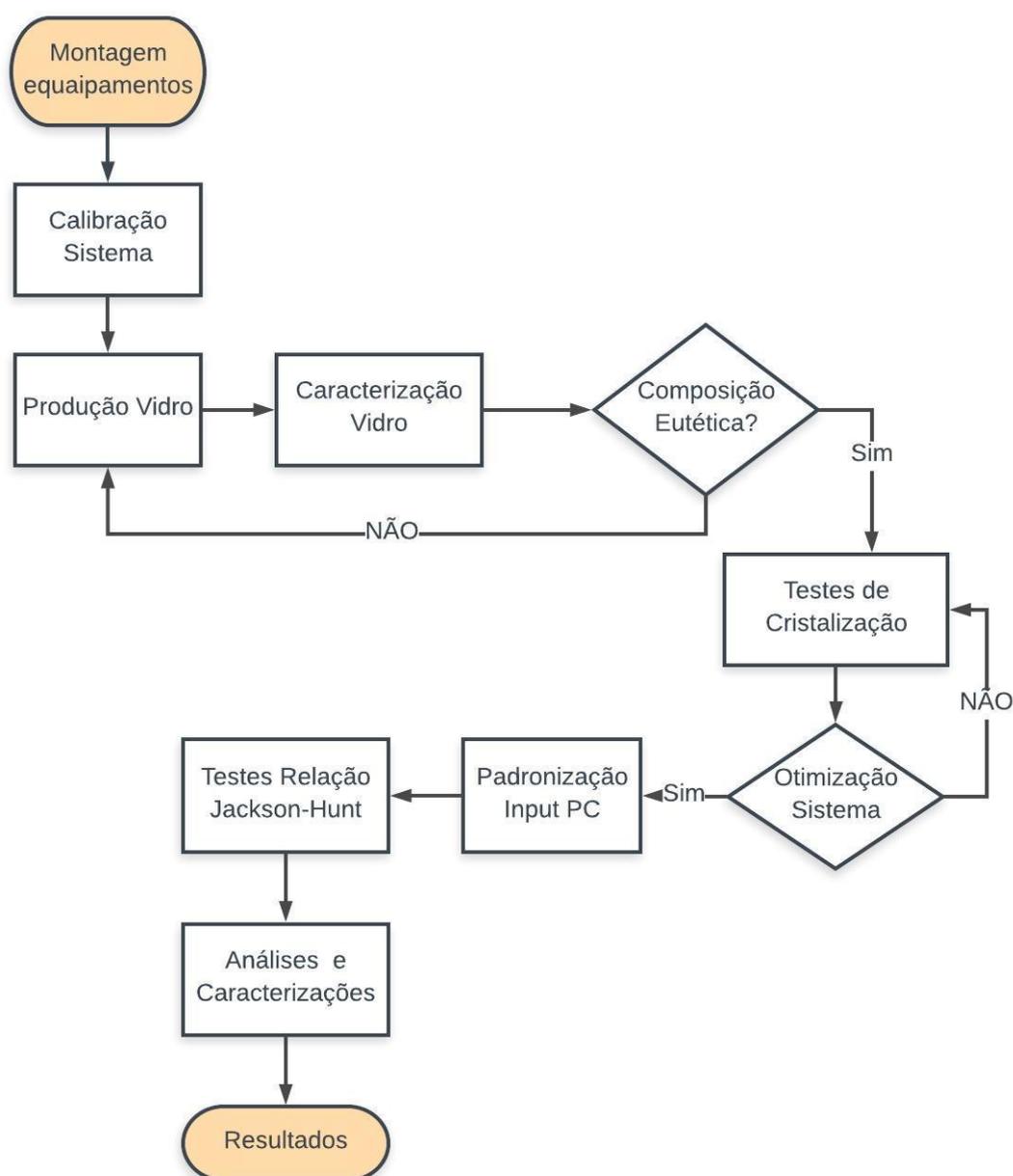


**Figura 15.** Fluxograma do funcionamento do Software do sistema desenvolvido.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente apresenta-se (Fig. 16) o processo geral realizado na execução deste trabalho. Partindo da montagem dos equipamentos que compõem o sistema de cristalização desenvolvido e finalizando com os resultados obtidos.



**Figura 16.** Fluxograma do processo global realizado na execução do trabalho.

### 3.1 Composição

A composição nominal usada para a síntese do vidro eutético desejado é 26,25%Li<sub>2</sub>O - 50%SiO<sub>2</sub> - 23,75%CaO (% em mol), partindo das seguintes matérias primas: carbonato de lítio (Oregon Labware, 99,99%), carbonato de cálcio (Sigma-Aldrich, 99,95%) e sílica (Zetasil 50/150, 99,99%).

### 3.2 Síntese do Vidro

Inicialmente foi realizada a secagem das matérias primas em estufa (FANEM, modelo 315SE) a 130°C por 24 horas. Logo após realizou-se a pesagem e a mistura (misturador SOLAB, modelo CFW08) dos reagentes por mais 24 horas para síntese de 45g de vidro. Para permitir a eliminação de parte do CO<sub>2</sub> e qualquer resíduo, além de garantir uma melhor homogeneidade efetuou-se a calcinação da mistura em aproximadamente 800°C, seguida de homogenização em almofariz de ágata com pistilo do mesmo material.

A mistura foi fundida em cadinho de platina na temperatura de 1200°C em um forno elétrico (DELTA INC.) e para garantir uma melhor homogeneidade da massa vítrea realizou-se a refusão do vidro por três vezes. Posteriormente, o fundido foi vertido em uma placa e pressionado por um pistão, ambos de aço inoxidável, a fim de ser resfriado rapidamente evitando a cristalização do vidro.

Por fim, submeteu-se o vidro a um tratamento térmico em uma mufla (FDG 7000) na temperatura de aproximadamente 400°C por 2 horas, a fim de aliviar as tensões residuais oriundas do resfriamento rápido.

### 3.3 Caracterização do Vidro

O vidro obtido foi caracterizado via DSC (Differential scanning calorimetry), visto que, a técnica permite acompanhar o comportamento do vidro em função da temperatura, identificando eventos endotérmicos ou exotérmicos ocasionados devido às transições de fase ou reações diversas que

sejam capazes de causar variações de calor. Quando uma substância cristaliza, por exemplo, ocorre um efeito exotérmico uma vez que a energia livre de um retículo é menor do que o estado vítreo desordenado. Ao contrário, a fusão de um cristal origina um efeito endotérmico. Na análise, a amostra e a referência permanecem na mesma temperatura e a quantidade de calor que deve ser fornecida à amostra ou à referência para manter o equilíbrio térmico são investigados em função do aumento da temperatura. Além disso, a análise permite identificar as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), cristalização ( $T_c$ ) e fusão ( $T_m$ ) [41].

Neste trabalho a curva de DSC foi utilizada para obter a informação da temperatura de transição vítrea do vidro fabricado a fim de verificar a compatibilidade da mesma com o relatado na literatura para esse sistema, bem como para estabelecer a temperatura de tratamento térmico de alívio de tensões (aproximadamente  $80^\circ\text{C}$  abaixo de  $T_g$ ).

A análise foi realizada no equipamento STA 404 NETZSCH utilizando-se uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e 30mg de fragmentos do vidro produzido.

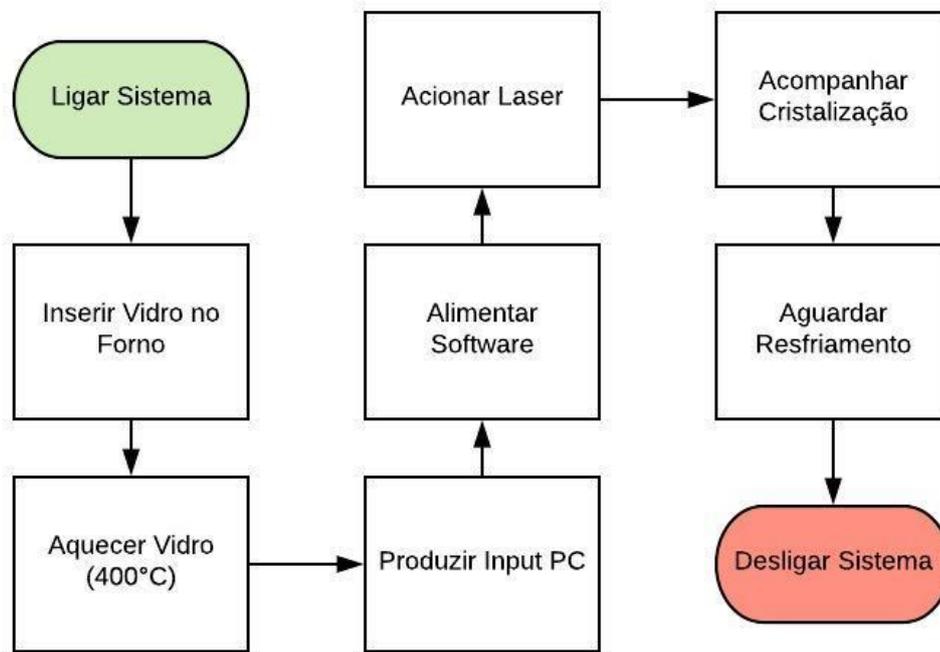
### **3.4 Preparação das Amostras**

Para efetuar a cristalização superficial a laser faz-se necessário que as superfícies das amostras (placas de aproximadamente  $1 \times 1 \times 0,2\text{cm}$ ) estejam adequadamente lisas e polidas. Portanto, com o auxílio de uma lixadeira (AROTEC, modelo aropol E) foi realizado o polimento de ambos os lados das amostras com uma sequência de lixas de granulação 220-1200 mesh, seguido de polimento em feltro em politriz (MILLE), com uso de solução de óxido de cério em água.

### **3.5 Adaptação dos Equipamentos**

O sistema de cristalização foi montado posicionando o laser de  $\text{CO}_2$  a uma distância 1,5m da entrada do sistema galvanométrico para garantir a

geometria circular do feixe, de acordo com instruções do fabricante. O microprocessador recebe as informações das variáveis com o auxílio do software Origin 8.5 e transforma as mesmas em dados de coordenadas para a varredura da amostra com o feixe de laser com a potência e velocidade desejada. A Figura 17 ilustra de maneira simplificada o processo de cristalização à laser.



**Figura 17.** Fluxograma do processo de cristalização à laser.

### 3.6 Calibração do Sistema

Para conhecer a posição (x-y) correspondente à tensão do sistema galvo aplicada, realizou-se o seguinte ensaio: no fundo do forno de pré-aquecimento, simulando onde se posiciona a amostra vítrea, foi posicionada uma fita adesiva e acionado o laser para produzir pontos equidistantes. Variou-se a tensão aplicada e mediu-se os respectivos espaçamentos entre pontos, obtendo-se assim a calibração tensão-posição.

Outro componente do sistema desenvolvido trata-se do forno de pré-aquecimento (Fig.18), no qual a amostra é inserida antes do tratamento térmico

a laser para evitar trincas devido ao choque térmico. Nota-se que o termostato do forno não indica a temperatura correspondente a cada numeral e por essa razão foi fixado um termopar na superfície do vidro para medir cada temperatura atingida.



**Figura 18.** Forno de pré-aquecimento.

### **3.7 Parâmetros de Processo**

A Tabela 2 esclarece o resumo dos parâmetros envolvidos no tratamento térmico superficial que foram testados a fim de se obter a melhor relação entre máxima cristalização sem obtenção de trincas.

**Tabela 2.** Intervalos de tensão aplicada ao laser, potência nominal e velocidades utilizados durante a fase de testes e adequação dos experimentos.

<b>Tensão (V)</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Velocidades (mm/min)</b>
0.50	8,0	8
0.55	8,8	4
0.60	9,6	2
0.65	10,4	1
0.70	11,2	0,5
0.75	12,0	0,4
0.80	12,8	0,3
-	-	0,2
-	-	0,1

### **3.8 Tratamento Térmico Superficial à Laser**

A cristalização superficial do vidro foi promovida pela utilização de um laser de CO<sub>2</sub> de onda contínua, com potência nominal máxima de 125 Watts (Synrad - CW, modelo Evolution) controlado por meio de um componente galvanométrico convencional com sistema de coordenadas X-Y de irradiação da amostra, resultando na produção de linhas bem definidas na superfície do vidro.

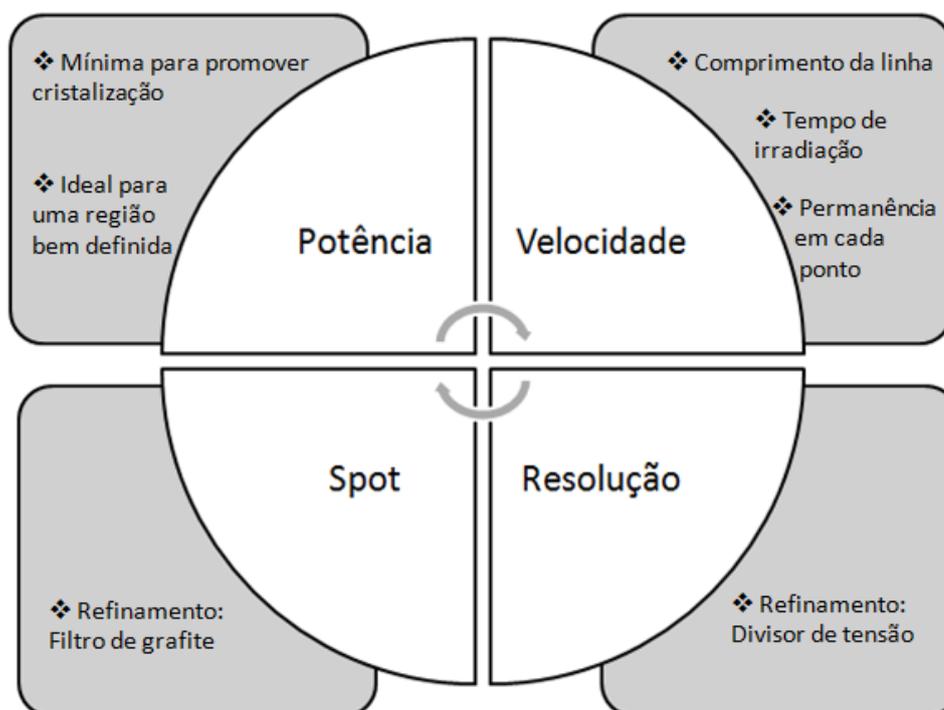
Durante a irradiação a laser, a amostra de vidro foi mantida aquecida a 400°C em um forno elétrico (HIKARI, modelo C-38) para evitar choque térmico. E posteriormente resfriada até a temperatura ambiente a uma taxa de aproximadamente 25°C/min.

Usando um pequeno termopar com ponta na ordem de 500µm de diâmetro, estimou-se a temperatura máxima alcançada quando o laser atinge a superfície da amostra.

Ainda, a taxa de solidificação foi calculada pela derivada  $dT/dt$  em função da velocidade de irradiação, onde T é a temperatura e t o tempo.

Os resultados obtidos foram analisados buscando estabelecer a relação mais propícia de máxima cristalização direcional sem a formação de

trincas, para isso foi necessário à manipulação das variáveis no processo de cristalização, como ilustrado na Figura 19.



**Figura 19.** Parâmetros ajustáveis no processo de cristalização superficial.

A potência foi alterada até se encontrar a mínima necessária para promover a cristalização. Baixas potências permitem a produção de linhas finas e bem definidas, ideais para aplicações em pequenas escalas.

A velocidade de irradiação é dada pelo comprimento da linha que se deseja cristalizar dividido pelo tempo gasto para percorrer a mesma, ou seja, estabelecendo-se um determinado comprimento (4mm) de linha cristalizada, velocidades mais rápidas significam um menor tempo de permanência em cada ponto ao longo da linha e o oposto para velocidades mais lentas. Com isso, fixando a variável potência, foram realizadas diversas cristalizações em diferentes velocidades de irradiação para averiguar o intervalo entre a máxima e a mínima velocidade para cristalização da amostra sem produção de trincas, bem como investigar a influência de diferentes velocidades no aspecto microestrutural.

Também foram alterados o tamanho do feixe e a resolução do sistema, a fim de corrigir irregularidades do feixe e aperfeiçoar a continuidade com a qual o feixe se move, respectivamente.

### 3.9 Caracterização Microestrutural

#### 3.9.1 Difração de Raios X

As fases cristalinas presentes após a irradiação a laser foram identificadas por difração de raios X, usando um acessório de microárea (Rigaku - Ultima IV, velocidade de varredura de 1 grau/min e área irradiada de 0,5mm diâmetro com rotação de 60 RPM).

Quando esse tipo radiação atinge um material, pode ser espalhado de duas maneiras: inelasticamente ou elasticamente. No segundo caso, a onda espalhada possui direção definida, mesma energia e mesma fase em relação à onda incidente. Sob a ótica da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida e reemitida e, dessa forma, cada elétron atua como um novo centro emissor de raio X. Na medida em que os átomos que geram este espalhamento estejam arranjados de uma maneira periódica, como em uma estrutura cristalina, é possível verificar que as relações de fase entre os raios espalhados tornam-se periódicas e que o resultado da difração de raios X pode ser observado em vários e determinados ângulos. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração (interferência construtiva, ou seja, ondas em fase) vão ser diretamente dependentes da diferença de caminho percorrida pelos raio X espalhados e do comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (12)$$

onde  $n$  corresponde a um número inteiro;  $\lambda$  ao comprimento de onda da radiação incidente;  $d$  representa a distância interplanar para o conjunto de

planos da estrutura cristalina, e  $\theta$  corresponde ao ângulo de incidência dos raios X medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos [42].

A diferença básica na análise realizada com acessório de microárea é que esse focaliza o feixe por microcapilares e concentra em uma região de aproximadamente 500 $\mu$ m toda a energia do feixe. A radiação empregada foi a linha  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). E o software X'Pert HighScore Plus foi usado para interpretar os espectros de difração de raios X. A análise foi realizada na região longitudinal da amostra.

### **3.9.2 Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura**

A microestrutura formada foi estudada utilizando-se um microscópio óptico modelo Leica DMRX, que funciona a partir de uma fonte de iluminação óptica que emite um feixe de radiação. Esse feixe é submetido à ação de uma lente condensadora. O feixe de radiação passa então a ser paralelo e incide sobre uma amostra. O feixe transmitido forma uma primeira imagem, que é selecionada e projetada com o auxílio de um último conjunto de lentes. A imagem final é visualizada através da lente ocular [43].

Também foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde um feixe de elétrons de alta energia é focalizado em um ponto da amostra causando a emissão de elétrons com grande espalhamento de energia que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons em um tubo de raios catódicos (TRC). Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre uma área de superfície da amostra enquanto que um feixe no TRC é varrido sincronicamente sobre um rastro geometricamente similar [43]. Para essa análise foi utilizada uma voltagem de 25KV no equipamento MEV INSPECT EBSD. Vale salientar que as amostras eram recobertas com fina camada de ouro antes desse ensaio.

### 3.10 Aplicabilidade dos Modelos de Nucleação e/ou Eutéticos

Mediante a análise das micrografias o espaçamento médio interfásico foi calculado para as diferentes velocidades de varredura a 20 e 50 $\mu$ m abaixo da superfície irradiada a fim de se verificar a compatibilidade com relação de Jackson-Hunt ( $S^2v$ =constante).

Para calcular o espaçamento médio interfásico foi realizada, antes, a quantificação de uma das fases presentes, da seguinte maneira:

- Duas amostras foram cristalizadas com as mesmas condições para cada uma das velocidades de varredura escolhidas;
- Foi verificada a quantidade de uma das fases (optou-se por quantificar as fases escuras) presente na amostra, repetindo a contagem três vezes em cada amostra e retirando, por fim, uma média aritmética das medidas;
- E calculado espaçamento médio interfásico ( $S$ ) de acordo com a equação (6), onde  $l$  é a largura da linha cristalizada e  $q$  é a quantidade de fases escuras presentes na região cristalizada. O produto ( $l/q$ ) é dividido por dois para se obter a distância de uma fase escura até a próxima fase escura, ou seja, o espaçamento interfásico propriamente dito.

$$S = \frac{l/q}{2} \quad (13)$$

Uma comparação entre os modelos de Jackson-Hunt e de Nucleação não isotérmica foi realizada a fim de confirmar qual deles se adéqua melhor para o comportamento averiguado após o tratamento térmico de vidros com o sistema de cristalização criado.

### 3.11 Infraestrutura Laboratorial

Toda a pesquisa, desenvolvimento e montagem do sistema, produção de vidros, caracterizações, testes, tratamentos térmicos e análises foram

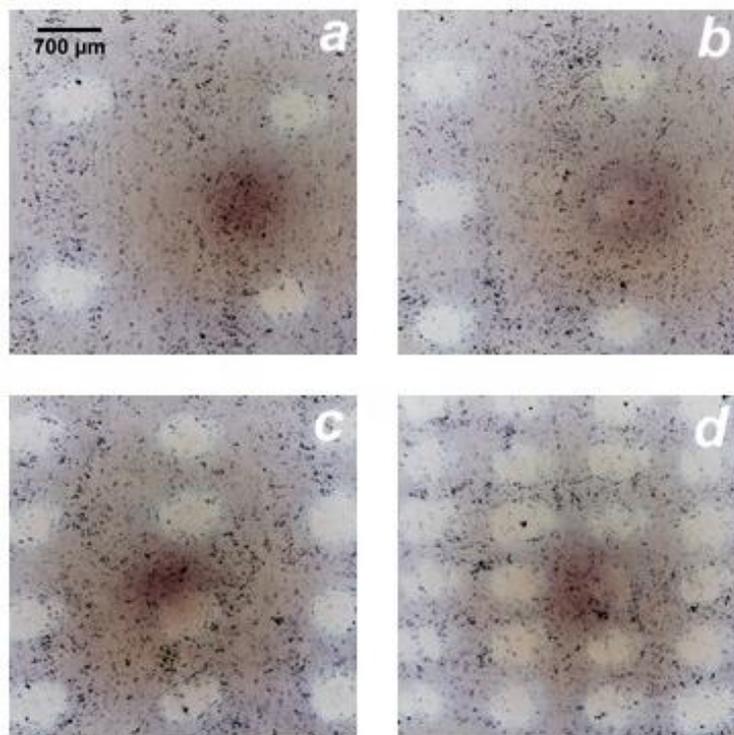
realizadas no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV), com exceção da caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), ambos do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do Sistema de Cristalização a Laser

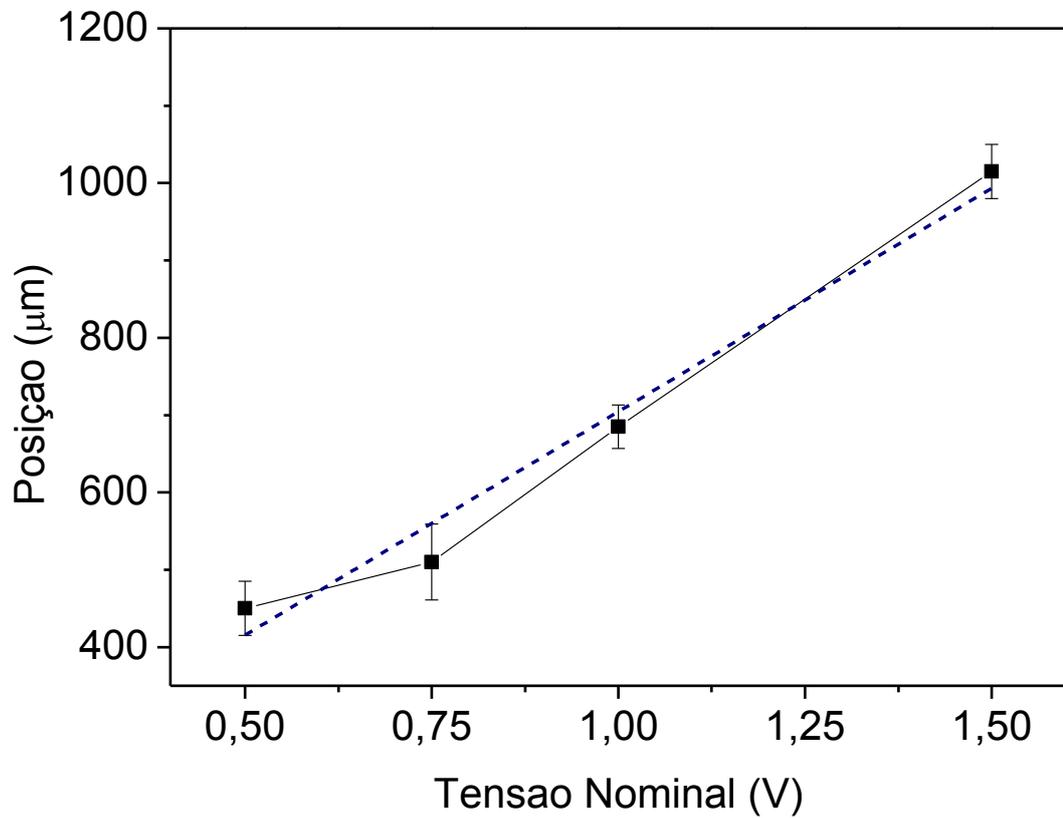
A Figura 20 ilustra a posição dos pontos produzidos a laser na fita adesiva em função da tensão do sistema galvo aplicada, que varia de 1,5V até 0,5V. Observa-se que aplicando uma tensão nominal de 1,5V (Fig. 20 a), são produzidos pontos bem separados e à medida que se reduz a tensão nominal ocorre uma aproximação dos mesmos. Essas imagens foram capturas por microscopia óptica com aumento de 2,5 vezes e uma pequena margem de erro deve ser considerada, visto que o ensaio foi realizado em fita adesiva.



**Figura 20.** Microscopia óptica de luz transmitida do ensaio para calibração da posição (x-y) em função da tensão aplicada. Cada ponto branco representa um disparo do laser de CO<sub>2</sub> na fita adesiva. Tensões nominais: a)1,5 b)1,0 c)0,75 d)0,5.

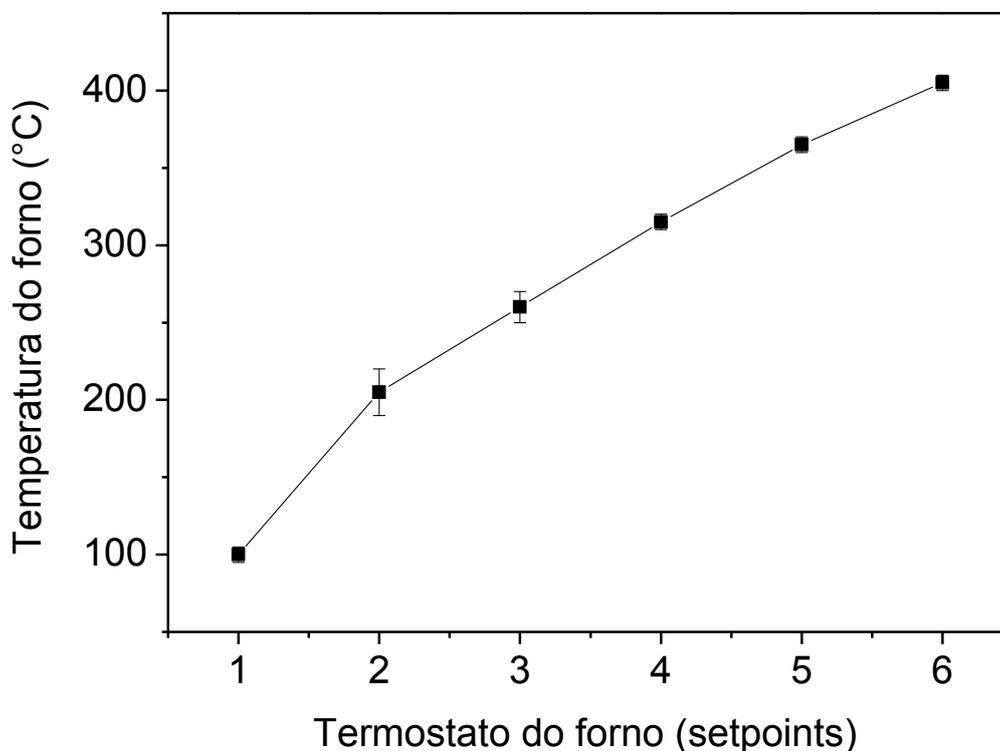
Um exemplo da curva de calibração da posição no eixo x de cada ponto gravado na amostra em função da tensão nominal aplicada está

apresentado na Figura 21. O ajuste destacado em linha tracejada mostra que a dependência entre tais variáveis pode ser considerada linear.



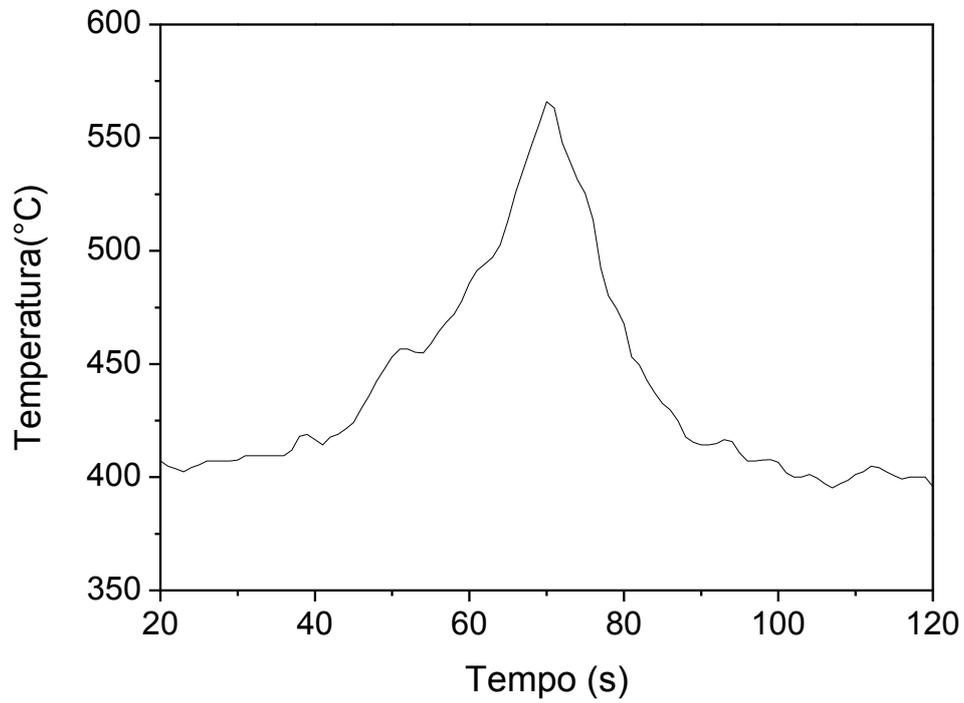
**Figura 21.** Exemplo da curva de calibração de posição no eixo x em função tensão aplicada. A linha tracejada indica o ajuste linear da curva.

Observa-se na Figura 22 a curva de calibração do sistema de pré-aquecimento, onde a temperatura desejada de aproximadamente 400°C corresponde ao numeral 6 do indicador do termostato do forno.

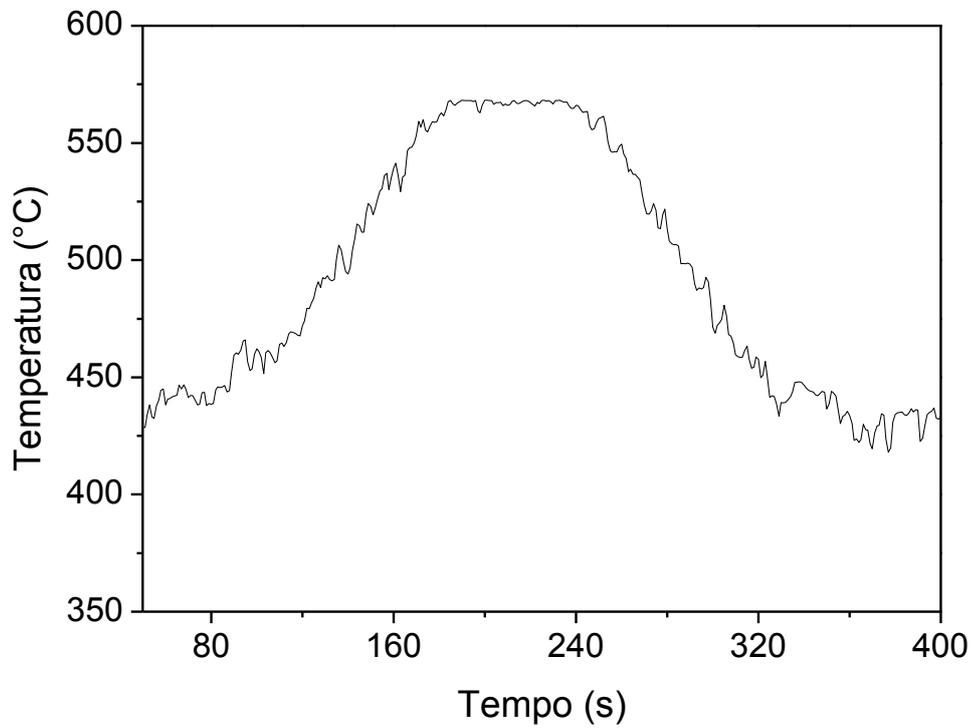


**Figura 22.** Curva de calibração do forno de pré-aquecimento. Para manter a temperatura da amostra em 400°C o termostato do forno deve permanecer no numeral 6. A linha é um guia para os olhos.

As Figuras 23 e 24 apresentam as curvas de temperatura em função do tempo utilizando uma velocidade rápida (8mm/min) e uma velocidade lenta (0,3mm/min), respectivamente. As curvas foram obtidas fixando-se um termopar na superfície da amostra, a fim de se estimar a temperatura da amostra quando o laser quando atinge a mesma. A temperatura máxima foi registrada em aproximadamente 570°C, aproximadamente 90°C acima da temperatura de transição vítrea do vidro fabricado. Apesar de todos os cuidados experimentais, a temperatura máxima pode estar sendo subestimada, uma vez que o termopar pode estar, de fato, medindo uma média da temperatura da superfície e sendo afetado pela temperatura da atmosfera ambiente. Sendo assim, não podemos afirmar que o processo ocorra abaixo da temperatura de cristalização do vidro, porém pode-se afirmar que o processo ocorre acima da transição vítrea. Outro fator importante é que dependência da taxa de aquecimento com a velocidade de varredura, não é fortemente afetada.

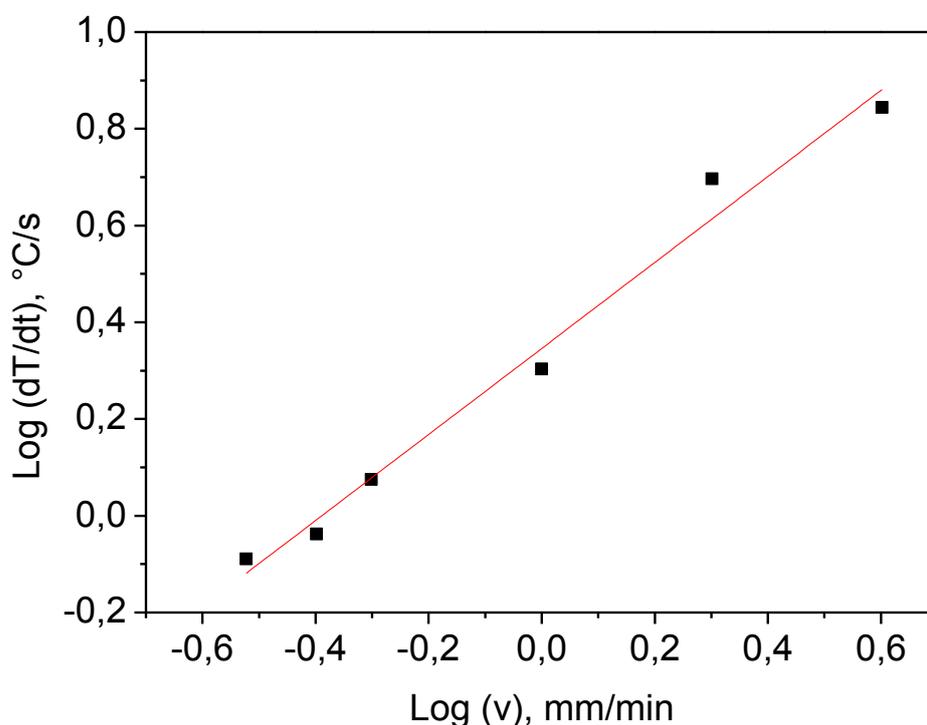


**Figura 23.** Temperatura máxima atingida no encontro do laser com a superfície da amostra, aproximadamente de 570°C. Utilizando velocidade de varredura de 8mm/min.



**Figura 24.** Temperatura máxima atingida no encontro do laser com a superfície da amostra, aproximadamente de 570°C. Utilizando velocidade de varredura de 0,3mm/min.

As curvas de temperatura em função do tempo foram plotadas para todas as velocidades utilizadas durante os experimentos (8 a 0,1mm/min). Por meio das derivadas dessas curvas na região próxima a  $T_g$ , obteve-se a taxa de aquecimento ( $dT/dt$ ). A partir desses dados foi traçado o gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento em função do logaritmo da velocidade de varredura do laser, como apresentado na Figura 25.



**Figura 25.** Relação linear entre os logaritmos da taxa de aquecimento e da velocidade de varredura do laser.

Observa-se uma dependência linear (linha vermelha) entre tais variáveis e como isso temos:

$$\log\left(\frac{dT}{dt}\right) = B \log v + A \quad (14)$$

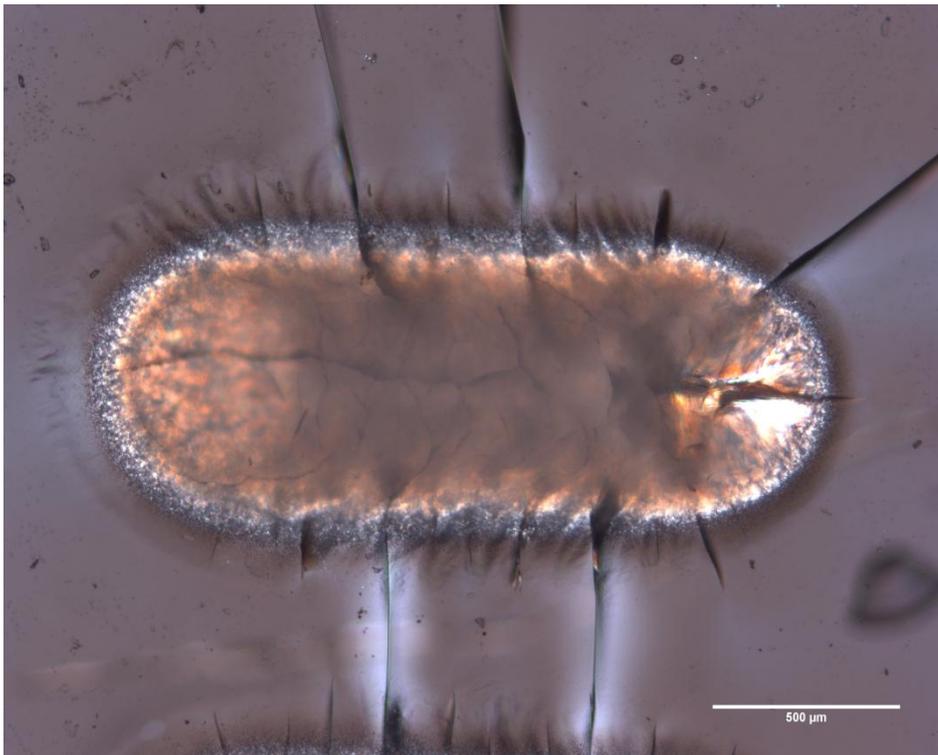
Isso indica que caso o processo de cristalização estudado seja mais adequado ao modelo de nucleação isotérmica, a suposta relação deve ser obedecida:

$$S \propto v^{+B} \quad (15)$$

Foram determinadas faixas de tensão e potência mais adequadas para realizar os ensaios. De acordo com a Tabela 3, foram testadas as potências de 8 a 10,4W, porém a cristalização para esse intervalo não pode ser observada a olho nu. Dentro do intervalo de 11,2 a 12,0W a cristalização pode ser observada de maneira adequada, já acima dessa faixa, ocorre a formação de trincas devido a um excesso de potência aplicada, como pode ser observado na Figura 26.

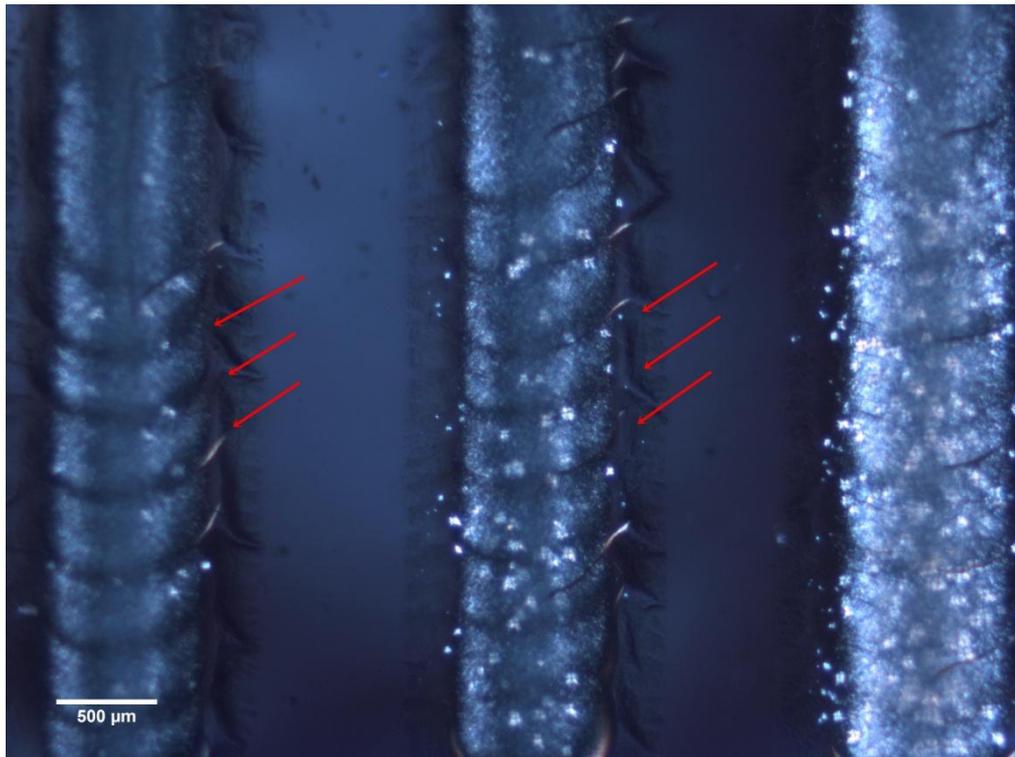
**Tabela 3.** Restrição das faixas de tensão e potência.

Tensão (V)	Potência (W)
0.50	<del>8,0</del>
0.55	<del>8,8</del>
0.60	<del>9,6</del>
0.65	<del>10,4</del>
0.70	11,2
0.75	12,0
0.80	<del>12,8</del>



**Figura 26.** Micrografia óptica de luz transmitida mostrando trincas na amostra devido ao excesso de potência aplicada.

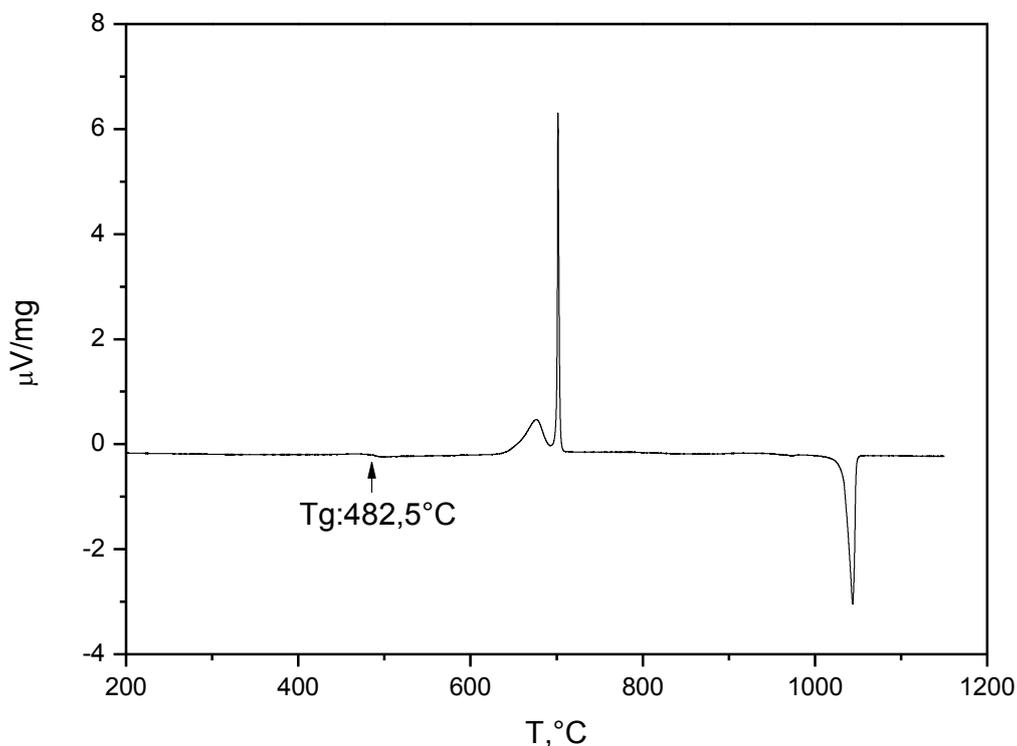
Na Figura 27 estão indicadas algumas das marcações existentes na amostra devido certa descontinuidade do sistema, em outras palavras o feixe percorria a amostra ponto a ponto de maneira brusca de modo a marcar a região a cada passo. Para solucionar esse problema foi acrescentado um divisor de tensão que melhorou a resolução do sistema, gerando linhas contínuas.



**Figura 27.** Micrografia óptica de luz transmitida evidenciando marcações devido a certa descontinuidade do sistema.

#### **4.2 Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)**

A Figura 28 apresenta a curva de calorimetria exploratória diferencial do vidro fabricado usando uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e 30mg de fragmentos do vidro. Observa-se a  $T_g$  do vidro em aproximadamente  $482^{\circ}\text{C}$  o que vai de acordo com a  $T_g$  relatada na literatura [6] para o vidro eutético do sistema  $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-CaSiO}_3$ . Acredita-se que os dois picos de cristalização identificados são devido a maior mobilidade do lítio, assim, o que acontece é primeiro a cristalização da fase metassilicato de lítio (em aproximadamente  $680^{\circ}\text{C}$ ) seguida da cristalização da fase metassilicato de cálcio (em aproximadamente  $700^{\circ}\text{C}$ ) em volta do cristal inicial [7]. Porém, o único pico de fusão (em aproximadamente  $1050^{\circ}\text{C}$ ) é uma evidência da formação da fase eutética.

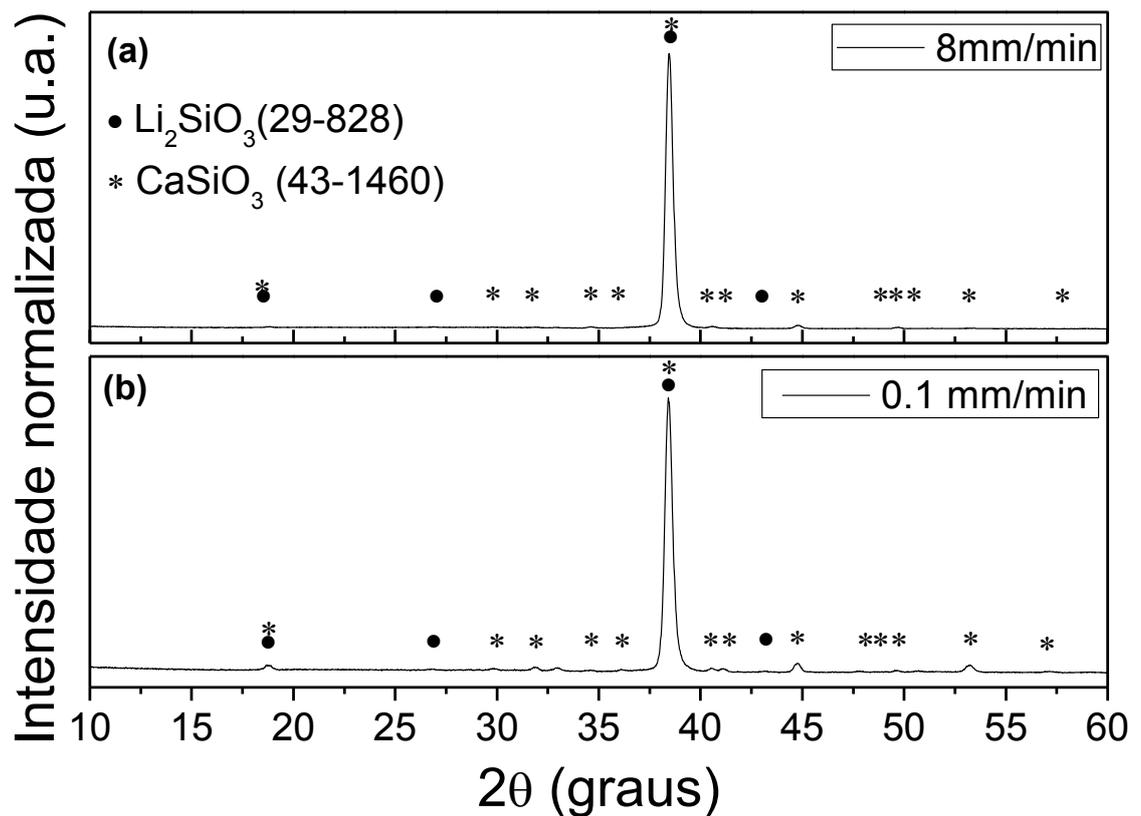


**Figura 28.** Curva de calorimetria exploratória diferencial do vidro fabricado usando uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e 30mg de fragmentos do vidro.

### 4.3 Difração de Raios - X

De acordo com os espectros de difração de raios X apresentado na Figura 29, a amostra cristalizou com as fases do metassilicato de lítio e metassilicato de cálcio, como seria de esperar para este vidro de composição eutética. Entretanto, é relatado na literatura que a identificação das fases metassilicato de cálcio somente são mensuráveis após várias horas de tratamento térmico convencional, sendo a fase metassilicato de lítio a primeira a ser formada[6-7]. A partir das medidas de difração de raios X, utilizando acessório de microárea, observamos a formação simultânea da fase de metassilicato de cálcio. Este fato é mais um indício de que a temperatura da superfície do vidro, possivelmente é mais elevada que a temperatura registrada durante a cristalização, devido as características experimentais envolvidas

(medida na superfície acaba sendo afetada pela temperatura da atmosfera). Desta forma, se isto ocorre, existe uma maior mobilidade dos íons, podendo promover a cristalização simultânea das duas fases. É possível notar que a alta velocidade de varredura influencia na produção de uma fase mais orientada (orientação preferencial no difratograma de raios-x).



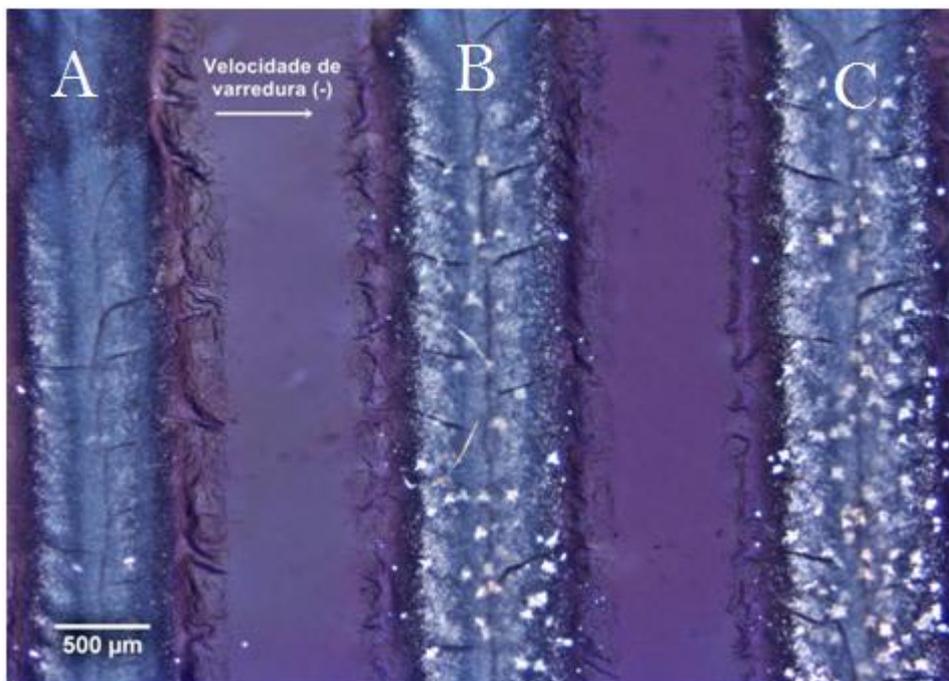
**Figura 29.** Difração de raios X do vidro cristalizado a (a) alta velocidade de escaneamento (8mm/min) e (b) baixa velocidade de escaneamento (0,1mm/min).

### 3.1 Microestrutura

#### 3.1.1 Microscopia Óptica

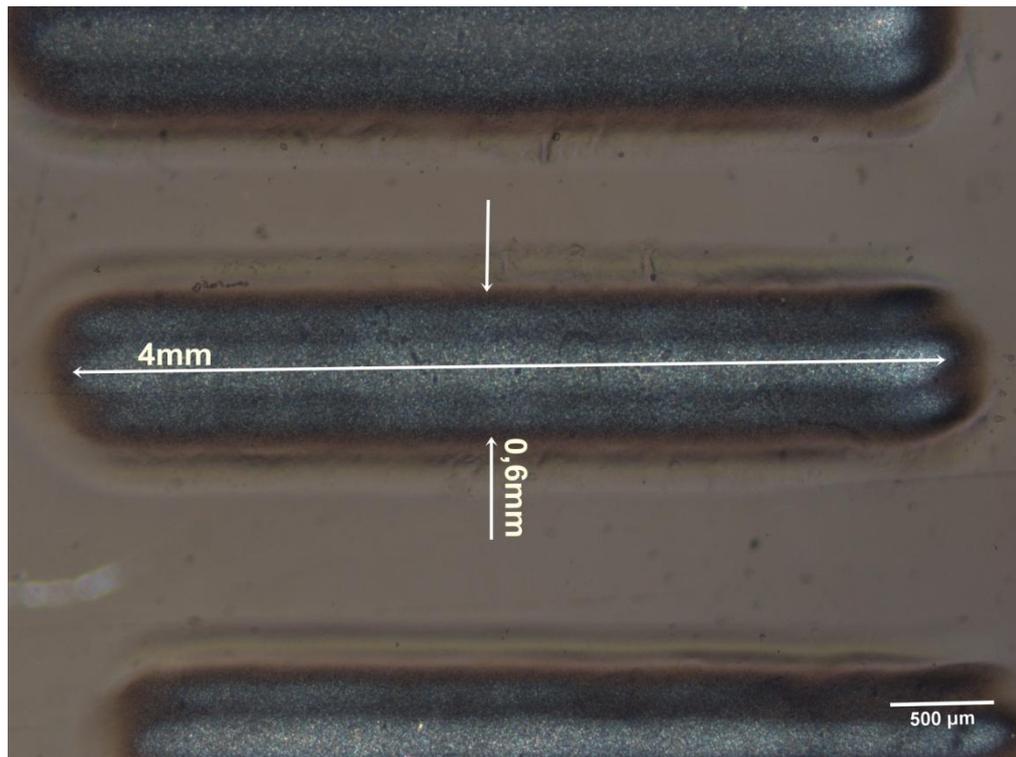
A Figura 30 ilustra linhas bem definidas produzidas através da cristalização a laser em substrato amorfo. A região “A” foi tratada utilizando-se uma velocidade de varredura de 1mm/min, na região “B” utilizou-se uma

velocidade de 0,5mm/min e na região “C” utilizou-se uma velocidade de 0,4mm/min. Nota-se que quanto menor a velocidade de varredura do laser, maior a quantidade de cristais presentes na região tratada.



**Figura 30.** Micrografia óptica de luz transmitida da região da amostra após ser irradiada a laser em diferentes velocidades de varredura. A velocidade diminui de “A” para “C”.

As dimensões das linhas cristalizadas também foram medidas através de micrografias ópticas de luz transmitida. Tais linhas possuem 4mm de comprimento por 0,6mm de largura, como apresentado na Figura 31.

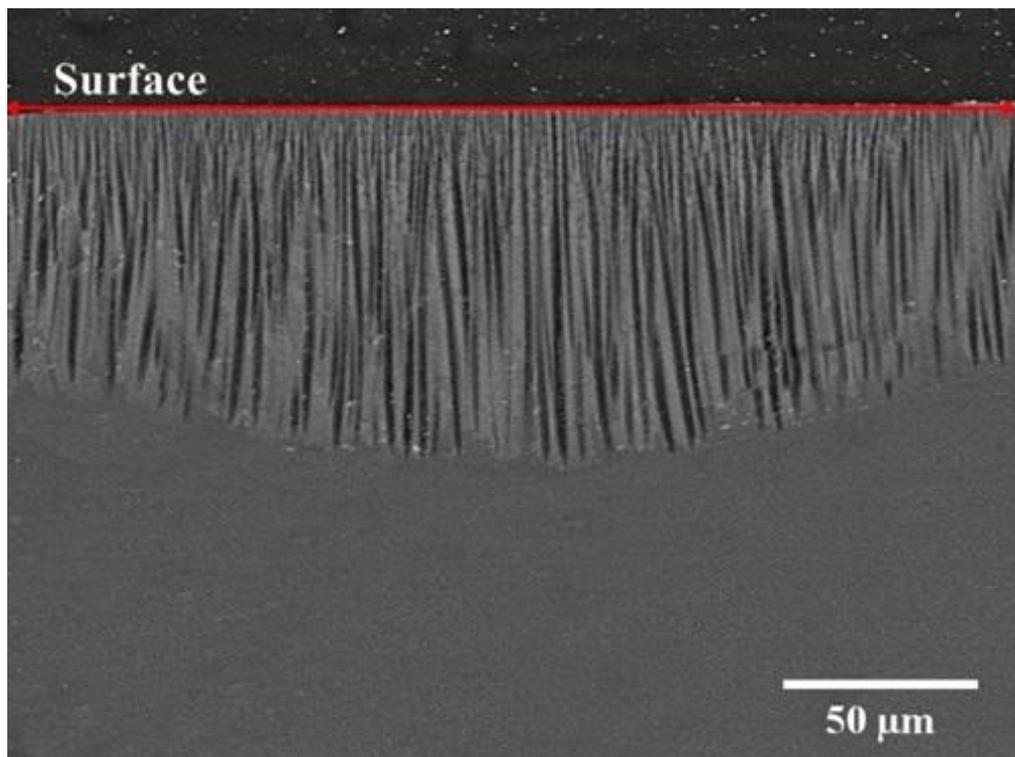


**Figura 31.** Micrografia óptica de luz transmitida de uma região da amostra após ser irradiada a laser identificando as dimensões da região cristalizada.

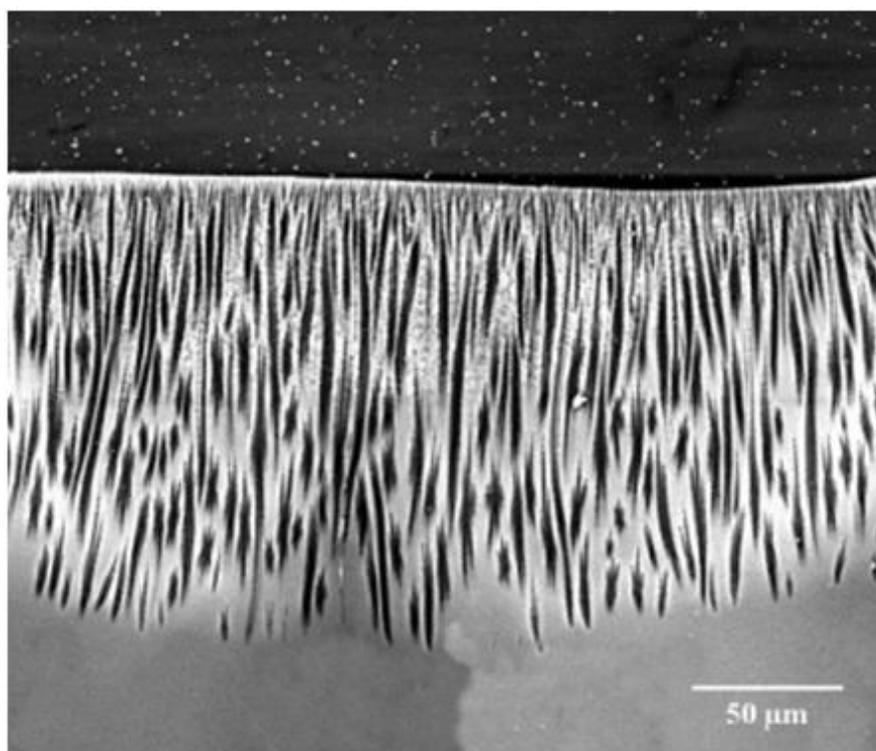
### 3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 32, 33 e 34 apresentam micrografias eletrônicas de varredura das regiões transversais das amostras cristalizadas com velocidades de varredura do laser de 8, 1 e 0,1mm/min, respectivamente. Na Figura 32, onde a velocidade de varredura é alta, é possível identificar uma microestrutura “em forma de agulhas” com uma orientação bem definida. Para velocidades intermediárias (Fig.33) observa-se que o alinhamento da microestrutura é mantido, porém ocorre a presença de cristais com morfologias tanto “em forma de agulhas” como “em forma de estrelas”. Já para velocidades de irradiação bem lentas (Fig. 34) a cristalização ocorre com cristais predominantemente em “forma de estrela” e nenhuma delas se tocam.

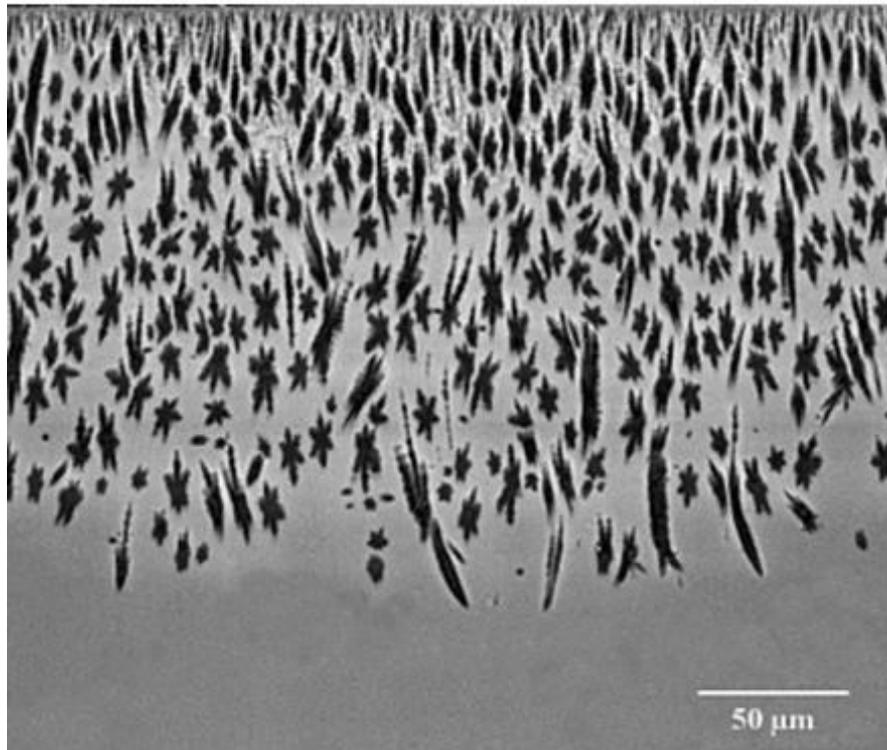
Ainda, de maneira comparativa, nota-se que a profundidade da zona cristalizada é influenciada pela velocidade de irradiação a laser.



**Figura 32.** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da região transversal da amostra cristalizada a laser em alta velocidade de irradiação (8mm/min).



**Figura 33.** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da região transversal da amostra cristalizada a laser em velocidade de irradiação média (1mm/min).



**Figura 34.** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da região transversal da amostra cristalizada a laser em baixa velocidade de irradiação (0,1 mm/min).

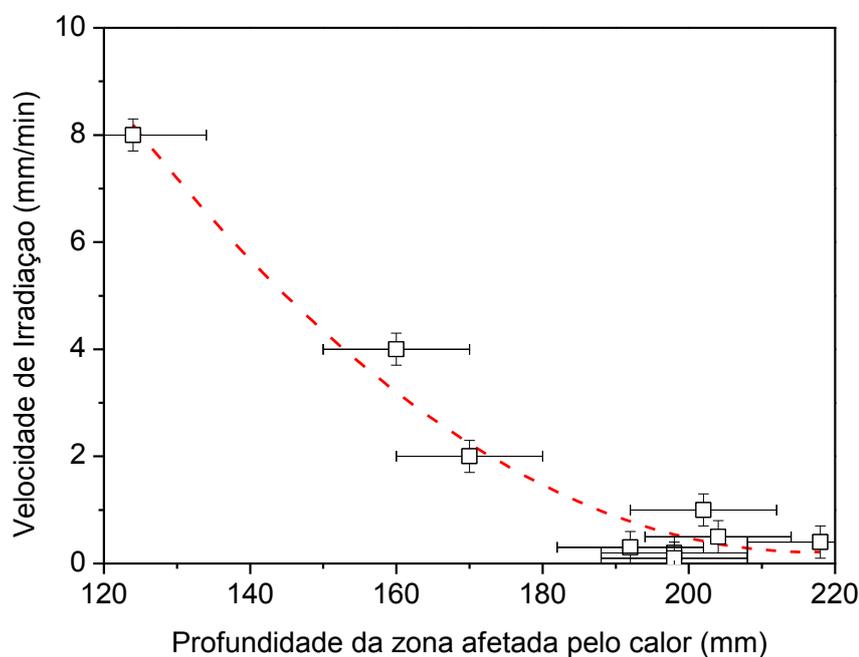
### 3.2 Relação entre Variáveis

Na Tabela 4 é apresentada a média aritmética de 6 medidas da profundidade máxima da zona afetada pelo calor para cada velocidade de irradiação do laser utilizada.

**Tabela 4.** Profundidade máxima da zona afetada pelo calor para cada velocidade de irradiação.

VELOCIDADE (mm/min)	PROFUNDIDADE (mm)
8	0,124
4	0,16
2	0,17
1	0,202
0,5	0,204
0,4	0,218
0,3	0,192
0,2	0,198
0,1	0,198

Através da Figura 35 é possível observar que a profundidade da zona afetada pelo calor da região cristalizada aumenta com a redução da velocidade de varredura do laser, até atingir um valor constante. Ou seja, quanto mais lento o laser passar pela amostra, mais tempo ele permanece em cada ponto que precisa percorrer, assim, mais profunda é a zona cristalizada. No entanto, quando a velocidade de irradiação está dentro do intervalo de baixas velocidades, a profundidade da zona afetada pelo calor se mantém praticamente a mesma.



**Figura 35.** Dependência da profundidade da zona afetada pelo calor da região cristalizada com a velocidade de varredura do laser. A linha tracejada é um guia para o olho.

### 3.3 Modelo similar ao de Jackson-Hunt

A Tabela 5 apresenta as quantificações de fases escuras presentes nas regiões cristalizadas das amostras, bem como suas médias aritméticas. As condições de processamento (Tensão, Potência e Velocidades de varredura) estabelecidas nas amostras 1, 2 e 3 foram repetidas nas amostras 4, 5 e 6,

respectivamente. Ainda, a contagem de fases escuras de cada amostra foi computada à 20 e 50µm em relação a superfície da amostra.

**Tabela 5.** Quantidade de fases escuras presente nas regiões cristalizadas observadas à 20 e 50µm em relação a superfície da amostra. Foram cristalizadas duas amostras com as mesmas condições para cada velocidade. E calculada a média aritmética das três medidas efetuadas em cada amostra.

VELOCIDADE	AMOSTRA 1		AMOSTRA 4	
(mm/min)	Profundidade (20µm)	Profundidade (50µm)	Profundidade (20µm)	Profundidade (50µm)
8	104	76	87	57
	106	69	95	58
	100	71	85	56
<b>Média</b>	<b>103,3</b>	<b>72,0</b>	<b>89,0</b>	<b>57,0</b>
4	93	76	87	66
	91	66	91	69
	86	71	85	70
<b>Média</b>	<b>90,0</b>	<b>71,0</b>	<b>87,7</b>	<b>68,3</b>
2	91	67	89	68
	91	70	85	63
	76	61	80	68
<b>Média</b>	<b>86,0</b>	<b>66,0</b>	<b>84,7</b>	<b>66,3</b>
	AMOSTRA 2		AMOSTRA 5	
	Profundidade (20µm)	Profundidade (50µm)	Profundidade (20µm)	Profundidade (50µm)
1	78	65	73	50
	80	70	72	52
	78	57	64	56
<b>Média</b>	<b>78,7</b>	<b>64,0</b>	<b>69,7</b>	<b>52,7</b>
0,5	70	57	61	44
	69	62	63	44
	66	61	59	48
<b>Média</b>	<b>68,3</b>	<b>60,0</b>	<b>61,0</b>	<b>45,3</b>
0,4	70	56	61	35
	69	56	60	34
	62	55	60	34
<b>Média</b>	<b>67,0</b>	<b>55,7</b>	<b>60,3</b>	<b>34,3</b>
	AMOSTRA 3		AMOSTRA 6	
	Profundidade (20µm)	Profundidade (50µm)	Profundidade (20µm)	Profundidade (50µm)
0,3	69	56	80	65
	68	49	73	61
	61	50	75	70
<b>Média</b>	<b>66,0</b>	<b>51,7</b>	<b>76,0</b>	<b>65,3</b>

	65	43	70	52
<b>0,2</b>	62	52	68	47
	59	52	66	44
<b>Média</b>	<b>62,0</b>	<b>49,0</b>	<b>68,0</b>	<b>47,7</b>
	50	41	74	51
<b>0,1</b>	49	40	68	50
	45	44	65	48
<b>Média</b>	<b>48,0</b>	<b>41,7</b>	<b>69,0</b>	<b>49,7</b>

Diante da quantidade de uma das duas fases presentes em cada região cristalizada e da largura da linha tratada, lembrando que a contagem das fases foi realizada observando a região transversal da amostra (ou seja, ao longo de sua largura), foram calculados os espaçamentos interfásicos, como consta na Tabela 6.

**Tabela 6.** Espaçamento interfásico médio calculado a partir das medidas de largura da linha cristalizada e quantidade de uma das fases.

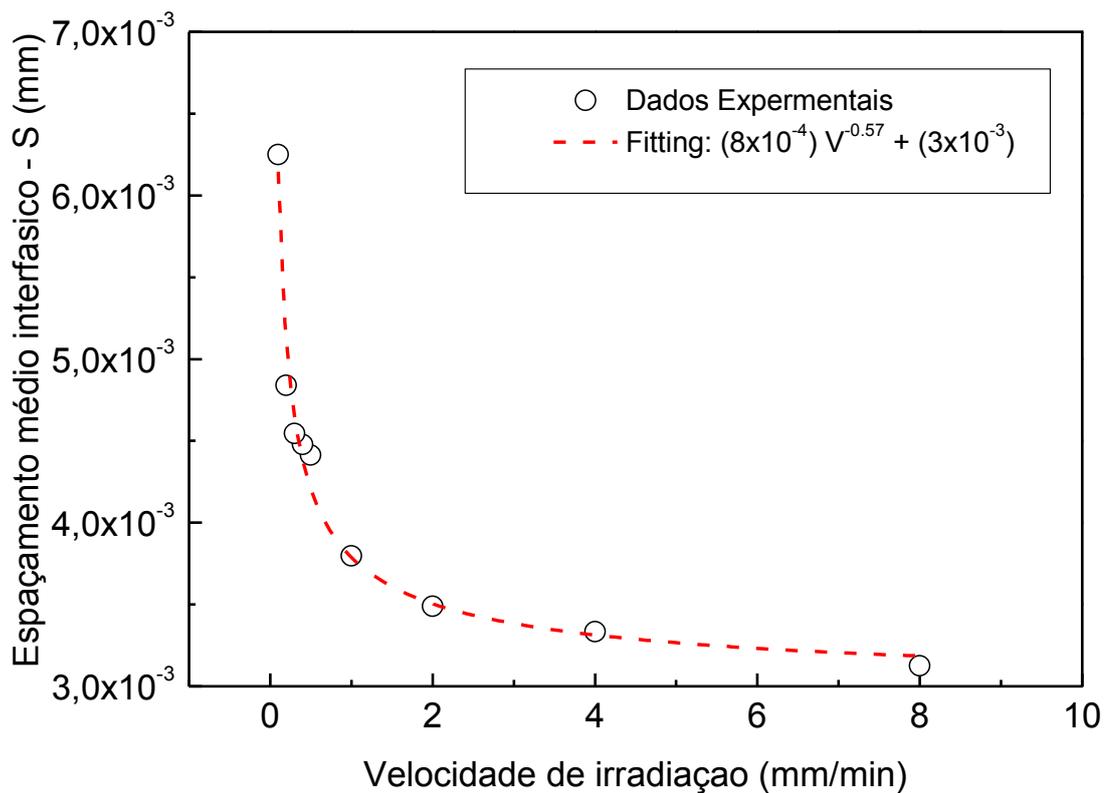
VELOCIDADE (mm/min)	FASES ESCURAS		LARGURA (mm)	S (20 $\mu$ m) (mm)	S (50 $\mu$ m) (mm)
	Profundidade (20 $\mu$ m)	Profundidade (50 $\mu$ m)			
<b>8</b>	96	65	0,6	0,0031	0,0046
<b>4</b>	90	71	0,6	0,0033	0,0042
<b>2</b>	86	66	0,6	0,0035	0,0046
<b>1</b>	79	64	0,6	0,0038	0,0047
<b>0,5</b>	68	60	0,6	0,0044	0,0050
<b>0,4</b>	67	56	0,6	0,0045	0,0054
<b>0,3</b>	66	52	0,6	0,0046	0,0058
<b>0,2</b>	62	49	0,6	0,0048	0,0061
<b>0,1</b>	48	41	0,6	0,0063	0,0073

O espaçamento médio interfásico em função da velocidade de varredura a laser está indicado na Figura 36, bem como a melhor equação de ajuste para os dados experimentais que evidência que a dependência média do espaçamento interfásico se aproxima do inverso da raiz quadrada da velocidade de varredura, a mesma dependência encontrada no crescimento eutético binário acoplado. Isso pode ser uma indicação de que, mesmo possivelmente em temperaturas mais baixas (comparadas ao ponto eutético

real no diagrama de fases), as fases do vidro de composição eutpética também podem ter um crescimento acoplado, quando submetidas a uma cristalização direcional.

Entretanto, os resultados também mostram a necessidade de uma constante independente adicional para melhor se ajustar ao modelo similar ao de Jackson-Hunt apresentado, como mostrado na Figura 36. A razão para esta constante (que poderia ser interpretada como um espaçamento mínimo de interfase), a qual está sendo investigada e acredita-se que a sua origem é baseada nos fenômenos de difusão limitada pela matriz líquida super-resfriada.

Nota-se ainda, pela equação de ajuste, que a velocidade de varredura do modelo não apresenta expoente positivo como sugerido pelo modelo de nucleação não-isotérmica.



**Figura 36.** Relação linear entre o espaçamento interfásico e a raiz quadrada do inverso da velocidade de irradiação. O espaçamento interfásico foi medido a 20 e 50  $\mu\text{m}$  de profundidade em relação à superfície da amostra.

## 5 CONCLUSÕES

Foi visto que são de grande importância tecnológica os trabalhos desenvolvidos que utilizam os diversos tipos de lasers como rota de processamento de materiais, em especial, os lasers de CO<sub>2</sub> devido o baixo custo de aquisição.

Nesse trabalho, conseguimos desenvolver um sistema versátil e programável, de baixo custo, que promove a cristalização superficial de vidros em uma região bem definida com o intuito de agregar o potencial inovador da microestrutura formada em aplicações que possibilite o desenvolvimento futuro de dispositivos, como por exemplo, dispositivos capazes de trabalhar expostos a ambientes agressivos como ambientes ácidos ou de alta temperatura.

Nesse sentido, constatou-se que o sistema desenvolvido permite a obtenção do controle sobre a microestrutura final de vidros eutéticos, através da cristalização a laser, o que não ocorre facilmente nos tratamentos térmicos convencionais.

Verificou-se também, apesar de se tratar de um processo de cristalização em vidros, que é válida uma relação similar ao modelo proposto por Jackson e Hunt para a solidificação de compostos eutéticos, uma vez que foi apresentada uma dependência do espaçamento interfásico com a velocidade de solidificação semelhante ao referido modelo.

Dessa maneira, conclui-se que o trabalho alcançou todos os seus objetivos e abre uma porta para o desenvolvimento de dispositivos potenciais, onde se faz necessário uma rota de processamento precisa, passível de trabalhar em pequenas escalas e, principalmente, manipuladora das propriedades finais do material processado através do controle de sua microestrutura.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✚ Desenvolvimento de uma simulação computacional do sistema e comparação com os resultados experimentais obtidos nesta dissertação. Durante a execução foi tentado uma cooperação para este desenvolvimento, porém, devido as dificuldades intrínsecas do modelo computacional (tempo de processamento e determinação de parâmetros experimentais, como a absorção do vidro em 10.6 micrometros, entre outros), não foi possível sua conclusão.
- ✚ Estudo das propriedades físicas e químicas em função da velocidade de varredura, visto que a velocidade influenciou diferenças na microestrutura formada.
- ✚ Estudar outras composições de vidros para verificar que o sistema desenvolvido funcionada da mesma forma para qualquer vidro.
- ✚ Desenvolver dispositivos capazes de trabalhar expostos a ambientes agressivos como ambientes ácidos ou de alta temperatura.
- ✚ Estudar as implicações da dependência da velocidade de varredura e espaçamento interfásico e a referida constante presente nesta relação.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Z. S. Macedo and A. C. Hernandez, “Sinterização ultra-rápida de materiais cerâmicos usando radiação laser,” *Cerâmica*, vol. 46, no. 300, pp. 196–199, 2000.
- [2] A. Larrea, G. F. De la Fuente, R. I. Merino, and V. M. Orera, “ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eutectic plates produced by laser zone melting,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, no. 2, pp. 191–198, 2002.
- [3] V. M. Orera *et al.*, “Growth of eutectic ceramic structures by directional solidification methods,” *J. Cryst. Growth*, vol. 360, no. 0, pp. 99–104, 2012.
- [4] H. Sugita, T. Honma, Y. Benino, and T. Komatsu, “Formation of LiNbO<sub>3</sub> crystals at the surface of TeO<sub>2</sub> -based glass by YAG laser-induced crystallization,” *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 6–7, pp. 280–284, 2007.
- [5] A. Stone *et al.*, “Direct laser-writing of ferroelectric single-crystal waveguide architectures in glass for 3D integrated optics,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. April, pp. 1–10, 2015.
- [6] V. M. Fokin, R. M. C. V Reis, A. S. Abyzov, C. R. Chinaglia, and E. D. Zanotto, “Nonstoichiometric crystallization of lithium metasilicate–calcium metasilicate glasses. Part 1 - Crystal nucleation and growth.pdf,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 362, pp. 56–64, 2013.
- [7] V. M. Fokin, R. M. C. V Reis, A. S. Abyzov, C. R. Chinaglia, J. W. P. Schmelzer, and E. D. Zanotto, “Non-stoichiometric crystallization of lithium metasilicate-calcium metasilicate glasses. Part 2 - Effect of the residual liquid,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 379, pp. 131–144, 2013.
- [8] G. G. Santos, F. C. Serbena, V. M. Fokin, and E. D. Zanotto, “Microstructure and mechanical properties of nucleant-free Li<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics,” *Acta Mater.*, vol. 130, pp. 347–360, 2017.
- [9] K. A. Jackson, G. A. Chadwick, and A. Klugert, “Lamellar Growth: an Electric Analog,” *Am. Inst. Mining, Metall. Pet. Eng. Pages 7*, vol. 230, pp. 1547–1554, 1964.
- [10] E. D. Zanotto and J. C. Mauro, “The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 471, no. March, pp. 490–495, 2017.
- [11] J. W. P. Schmelzer, *Nucleation Theory and Applications*. 2005.
- [12] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2nd ed. 2005.
- [13] W. H. Zachariasen, “The atomic arrangement in glass,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, pp. 3841–3851, 1932.
- [14] A. M. S. González, “Caracterização e cristalização de um vidro de basalto,” Universidade de São Paulo, 2006.
- [15] D. R. Cassar, “Nucleação, crescimento de cristais, relaxação e escoamento viscoso em vidros de diopósídio e diborato de lítio,” p. 222, 2014.
- [16] E. C. P. de Sousa, “Cinética de cristalização em vidros teluritos do sistema TLWN,” p. 86, 2013.

- [17] A. D. R. Silva, "Preparação e caracterização de um novo sistema vítreo multicomponente a base de óxido de boro," Universidade de São Paulo, 2013.
- [18] I. de F. Gimenez, "Transformação de Fase em Vidros," Instituto de Química - UNICAMP, 1996.
- [19] S. Buchner and N. Maria, "Efeito de altas pressões na estrutura e nas propriedades da vitrocerâmica dissilicato de lítio," Universidade federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- [20] E. D. Zanotto, "Muito além do vidro," *Revista Pesquisa FAPESP*, pp. 66–69, 2002.
- [21] S. M. Salman, H. Darwish, and E. A. Mahdy, "Crystallization characteristics and physico-chemical properties of the glasses based on Li<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> eutectic (954 °C) system containing magnesium oxide," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 8, pp. 1819–1828, 2008.
- [22] W. Avansi, "Modificação e Cristalização vítrea BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO<sub>2</sub> (R=Ti, Si) utilizando a Radiação de um laser de CO<sub>2</sub>," Universidade de São Paulo, 2004.
- [23] P. H. Dionisio, "Será a Luz De Um Laser Necessariamente Polari- Zada , Completamente Coerente E Rigorosamente Monocromática," *Cad. Bras. Ensino Física*, vol. 10, n1, pp. 53–58, 1993.
- [24] V. S. Bagnato, "Os Fundamentos da luz laser," *Física na Esc.*, vol. 2, no. 2, pp. 4–9, 2001.
- [25] R. C. C. Partner and P. J. Oakley, *Laser Processing in Manufacturing*, no. 9. 1993.
- [26] A. S. S. De Camargo *et al.*, "Materiais cerâmicos ferroelétricos como hospedeiros para íons laser ativos: características estruturais , microestruturais e espectroscópicas," vol. 50, pp. 368–377, 2004.
- [27] W. Avansi, V. R. Mastelaro, and M. R. B. Andreeta, "Laser induced modification on 40BaO-45B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15TiO<sub>2</sub> glass composition," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 32–35, pp. 3398–3403, 2006.
- [28] C. Mai, "Surface nucleation and crystallization by laser in TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> doped SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O glass," *Rivista della Stazione Sperimwntale del Vetro*, pp. 435–438, 1993.
- [29] A. F. Maciente, V. R. Mastelaro, A. L. Martinez, A. C. Hernandez, and C. A. C. Carneiro, "Surface crystallization of β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase using a CO<sub>2</sub> laser source," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 306, no. 3, pp. 309–312, 2002.
- [30] J. Deubener and W. Hoeland, "Editorial: Nucleation and Crystallization of Glasses and Glass-Ceramics," *Front. Mater.*, vol. 4, no. May, pp. 1–2, 2017.
- [31] S. J. Kim, J. Byun, T. Jeon, H. M. Jin, H. R. Hong, and S. O. Kim, "Perovskite Light-Emitting Diodes via Laser Crystallization: Systematic Investigation on Grain Size Effects for Device Performance," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. acsami.7b15470, 2018.
- [32] S. Y. Nof, A. M. Weiner, and G. J. Cheng, *LASER AND PHOTONIC SYSTEMS Design and Integration*. CRC Press taylor & francis group, 2014.
- [33] K. A. Jackson, *Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

- KGaA, 2004.
- [34] J. Y. Pastor, P. Poza, J. Llorca, J. I. Pena, R. I. Merino, and V. M. Orera, "Mechanical properties of directionally solidified  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  eutectics," *Mater. Sci. Eng. a-Structural Mater. Prop. Microstruct. Process.*, vol. 308, no. 1–2, pp. 241–249, 2001.
- [35] A. Laidoune, K. Lebbou, D. Bahloul, M. Smadi, and M. Zereg, "Yttria stabilized  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  eutectic crystal fibers grown by the laser heated pedestal growth (LHPG) method," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 32, no. 7, pp. 731–734, 2010.
- [36] J. I. Peña, R. I. Merino, G. F. de la Fuente, and V. M. Orera, "Aligned  $\text{ZrO}_2(\text{c})\text{-CaZrO}_3$  Eutectics Grown by the Laser Floating Zone Method: Electrical and Optical Properties," *Adv. Mater.*, vol. 8, no. 11, pp. 909–912, 1996.
- [37] M. C. Mesa, P. B. Oliete, V. M. Orera, J. Y. Pastor, A. Martín, and J. Llorca, "Microstructure and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  eutectic rods grown by the laser-heated floating zone method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 7, pp. 1241–1250, 2011.
- [38] K. Matusita and S. Sakka, "Kinetic Study on Non-Isothermal Crystallization of Glass by Thermal Analysis," *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ*, vol. 59, no. 3, 1981.
- [39] Thorlabs, "Lentes de varredura F-Theta Tutorial." pp. 1–4, 2018.
- [40] T. Inoue, X. Gao, K. Shinozaki, T. Honma, and T. Komatsu, "Laser Patterning of Non-Linear Optical  $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$  Crystal Lines in Glass," *Front. Mater.*, vol. 2, no. May, pp. 1–7, 2015.
- [41] SPEYER and R. F., "Thermal Analysis of Materials," *New York Marcel Dekker*, 1994.
- [42] G. D. Wulf, "Estruturas Cristalinas e Moleculares de Índois 1,3-Substituídos," UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2012.
- [43] A. Moreira, J. Jr, L. C. E. D. Ufscar, and S. Carlos, *Introdução à Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*. 2005.

