



**ANAIIS**

---

**VOLUME II**

---

## CORROSÃO EM SUPERFÍCIES DE VIDROS DE METASILICATOS DE SÓDIO E CÁLCIO

Ervin Carlos Ziemath (†) e Michel André Angarter (††)

(†) Departamento de Física, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, 13500-230 - Rio Claro (SP)

(††) Departamento de Física e Ciência dos Materiais, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, 13560-970 - São Carlos (SP)

### RESUMO

Vidros de metasilicatos possuem em média 2 oxigênios não-ponteantes por tetraedro de  $\text{SiO}_4$ , de modo que sua estrutura é constituída essencialmente de cadeias  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ . Devido ao baixo grau de polimerização dos tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , a superfície destes vidros sofre acentuadas alterações físico-químicas em contato com água, soluções ácidas, e com a atmosfera ambiente. Superfícies de um vidro com composição  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  foram submetidas à corrosão por uma solução aquosa fraca de  $\text{HCl}$  e  $\text{HF}$ . Medidas de espectroscopia de reflexão no infravermelho mostram que as bandas características do vidro são alteradas em função do tempo de ataque químico. A corrosão prolongada pela solução ácida fornece espectros que se aproximam de um vidro poroso de sílica (Vycor). Isto leva à conclusão de que esta corrosão produz uma camada fina de um gel de sílica na superfície do vidro de metasilicato.

### SURFACE CORROSION OF SODA-LIME METASILICATE GLASSES

#### Abstract

Metasilicate glasses have a mean of 2 non-bridging oxygens per  $\text{SiO}_4$  tetrahedron, so that its structure is constituted essentially by  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$  chains. Due to the low polymerization degree of the  $\text{SiO}_4$  tetrahedra, the surface of such glasses undergoes pronounced physico-chemical changes in contact with water, acid solutions and with the surrounding atmosphere. Surfaces of a  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  glass were submitted to corrosion by a weak  $\text{HCl}$  and  $\text{HF}$  solution. Infrared reflection spectroscopy measurements show that the characteristic bands of the glass change with leaching time. The prolonged corrosion by the acid solution gives spectra which approach that of a porous silica glass (Vycor). This leads to the conclusion that the acid corrosion produces a thin silica gel layer at the metasilicate glass surface.

## 1. INTRODUÇÃO

A composição e a estrutura de superfícies de vidros com elevados teores de sílica são pouco alteradas quando em contato com a atmosfera ambiente ou com soluções fracas de ácidos, bases, sais ou produtos orgânicos na temperatura ambiente. Vidros de janela, de garrafas, utensílios domésticos e outros vidros industrializados são submetidos a tratamentos específicos durante a fabricação, de modo a garantir que as suas superfícies tenham uma elevada resistência a ataques químicos [1].

Para verificar possíveis alterações da composição química da superfície são empregadas técnicas experimentais que fornecem a variação da composição em função da profundidade. Pode-se mencionar as técnicas de microsonda de elétrons (EDS), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS ou ESCA), retroespalhamento Rutherford (REBS), espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS) e espectroscopia de elétrons Auger (AES) [2, 3]. Algumas destas técnicas medem variações da composição da superfície com uma sensibilidade de até 10 a 20 Å de profundidade, como no caso das espectroscopia de elétrons Auger [4, 5].

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada por Tichana e Carrier [6] para observar as alterações da microestrutura da superfície de um vidro com 74% de sílica após polimento a fogo e vários tratamentos químicos com soluções diluídas em temperaturas próximo de 100°C.

A espectroscopia de reflexão no infravermelho possibilita obter informações sobre as variações da composição e da estrutura da superfície de vidros [7, 8]. Geotti-Bianchini e colaboradores [9] empregaram esta técnica para estudar os espectros de superfícies de vidros de embalagens em função da espessura de filmes de sílica depositados. O vidro que empregaram tem uma composição com 70% em peso de  $\text{SiO}_2$  e 30% em peso distribuídos principalmente entre  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$ , onde a profundidade de penetração da radiação infravermelha, entre 900 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , é da ordem de 1 a 2  $\mu\text{m}$ . Verificaram que a presença de um filme da ordem de 25 nm de espessura é suficiente para modificar o espectro do vidro utilizado como substrato.

Vidros com baixos teores de sílica e elevadas concentrações de sódio possuem baixa resistência ao ataque químico [1]. Verificamos que um vidro de metasilicato de sódio,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ , pode ser dissolvido em até 24 horas pela água da atmosfera, com uma umidade relativa acima de 80%. Portanto, superfícies de vidros com baixos teores de sílica são muito susceptíveis à corrosão, não apenas pela atmosfera ambiente e pela água, mas principalmente por soluções diluídas de ácidos e bases, mesmo na temperatura ambiente.

No presente trabalho são apresentados resultados de espectroscopia de

reflexão no infravermelho sobre as modificações da estrutura e da composição das superfícies de um vidro com composição  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  ( $\text{N}_2\text{CS}_3$ ) submetidas à corrosão por uma solução aquosa de HCl e HF. Este vidro é um metasilicato, onde cada tetraedro de  $\text{SiO}_4$  tem em média 2 oxigênios não-ponteantes. Assim, a estrutura do vidro é formada basicamente por cadeias  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$  interligadas pelos íons modificadores  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  [10].

## 2. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Utilizou-se uma mistura de composição apropriada de carbonatos de sódio e de cálcio (Merck, p. a.), e areia lavada (Mineração Jundú), que foi fundida em cadinho de platina num forno elétrico a  $1350^\circ\text{C}$  durante 2 horas. A homogeneização foi efetuada durante a fusão através da rotação de uma haste de Pt-Rh, introduzida no líquido. O vidro fundido foi vertido em moldes de ferro, onde resfriou livremente a uma taxa da ordem de  $230^\circ\text{C}/\text{min}$  entre  $570$  e  $430^\circ\text{C}$ , suficiente para evitar a cristalização (nucleação e crescimento de cristais) que ocorre neste intervalo de temperatura [11].

Para as medidas de reflexão no infravermelho utilizamos uma amostra cilíndrica com espessura e diâmetro da ordem de 5 e 10 mm, respectivamente. As superfícies planas desta amostra haviam sido polidas até grau ótico (polimento especular) há aproximadamente 3 anos para outras medidas de caracterização. Ao longo destes anos o polimento foi danificado devido a ação corrosiva da atmosfera ambiente, apesar de armazenagem em dessecador com sílica gel. Os danos causados numa das superfícies foram removidos por lapidação com SiC (#800 e #1000) sobre matrizes planas de ferro e bronze, e finalmente polida com  $\text{Ca}_2\text{O}_3$  (1,0  $\mu\text{m}$ ) sobre matriz de piche. Os danos na superfície oposta foram mantidos.

Para provocar a corrosão das superfícies planas da amostra, utilizou-se uma solução aquosa com 0,05% vol. de HCl e 0,02% vol. de HF.

## 3. EQUIPAMENTO

Espectros de reflexão no infravermelho foram obtidos no espectrômetro de transformada de Fourier BOMEM DAB, do Departamento de Física e Ciência dos Materiais, do IFQSC, USP. As medidas foram feitas na temperatura ambiente, em vácuo de 0,4 torr, e o ângulo de incidência,  $\theta$ , foi de aproximadamente  $30^\circ$  em relação à normal.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os espectros infravermelho da amostra do vidro  $\text{N}_2\text{CS}_3$  para diferentes tempos de ataques químicos em ambas as superfícies (polida e não-

polida).

O espectro (a) apresenta bandas em 512, 920, e 1043  $\text{cm}^{-1}$ , e um ombro próximo de 850  $\text{cm}^{-1}$ . A deconvolução do espectro Raman deste vidro, entre 800 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , resulta em quatro gaussianas com máximos em 860, 920, 975 e 1030  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações de estiramento simétrico de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  com 4, 3, 2 e 1 oxigênios não-ponteantes, respectivamente [10, 12]. Portanto, as bandas entre 750 e

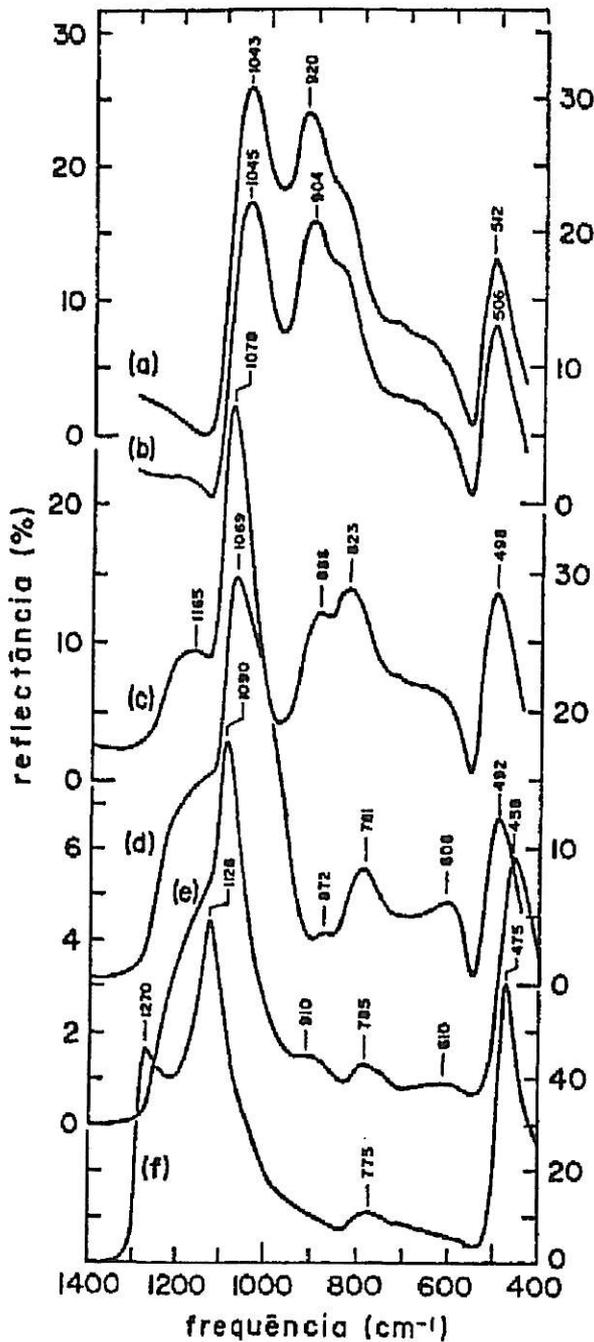


FIGURA 1. Espectros de reflexão no Infravermelho ( $\theta \approx 30^\circ$ ) das superfícies do vidro  $\text{N}_2\text{CS}_8$ : (a) superfície polida; (b) após ataque químico de 10 s; (c) após ataque químico de mais 1 min; (d) superfície oposta, não-polida, após ataque químico de 1 min; (e) vidro Vycor poroso [14]; (f) sílica vítrea [15].

1200  $\text{cm}^{-1}$  do espectro (a) provavelmente estão correlacionadas com estas mesmas vibrações.

A banda Raman em 975  $\text{cm}^{-1}$  está associada ao estiramento de tetraedros com 2 oxigênios não-ponteantes. Esta banda é inexistente no espectro infravermelho (a) pois não há variação do momento de dipolo destes tetraedros durante a vibração de estiramento simétrico que é, portanto, inativa no infravermelho [13].

No espectro (b) da Figura 1, verifica-se que um ataque químico de 10 s provoca um aumento da intensidade relativa do ombro em 850  $\text{cm}^{-1}$ , indicando um aumento do número de tetraedros  $\text{SiO}_4$  com 4 oxigênios não-ponteantes. Este aumento está relacionado com a despolimerização das cadeias  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$  causada pela ação do HF. Além disto, as bandas em 920 e 512  $\text{cm}^{-1}$  da superfície polida (espectro (a)) são deslocadas para baixas frequências após o ataque químico.

O espectro (c), medido após ataque químico adicional de 1 minuto, apresenta modificações ainda mais acentuadas. Há uma banda larga em 1165  $\text{cm}^{-1}$ , e a banda mais intensa em 1078  $\text{cm}^{-1}$  se deslocou ainda mais para frequências maiores. O ombro em 850  $\text{cm}^{-1}$  do espectro (a) apresenta uma banda melhor definida em 823  $\text{cm}^{-1}$ , e a banda em 886  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde à banda em 920  $\text{cm}^{-1}$  no espectro (a), tem sua intensidade relativa consideravelmente reduzida. Todas as bandas abaixo de 950  $\text{cm}^{-1}$  se deslocam para frequências menores, o que indica uma redução da constante de força das ligações Si - O através do rompimento de uma das ligações Si - O - Si, no caso de oxigênio ponteante, ou pela remoção de íons  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  das proximidades de oxigênios não-ponteantes.

O espectro (d) se refere à superfície oposta, não-polida, da mesma amostra. Esta superfície foi submetida a um ataque químico de 1 minuto. O seu espectro mostra um deslocamento ainda maior das bandas abaixo de 950  $\text{cm}^{-1}$  para baixas frequências, além de uma redução considerável das intensidades relativas das bandas em 872 e 781  $\text{cm}^{-1}$ . As diferenças acentuadas entre os espectros (c) e (d) têm origem no fato de que a estrutura molecular de cada superfície da amostra já era diferente antes dos ataques químicos. Após o ataque químico, a superfície não-polida fica esbranquiçada devido à formação de pequenas lascas, como mostrado na micrografia da Figura 2. Estas lascas ocorrem principalmente na região central da superfície. A origem das mesmas pode ser explicada pela elevada concentração de sílica nesta superfície. O HF afeta a estrutura desta sílica, formando um gel que contrai ao secar, sofre trincamento e produz as pequenas lascas. A superfície rica em sílica é uma consequência do transporte dos íons modificadores até a superfície da amostra, ao longo de 3 anos, onde reagem facilmente com a água da atmosfera ambiente, formando pequenos cristais com composição  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , identificados por difração de raios-X [16]. Após a remoção destes

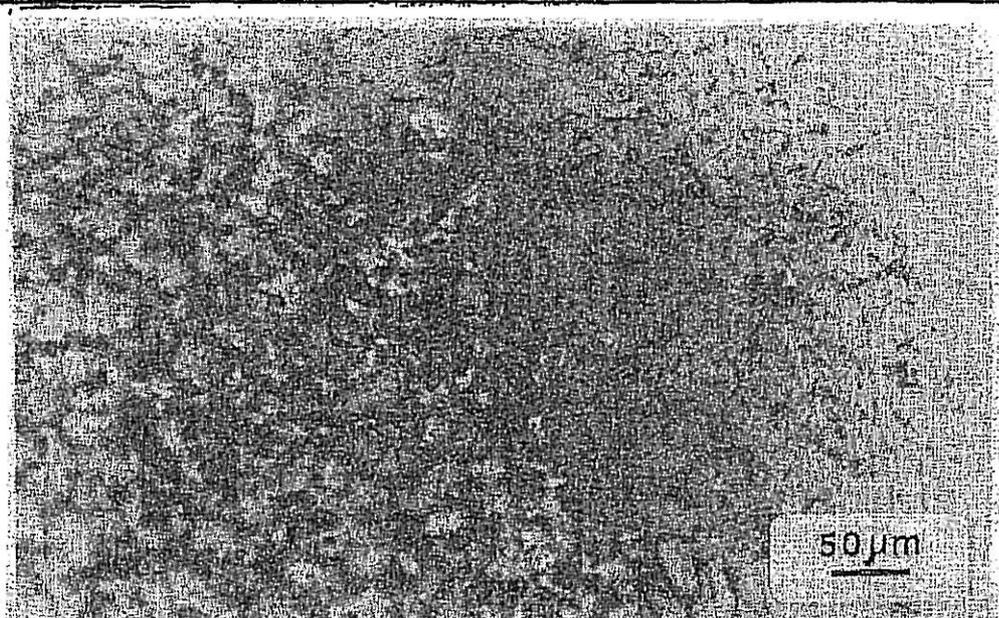


FIGURA 2. Micrografia ótica de reflexão da superfície não-polida do vidro  $N_2CS_6$ , após ataque químico de 1 minuto, mostrando as lascas, à esquerda, e uma região menos afetada pelo ataque químico, à direita.

cristais, durante a preparação da amostra, alguns ainda ficam aderidos na superfície, mas são dissolvidos durante o ataque químico.

Portanto, o ataque químico produz uma superfície rica em sílica, o que é confirmado ao comparar-se os espectros deste vidro com o espectro do vidro Vycor poroso (espectro (a) da Fig. 1). Este vidro é rico em sílica, e sua estrutura apresenta pequenos poros, o que é uma das causas das diferenças entre o seu espectro e aquele da sílica vítrea (espectro (f) da Fig. 1)

A partir da comparação destes espectros conclui-se que as bandas em torno de  $1050$  e  $500\text{ cm}^{-1}$  do vidro  $N_2CS_6$ , submetido à corrosão são devidas a modos vibracionais de uma estrutura de sílica vítrea, pois estas bandas têm correspondência com as bandas do espectro (f) da sílica. A ocorrência das bandas entre  $950$  e  $550\text{ cm}^{-1}$  estão intimamente relacionadas com a presença de íons modificadores na superfície do vidro, visto que nesta região específica do espectro a atividade infravermelha da sílica, que não possui íons modificadores, é muito baixa.

## 5. CONCLUSÃO

Verificamos que a espectroscopia de reflexão no infravermelho é sensível às modificações na estrutura e na composição da superfície do vidro  $N_2CS_6$

submetida à corrosão por uma solução ácida. Acompanhando a evolução dos espectros em função do tempo de ataque químico, conclui-se que a superfície deste vidro adquire uma composição com elevado teor de sílica, e uma estrutura porosa como de um vidro Vycor.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. Scholas, S. R. e Greene, C. H. "Modern Glass Practice", 7ª ed., Cap. 21, pg. 407-416, Cahners Publishing Co., Inc., Boston, 1975.
2. Mazzoldi, P. Discovery of glass surface through analytical techniques. XVI International Congress on Glass, Madrid, 1992 (Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid. 31-C (1), 197 (1992)).
3. Feldman, L. C. e Mayer, J. W. "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis", Elsevier Science Publ. Co., Inc., New York, 1986.
4. Pantano, Jr., C. G., Dove, D. B. e Onoda, Jr., G. Y. Glass surface analysis by Auger electron spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids* 19, 41 (1975).
5. Hanch, L. L. e Clark, D. E. Physical chemistry of glass surfaces. *J. Non-Cryst. Solids* 28, 83 (1978).
6. Tichane, R. T. e Carrier, G. B. Microstructure of a soda-lime glass surface. *J. Am. Ceram. Soc.* 44, 63 (1961).
7. Dunken, H. H. Reaktivität und optische Eigenschaften vom Glasoberflächen. *Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-Naturwiss. R.* 32 (2/3), 263 (1983).
8. Belostotskii, V. I. e Solinov, V. F. Spectroscopic studies of the structural reorganization of the surface layer of vitreous silica after ion implantation. *Sov. J. Glass Phys. Chem.* 17, 323 (1991).
9. Gaotti-Bianchini, F., De Riu, L., Gagliardi, G., Guglielmi, M. e Pantano, C. New interpretation of the IR reflectance spectra of SiO<sub>2</sub>-rich films on soda-lime glass. *Glastech. Ber.* 64, 205 (1991).
10. Ziemath, E. C. "Caracterização de Vidros e Vitro-Cerâmicas com Composição 2Na<sub>2</sub>O·1CaO·3SiO<sub>2</sub>". Tese de Doutorado, IFQSC, USP, São Carlos (SP), 1990.
11. Fokin, V. M., Kalinina, A. M. e Filipovich, V. N. Steady-state and nonsteady-state rates of nucleation of 2Na<sub>2</sub>O·1CaO·3SiO<sub>2</sub> crystals in a glass of the same composition. *Sov. J. Glass Phys. Chem.* 6, 100 (1980).
12. Ziemath, E. C. e Aegerter, M. A. Raman and infrared investigations of glass and glass-ceramics with composition 2Na<sub>2</sub>O·1CaO·3SiO<sub>2</sub>. *J. Mater. Res.* (aceito para publicação).
13. Colthup, N. B., Daly, L. H. e Wiberley, S. E. "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", 2ª ed., Academic Press, New York, 1975.
14. Almeida, R. M., Guiton, T. A. e Pantano, C. G. Characterization of silica gels by infrared reflection spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids* 121, 193 (1990).

15. Almeida, R. M. Determination of LO modes in glass by infrared reflection spectroscopy at oblique incidence. *Phys. Rev. B* 45, 161 (1992).
16. Ziemath, E. C. e Aegerter, M. A. Resultados não publicados.

#### Agradecimentos

Agradecemos ao Jonas G. Ferreira Jr. pela colaboração na obtenção dos espectros infravermelho, bem como à Profa. Dra. Ana M. Plepis pelas medidas preliminares destes espectros. Apoio financeiro da FAPESP (Proc. nº 85/2619-6) e do CNPq/RHAE-NM (Proc. nº 36.0092/90.0).