

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde à redação final
da Tese, defendida por Norberto Aranha e
aprovada pela comissão julgadora.

Campinas, 01 de Dezembro de 1994



Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

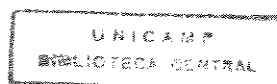
**Vidros Niobofosfatos: Preparação,
Caracterização e Propriedades**

NORBERTO ARANHA

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

1994



Agradecimentos

- Ao Professor Dr. Oswaldo Luiz Alves pela orientação, apoio e profissionalismo no desenvolvimento deste trabalho.

- Ao Professor Dr. Luis Carlos Barbosa pelas discussões e grande apoio dado durante o trabalho.

- À Helena pela colaboração na obtenção dos difratogramas de raios-X.

- À Lisete pelas exaustivas discussões.

- Ao pessoal do LQES: Marta, Zezé, Chico, André, Zé Márcio, Ralpho, pelo apoio e amizade.

- Ao Professor Dr. Paulo S. Santos pela colaboração na obtenção dos espectros Raman.

- Ao Professor Dr. Massao Yonashiro pela colaboração nas medidas de DTA.

- À Simone pela ajuda durante o trabalho.

- À Ariomar Romano pelo polimento das amostras.

- Ao pessoal do Grupo de Dispositivos Ópticos do DEQ/IFGW pelo apoio e amizade.

- À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM pelo fornecimento do pentóxido de nióbio utilizado neste trabalho.

- À Telebrás pela oportunidade de realizar este trabalho.

- Ao PADCT e FAPESP pelo apoio financeiro.

À minha esposa Rita pelo amor e apoio
e a nossa tão esperada Mariana.

Dedico esta tese.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se o sistema vítreo $P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - K_2O$, observando principalmente a atuação do óxido de nióbio na estrutura do material. Para isto manteve-se praticamente constante as concentrações de P_2O_5 e K_2O , variando as de PbO e Nb_2O_5 .

As diversas composições foram sintetizadas através da fusão dos reagentes, utilizando-se um forno de indução de rádio frequência de 5 MHz, numa temperatura de 1340 °C.

Utilizou-se a difratometria de raios-X na identificação das amostras que apresentaram estrutura desordenada (amorfa). Em seguida tais amostras foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: picnometria de gás (He), dilatométrica, análise térmica diferencial (DTA) e medidas de índice de refração (ângulo de Brewster).

Estas medidas possibilitaram a obtenção de parâmetros típicos de vidros, tais como: densidade (ρ), coeficiente de expansão térmica (α), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de "softening dilatométrico" (T_d), temperatura de cristalização (T_c) e o índice de refração (n_0). Foram ainda obtidas informações quanto a estabilidade da fase vítrea e o efeito da concentração de Nb_2O_5 nas características do vidro.

Informações detalhadas quanto à estrutura do material foram obtidas através do uso de técnicas de curta distância: espectroscopia infravermelho, espectroscopia Raman e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{31}P de ângulo mágico. Tais técnicas possibilitaram constatar a participação do nióbio na estrutura do vidro, compartilhando com o fósforo a condição de formador da rede vítrea.

Estudos de estabilidade térmica e durabilidade química, comprovaram o papel do nióbio na estabilização da estrutura vítrea. Concentrações de Nb_2O_5 acima de 20 mol % inibiram fortemente o ataque ácido e básico das amostras. As amostras tratadas

termicamente somente apresentaram sinais de cristalização acima de 600 °C por várias horas.

Com a finalidade de verificarmos a potencialidade do sistema $P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - K_2O$ na produção de dispositivos ópticos, visando a utilização no campo das comunicações ópticas, realizamos experiências de incorporação de terra-rara (Er_2O_3) e troca iônica. Nas experiências de incorporação de Er_2O_3 , onde introduziu-se até 2 % em massa de Er_2O_3 , verificou-se a ausência de cristalização frente este nível de dopagem. Foram também obtidos espectros de luminescência onde todos os picos esperados para o Er^+ foram observados.

Nas experiências de troca iônica entre o vidro e uma solução de sais, envolvendo o par Na^+/Ag^+ , o sistema acima mostrou-se muito eficiente. Puderam ser obtidos guias de onda planares com diferentes números de modos guiados.

ABSTRACT

In this work we have studied the $P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - K_2O$ glass system, specially the niobium oxide influence on the material structure. For this, the P_2O_5 and K_2O concentrations were maintained practically constant and the PbO and Nb_2O_5 concentrations were varied.

The several glass compositions were synthesized by means of the fusion of the reagent's in an RF induction furnace at 5 MHz.

To characterize the samples we used the X-ray diffractometry. The samples presented disordered structure (amorphous), also they were further characterized by the following techniques: refraction index (Brewster's angle), gas pycnometry (He), dilatometry and differential thermal analysis (DTA).

These measurements enabled us to obtain the typical glasses parameters, like refractive index, density, thermal expansion coefficient and crystallization temperature. We have also obtained informations about the vitreous phase stability and the effect of the Nb_2O_5 concentration on the glass characteristics.

Detailed informations about the material structure were obtained using the short distance techniques: infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and nuclear magnetic ^{31}P magic angle resonance. These techniques made it possible to assign the niobium participation in the glass structure, i.e. it share with the phosphorus the condition of vitreous network former.

We performed also thermal stability and chemical durability studies, which confirmed the niobium role on the vitreous structure reinforcement. Nb_2O_5 concentrations over 20 mol % inhibit strongly the acid and basic attack of the vitreous samples.

In order to verify the $P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - K_2O$ glass system potential for applications, such as optical devices to be used in optical communications, we realized

experiments adding rare-earth (Er_2O_3) and also ion exchange experiment. In the experiment where we added about 2 % of Er_2O_3 , we verified the glass stability in relation to crystallization. We also obtained luminescence spectra where all the expected peaks to Er^+ were observed.

In the ion exchange experiment, between the glass and a salt solution involving the pair Na^+/Ag^+ , the P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - K_2O system showed to be very efficient. Also we obtained planar waveguides presenting several number of guided modes.

ABREVIATURAS

Å	- Angström
DTA	- Análise Térmica Diferencial
HF	- ácido fluorídrico
WDM	- acoplador óptico
DSC	- Calorimetria Diferencial de Varredura
cc	- corrente contínua
cm	- centímetros
Cal.	- calorias
α	- coeficiente de expansão térmica
L_0	- comprimento inicial
λ	- comprimento de onda
ρ	- densidade
CVD	- Deposição Química a Vapor
MCVD	- Deposição Química Molecular a Vapor
δ_{iso}	- deslocamento químico isotrópico
DRX	- Difractometria de raios-X
°C	- graus Celsius
Hz	- Hertz
h	- horas
IVTF	- Infravermelho com transformada de Fourier
KDP	- KH_2PO_4
K	- 10^3
min.	- minutos
n_0	- índice de refração linear

n_2	- índice de refração não-linear
μ	- massa reduzida
OCD	- ordem à curta distância
RF	- rádio-frequência
rpm	- rotações por minuto
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
T_g	- Temperatura de Transição Vítrea
T_d	- Temperatura de "Softening" Dilatométrico
T_c	- Temperatura de Cristalização
T_f	- Temperatura de fusão
U.A.	- unidades arbitrárias
UV	- ultravioleta
ΔL	- variação de comprimento
ΔT	- variação de temperatura
c	- velocidade da luz
Vis	- visível
V	- Volts
V_M	- volume molar
W	- Watts
XPS	- Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X
ZAS	- Zircônio/Alumina/Sílica

ÍNDICE

	pg
Lista de Figuras	I
Lista de Tabelas	VII
Preliminares	01
Bibliografia	05
Capítulo 1 - Introdução	
1.1- O Estado Amorfo	07
1.2- Preparação de Vidros	12
1.3- Vidros Fosfatos	16
1.3.1- Ordem à Curta Distância	16
1.3.2- Aplicações	22
Bibliografia	26
Capítulo 2 - Objetivos	30
Capítulo 3 - Experimental	
3.1- Reagentes	32
3.2- Fusão em Forno de Indução	32
3.3- Preparação das Amostras para Caracterização	36
3.4- Métodos de Caracterização	36
3.5- Estabilidade Térmica	38

3.6- Durabilidade Química	38
3.7- Incorporação de Terras-raras	39
3.8- Troca-Iônica	39
Bibliografia	41
Capítulo 4 – Resultados e Discussões	
4.1- Preparação do Vidro	42
4.2- Difractometria de Raios-X (DRX)	44
4.3- Dilatometria	47
4.4- Análise Térmica Diferencial (DTA)	53
4.5- Densidade	57
4.6- Medidas do Índice de Refração	59
4.7- Absorção Óptica ("Cut-off" UV-Vis e IV)	61
4.8- Aspectos Estruturais Relacionados com a Ordem à Curta Distância (OCD)	64
4.8.1- Espectroscopia Infravermelho	65
4.8.2- Espectroscopia Raman	69
4.8.3- Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	73
Bibliografia	79
Capítulo 5 - Propriedades do Sistema	
5.1- Estabilidade Térmica	82
5.2- Durabilidade Química	86
Bibliografia	94

Capítulo 6 - Potencialidades do Sistema	
6.1- Incorporação de érbio na Matriz Vítrea	95
6.1.1- Considerações Gerais	95
6.1.2- Resultados e Discussões	98
6.2- Produção de Guias de Onda	102
6.2.1- Considerações Gerais	102
6.2.2- Resultados e Discussões	105
Bibliografia	109
Capítulo 7- Conclusões	111
Capítulo 8 - Trabalhos Futuros	113

LISTA DE FIGURAS

	pg	
Figura 1.1	Curva típica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) de um vidro, indicando as temperaturas de transição vítrea T_g e de cristalização T_c .	08
Figura 1.2	Esquema da estrutura tridimensional do P_2O_5 (A); com a introdução de cátions modificadores (B); e detalhe da estrutura tipo polimérica (C).	19
Figura 1.3	Representação dos sítios Q^n .	20
Figura 1.4	Representação da formação de grupos PO_3^- a partir da introdução de Na_2O no sistema.	21
Figura 1.5	Representação da condição de ressonância da dupla ligação entre o átomo de fósforo e os átomos de oxigênios.	22
Figura 3.1	Esquema da montagem utilizada na fusão, mostrando a posição do cadinho no interior da espira e o suscepter de grafite.	34
Figura 3.2	Esquema da montagem do sistema para homogeneização e retirada de bolhas do fundido durante a fusão.	35
Figura 3.3	Ilustração do movimento do fundido durante sua agitação segundo Ekman.	35

Figura 3.4	Esquema da montagem do sistema de troca iônica.	39
Figura 4.1	Amostras de vidro da composição Nb-6, fundidas em cadinhos de sílica (A) e de mulite (B).	43
Figura 4.2	Amostra da composição Nb-6.	44
Figura 4.3	Difratogramas de raios-X das composições Nb-1 - Nb-11.	45
Figura 4.4	Região parcial de formação das fases vítrea (●) e cristalina (x) para o sistema P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - K_2O .	46
Figura 4.5	Curvas de expansão térmica das amostras vítreas (curvas:3,4,.....,9,10 equivalem a Nb-3, Nb-4,....., Nb-10).	47
Figura 4.6	Curva típica de dilatação com os pontos característicos T_g e T_d .	48
Figura 4.7	Curva do Coeficiente de expansão térmica em função da concentração de Nb_2O_5 .	50
Figura 4.8	Curvas de T_g e T_d em função da concentração de Nb_2O_5 .	51
Figura 4.9	Curvas de DTA dos vidros sintetizados.	54

Figura 4.10	Curva típica de DTA com os pontos característicos: Temperatura de transição vítrea (T_g), Temperatura de cristalização (T_c) e Temperatura de fusão (T_f).	55
Figura 4.11	Densidade em função da concentração de Nb_2O_5 .	58
Figura 4.12	Volume Molar em função da concentração de Nb_2O_5 .	59
Figura 4.13	Variação do índice de refração em função da concentração de óxido de nióbio.	61
Figura 4.14	Curva de transmissão óptica para a amostra Nb-9.	61
Figura 4.15	Variação do "cut-off" UV-Vis com a concentração de Nb_2O_5 .	62
Figura 4.16	Variação do "cut-off" IV com a concentração de Nb_2O_5 .	64
Figura 4.17	Espectro IVTF das amostras vítreas (pastilhas de KBr) das composições Nb-3 à Nb-10 ($4000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$).	66
Figura 4.18	Espectros IVTF das amostras vítreas (pastilhas de KBr) das composições Nb-3 à Nb-10 ($1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$).	67
Figura 4.19	Esquema da estrutura do vidro com a introdução de Nb_2O_5 .	69
Figura 4.20	Espectros Raman da amostras Nb-3 à Nb-10.	71

Figura 4.21	Espectros de RMN de ^{31}P com ângulo mágico para as amostras vítreas (Nb-3 à Nb-10).	75
Figura 4.22	Variação do deslocamento químico isotrópico de ^{31}P em função da concentração de óxido de nióbio.	76
Figura 4.23	Regiões onde encontram-se os sítios Q^n , em relação ao H_3PO_4 .	77
Figura 5.1	Difratogramas de raios-X das amostras presentes na Tabela 3.1, tratadas à 800 °C por 16 horas e possíveis fases formadas.	83
Figura 5.2	Espectros IV na região de 1300 - 750 cm^{-1} das amostras cristalizadas.	85
Figura 5.3	Difratogramas de raios-X da amostra Nb-9 tratada a 800 °C por períodos de 1, 4, 7 e 16 horas.	86
Figura 5.4	Taxa de corrosão para diferentes meios, em função da concentração de Nb_2O_5 .	88
Figura 5.5	Curvas da perda de massa em função do tempo, em solução ácida ($\text{pH} = 0,27$) para as amostras Nb-3 a Nb-10.	89

Figura 5.6	Curvas da perda de massa em função do tempo, em solução básica (pH = 13,77), para as amostras Nb-3 a Nb-10.	90
Figura 5.7	Espectros IV da amostra Nb-9 submetida a diferentes meios de ataque.	91
Figura 5.8	Espectros UV/Vis da amostra Nb-9 submetida a diferentes meios de ataque (as setas indicam mudança de detector do aparelho).	92
Figura 5.9	Fotografias das amostras vítreas antes a após o ataque químico.	92
Figura 6.1	Diagrama simplificado de níveis de energia do íon Er^{3+} .	96
Figura 6.2	Configuração básica de um amplificador à fibra dopada com érbio.	97
Figura 6.3	Fotografia da amostra Nb-6 dopada com 0,5 % e 2,0 % em massa de Er_2O_3 .	98
Figura 6.4	Difratogramas de raios-X dos vidros: Nb-6 com 0,5 % (1) e 2,0 % (2) de Er_2O_3 , Nb-10 com 0,5 % (3) e 2,0 % (4) de Er_2O_3 e da fibra dopada com érbio(5).	99
Figura 6.5	Espectros de absorção óptica na região de 190 - 700 [nm] da amostra Nb-6 com 0,5 % (A) e 2,0 % (B) de Er_2O_3 .	100

Figura 6.6	Espectros de luminescência da amostra Nb-6 com 0.5 % de Er_2O_3 , excitada com $\lambda = 518$ [nm].	102
Figura 6.7	Esquema simplificado do processo de troca iônica do par Ag^+/Na^+ em banho de sais.	104
Figura 6.8	Fotografia do guia de onda planar (30 minutos/255°C).	106
Figura 6.9	Fotografia dos modos (linhas escuras) do guia de onda vistos em um anteparo (neste caso temos 8 modos).	107

LISTA DE TABELAS

	pg	
Tabela 3.1	Composições nominais em Mol %, utilizadas nas fusões do sistema P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - K_2O .	33
Tabela 4.1	Valores da Temperatura de Transição Vítreia (T_g), Temperatura de "softening Dilatométrico" (T_d) e do Coeficiente de Expansão Térmica (α).	49
Tabela 4.2	Comparação entre a faixa dos valores do Coeficiente de Expansão Térmica (α) para alguns vidros fosfatos.	52
Tabela 4.3	Valores das temperaturas características obtidas das curvas de DTA.	53
Tabela 4.4	Diferentes relações utilizadas na previsão da estabilidade de sistemas vítreos.	56
Tabela 4.5	Valores de Densidade (ρ) e do Volume Molar (V_M).	57
Tabela 4.6	Valores dos índices de refração (n_0) para as diferentes composições.	60
Tabela 4.7	Posição dos picos observados no espectro Raman.	70

Tabela 4.8	Valores do deslocamento químico isotrópico de ^{31}P .	74
Tabela 5.1	Valores da Taxa de Corrosão para as composições do sistema $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{PbO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$.	87
Tabela 6.1	Absorções e atribuição tentativa das transições eletrônicas para o sistema $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{PbO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O} / \text{Er}^{3+}$.	101
Tabela 6.2	Valores das relações entre os raios iônicos e a polarizabilidade de alguns íons utilizados na preparação de guias de onda.	105

Preliminares

Como ocorre com outros materiais de uso comum na civilização moderna, o descobrimento do vidro é muito incerto. Plínio, o grande naturalista romano que, nascido no ano 23 de nossa era, publicou a "História Natural" em 37 volumes, atribuiu a primeira obtenção do vidro aos fenícios. Diz a lenda que o vidro foi descoberto quando, há milhares de anos antes de Cristo, alguns fenícios desembarcaram nas costas da Síria e, necessitando de fogo, improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Passado algum tempo, notaram que do fogo escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava imediatamente. Os fenícios teriam, então, se dedicado à reprodução daquele fenômeno, chegando à obtenção de materiais utilizáveis.

Dos primeiros objetos grosseiros aos modernos e sofisticados aparelhos ópticos, o vidro sempre foi alvo de interesse e aprimoramento sobretudo da ciência, à qual prestou contribuições fundamentais.

A maioria dos vidros tem como componente básico a sílica, encontrada em abundância na areia, à qual são adicionados óxidos fundentes para facilitar sua fabricação; estabilizantes que regulam suas propriedades naturais e pigmentos para a coloração.

Os mais antigos objetos de vidro de que se têm conhecimento foram encontrados em túmulos egípcios, com 4000 anos de idade. O vidro natural ou "obsidiana", encontrado em pequenas quantidades em regiões vulcânicas, era utilizado como amuleto e adorno pelo homem primitivo.

No século I AC, os melhores vidros vinham de Alexandria e já eram obtidos por sopro. Sua fabricação prosperou por todo o Império Romano. Com a queda de Roma, o vidro praticamente desapareceu da Europa, todavia desenvolveu-se enormemente na Síria e no Egito, com a fabricação de vitrais, lâmpadas e outros objetos de fino acabamento. No século XV, surgem os vidros de Murano, em Veneza, que graças a sua excelente

qualidade, foi denominado de "cristallo". A partir do período barroco o vidro foi difundindo-se por toda a Europa, notadamente na França, Alemanha, Holanda e Grã-Bretanha.

De um modo geral, o grande desenvolvimento na fabricação do vidro teve o seu início somente em fins do século XIX, quando Lubbers inventou uma adaptação mecânica do método de fabricação do vidro cilíndrico de janelas (soprado) ao estirar uma lâmina de vidro de modo contínuo. Este método foi seguido de outros processos diretos de laminado contínuo, como os de Calburn, Pittsburgh e Plate-Glass, além da invenção de máquinas automáticas como as de Owens (1903) e de Fourcault (1914) [1]. A automação atingiu em pouco tempo a moldagem de vidros não planos de todos os tipos, como garrafas, frascos diversos, tubos e bastões para utilização em laboratórios químicos, lâmpadas, etc. [2]. O aperfeiçoamento progressivo das máquinas permitiram a substituição rápida das primitivas instalações, que operavam pelo processo de sopro, tão anti-econômico quanto desumano.

Com o avanço da tecnologia, novos métodos de síntese foram desenvolvidos e aplicáveis tanto para vidros quanto para outros materiais como cerâmicas, possibilitando deste modo a descoberta de novos sistemas vítreos que, até então, não eram possíveis de serem obtidos pelas técnicas tradicionais. Isto implicou numa ampliação da área de atuação desses materiais [3, 4].

Sistemas não óxidos, como por exemplo, fluoretos, cloretos, calcogenetos, calcohaletos, têm sido estudados por apresentarem diferenças tanto composicionais quanto estruturais [5,6], comparado com vidros óxidos convencionais, tais como silicatos, boratos, etc..

Tradicionalmente os vidros eram utilizados como isolantes elétricos. Com a descoberta de novos sistemas foi possível aumentar, consideravelmente, a mobilidade dos cátions presentes no vidro, facilitando seu transporte. A ligação química nesses vidros é dominada pela natureza iônica, daí o nome "vidros iônicos" [7,8]. Sua estrutura é

considerada como um empacotamento ao acaso de diferentes poliedros conectados pelos vértices ou arestas. A obtenção desses vidros só foi possível através da técnica de resfriamento rápido ("splat roller quenching").

Por outro lado alguns vidros são semicondutores e foram descobertos principalmente devido a Kolomiets em 1963 [9,10]. Tais vidros têm se destacado nos campos de células solares, chaves eletrônicas, memórias, etc.. Sistemas baseados em ligas do tipo: Te-Se, Te-Se-Sn, In-Sb, obtidas na forma de filme através do método de evaporação, são alguns exemplos de vidros semicondutores.

Outro campo importante da atuação dos vidros, mais especificamente das vitro-cerâmicas, têm sido em utensílios para cozinha. Neste tipo de material combina-se a fase vítrea com uma fase controladamente cristalizada através de agentes nucleantes. Sistemas tais como: $\text{Li}_2\text{O-MgO-ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ utilizando agentes nucleantes como o TiO_2 ou ZrO_2 , que apresentam como característica um coeficiente de expansão térmica praticamente zero, têm sido utilizado em espelhos de precisão de observatórios astronômicos. As vitro-cerâmicas também podem ser utilizadas com sucesso no campo da medicina, através de implantes de próteses bioativas [11].

A síntese de vidros por métodos químicos, ao invés da fusão tradicional à altas temperaturas, tem sido utilizada na obtenção de materiais vítreos de alta pureza e homogeneidade, bem como na viabilidade de síntese de novas estruturas. Este método denominado de "sol-gel" foi tema de centenas de publicações, como pode ser observado nos "proceedings" do International Workshop on Glasses and Glass Ceramics from Gels em 1987, 1989 (Brasil), 1991 e 1993 [12]. Revisões competentes sobre esta técnica foram publicados por Sakka [13], Zarzycki [14], Brinker e Schere [15], Johnson [16], entre outros. As etapas principais do processo são a preparação de um determinado precursor (geralmente alcóxido, M(OR)_n), seguido da hidrólise, polimerização, gelificação, secagem

e densificação, obtendo-se, finalmente o vidro (ou cerâmica) na forma de monólitos, pó, fibra ou filmes.

A possibilidade de incorporação de elementos de terras-raras ou mesmo semicondutores, tem possibilitado a obtenção de dispositivos ópticos ativos que podem ser utilizados como laser e amplificadores de sinais [17, 18]. Vidros com característica laser foram obtidos com a dopagem de érbio [19, 20].

Uma das aplicações mais interessantes da ciência dos vidros é, sem dúvida, a conversão da comunicação elétrica em óptica [21]. A comunicação baseada na transmissão luminosa através de guias de onda na forma de fibras de vidro, denominadas de fibras ópticas, tem revolucionado os sistemas de comunicações em geral. Este tipo de tecnologia, que utiliza geralmente o processo MCVD [22], requer um controle rigoroso no processo de deposição para a confecção da preforma, da qual é puxada a fibra. Fibras de vidros fluoretos utilizando compostos tais como: ZrF_4 , HfF_4 , ThF_4 , BaF_2 , LaF_3 , AlF_3 , NaF , têm sido aplicadas para transmissão de sinais na região do infravermelho. Sensores ópticos, chaves ópticas, acopladores, além de um grande número de outros dispositivos, que são utilizados na chamada "óptica integrada" (ou óptica digital), são hoje possíveis de serem obtidos graças ao avanço tecnológico propiciado pelos novos métodos de preparação dos materiais, viabilizando a descoberta de sistemas vítreos que até então não eram factíveis de serem sintetizados pelo método tradicional de fusão/resfriamento.

Bibliografia

1. M. Cable, in: *Materials Science and Technology*, Vol. 9, *Glasses and Amorphous Materials*, J. Zarzycki (ed.), Weinheim, N. Y., Basel, Cambridge, VCH, (1991), chap. 1.
2. E. B. Shand, in: *Glass Engineering Handbook*, McGraw-Hill, N. Y., (1958), chap. 8;
3. N. Soga, in: *Proc. XV Int. Cong. on Glass*, (1989), p. 279.
4. J. Zarzycki, in: *Materials Science and Technology*, Vol. 9, *Glasses and Amorphous Materials*, J. Zarzycki (ed.), Weinheim, N. Y., Basel, Cambridge, VCH, (1991), chap. 2.
5. G. Fuxi, *J. Non-Cryst. Solids*, **123** (1990) 385.
6. S. R. Elliott, in: *Materials Science and Technology*, Vol. 9, (1990), chap. 7.
7. N. J. Kreidl, *J. Non-Cryst. Solids*, **123** (1990) 377.
8. S. W. Martin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (8) (1991) 1767.
9. B. Kolomiets, in: *Vitreous Semiconductors*, LDNTP, Leningrad (1963).
10. S. Hudgens, in: *Glass Science and Technology, Electrical Properties*, Academic Press., Orlando, FL (1989).
11. J. Vogel, W. Hoeland and K. Maumanu, *J. Non-Cryst. Solids* **80** (1986) 34.
12. S. Sakka (ed.), *J. Non-Cryst. Solids*, **100** (1-3) (1987) 1.
13. S. Sakka, *Ceram. Bull.*, **64** (1) (1985) 1463.
14. J. Zarzycki, in: *Glass Science & Technology 2*, Ac. Press., Orlando, D. Uhlmann and N. Kreidl (ed.), (1984), p. 209.
15. C. Brinker and G. Scherer, in: *Ultrastructure Processing of Glasses Ceramics and Composites*, John Wiley & Sons, N. Y., (1984), p. 43.
16. D. Johnson, *Ceram. Bull.*, **64** (12) (1985) 1597.

17. M. J. Weber, *J. Non-Cryst. Solids*, **123** (1990) 208.
18. J. E. Marion and M. J. Weber, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28** (1991) 271.
19. A. M. Glass, *Phys. Today*, **8** (1993) 34.
20. T. Kitagawa, K. Hattori, M. Shimizu, Y. Ohmori and M. Kobayashi, *Elect. Letters*, **27** (4) (1991) 334.
21. H. Rawson, in: *Glass Science and Technology 3, Properties and Applications of Glass*, Elsevier, N. Y., (1980), p. 184.
22. J. B. MacChesney and D. J. DiGiovanni, in: *Materials Science and Technology*, Vol. 9, J. Zarzycki (ed.), Weinheim, N. Y., Basel, Cambridge, VCH, (1991), chap. 15.

Capítulo 1

Introdução

1 Introdução

1.1 O Estado Amorfo

Apesar dos vidros terem uma grande importância tecnológica, competindo com outros materiais em diversas áreas, alguns aspectos estruturais ainda não são completamente elucidados. Até os dias de hoje vários estudiosos como: Smekal [1], Rawson [2], Dietzel [3], Turnbull [4], entre outros, propuseram teorias para entender os sistemas que formam os materiais vítreos. A própria definição utilizada para os vidros modificou-se nos últimos tempos à medida que novos sistemas e métodos de preparação foram descobertos. Por exemplo, segundo a ASTM, " vidro é um produto inorgânico sólido, obtido do resfriamento rápido de uma massa fundida, no qual evita-se a cristalização". Esta é uma definição clássica que não pode mais ser aplicada nos dias de hoje.

Atualmente, os materiais que não apresentam ordem estrutural à longa distância e possuem uma viscosidade acima de 10^{13} Poise são considerados sólidos não-cristalinos (amorfos). A desordem estrutural à longa distância é geralmente definida pela técnica de difratometria de raios-X e o critério da viscosidade serve para diferenciar entre sólidos e líquidos. Se o material apresenta, ainda, o fenômeno de relaxação estrutural, é denominado vidro. Esta relaxação estrutural é definida como existência de um intervalo de temperatura bem definido, região de transição vítrea onde, devido ao início do movimento molecular e atômico à longa distância, as propriedades mecânicas e térmicas tornam-se dependentes do tempo. Esta situação manifesta-se através do aumento da capacidade calorífica, que é detectada pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). A Figura 1.1 mostra uma curva típica de DSC para um vidro, ilustrando a definição da temperatura de transição vítrea T_g como o primeiro ponto associado com a alteração da capacidade calorífica. É importante ressaltar que, como este é um resultado de fenômeno de relaxação estrutural,

T_g depende da taxa de aquecimento na qual a medida foi realizada. Pela mesma razão, a temperatura de transição vítrea é influenciada pela taxa de resfriamento na qual o vidro foi solidificado. Por exemplo: altas taxas de resfriamento resultam em altos valores de T_g [5].

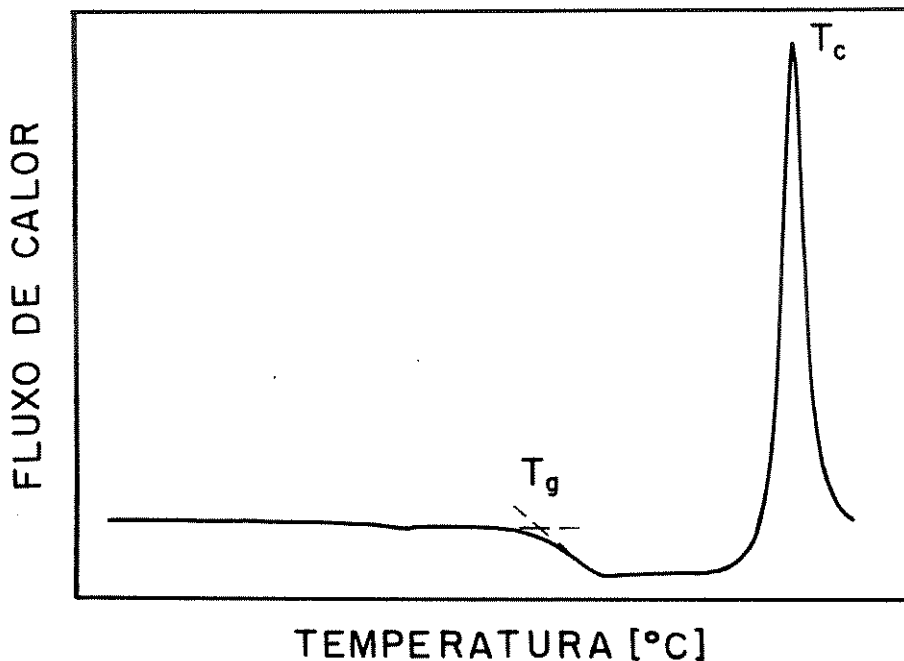


Figura 1.1 Curva típica de Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC de um vidro, indicando as temperaturas de transição vítrea T_g e de cristalização T_c

Resumindo, pode-se dizer que "o estado vítreo" é caracterizado por apresentar uma temperatura característica denominada Transição Vítrea (T_g), onde o material passa de um estado metaestável para uma condição de equilíbrio, preservando a estrutura desordenada.

Dependendo das particularidades do sistema químico envolvido, vários modelos têm sido utilizados para descrever o estado vítreo. O modelo da estrutura contínua ao acaso ("continuous random network") foi proposto para vidros cuja estrutura é dominada por ligações covalentes heteropolares [6]. Neste caso, há um perfeito ordenamento

químico, isto é, os átomos com seus vizinhos mais próximos, encontram-se numa situação bem ordenada dispersos no vidro. Estas estruturas locais são interconectadas pelos vértices, formando uma estrutura espacial. A falta da periodicidade é devida às variações dos ângulos e distâncias entre os átomos vizinhos.

O segundo modelo denominado empacotamento fechado ao acaso ("random close-packing") tem sido proposto para metais amorfos [7, 8]. Aqui o vidro é descrito como uma distribuição estatística de átomos, onde não é levado em conta nenhum número de coordenação fixo ou ordenamento químico local. Nessas estruturas, as considerações importantes são: i) a eficiência do empacotamento; ii) o empacotamento de mais de um tipo de átomo; iii) proporção de raios e, iv) preenchimento dos buracos existentes entre os átomos. Uma variação deste modelo aplicado a sistema iônicos, em particular em vidros haletos, é denominado empacotamento ao acaso com ordenamento local ("locally ordered random packing"). Este modelo parte da idéia do empacotamento ao acaso porém supondo a não formação de ligações homopolares [9].

Outro modelo utilizado admite que um agrupamento de cristais com tamanho de partículas muito pequenas são formadores do vidro. Tal modelo, denominado de cristalino, tem sido aplicado a sólidos não-cristalinos que são preparados por métodos diferentes da fusão tradicional [10].

De maneira geral, podemos dizer que os elementos constituintes dos vidros óxidos podem ser divididos em três classes: formadores, modificadores e intermediários.

- Os **formadores** são substâncias que sôzinhas podem formar uma rede tridimensional ao acaso, que seria efetivamente a estrutura básica do vidro. Como a estrutura da rede vítrea tende a ter um caráter covalente, as ligações do tipo Si-O, Ge-O, P-O, B-O, As-O e Sb-O, têm grande possibilidades de sôzinhas formarem vidro. Como exemplo clássico temos o SiO_2 , cuja estrutura básica é constituída de tetraedros de SiO_4 , sendo a

mesma tanto para o cristal quanto para o vidro, ou seja: a ordem a curta distância é conservada. O caráter desordenado da estrutura, devido a ausência da periodicidade, é proporcionado pela dispersão nos ângulos e distâncias de ligação entre as unidades básicas de SiO_4 .

- Os **modificadores**, por outro lado, tendem a ligar-se iônica e aos ânions da rede vítrea, como é o caso do K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , entre outros. Tais íons atuam quebrando as ligações covalentes, por exemplo, do tipo Si-O-Si, provocando com isso o aparecimento dos oxigênios "non-bridging" nos vidros à base de sílica [11]. A introdução de um modificador como por exemplo o Na^+ nesta estrutura, provoca a quebra das ligações em ponte entre os poliedros. O ânion terminal, não em ponte, é formado, neutralizando a carga do cátion, que se coloca nos interstícios da estrutura tridimensional. Esta situação provoca alterações em algumas propriedades físicas e químicas do vidro, como por exemplo: diminuição da viscosidade, aumento do coeficiente de expansão térmica, diminuição da temperatura de fusão, dentre outras.

- Os **intermediários**, embora geralmente não sejam capazes de sózinhos formarem vidro, podem entrar na estrutura substituindo um formador e/ou um modificador, como é o caso do Pb^{2+} , Al^{3+} , Be^{2+} , etc...

Uma das teorias mais conhecidas, aplicadas até os dias de hoje, para explicar a estrutura de vidros óxidos foi proposta por Zachariasen em 1934 [6]. Segundo este autor, os vidros óxidos apresentam uma estrutura tridimensional ao acaso ("random network"), sendo esta a condição necessária para a sua formação. A teoria indica que a possibilidade de formação vítrea seguiria as seguintes regras, denominadas de regras de Zachariasen:

- cada oxigênio (ou íon O^{2-}) deve estar ligado a no máximo dois cátions;

- os poliedros devem compartilhar somente os vértices e nunca as arestas ou faces;
- os cátions devem estar rodeados somente por três ou quatro átomos de oxigênio;
- um conjunto destes poliedros devem compartilhar, pelo menos, três vértices com outros poliedros.

Zachariasen concluiu, baseado em sua teoria, que os seguintes óxidos apresentavam caráter de formadores de vidro: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , P_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 e Ta_2O_5 . Considerando a relação cátion-oxigênio, óxidos de fórmula geral M_2O e MO , não satisfariam as regras acima. Os óxidos M_2O_3 , segundo as regras, podem formar vidro se o oxigênio formasse triângulos em torno de cada átomo metálico. Para o caso de MO_2 e M_2O_5 , os oxigênios teriam que formar tetraedros em torno de cada átomo M para viabilizar a formação vítrea.

De acordo com Hägg [12], um dos primeiros críticos de Zachariasen, não há necessidade de um número de coordenação específico para o cátion formador de vidro, contudo, é importante a presença de ânions grandes e complexos ânionicos irregulares no fundido. Essas estruturas consistiriam de camadas de cadeias que também formariam vidro.

Outra proposta relacionada com a formação vítrea foi sugerida em 1947 por Sun [13], que chamava à atenção para a importância de uma forte ligação entre os cátions formadores e os oxigênios que os rodeiam. Esta força seria da ordem de 100 KCal/mol. Suas idéias são sumarizadas a seguir:

- a força de ligação (ou intensidade do campo) entre os íons deve ser muito grande, tanto nas cadeias quanto nas redes;

- a capacidade desses íons para formar anéis deve ser muito pequena;
- os tipos de átomos que contituem as cadeias e redes devem ser muito pequeno, para poder formar cadeias longas;
- o número de coordenação dos íons formadores de vidro deve ser tão pequeno quanto possível, para que a força de ligação seja grande.

Ainda segundo Sun, os formadores de vidro apresentariam valores de força de ligação maiores do que 80 KCal/mol; os intermediários, entre 60 KCal/mol e 80 KCal/mol e, finalmente, os modificadores, com força de ligação menores que 60 KCal/mol. O critério de Sun não é completamente seguro, como por exemplo nos casos do As_2O_3 e Sb_2O_3 , que apresentam uma força de ligação de 65 KCal/mol e 66 KCal/mol, respectivamente, mas que, contudo, formam vidro.

Apesar da existência de inúmeras teorias, todas apresentam exceções, não sendo portanto, totalmente seguras. Todavia, para vidros óxidos existem alguns elementos que são formadores clássicos, como os casos do: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 e P_2O_5 , para os quais a teoria de Zachariasen é aplicada com sucesso até hoje.

1.2 Preparação de Vidros

Como vimos nos itens precedentes os sólidos amorfos são materiais que apresentam uma estrutura desordenada à temperatura ambiente. A produção de tal estrutura era geralmente obtida através da fusão de óxidos que ao serem resfriados transformavam-se em vidro. Com o avanço da tecnologia outros métodos para a obtenção de materiais amorfos

foram descobertos possibilitando, com isso, a síntese de novos sistemas vítreos que não podiam ser obtidos pela fusão convencional [14].

De forma geral, podemos dizer que o processo de síntese tradicional de vidros dividi-se, basicamente, em três etapas: fusão, afinagem e repouso.

Na fusão propriamente dita, as matérias primas, previamente selecionadas e misturadas, são submetidas à temperaturas elevadas tornando esta mistura praticamente líquida. A temperatura de fusão varia conforme o tipo da composição sendo geralmente em torno de 1500 °C para o caso dos vidros comerciais (garrafas, vidros planos, temperados, etc.). Durante esta etapa, o fundido passa por um processo de afinagem, onde são eliminadas as bolhas de gás (geralmente CO e CO₂) da massa fundida. Em seguida, no repouso, o vidro é homogeneizado. A obtenção de vidros de boa qualidade óptica requer várias horas de fusão. Os vidros comerciais, por exemplo, são fundidos em períodos não inferiores a 12 horas.

A fusão de vidros nas indústrias é realizado em fornos de grande porte que trabalham ininterruptamente, capazes de fundir toneladas de material [15, 16]. Geralmente estes fornos são aquecidos a gás ou através de resistências. Na escala laboratorial, utilizam-se com mais frequência fornos de resistência, tendo como elementos de aquecimento o Global (carbeto de silício), Super Kanthal (composto basicamente pelo disilicato de molibdênio - MoSi₂), etc.. São também utilizados fornos a gás ou mesmo de indução.

Em escalas menores, como em laboratórios de pesquisa, os vidros são fundidos geralmente em cadinhos de platina, uma vez que este material é capaz de suportar longos períodos de fusão sem que suas paredes sejam atacadas quimicamente pelo fundido, além de serem reutilizáveis. Cadinhos de outros materiais, como: alumina, mulite, ZAS (zircônio, alumina e sílica), sílica, também são utilizados. Porém, estes materiais não resistem a longos períodos de fusão devido a relativa facilidade com que suas paredes são corroídas pelo fundido. Chamamos à atenção que este fato depende diretamente da

composição do vidro a ser fundido. Uma alternativa ao tempo de fusão, sem que os cadinhos apresentem furos, é a refusão do vidro. Com relação à contaminação, podemos minimizá-la utilizando cadinhos feitos de materiais mais puros, como por exemplo cadinhos de sílica de alta pureza.

Outro método, pouco difundido, mas que apresenta grande performance na escala laboratorial, é a fusão por indução [17]. O método indutivo baseia-se no aquecimento de um material através de uma corrente elétrica induzida na sua superfície. O material, no caso o vidro, posicionado no interior de uma espira, sofre a ação do campo magnético gerado por esta. O campo por sua vez induz no vidro uma corrente elétrica (corrente induzida), que mantém a fusão. Como principais vantagens do método de indução, podemos destacar:

- rapidez para atingirmos altas temperaturas, uma vez que o tempo necessário para irmos da temperatura ambiente até ~ 1300 °C é em torno de 30 segundos;
- como a fusão é realizada pela "corrente induzida" no material, não é necessário a utilização de refratários ou câmaras especiais para manter a temperatura, minimizando com isso possíveis contaminações do fundido;
- facilidade para atuarmos no vidro durante a fusão, através de montagens especiais para homogeneização, retirada de bolhas, etc..

Como no forno de indução a temperatura varia rapidamente, é necessário que o cadinho, onde o material vai ser fundido, suporte o choque térmico. O material mais indicado para este fim tem sido a sílica. É interessante ressaltar, ainda, que neste método pode-se acompanhar todo o processo visualmente uma vez que a fusão é realizada em ambiente aberto.

Os vidros podem ser obtidos através do resfriamento rápido do fundido a partir da fusão de substâncias cristalinas. Quando a taxa de resfriamento é suficiente para evitar a

cristalização, o estado desordenado do líquido é mantido quando solidificado. Neste método o vidro é obtido na forma de placas finas, através da prensagem do fundido ao sair do forno de fusão. Vários dispositivos utilizados para este fim foram projetados por Duwez [18], Pietrokowsky [19], Veltri [20], entre outros.

A formação de sólidos não-cristalinos também pode ser obtida pela deposição de vários componentes, no estado de vapor, sobre um substrato. Este processo pode ser não-reativo ou reativo. O primeiro envolve somente processos físicos e o segundo reações químicas para formar a fase amorfa condensada. Esses processos são tipicamente utilizados na produção de filmes para aplicações em eletrônica e óptica. Como exemplo de processo não-reativo temos a evaporação, que consiste em evaporar um elemento de modo a condensá-lo, em seguida, sobre um substrato no interior de uma câmara evacuada [15,21]. Outro método é o de "sputtering", onde íons ou partículas carregadas, produzidas por um alto campo elétrico a partir do gás existente entre o "alvo" (catodo) e o substrato (anodo), colidem com o alvo retirando os átomos que irão depositar-se no substrato [15,21].

Na deposição reativa, a reação química inicia-se na fase gasosa através de processos heterogêneos ou homogêneos. Por exemplo, vidros de SiO_2 podem ser produzidos por oxidação homogênea ou heterogênea do SiCl_4 . Um método muito utilizado é a deposição química a vapor (CVD), que envolve reação heterogênea e deposição de vapores organometálicos ou de haletos metálicos sobre um substrato sólido aquecido [22]. Como exemplo temos que uma mistura dos gases SiH_4 , PH_3 e O_2 , ou ainda SiCl_4 , POCl_3 e O_2 , passando sobre uma superfície de Si à uma temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, forma camadas de vidro $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ numa taxa $< 1\text{ }\mu\text{m / minuto}$.

A fusão em atmosfera controlada, isenta de oxigênio também tem sido utilizada. Nestes casos as fusões são realizadas em ampolas evacuadas e seladas, como no caso dos vidros calcogênicos. Algumas vezes são utilizadas atmosferas reativas como na fusão de vidros fluoretos onde se utiliza HF [23].

Métodos de solução, tais como o processo sol-gel têm se destacado, ultimamente, por viabilizar a obtenção de materiais amorfos que não eram possíveis de serem obtidos, até então, pelas técnicas tradicionais [15,21]. Este processo baseia-se na formação de vidros à baixa temperaturas através da polimerização química numa fase líquida. Primeiramente forma-se o gel, a partir do qual o vidro será obtido, após a eliminação do líquido intersticial e do colapso do material através da sinterização. Este processo tem sido utilizado não só para obtenção de materiais amorfos, mas também, para cerâmicas e compósitos. Existem três caminhos para obtermos materiais por este processo: i) hidrólise e policondensação de compostos organometálicos (alcóxidos) dissolvidos em álcoois com uma quantidade mínima de água; ii) desestabilização de um sol e iii) redispersão de finas partículas num meio líquido adequado, formando as fases sol e gel.

Existem, ainda, vários outros processos que não serão discutidos aqui, como por exemplo, a oxidação anódica, a pirólise, que são competentemente apresentadas nas referências [15,21].

1.3 Vidros Fosfatos

1.3.1 Ordem à Curta Distância

O P_2O_5 é um dos clássicos formadores de vidros previsto pela teoria de Zachariasen [6]. Os vidros fosfatos, assim como os silicatos, apresentam uma vasta região de formação vítrea. Podemos obter vidros tanto do P_2O_5 sózinho quanto de uma grande faixa de composições binárias, ternárias, ou mais complexas, através da mistura do fósforo com óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e outros cátions modificadores de rede. Até bem pouco tempo, os vidros fosfatos não eram muito estudados devido,

principalmente, à sua reatividade com a água. Tal aspecto limitava em muito a sua aplicação.

Ao contrário de outros formadores, como o GeO_2 e o B_2O_3 , que podem ser encontrados nas formas tetraédrica e/ou octaédrica na rede do vidro, o P_2O_5 , assim como o SiO_2 , encontra-se apenas na forma tetraédrica, sendo que no caso do fósforo temos três ligações simples e uma dupla entre os átomos de oxigênio e de fósforo. A presença da dupla ligação foi confirmada por Galeener [24] através do espectro Raman do P_2O_5 , onde foi observada uma banda em 1390 cm^{-1} referente à vibração $\text{P}=\text{O}$. Além disso Galeener concluiu que o P_2O_5 é constituído de tetraedros PO_4 ligados pelos vértices, formando uma estrutura tridimensional. Cada tetraedro apresenta três oxigênios em ponte ("bridging") e um oxigênio formando uma dupla ligação com o átomo de fósforo.

Vidros binários do tipo $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{M}_2\text{O}$ (onde M representa o metal modificador), como por exemplo: $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ e $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$, são obtidos com mais facilidade que o vidro de P_2O_5 , contudo ainda apresentam problemas de higroscopicidade. A melhoria dos sistemas fosfatos quanto a este aspecto, foi obtida com a introdução de outros óxidos em sistemas ternários, quaternários ou mesmo multi-componentes. O sistema ternário mais comum é do tipo $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{M}_2\text{O} - \text{MX}$ (M = metal alcalino, ferro ou cobre e X = haleto) [25,26]. Este sistema de vidro foi descoberto por Malugani estudando vidros condutores contendo ferro e lítio [27]. Outros sistemas do tipo $\text{K}_2\text{O} - \text{M}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ (M = Al, Ga, In, La, B, Fe e Bi) foram estudados com o propósito de obter vidros com boa durabilidade química e altos coeficientes de expansão térmica [28]. Com o mesmo objetivo foram estudadas as composições: $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{M}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O} - \text{MO}$ ($\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3$ ou Fe_2O_3 , $\text{M}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{O}$, Na_2O ou K_2O e $\text{MO} = \text{BaO}$ ou PbO) [29]. A obtenção desses vidros multi-componentes melhorou consideravelmente as propriedades dos vidros fosfatos viabilizando, assim, sua aplicação em diversas áreas.

A princípio qualquer fosfato, tanto amorfo quanto cristalino, pode ser composto por cadeias, anéis, ou mesmo de uma estrutura tipo polimérica de tetraedros de PO_4 interconectados [30,31]. Vários estudos mostraram que os vidros fosfatos contém uma estrutura tipo polimérica que é controlada pela sua composição e coerente com as teorias de Zachariasen [6] e Van Wazer [32].

A unidade estrutural básica desses sistemas é composta de grupos $[\text{PO}_4]^{3-}$, que podem se interligar a no máximo três outros tetraedros através da formação de ligações P-O-P [33, 34], como ocorre no P_2O_5 cristalino. A adição de cátions, como por exemplo o Ca^{2+} , na proporção de um cátion metálico para uma unidade P_2O_5 , provoca a despolimerização da rede tridimensional do fosfato, através da quebra das ligações P-O-P, favorecendo com isto o aparecimento dos oxigênios "non-bridging" ($-\text{P}-\text{O}^-$). Esta despolimerização faz com que haja o aparecimento de longas cadeias de tetraedros PO_4 como representado na Figura 1.2, onde apresentamos a estrutura tridimensional do P_2O_5 (Figura 1.2-A), e as modificações causadas à medida que introduzimos cátions modificadores (Figura 1.2-B e 1.2-C) [35].

formação desses oxigênios "non-bridging" em vidros fosfatos foi considerada inicialmente por Kordes em 1939 [36]. Seu modelo assume a permanência da ligação $\text{P}=\text{O}$ e uma correspondência direta entre a concentração de alcalinos presentes no vidro e o número dos oxigênios "non-bridging". À medida que aumentamos a concentração dos modificadores, as longas cadeias de fosfato vão sendo diminuídas, facilitando o aparecimento de grupos terminais PO_3^{2-} devido a quebra dos oxigênios em ponte ("bridging") das cadeias metafosfato. Dependendo da razão $R = \text{M}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ (onde M_2O representa o óxido modificador), as cadeias podem ser divididas em polifosfato ($1 < R < 3$), metafosfato ($R = 1$) ou ultrafosfato ($0 < R < 1$).

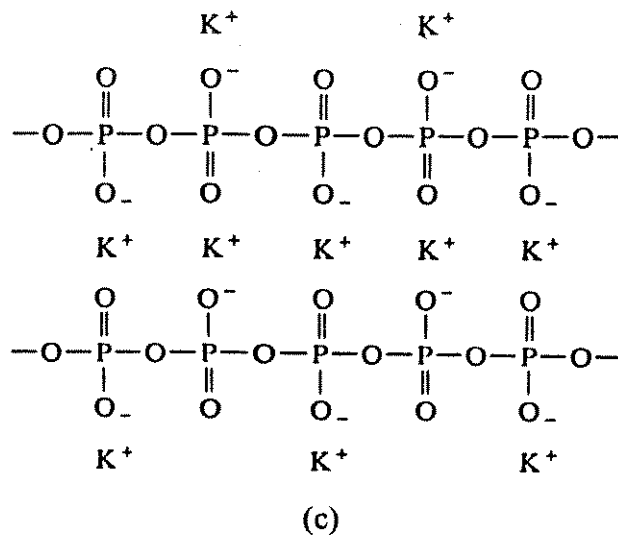
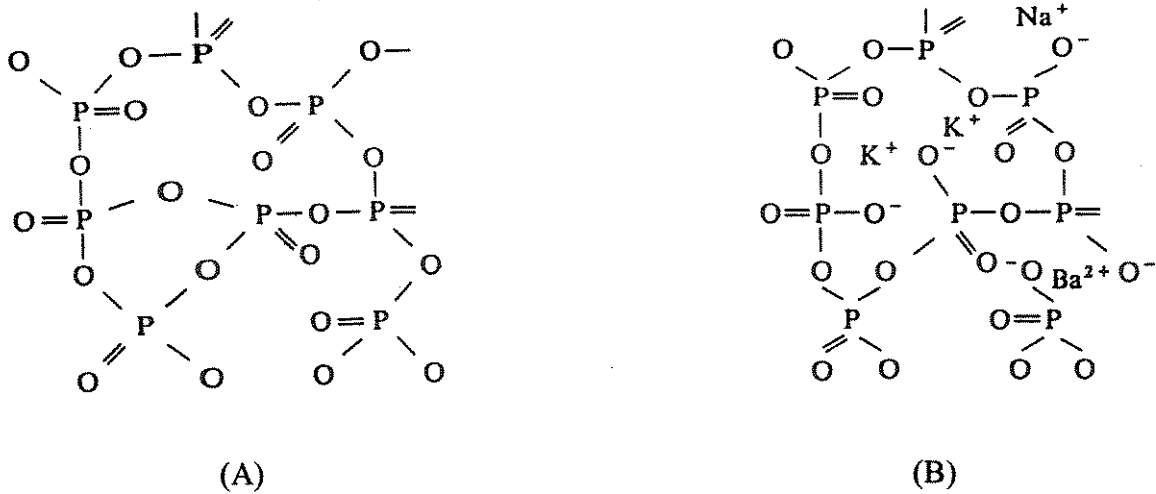


Figura 1.2 Esquema da estrutura tridimensional do P_2O_5 (A); com a introdução de cátions modificadores (B); e detalhe da estrutura tipo polimérica (C)

Peng e Day [28, 29] observaram que na estrutura de vidros fosfatos, a adição de modificadores de rede, como o Na_2O , quebra as ligações entre os grupos PO_4 e a rede tridimensional transforma-se numa estrutura unidimensional, tipo cadeia, no caso de vidros metafosfatos. Esses cátions Na^+ por sua vez ligam-se iônica aos oxigênios "non-bridging" das diferentes cadeias, e o aumento da força dessas ligações iônicas melhora a

durabilidade química de tais vidros. O aumento da força da ligação iônica reforça a estrutura do vidro tornando-o mais resistente mecânicamente. Por exemplo, devido a diferença do raio iônico dos íons K^+ , Na^+ , Li^+ , há um aumento na força da ligação iônica entre as cadeias de fosfato quando estes são introduzidos no vidro, e conseqüente aumento da durabilidade química, na seguinte ordem: $K > Na > Li$.

Martin [33], numa recente revisão de vidros fosfatos, comenta que o átomo de fósforo encontra-se numa coordenação tetraédrica tanto no caso de vidros de P_2O_5 puros, quanto nos ortofosfatos M_3PO_4 ($M =$ metal alcalino). Enfatiza, ainda, que as possíveis unidades estruturais ou grupos contendo fósforo presentes nesses vidros são aqueles sugeridos por Van Wazer [32], como mostra a Figura 1.3, onde se utiliza a notação de sítios " Q^n ".

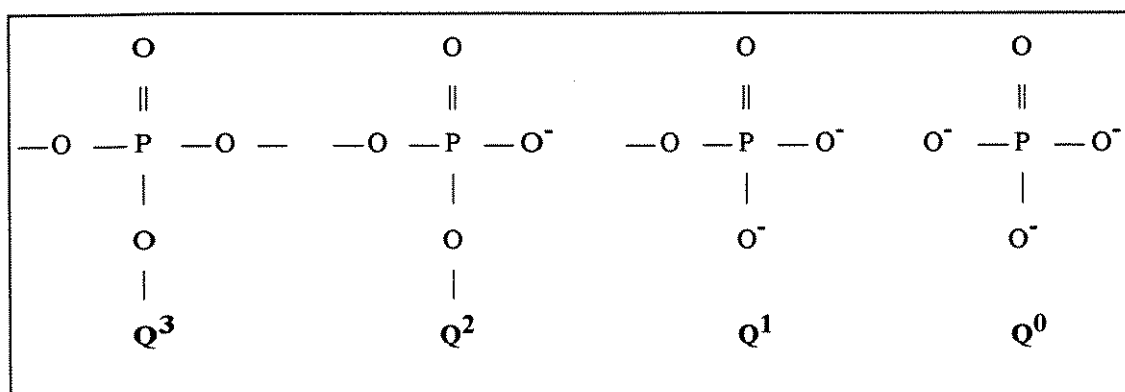


Figura 1.3 Representação dos sítios " Q^n "

Quando introduzimos óxidos alcalinos nos vidros fosfatos, os grupos estruturais do fosfato passam da forma Q^3 para Q^2 , Q^1 e Q^0 , à medida que a relação $M_2O / P_2O_5 = R$, varia de 0 para 1, 2 e, finalmente, 3.

Através de estudos realizados por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) e espectroscopia vibracional de vidros fosfato-alcalinos [33], observou-se a situação de "equilíbrio ressonante" da dupla ligação, ou seja, ao contrário das conclusões de Kordes, a

ligação P = O perde parte de seu "caráter" de dupla ligação à medida que introduzimos modificadores da rede.

Gresch [37] utilizou também a técnica de XPS para estudar vidros fosfatos e compostos cristalinos do tipo: P_2O_5 ($NaPO_3$)_n, $Na_4P_2O_7$ e Na_3PO_4 . Através desta técnica não só a fração de oxigênios "non-bridging" e "bridging" puderam ser determinados, como também, como já mencionamos, verificou-se a presença da ligação P = O. Somente para o P_2O_5 puro observou-se a presença de um pico bem definido associado a dupla ligação.

Para fosfatos alcalinos dois picos referentes aos oxigênios "bridging" e "non-bridging" foram observados. Com base nestes resultados foi proposta uma situação de estrutura "ressonante" para a espécie ($NaPO_3$)_n, devido a ausência do pico referente a ligação P = O. Deste experimento concluiu-se, qualitativamente, que tanto os átomos de oxigênio "non-bridging" e aqueles que participam efetivamente da dupla ligação com os átomos de fósforo, contribuem para a intensidade de um único pico XPS, quando não há a presença clara da ligação P = O. Cada unidade Na_2O que é introduzida na estrutura do material associa-se a duas unidades $PO_{2,5}$ para convertê-la em PO_3^- , como mostra o esquema da Figura 1.4.

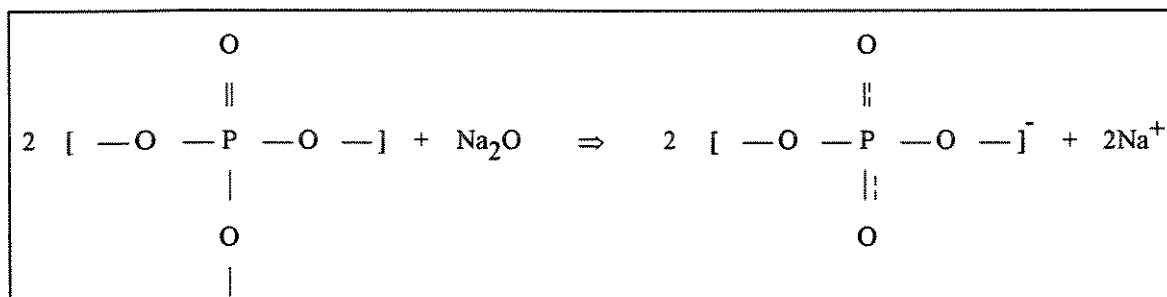


Figura 1.4 - Representação da formação de grupos PO_3^- a partir da introdução de Na_2O no sistema.

A presença da dupla ligação também pode ser detectada pelas técnicas de espectroscopia IV e Raman. Estudos de Nelson [38] em vidros sódio-fosfato, mostraram que a introdução de sódio no sistema provoca o aparecimento de um pico em 1165 cm^{-1} no espectro Raman, que foi atribuído ao estiramento simétrico da unidade PO_4^{-1} , que apresenta um equilíbrio ressonante da ligação $\text{P} = \text{O}$. A medida que mais sódio é introduzido no sistema, a posição do pico citado acima desloca-se para menores números de onda, acompanhado de um decréscimo na intensidade. No sistema $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ estudado, o pico no espectro Raman variou de $1165 - 945\text{ cm}^{-1}$, correspondendo este último, a uma estrutura como a da Figura 1.5.

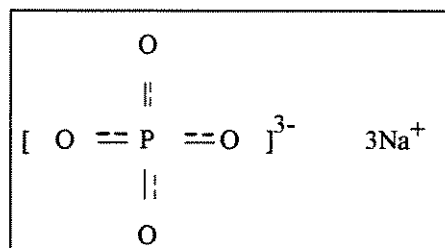


Figura 1.5 Representação da condição de ressonância da dupla ligação entre o átomo de fósforo e os átomos de oxigênio

Estudos similares foram realizados para outros sistemas ternários [39]. De forma geral observa-se que a introdução de óxidos modificadores de rede como os de Na, K, Ca, etc., provocam a quebra das ligações P-O-P, como já discutimos nos parágrafos precedentes.

1.3.2 Aplicações

Vários estudos têm sido realizados nos últimos anos com o intuito de compreender a estrutura dos vidros fosfatos, utilizando para isto diversas técnicas de caracterização.

Gregory [40, 41] estudou a influência do cátion modificador em vidros metafosfatos: $(MPO_3)_n$ ($M = Li, Na, K, Rb$ e Cs) e $[M(PO_3)_2]_n$ ($M = Ca, Sr$ e Ba). A adição de um segundo modificador em vidros fosfatos altera várias de suas propriedades tais como: condutividade elétrica, viscosidade, durabilidade química, entre outras, condicionando as aplicações.

Propriedades físicas e químicas de vidros fosfato de chumbo têm sido estudadas há longo tempo. Estes vidros apresentam, como características principais, baixos valores das temperaturas de fusão e do "softening point", todavia tinham sua aplicação comercial limitada devido sua baixa durabilidade química quando exposto à condições aquosas. A adição de ferro neste sistema melhorou consideravelmente sua resistência à corrosão, viabilizando sua utilização como vidro para armazenagem de rejeitos nucleares [42].

Há cerca de 30 anos atrás, investigações a respeito da transparência dos vidros fosfatos na região do UV foram realizadas por Kordes et al [43, 44]. A absorção da radiação UV em vidros óxidos depende, principalmente, da natureza da ligação química dos átomos de oxigênio. Uma excelente transparência nesta região é apresentada por vidros de sílica de alta pureza, cujo "cut-off" encontra-se em aproximadamente $\lambda = 160$ nm. Os vidros fosfatos, por seu lado, mostraram uma alta transparência UV desde que impurezas, tais como metais de transição, sejam excluídas ou estejam em baixa concentração [45, 46, 47]. Foi mostrado que o sistema $PbO-P_2O_5-In_2O_3-Al_2O_3$ apresenta uma boa transmissão na região do visível até o infravermelho, com um "cut-off" em $4,5 \mu m$ [48].

Altos valores de expansão térmica e baixas temperaturas de fusão, comparados com os silicatos, são as características marcantes dos vidros fosfatos. A combinação destas duas qualidades torna-os candidatos potenciais para aplicações como lacre para metais de alta expansão térmica como alumínio e suas ligas, ou aço inoxidável. Como exemplo citamos alguns sistemas: $K_2O-M_2O_3-P_2O_5$ ($M = Al, Ga, In, La, B, Fe$ e Bi) e $M_2O_3-M_2O-MO-$

P_2O_5 , onde $M_2O_3 = Al_2O_3$ ou Fe_2O_3 , $M_2O = Ag_2O$, Na_2O ou K_2O , e o $MO = BaO$ ou PbO . Os valores para o coeficiente de expansão térmica estão entre $180 \times 10^{-7} [^{\circ}C^{-1}]$ - $210 \times 10^{-7} [^{\circ}C^{-1}]$ [28, 29].

Na área biológica, os vidros fosfatos também encontram grande aplicação. Demonstrou-se que é possível fabricar vidros calcio-fosfato que são biocompatíveis. Tanto materiais para implantes ósseo quanto dental, são correntemente fabricados a partir deste sistema. Como um exemplo de estudos das propriedades térmicas, elásticas e mecânicas citamos o sistema P_2O_5 - CaO - Al_2O_3 . Tais tipos de vitro-cerâmicas são amplamente utilizadas também na área aeroespacial [49].

Outra atividade importante é a dos vidros condutores iônicos, que têm aumentado sua aplicabilidade no campo dos eletrólitos sólidos. Uma vez que os vidros apresentam maior condutividade do que os materiais cristalinos [50], encontram aplicação como condutores superiônicos para baterias de estado sólido, sensores, dispositivos eletrocromicos e fotocromicos. Por apresentarem propriedades isotrópicas e serem facilmente obtidos, tornaram-se muito atrativos. Como exemplo temos o sistema $Ag_2O - P_2O_5 - AgI$ e $Ag_2O - P_2O_5 - M_2O_3$ ($M = B, Al, Ga, La$) [51, 52]. A estrutura desses vidros iônicos é considerada como um empacotamento de diferentes poliedros conectados pelos vértices ou arestas. A dificuldade de obtê-los pelos métodos tradicionais de fusão foi contornada pela utilização de novas técnicas de preparação de vidros como o "splat cooling". Através desta técnica Fuxi [53] preparou o sistema $Li_2O-WO_3-B_2O_3-P_2O_5$. Nassau [54] determinou a região de formação vítrea de diferentes tipos de sistemas óxidos contendo Li_2O , que apresentaram condutividade à temperatura ambiente. Eletrólitos amorfos do tipo: $Li_2O-SiO_2-P_2O_5$ na forma de filmes, foram obtidos pelo método de "sputtering" para utilização em baterias de lítio [55].

Vários artigos recentes têm discutido as propriedades dos vidros fosfatos semicondutores [56, 57]. Dentre eles citamos o trabalho de Bogomolova [58] para o

sistema $V_2O_5 - BaO - CuO - P_2O_5$ e $V_2O_5 - CaO - CuO - P_2O_5$, onde verificou-se a interação entre os íons Cu^{2+} e V^{4+} . Propriedades de vidros cobre-fosfato dopados com terras-raras têm sido reportadas nos últimos anos. Modificações devidas ao efeito da adição de cobre nas propriedades ópticas e elétricas de vidros vanádio-fosfato têm sido descritas [59].

A possibilidade de utilizar-se vidros dopados com íons de terras-raras na fabricação de lasers foi motivo de muitos estudos ao longo dos últimos anos. A rápida expansão nesta área resultou em inúmeros sistemas lasers para aplicações industriais e científicas. Os fosfatos, em comparação com os demais sistemas, apresentam posição de destaque nesta área. Artigos escritos por Marion [60], Kravchenko [61] e Deutschbein [62] discutem a condição desses vidros como lasers. As propriedades lasers e espectroscópicas de vidros fosfatos e fluoro-fosfato, co-dopados com Ce^{3+} , Cr^{3+} e Nd^{3+} , foram discutidas recentemente por Seeber [63]. Sistemas de vidros fosfatos lantanídicos do tipo $Ln(PO_3)_3$ onde $Ln = La, Ce, Nd$ e Gd , foram estudados por Nga [64].

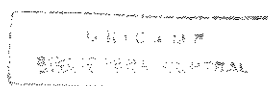
Entre 1965 e 1975 vários estudos foram realizados para investigar fenômenos ópticos não lineares para estabelecer princípios de seleção de novos cristais. Um dos sistemas mais famosos nesta área é o KH_2PO_4 , também denominado KDP [65]. Os vidros fosfatos por sua vez, têm sido competitivos em relação a demais sistemas vítreos nas aplicações ópticas não lineares. Medidas ópticas não lineares foram realizadas para o sistema $Na_2O-TiO_2-P_2O_5$, onde os valores de $n_2 = 2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ (índice de refração não-linear) encontrados indicaram que este é um sistema bastante promissor para aplicações em dispositivos ópticos (n_2 da sílica é de $2,7 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$) [66].

Neste capítulo pretendeu-se, de maneira não exaustiva, ressaltar os aspectos mais relevantes que, no nosso entender, contribuíram para o entendimento dos materiais vítreos, especificamente para os vidros fosfatos, bem como apresentar algumas tendências relativas ao seus futuros desenvolvimentos.

Bibliografia

1. A. Smekal, *J. Soc. Glass Technol.*, **35** (1951) 411.
2. H. Rawson, in: *Inorganic Glass-Forming Systems*, Academic Press, London, (1967), p. 25.
3. A. Dietzel and H. Wickert, *Glastechn. Ber.*, **29** (1956) 1.
4. D. Turnbull, *Contemp. Phys.*, **10** (1969) 473.
5. R. Zallen, in: *The Physics of Amorphous Solids*, John Wiley, N. Y., (1983).
6. W. H. Zachariasen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (1938) 3841.
7. G. S. Cargill, *J. Appl. Phys.*, **41** (1970) 2248.
8. M. H. Cohen and D. Turnbull, *Nature (Lond.)*, **203** (1964) 964.
9. A. C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids*, **123** (1990) 129.
10. A. A. Lebedev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Mat. Estestv. Nauk., Ser. Fiz.*, (1937) 381.
11. H. Rawson, in: *Glass Science and Technology 3, Properties and Applications of Glass*, Elsevier Sc. Publ. Comp., N. Y., (1980), chap. 1.
12. G. Hägg, *J. Chem. Phys.*, **3** (1935) 42.
13. K. H. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30** (1947) 277.
14. N. Soga, in: *Proc. XV Intl. Cong. on Glass*, (1989), p. 279.
15. E. B. Shand, *Glass Engineering Handbook*, Mc-Graw-Hill Book Co., Inc., N. Y., (1958), chap. 7.
16. M. Cable, in: *Materials Science and Technology, Glasses and Amorphous Materials*, Vol. 9, J. Zarzycki (ed.), Weinheim, N. Y., Basel, Cambridge, VCH, (1991), chap.1.
17. B. Scott and H. Rawson, *Glass Technology*, **14** (5) (1973) 115.
18. P. Duwez, R. H. Willens and W. Klement Jr., *J. Appl. Phys.*, **31** (1960) 1136.

19. P. Pietrokowsky, *Rev. Sci. Instr.*, **34** (1963) 445.
20. R. D. Veltri, E. M. Breinan, G. P. McCarthy and F. S. Galasso, *J. Mater. Sci.*, **14** (1979) 3000.
21. J. Zarzycki, in: *Materials Science and Technology, Glasses and Amorphous Materials*, Vol. 9, J. Zarzycki (ed.), Weinheim, N. Y., Basel, Cambridge, VCH, (1991), chap.2.
22. J. B. MacCheney and D. J. DiGiovanni, in: *Materials Science and Technology, Glasses and Amorphous Materials*, Vol. 9, J. Zarzycki (ed.), Weinheim, N. Y., Basel, Cambridge, VCH, (1991), chap.15.
23. S. R. Elliott, in: *Materials Science and Technology, Glasses and Amorphous Materials*, Vol. 9, J. Zarzycki (ed.), Weinheim, N. Y., Basel, Cambridge, VCH, (1991), chap.7.
24. F. Galeener and J. Mikhelsen, *Sol. State Comm.*, **30** (1979) 505.
25. P. Gray and L. Klein, *Glass Techn.*, **24** (4) (1983) 202.
26. W. Hill, G. Faust and D. Reynolds, *Am. J. Sci.*, **242** (1944) 457.
27. J. Malugani, A. Wasniewski, M. Doreau, G. Robert and A. AlRikabi, *Mat. Res. Bull.*, **13** (1978) 427.
28. Y. B. Peng and D. E. Day, *Glass technology*, **32** (5) (1991) 166.
29. Y. B. Peng and D. E. Day, *Glass technology*, **32** (6) (1991) 200.
30. A. Rulmont, R. Cahay, M. Liegeois-Duychaerts and P. Tarte, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28** (1991) 207.
31. R. M. Almeida and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **40** (1980) 535.
32. J. R. Van Wazer and K. A. Holst, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (2) (1950) 639.
33. S. W. Martin, *Eur. J. Sol. State Inorg. Chem.*, **28** (1991) 163.



34. G. H. Sigel Jr., Optical Absorption of Glasses, in: Glass I: Interaction with Electromagnetic Radiation, M. Tomozawa and R. H. Doremus (eds.), Academic Press, N. Y., (1977), p. 31.
35. N. H. Ray, Inorganic Polymers, Academic Press, N. Y., (1978).
36. E. Kordes, Z. Anorg. Allgen. Chem., (1939) 241.
37. R. Gresch, W. Müller-Warmuth and H. Dutz, J. Non-Cryst. Solids, **34** (1979) 127.
38. C. Nelson and D. Tallant, Phys. Chem. Glasses, **26** (4) (1985) 119.
39. M. Tatsumisago, Y. Kawada and T. Minami, Phys. Chem. Glasses, **29** (2) (1988) 63.
40. G. J. Exarhos, P. J. Miller and W. M. Risen Jr., J. Chem. Phys., **60** (11) (1974) 4145.
41. B. N. Nelson and G. J. Exarhos, J. Chem. Phys., **71** (7) (1979) 2739.
42. B. C. Sales and L. A. Boatner, J. Non-Cryst. Solids, **79** (1986) 83.
43. E. Kordes, W. Vogel and R. Feterowsky, Z. Electrochem., **57** (1953) 282.
44. E. Kordes and R. Nieder, Glastechn. Ber., **41** (1968) 41.
45. R. Waesche and R. Brüchner, J. Non-Cryst. Solids, **107** (1989) 309.
46. B. S. Bae and M. C. Weinberg, J. Non-Cryst. Solids, **168** (1994) 223.
47. C. Dayanand, R. V. G. K. Sarma, G. Bhikshamaiah and M. Salagram, J. Non-Cryst. Solids, **167** (1994) 122.
48. G. Gongyi and C. Yuli, J. Mater. Sci. Lett., **12** (1993) 265.
49. F. Pernot and R. Rogier, J. Mater. Sci., **28** (1993) 6676.
50. S. W. Martin, J. Am. Ceram. Soc., **74** (8) (1991) 1767.
51. F. Branda, A. Costantini and A. Buri, Phys. Chem. Glasses, **33** (2) (1992) 40.
52. F. Branda, P. Pernice, A. Aronne, A. Costantini and A. Buri, Phys. Chem. Glasses, **31** (2) (1990) 75.

53. G. Fuxi, *J. Non-Cryst. Solids*, **123** (1990) 385.
54. K. Nassau, A. M. Glass and J. L. Gresso, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 2743.
55. J. B. Bates, N. J. Dudney, C. E. Luck, B. C. Sales and R. A. Zuhr, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (4) (1993) 929.
56. I. Kashif, S. A. El-Sahhar, A. M. Sanad and S. A. El-Henaw, *J. Mater. Sci.*, **5** (1986) 827.
57. C. Ananthamohan, C. A. Hogarth, C. R. Theocharis and D. Yeates, *J. Mater. Sci.*, **25** (1990) 3956.
58. L. Bogomolova, *J. Non-Cryst. Solids*, **30** (1979) 379.
59. A. S. Shawoosh and A. A. Kutub, *J. Mater. Sci.*, **28** (1993) 5060.
60. J. E. Marion and M. J. Weber, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28** (1991) 271.
61. V. B. Kravchenko and Yu. P. Rudnitskii, *Sov. J. Quantum Electron.*, **9** (4) (1979) 399.
62. O. K. Deutschbein, C. C. Pantrat and I. M. Svirchevsky, *Rev. Phys. Appliquée*, **2** (1967) 29.
63. W. Seeber, D. Ehrt and H. E. Heidepriem, *J. Non-Cryst. Solids*, **171** (1994) 94.
64. P. T. Nga, M. Prod'Homme, N. Q. Dao and B. Pirion, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28** (1991) 567.
65. R. F. Bett, G. Gashurov and Y. S. Liu, *Laser Focus*, (1985) 110.
66. L. Canioni, L. Sager, P. Segonds, A. Ducasse, C. Duchesne, E. Fargin, R. Olazcuaga and G. le Flem, *Sol. State Comm.*, **84** (11) (1992) 1065.

Capítulo 2

Objetivos

2 Objetivos

Como observado no Capítulo anterior os sistemas fosfatos apresentam um grande potencial tecnológico. Neste sentido, o estudo de vidros fosfatos torna-se muito interessante, principalmente se melhorarmos sua estabilidade química.

Esta Tese tem como proposta abrangente o estudo do sistema fosfato quaternário composto por: P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - K_2O (PPNK), onde serão variadas as concentrações de PbO e Nb_2O_5 , observando o papel do nióbio na estrutura do material. Neste estudo serão consideradas apenas as composições que resultarem em vidro.

Para a síntese das diferentes composições será utilizado o método de fusão das matérias primas, utilizando para este fim um forno de indução de rádio-freqüência, procurando-se tirar vantagens deste método de fusão, como apresentado no Capítulo 3.

A segunda etapa do trabalho será a caracterização das amostras vítreas através de diversas técnicas explorando, principalmente, a complementaridade entre elas.

Primeiramente utilizaremos a Difractometria de raios-X (DRX) para selecionarmos as amostras vítreas, as quais serão posteriormente analisadas pelas técnicas de: Dilatometria, Análise Térmica Diferencial (DTA), Picnometria (densidade) e ângulo de Brewster (índice de refração). Com estas técnicas obteremos os valores do índice de refração, coeficiente de expansão térmica, temperaturas de transição vítrea e "softening dilatométrico", etc.; e verificaremos a dependência destas grandezas e parâmetros com a variação da concentração de Nb_2O_5 .

O estudo estrutural dos vidros obtidos será realizado pelas técnicas de: Espectroscopia de Absorção Ultravioleta-Visível (UV/Vis), Espectroscopia de Absorção Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF), Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Tais técnicas, por serem sensíveis à ordem de curta distância nos permitirá um entendimento a respeito das possíveis

ligações envolvendo os elementos constituintes do vidro, principalmente os óxidos de fósforo e de nióbio, e as suas transições eletrônicas.

Como já fora comentado anteriormente, a desvantagem dos vidros fosfatos recai justamente na sua fragilidade química, ou seja, esses materiais são facilmente atacados principalmente pela água. A obtenção de vidros que apresentem uma maior resistência ao ataque químico torna-se muito importante do ponto de vista tecnológico. Vários elementos são utilizados na tentativa de minimizar este efeito. Nesta Tese destacamos o nióbio que, adicionalmente, também pode atuar em outras propriedades do vidro. Em vista disto, realizaremos testes de durabilidade química em meios com diferentes valores de pH.

Assim como a durabilidade química a cristalização de vidros também é outro fator importante, uma vez que geralmente é indesejada. Para testarmos a estabilidade térmica dos vidros obtidos, isto é, a partir de que ponto estes materiais cristalizam, realizaremos experiências variando o tempo e a temperatura do tratamento térmico.

As aplicações tecnológicas dos vidros compreende um vasto campo, onde destaca-se as comunicações ópticas. Vários sistemas vítreos têm sido pesquisados para serem utilizados tanto na fabricação de fibras quanto de dispositivos passivos e ativos. No Capítulo 6 verificaremos a potencialidade do sistema $P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - K_2O$ quanto à incorporação de terra-rara, mais especificamente do íon érbio, uma vez que este elemento é muito utilizado como dopante em fibras ópticas para amplificação de sinais. Em outro experimento será verificada a capacidade de troca iônica com prata (Ag^+) em solução salina fundida. Neste caso nos interessa conhecer a viabilidade da obtenção de guias de onda planares.

Desta forma, com este estudo pretendemos realizar um trabalho bastante verticalizado que vai desde a preparação das amostras vítreas, sua caracterização, suas propriedades, bem como, uma avaliação, mesmo que preliminar, das potencialidades tecnológicas do sistema $P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - K_2O$.

Capítulo 3

Experimental

3 Experimental

Como a parte experimental é a etapa fundamental do trabalho, uma vez que os resultados obtidos da mesma darão subsídios para as discussões e conclusões, tomamos cuidado especial a fim de nos certificarmos dos resultados obtidos. Neste sentido, as etapas descritas neste Capítulo foram criteriosamente realizadas para todas as amostras, garantindo deste modo a reprodutibilidade dos experimentos.

3.1 Reagentes

As composições estudadas são apresentadas na Tabela 3.1, onde manteve-se praticamente constante as concentrações, em mol %, de P_2O_5 e K_2O . Os reagentes utilizados foram os seguintes: pentóxido de fósforo (98,0 %), óxido de chumbo-II (99,9 %) e carbonato de potássio (99,0 %), todos de grau PA da marca Riedel. O óxido de nióbio proveniente da CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - foi do tipo AD-352 (C) (grau óptico). Os reagentes foram inicialmente peneirados sendo separados os grãos de tamanho $< 120 \mu m$. Em seguida pesados (~ 200 g de material), considerando as composições especificadas, e misturados em almofariz de porcelana.

3.2 Fusão em Forno de Indução

A fusão foi realizada num forno de indução de rádio frequência (RF) de 5MHz e 30 KW de potência, da marca Politron. O volume utilizável da espira (10 x 10 cm) possibilitou o uso de cadinhos de 100 ml.

Dada as características do forno de indução, as fusões foram realizadas individualmente fazendo-se uso de cadinhos de sílica. Para isto o cadinho é preenchido até a metade com a mistura dos reagentes sendo em seguida, posicionado no centro da espira

de indução. Neste tipo de forno é necessário que o material a ser fundido seja condutor, o que não ocorre com a mistura à temperatura ambiente. Sendo assim, utilizou-se um pequeno tarugo de grafite encapsulado num tubo de sílica, visando propiciar o início da fusão. A referida montagem está esquematizada na Figura 3.1.

Tabela 3.1 Composições nominais em Mol %, utilizadas nas fusões do sistema P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - K_2O

Mol %				
Composição	P_2O_5	PbO	Nb_2O_5	K_2O
Nb-1	29,03	41,94	----	29,03
Nb-2	29,51	34,42	6,56	29,51
Nb-3	29,21	31,35	9,91	29,53
Nb-4	29,35	28,52	12,46	29,67
Nb-5	29,50	25,65	15,03	29,82
Nb-6	29,78	19,85	20,27	30,10
Nb-7	30,07	13,94	25,59	30,40
Nb-8	30,22	10,94	28,30	30,54
Nb-9	30,37	7,91	31,02	30,70
Nb-10	30,52	4,85	33,79	30,84
Nb-11	31,03	---	37,94	31,03

O campo magnético da espira induz uma corrente elétrica no grafite aquecendo-o de modo a atingir a temperatura de ≈ 1400 °C num intervalo de 30 segundos. O aquecimento do grafite dá início a fusão dos reagentes via radiação de calor. A partir daí a mistura torna-se condutora. Neste ponto retira-se rapidamente o suscepter de grafite de modo que haja o "acoplamento" do campo magnético, ou seja, o aparecimento de uma "corrente induzida" no próprio fundido. Uma vez estabelecido o "acoplamento", o restante

da mistura foi transferida em pequenas quantidades para o cadinho. O monitoramento da temperatura de fusão, que em nosso caso foi de 1340 °C, foi realizado durante todo processo para todas as composições através de um pirômetro óptico de filamento, da marca Leeds & Northrup, modelo 8627.

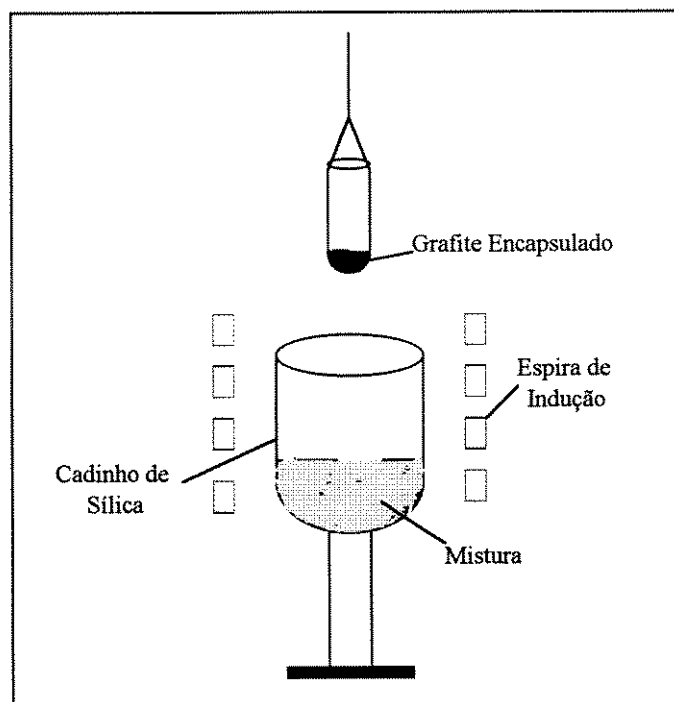


Figura 3.1 Esquema da montagem utilizada na fusão mostrando a posição do cadinho no interior da espira e o suscepter de grafite

O fundido totalmente liquefeito foi submetido ao processo de homogeneização e retirada de bolhas, através da agitação do cadinho. Para este fim, desenvolveu-se um sistema composto basicamente de: um motor de corrente contínua de 12 V (o mesmo utilizado em limpador de para-brisa de carros) e um controle eletrônico capaz de movimentar o cadinho no sentido horário e anti-horário com uma dada frequência previamente ajustada (~ 30 rpm).

Na Figura 3.2 apresentamos um esquema da montagem do sistema de agitação utilizado. A agitação controlada provoca um movimento no fundido do tipo ao ilustrado na Figura 3.3. Este procedimento mostrou-se adequado na homogeneização e retirada de bolhas do fundido.

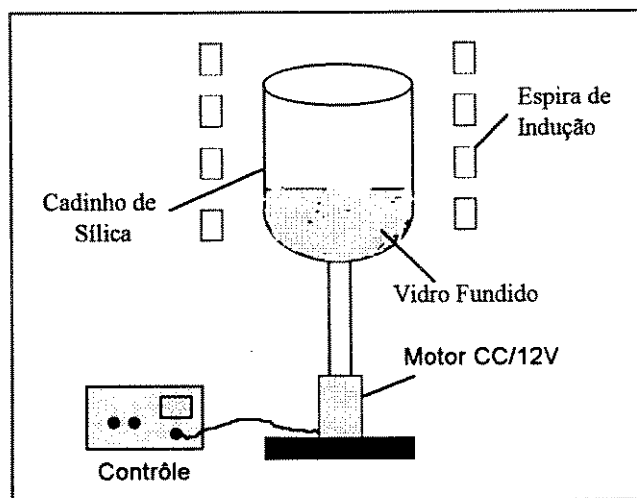


Figura 3.2 Esquema da montagem do sistema para homogeneização e retirada de bolhas do fundido durante a fusão

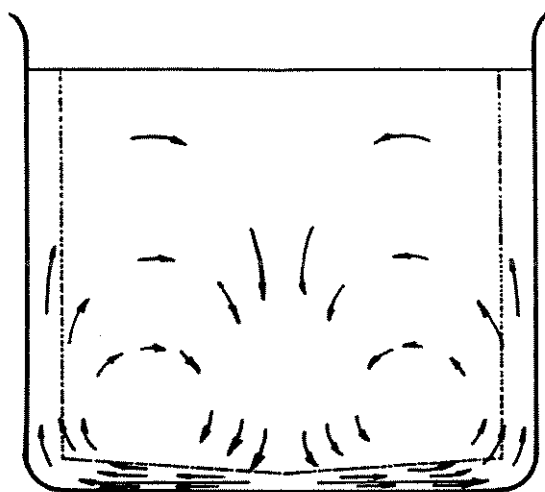


Figura 3.3 Ilustração do movimento do fundido durante sua agitação segundo Ekman

Após 40 minutos de fusão, o fundido foi vertido num molde de aço inox, sendo em seguida transferido para um forno tipo mufla, marca Lindberg/Blue M, modelo 894, previamente aquecido na temperatura de 340 °C para o tratamento térmico, por um período de 3 horas. Tal tratamento, também denominado "recozimento", tem por finalidade aliviar as tensões internas do material vítreo, evitando que o mesmo venha a apresentar quebras no seu posterior manuseio.

3.3 Preparação das Amostras para Caracterização

Os materiais consolidados, após o tratamento térmico, foram trabalhados levando-se em conta os diferentes tipos de amostragem utilizadas nas técnicas de caracterização.

Foram realizados os seguintes processos:

- moagem do material em almofariz de ágata sendo selecionados pós com granulometria $< 53 \mu\text{m}$ (220 mesh);
- corte de bastões com dimensões de 15 x 3 x 3 mm e 10 x 10 x 5 mm;
- corte de lâminas de 10 x 20 x 0,5 mm e 10 x 5 x 5 mm as quais foram inicialmente lixadas (lixas d'água nº 400 e 600) e posteriormente polidas usando óxido de cério em uma politriz marca Panambra, modelo DP9U2.

3.4 Métodos de Caracterização

- **Difratometria de raios-X (DRX):** difratômetro marca Shimadzu, modelo 3X-DA, de 30 KV e 20 mA, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å), 5 KCPS e velocidade de registro de 2°/minuto, utilizando amostras pulverizadas.

- **Dilatometria:** dilatômetro marca Harrop, modelo TDA-H1-MP6, com taxa de aquecimento de 6 °C/minuto, amostras com dimensões de 15 x 3 x 3 mm.

• **Análise Térmica Diferencial (DTA):** DTA marca BP, modelo RB, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, utilizando como referência a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, com amostras pulverizadas ($\sim 8,0$ g).

• **Picnometria:** picnômetro de deslocamento de gás (He) da marca Micrometrics, modelo 1305, utilizando amostras sólidas ($\sim 1,6$ g) para medidas de densidade (ρ).

• **Índice de Refração (n_0):** utilizou-se um laser de HeNe ($\lambda = 632,8$ nm) de 0,71 mW, marca CarlZeiss, modelo HND25-1, um goniômetro marca CarlZeiss, modelo SGo 11, na montagem do sistema para medida de n_0 através da técnica do ângulo de Brewster, para amostras polidas com dimensões de 50 x 50 x 5 mm.

• **Espectroscopia de Absorção Ultravioleta-Visível (UV-Vis):** espectrômetro marca Varian, modelo DMS-100 (190 a 900 nm), amostras na forma de lâminas de 10 x 20 x 0,5 mm.

• **Espectroscopia de Absorção Infravermelho (IVTF):** espectrômetro IVTF marca Nicolet, modelo 60SX-B, utilizando amostras polidas na forma de lâminas de 20 x 10 x 0,5 mm, e amostras pulverizadas, com granulometria < 53 μm , pela técnica de pastilha de KBr.

• **Espectroscopia Raman:** espectrômetro Jarrel-Ash, com radiação de 514,5 nm de um laser de íon Ar^+ , marca Spectra-Physics, amostras polidas com dimensões de 10 x 5 x 5 mm.

• **Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN):** espectrômetro marca Bruker, modelo AC 300/P, campo magnético de 7,05 T, frequência de ressonância do $^{31}\text{P} = 121$ MHz, frequência de rotação da amostra = 4,36 KHz, tempo de aquisição 0,114 s, tempo de relaxação 2,0 s, sem desacoplamento, em amostras pulverizadas.

• **Espectroscopia de Fluorescência:** espectrofluorímetro marca SLM - Aminco, modelo SPF - 500 CTM, faixa de 400 nm a 800 nm, amostras polidas na forma de lâminas.

3.5 Estabilidade Térmica

As experiências de estabilidade térmica têm como objetivo verificar o comportamento do vidro quando submetido ao tratamento térmico. Amostras na forma de lâminas com dimensões de 30 x 10 x 2 mm foram aquecidas num forno de Super-Kanthal, marca EDG, modelo F-1700 °C, nas temperaturas de: 400, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C, durante 16 horas. Após este tempo as amostras foram retiradas do forno e deixadas resfriar no ambiente.

Adicionalmente realizou-se outro experimento onde mantivemos a temperatura constante e variamos o tempo de tratamento térmico. Neste caso escolhemos a amostra Nb-9, a qual foi tratada na temperatura de 800 °C durante 1, 4, 7 e 16 horas.

Após os tratamentos descritos, as amostras foram pulverizadas e analisadas usando-se as técnicas de DRX e IVTF.

3.6 Durabilidade Química

Para o teste de durabilidade química submetemos as amostras a três tipos de ataque químico, com soluções de diferentes valores de pH. Foram utilizadas as seguintes soluções: 1 N de HCl, água destilada e 1N de NaOH. Os valores de pH foram medidos num pHgâmetro digital marca Micronal, modelo B374. As amostras vítreas na forma de discos com aproximadamente 10 mm de diâmetro, polidas em ambas as faces como descrito no item 3.3, foram mergulhadas em frascos de polietileno contendo 100 ml de solução. Estes frascos por sua vez foram termostatizados na temperatura de $50\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$. A cada 30 minutos as amostras foram retiradas, lavadas com água destilada e em seguida secas em mufla à 200°C durante 5 horas. Em seguida foram resfriadas em dessecador e pesadas até peso constante. Repetiu-se o processo descrito, utilizando uma nova solução.

As modificações observadas foram analisadas pelas técnicas de IVTF e UV-Vis.

3.7 Incorporação de Terras-raras

Para verificarmos a possibilidade de incorporação de érbio no sistema, escolhemos as composições Nb-6 e Nb-10. O óxido de érbio da marca Sigma (99,9 %) foi misturado aos outros reagentes, em quantidades de 0,5 % e 2,0 % em massa. O processo de preparação e fusão destas composições foi o mesmo descrito em 3.1 e 3.2.

3.8 Troca-Iônica

As composições dos vidros utilizadas na troca foram: 29% P_2O_5 - 33% PbO - 28% Nb_2O_5 - 10% Na_2O (em mol %) e a mesma dopada com 2% em massa de Er_2O_3 . A preparação, fusão e tratamento térmico foi o mesmo descrito nos itens 3.1 e 3.2. Para a troca, em guias de onda planares, utilizamos amostras na forma de lâminas com 30 x 20 x 2 mm, as quais foram previamente polidas, lavadas com água destilada e acetona sendo em seguida secas em mufla (150 °C).

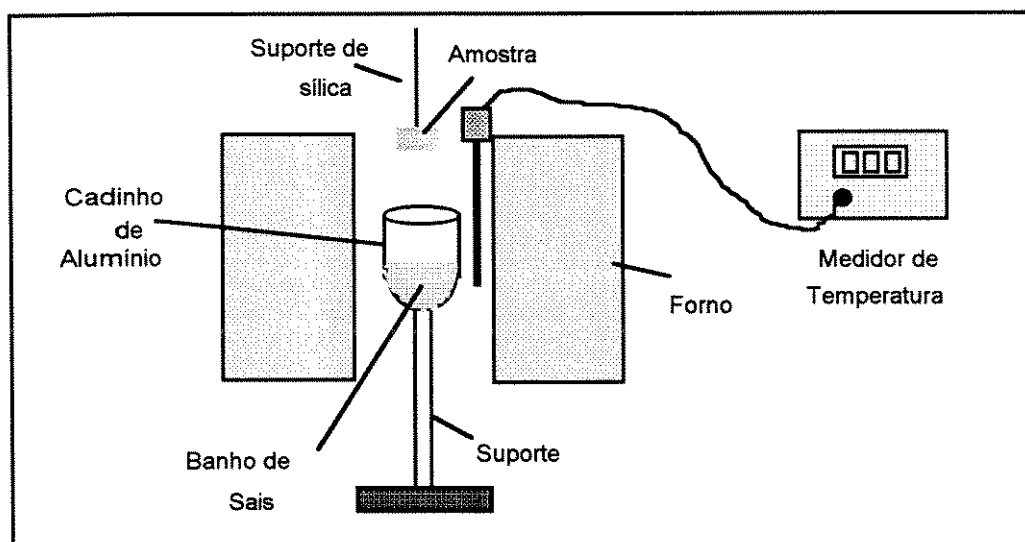


Figura 3.4 Esquema da montagem do sistema de troca iônica

As reações de troca iônica foram realizadas num forno de resistência Kanthal construído no laboratório, utilizando um cadinho de alumínio com dimensões de 80 x 60 mm, e reagentes de grau PA, marca Aldrich. O esquema da montagem está ilustrado na Figura 3.4. A composição da mistura utilizada no banho foi: 49,75% KNO_3 + 49,75% NaNO_3 + 0,50% AgNO_3 (mol %). O procedimento de troca iônica é executada da seguinte maneira: a amostra de vidro fixada num suporte de sílica foi mergulhada na solução fundida de nitratos (255 °C) e submetida a este tratamento por 30 minutos. Após decorrido este tempo a amostra foi retirada do banho e resfriada lentamente, sendo em seguida lavada com água destilada e seca.

A caracterização dos guias de onda foi realizada através de acoplamento com prisma, para visualização dos modos guiados [1].

Bibliografia

- 1- P. K. Tien and R. Ulrich, *J. Opt. Soc. Am.*, **60** (10) (1979) 1325

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4 Resultados e Discussões

Neste Capítulo apresentaremos os resultados e discussões do processo de síntese por fusão em forno de indução de RF e das medidas realizadas com as amostras que resultaram efetivamente em matrizes vítreas.

4.1 Preparação do Vidro

Os vidros de laboratório são sintetizados geralmente em cadinhos de platina, uma vez que este material é capaz de suportar longos períodos de fusão sem que suas paredes sejam atacadas quimicamente pelo fundido. Cadinhos de outros materiais, tais como: alumina, mulite, ZAS (zircônio, alumina e sílica), sílica, também são utilizados para este fim. Todavia, estes últimos não resistem a longos períodos de fusão devido a relativa facilidade com que suas paredes são corroídas. A corrosão pode levar à produção de vidros com composições diferentes da desejada.

Como em nosso laboratório não dispunhamos de cadinhos de platina, as fusões foram realizadas inicialmente utilizando cadinhos de mulite. Os resultados iniciais usando forno resistivo de Super- Kanthal não foram satisfatórios uma vez que as amostras apresentaram baixa qualidade óptica e a presença de bolhas e estrias. Isto decorreu do fato da fusão não ter sido realizada por longos períodos, devido a corrosão sofrida pela parede do cadinho, e da dificuldade de atuarmos no fundido durante o processo, visando a homogeneização e retirada de bolhas. Outro fato observado foi a contaminação do fundido por impurezas provenientes do cadinho. A corrosão sofrida pela parede do cadinho provocou a contaminação do fundido, resultando num vidro totalmente amarelo (Figura 4.1 B). Provavelmente, tal contaminação é devida à presença de íons de ferro. A questão da coloração foi resolvida utilizando-se cadinhos de sílica de alta pureza (99,99 %).

Apesar de termos eliminado a coloração, o problema da homogeneidade permaneceu. Frente às dificuldades encontradas optamos, então, pela fusão num forno de

indução de rádio-freqüência (RF), utilizando cadinhos confeccionados a partir de tubos de sílica de alta pureza (99,99 %). Tal método mostrou-se adequado na fusão do sistema P_2O_5 -PbO-Nb₂O₅-K₂O. Todas as composições acoplaram facilmente, apresentando pouca flutuação na temperatura durante o processo. O cadinho de sílica não apresentou problemas relativamente ao choque térmico. Com isto obtivemos vidros transparentes e incolores, com elevada homogeneidade. Na Figura 4.2 apresentamos, como ilustração, um dos espécimens (Nb-6).

A técnica de agitação do cadinho, utilizada na homogeneização e retirada de bolhas do fundido, mostrou-se adequada para melhorar a qualidade final do vidro. Este fato aliado à facilidade de montagem e o baixo custo do sistema, em princípio, viabiliza a utilização da montagem descrita na secção 3.2 para diferentes tipos de fusão.

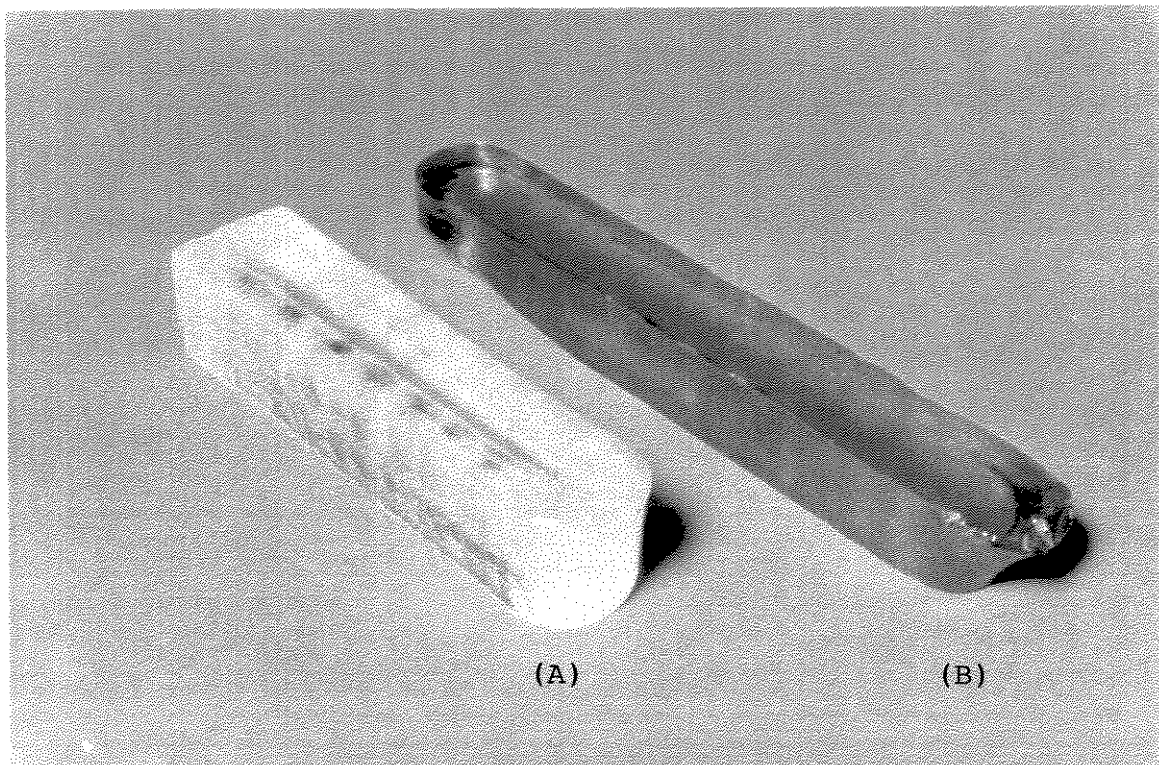


Figura 4.1 Amostras de vidro da composição Nb-6, fundidas em cadinhos de sílica (A) e de mulite (B)

se polariza. Sempre que apresenta alguma assimetria a ocorrência de polarização é a maioria dos casos, não só alguns sistemas são rática: os cristais birrefringentes a luz refratada exibe materiais dicróicos, cujo valor depende da direção de incidência e do ângulo de incidência. Os outros fenômenos de interesse científico; polarização que ocorre na emissão luminosa de um

um material difusor.

No estudo da polarização por que os elétrons de um átomo conseguem mover-se em direções fixas. São as vibrações que provocam a emissão da luz: quando uma onda eletromagnética incide sobre um átomo, ele entra em vibração, absorve energia da onda; por outro lado, o movimento do elétron em oscilação gera uma onda eletromagnética, e pode emitir luz. A direção de vibração da onda é perpendicular ao movimento do elétron.

Se todos os elétrons de um material vibrarem em

Figura 4.2 Amostra da composição Nb-6

4.2 Difractometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X de todas as composições sintetizadas são apresentados na Figura 4.3. Pode-se notar que as amostras Nb-1 e Nb-2 apresentaram cristalização, confirmada pela presença de reflexões bem definidas. Estas composições mesmo quando submetidas a um resfriamento rápido ("quenching"), mostraram esta característica.

A amostra Nb-11 apresentou um perfil típico de materiais vitro-cerâmicos devido a coexistência de uma fase vítrea, confirmada pela presença do halo amorfo em torno de $2\theta \approx 30^\circ$, e ao pico da fase cristalizada presente em $2\theta \approx 23^\circ$. Aqui o método de "quenching" evitou o avanço da frente de cristalização.

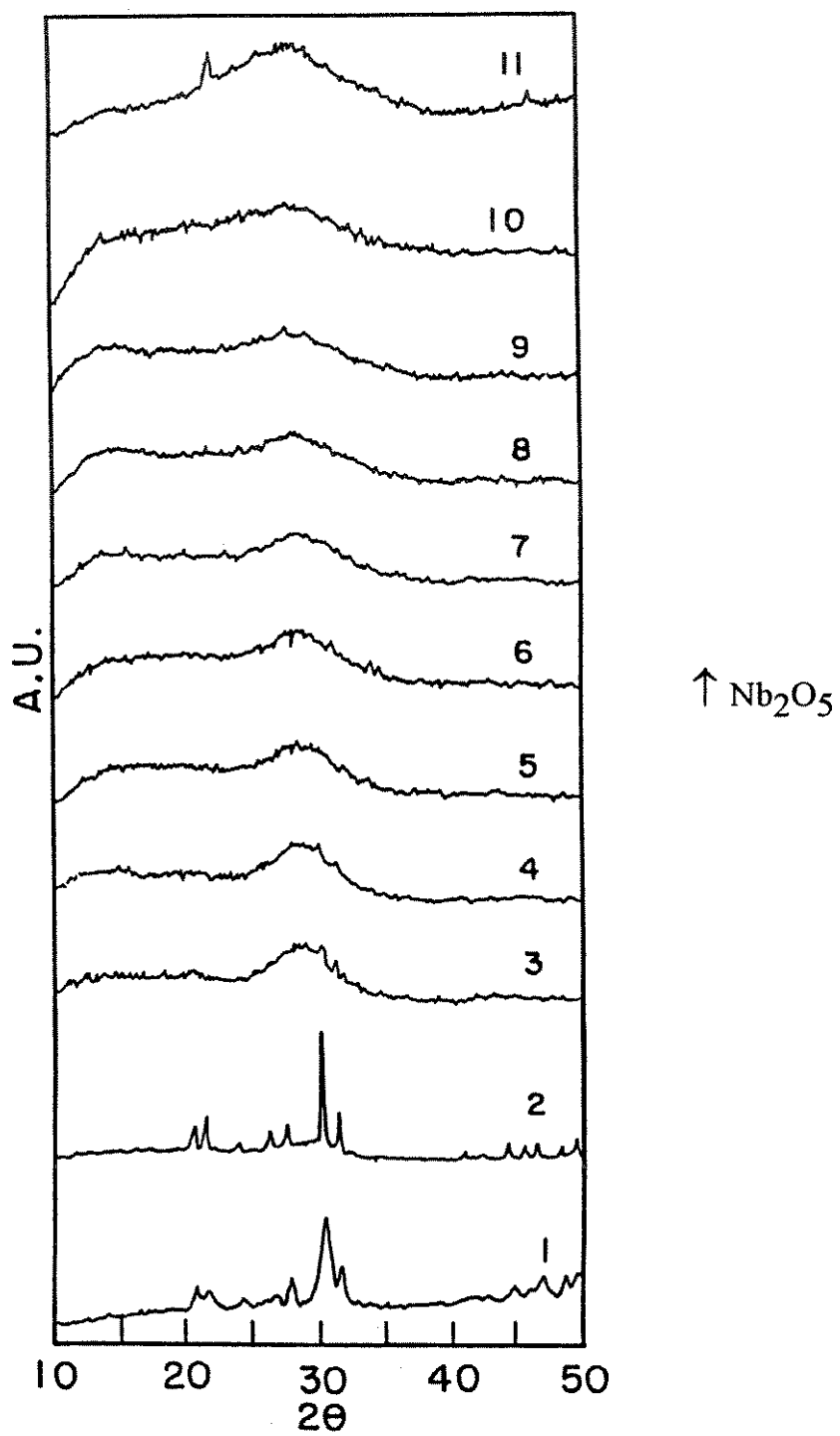


Figura 4.3 Difratomogramas de Raios-X das composições Nb-1 - Nb-11

As demais amostras são totalmente vítreas, do ponto de vista do raio-X, por apresentarem apenas o halo característico de materiais que não contém ordem a longa distância. Observando com mais detalhe notamos que alguns difratogramas apresentam uma tendência de um segundo halo próximo de $2\theta \approx 15^\circ$, mais visíveis para as composições Nb-8 e Nb-9. Durante os testes de estabilidade térmica, cujos resultados serão discutidos mais a frente, observamos que para tratamentos térmicos mais prolongados, ou à temperaturas mais elevadas, há o desaparecimento deste segundo halo. A presença deste pode estar relacionada com a existência de regiões com ordenamentos diferentes na matriz vítrea.

Como decorrência das medidas de DRX estabeleceu-se o diagrama da região parcial de formação vítrea (Figura 4.4). Nesta Tese foram efetivamente estudadas as amostras Nb-3 - Nb-10 uma vez que temos, no momento, interesse somente nas composições que formaram vidro.

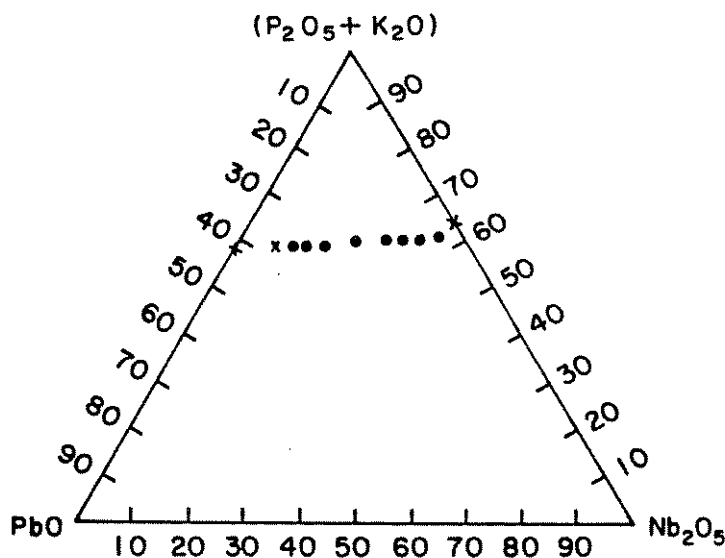


Figura 4.4 Região parcial de formação das fases vítrea (•) e cristalina (x) para o sistema P_2O_5 -PbO- Nb_2O_5 - K_2O

4.3 Dilatometria

As curvas de expansão térmica das amostras vítreas são apresentadas na Figura 4.5. Como podemos observar existe uma nítida diferença entre elas devido a variação da composição.

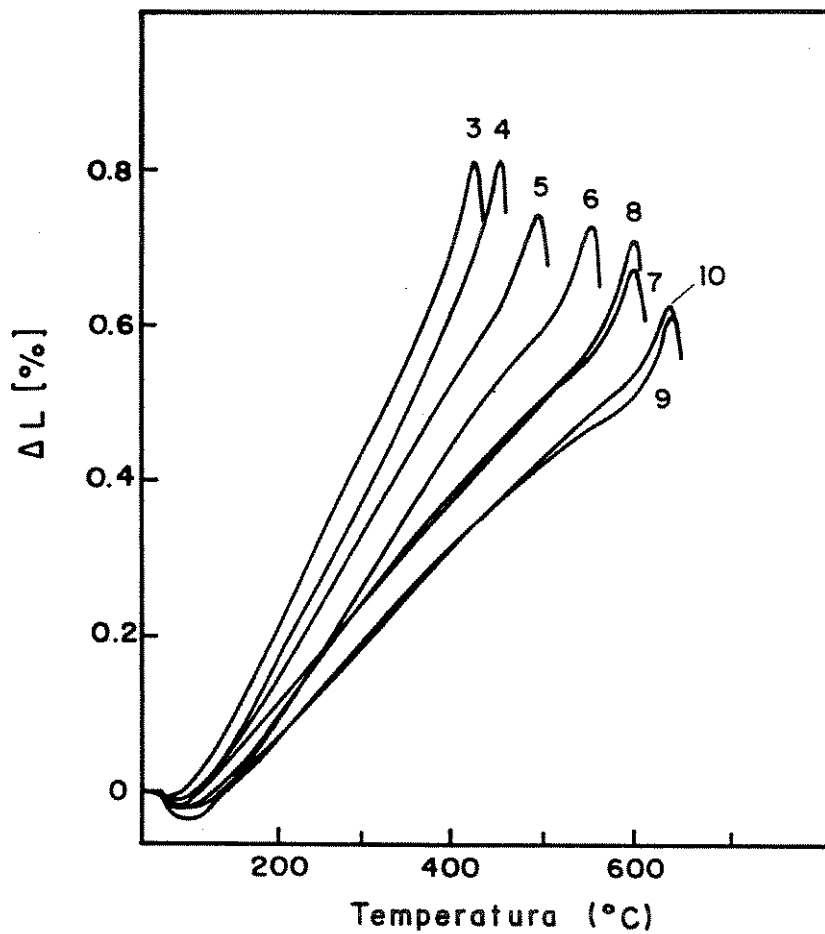


Figura 4.5 Curvas de expansão térmica das amostras vítreas (curvas: 3,4,....., 9,10 equivalem a Nb-3, Nb-4,....., Nb-10)

Das referidas curvas calculou-se o coeficiente de expansão térmica " α ", através da equação [1]:

$$\alpha = 1 / L_0 [\Delta L / \Delta T] \quad (1)$$

onde: L_0 = comprimento inicial da amostra [cm]

$\Delta L = L - L_0$ (L = comprimento final da amostra)

ΔT = variação da temperatura [°C]

As temperaturas de transição vítrea (T_g) e de "softening dilatométrico" (T_d), foram obtidas de acordo com a representação ilustrada na Figura 4.6. A temperatura de "softening dilatométrico" corresponde a uma viscosidade de $10^{11,5}$ Poise diferentemente do "softening point" cuja viscosidade é de $10^{7,5}$ Poise [2].

Os valores de α , T_g e T_d para todas as amostras, são apresentados na Tabela 4.1.

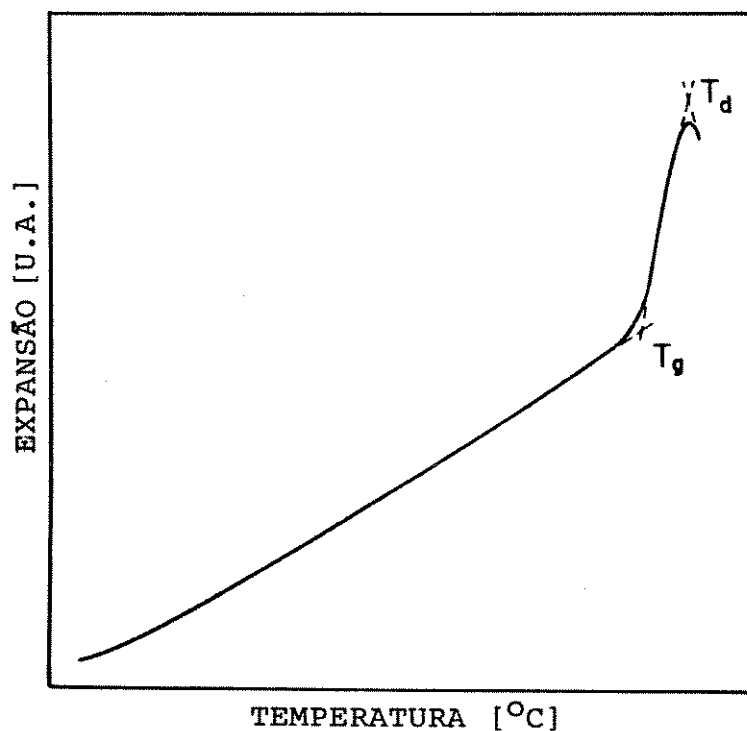


Figura 4.6 Curva típica de dilatação com os pontos característicos T_g e T_d

Tabela 4.1 Valores da Temperatura de Transição Vítrea (T_g), Temperatura de "Softening Dilatométrico" (T_d) e do Coeficiente de Expansão Térmica (α)

Composição	T_g [°C]	T_d [°C]	$\alpha \times 10^{-6}$ [°C ⁻¹]
Nb-3	405	428	23,1
Nb-4	425	455	22,2
Nb-5	455	495	18,8
Nb-6	525	553	17,0
Nb-7	570	600	14,2
Nb-8	570	600	12,6
Nb-9	616	645	12,5
Nb-10	610	638	11,9

Para uma melhor análise, apresentamos os gráficos destas grandezas, em função da concentração de Nb₂O₅, nas Figuras 4.7 e 4.8. De imediato podemos notar que tanto os valores de α , quanto os de T_g e T_d , são sensíveis à substituição do PbO por Nb₂O₅. Analisando o gráfico da Figura 4.7 vemos que há inicialmente uma rápida diminuição do valor de α , que passa de 23,1 10⁻⁶ [°C⁻¹] (Nb-3) a 12,6 10⁻⁶ [°C⁻¹] (Nb-8), portanto, uma variação de ~ 80 %. A partir da amostra Nb-8 estes valores diminuem mais suavemente, apresentando uma variação de ~ 6 %, quando passamos da amostra Nb-8 à Nb-10. Por outro lado, os valores de T_g e T_d apresentam um comportamento oposto, como podemos observar na Figura 4.8. Inicialmente vemos que as curvas são semelhantes. Em segundo lugar, os valores de T_g e T_d apresentam um aumento relativamente rápido de 405 °C (Nb-3) a 570 °C (Nb-7) e 428 °C (Nb-3) a 600 °C (Nb-7), respectivamente, correspondendo a uma variação de ~ 40 %. Para as amostras Nb-7 e Nb-8 os valores de T_g e T_d permanecem constantes, voltando a aumentar (~ 7 %) para amostra Nb-10.

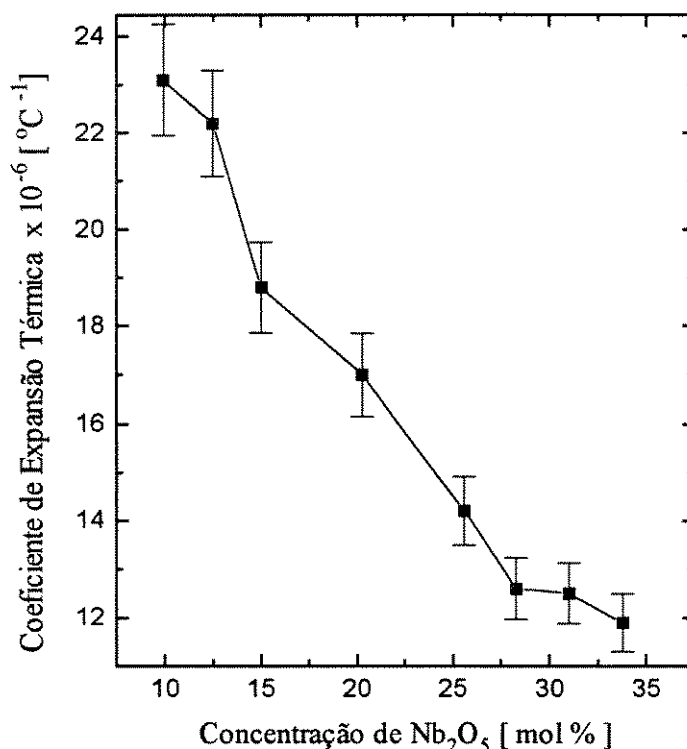


Figura 4.7 Curva do coeficiente de expansão térmica em função da concentração de Nb₂O₅

A expansão térmica ocorre devido as vibrações anarmônicas dos átomos constituintes de um sólido, resultado da competição entre forças atrativas e repulsivas. A dilatação da rede vítrea provoca alterações tanto nos ângulos quanto no comprimento das ligações entre os átomos [1].

Assim podemos esperar que o coeficiente de expansão térmica seja sensível às alterações da composição química, particularmente devidas à presença de modificadores. Por exemplo, a sílica apresenta valor de " α " igual a $0,55 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [3]. Com a adição de outros óxidos o coeficiente de expansão atinge valores da ordem de $12,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [3].

Os vidros fosfatos também mostram variação do coeficiente de expansão térmica em função da composição, independentemente se são composições binárias, ternárias ou multicomponentes. Uma comparação com o sistema P₂O₅-PbO-Nb₂O₅-K₂O, é mostrada na Tabela 4.2.

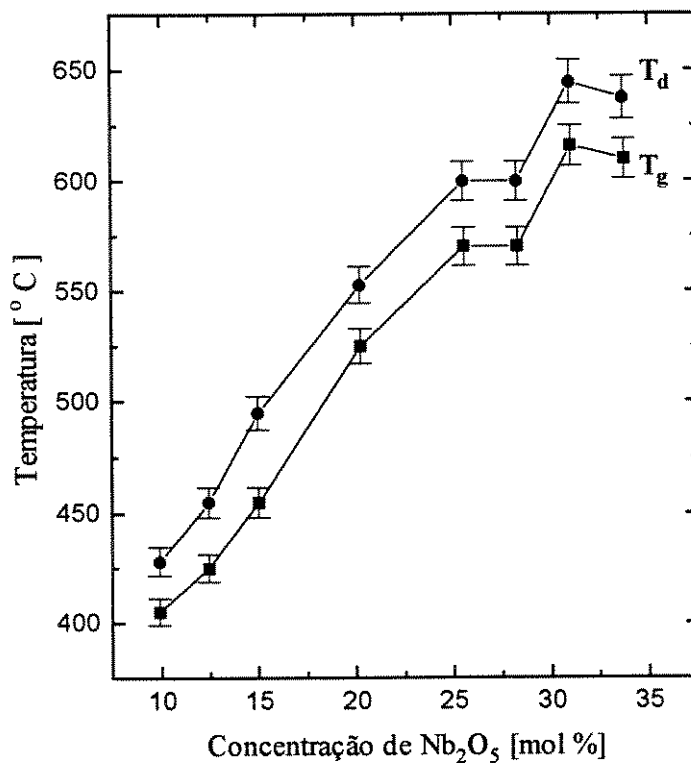


Figura 4.8 Curvas de T_g e T_d em função da concentração de Nb_2O_5

Analisando mais especificamente nosso sistema, alguns estudos têm mostrado que tanto o K_2O quanto o PbO têm a propriedade de quebrar as ligações do oxigênio em ponte, como por exemplo no caso de ligações do tipo $Si-O-Si$, formando $Si-O^-$ ("non-bridging") [9, 10]. Em nosso sistema pode estar ocorrendo semelhante situação, ou seja: como para baixas concentrações de nióbio temos praticamente três vezes mais potássio e chumbo do que nióbio, favorecemos o aparecimento de espécies $-O-P-O^-$ proveniente da quebra das ligações $P-O-P$. A introdução do óxido de nióbio provocaria a diminuição desses oxigênios "non-bridging" como indica a diminuição dos valores de α , tornando a estrutura do vidro mais coesa. Isto também é confirmado pelo comportamento observado para as temperaturas de T_g e T_d , que indicam o fortalecimento da estrutura do vidro. Nota-se ainda, através das Figuras 4.7 e 4.8, que o perfil destas curvas, principalmente para

altas concentrações de óxido de nióbio, apresentam uma certa "anomalia" que, preliminarmente, pode ser creditada à alterações na estrutura do vidro.

Os valores de α obtidos estão dentro da faixa característica dos vidros fosfatos, que de maneira geral apresentam altos coeficientes.

Tabela 4.2 Comparação entre a faixa dos valores de α para alguns vidros fosfatos

Sistema	Valores de $\alpha \times 10^{-6} [^{\circ}\text{C}^{-1}]$	Referência
$\text{R}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ (R = K, Na, Li)	14 - 23,7	4
$\text{RO}-\text{P}_2\text{O}_5$ (R = Pb, Ba, Ca, Zn, Mg)	7 - 15,7	5
$\text{K}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ M = Al, Ga, In, La, B, Fe	20 - 26	6
$\text{M}_2\text{O}-\text{MO}-\text{M}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ $\text{M}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ $\text{MO} = \text{BaO}, \text{PbO}$ $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	17,5 - 21,6	7
$\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{In}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$	11,5	8
$\text{P}_2\text{O}_5-\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{O}$	11,9 - 23,1	este trabalho

4.4 Análise Térmica Diferencial

As curvas de DTA obtidas para amostras pulverizadas são apresentadas na Figura 4.9. Através dessas curvas podemos obter valores de algumas temperaturas típicas, que estão representadas na Figura 4.10 e reunidas na Tabela 4.3. Como podemos notar, para altas concentrações de PbO (amostras Nb-3, 4 e 5) não há a presença de picos exotérmicos ou endotérmicos típicos. À medida que aumentamos a concentração de óxido de nióbio começa a aparecer um pico exotérmico em 808 °C, a partir da amostra Nb-6, que contém 20,27 mol % de Nb₂O₅. Para a amostra Nb-7, este pico desloca-se para 816 °C, e começa a surgir um pico endotérmico em 958 °C. Para as amostras Nb-8 e Nb-9, estes picos deslocam-se para 860 °C e 965 °C, respectivamente. Pode-se observar, para a amostra Nb-8, variações associadas à temperatura de transição vítrea ($T_g = 600$ °C). Finalmente, para a amostra Nb-9, tais temperaturas apresentam-se bem definidas enquanto que para a amostra Nb-10, os picos começam novamente a ficar mal definidos.

Tabela 4.3 Valores das temperaturas características obtidas das curvas de DTA

Composição	T_g [°C]	T_x [°C]	T_c [°C]	T_m [°C]	T_f [°C]
Nb-3	----	----	----	----	----
Nb-4	----	----	----	----	----
Nb-5	----	----	----	----	----
Nb-6	----	796	808	----	----
Nb-7	----	807	816	926	958
Nb-8	600	835	860	928	965
Nb-9	636	846	857	965	984
Nb-10	646	824	858	959	976

Os valores de T_g obtidos por esta técnica estão bem próximos dos encontrados utilizando as curvas de dilatação.

A técnica DTA tem sido muito útil no estudo da tendência de formação da fase vítrea, permitindo ter acesso à estabilidade térmica do vidro [11].

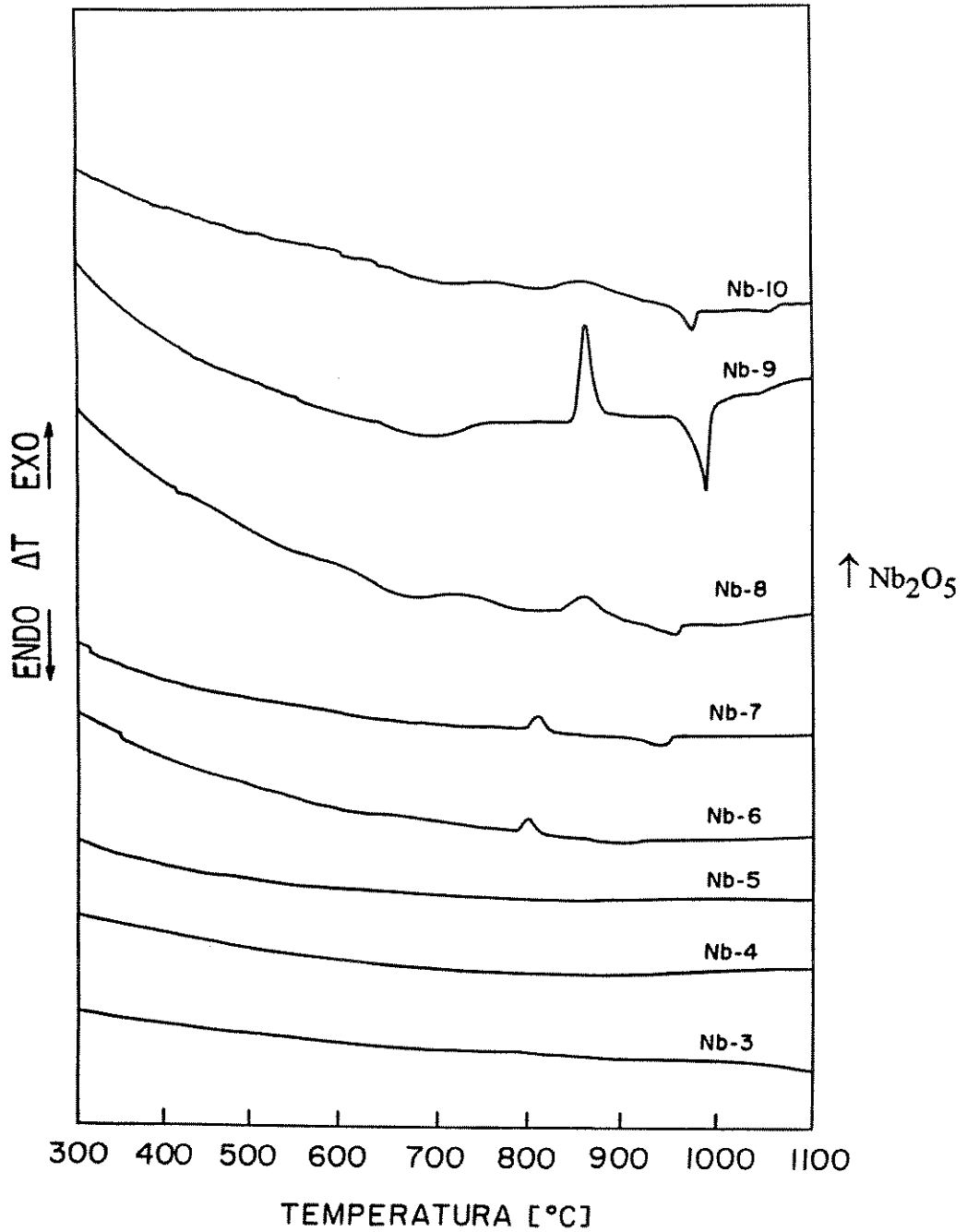


Figura 4.9 Curvas de DTA dos vidros sintetizados

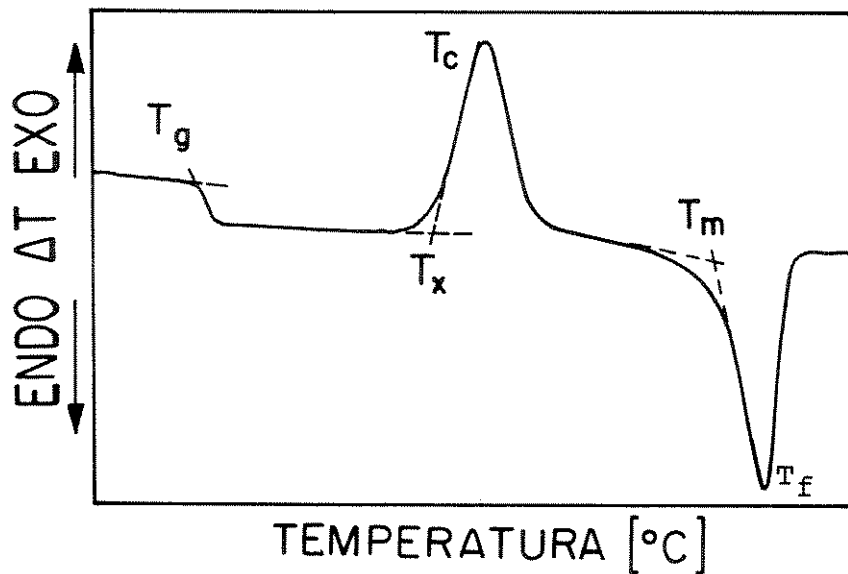


Figura 4.10 Curva típica de DTA com os pontos característicos: Temperatura de transição vítrea (T_g), Temperatura de cristalização (T_c) e Temperatura de fusão (T_f)

Vários autores têm usado diferentes relações entre as temperaturas obtidas via DTA, correlacionando-as com a estabilidade dos sistemas vítreos [12, 13]. Na Tabela 4.4 apresentamos algumas destas relações. Pequenos intervalos entre $T_x - T_g$ significam que o vidro contém unidades estruturais com alta tendência a cristalização. Pequenos intervalos entre $T_m - T_x$ indicam que a fase cristalina formada em T_x apresenta ponto de fusão relativamente baixo, indicando que o fundido tem uma temperatura de solidificação relativamente baixa, favorecendo a formação do vidro. Temos, por conseguinte, o seguinte quadro:

- O intervalo $T_x - T_g$ é diretamente proporcional à tendência de formação do vidro;
- O intervalo $T_m - T_x$ é inversamente proporcional à tendência de formação do vidro.

Hrubý propôs ainda a seguinte relação [12]:

$$H = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} \quad (2)$$

onde observou que para $H \approx 0,1$, a preparação do vidro é muito difícil e requer um controle mais fino das condições experimentais. Para $H = 0,5$, o vidro é preparado facilmente. No caso de $H \geq 1$, o vidro apresenta uma estrutura tipo polimérica.

Para o sistema, $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5$, Ouchetto obteve valores entre 0,069 - 0,335, 0,056 - 0,218 e 0,165 - 1,679, para as relações h_1 , h_2 e H , respectivamente [13] (vide Tabela 4.4).

Tabela 4.4 Diferentes relações utilizadas para prever a estabilidade de sistemas vítreos

Composição	$h_1 = (T_x - T_g)/T_g$	$h_2 = (T_x - T_g)/T_m$	$H = (T_x - T_g)/(T_m - T_x)$
Nb-8	0,39	0,25	2,52
Nb-9	0,33	0,21	1,76
Nb-10	0,28	0,18	1,31

No sistema aqui estudado, apesar dos valores de H apresentarem uma redução de ~ 60 %, mesmo assim estão muito distantes dos valores referentes à condição de devitrificação ($H \approx 0,1$). Apesar de não podermos obter maiores informações das curvas de DTA, uma vez que a maioria não apresentou claramente os pontos característicos, chamamos à atenção para o fato que durante o processo de preparação e recozimento dos vidros, estes não apresentaram sinais de cristalização. Isto nos leva a considerar que todas as amostras vítreas são relativamente estáveis frente à cristalização. Experiências de cristalização forçada serão apresentadas no Capítulo 5.

4.5 Densidade

As densidades (ρ) medidas apresentaram valores entre $3,59 \text{ g/cm}^3$ e $4,14 \text{ g/cm}^3$, conforme a composição dos vidros, como mostra a Tabela 4.5. Estes valores são superiores, por exemplo, em comparação com a sílica fundida que apresenta uma densidade de $2,20 \text{ g/cm}^3$. Alguns vidros fosfato-alcálinos por sua vez apresentam densidade entre $2,1 \text{ g/cm}^3$ e $2,6 \text{ g/cm}^3$, que também varia com o tipo e concentração do modificador [14].

Tabela 4.5 Valores de Densidade (ρ) e do Volume Molar (V_M)

Composição	$\rho \text{ [g/cm}^3\text{]}$	$V_M \text{ [cm}^3\text{/mol]}$
Nb-3	4,14	136,64
Nb-4	4,04	139,76
Nb-5	3,93	144,15
Nb-6	3,79	148,95
Nb-7	3,65	155,02
Nb-8	3,69	152,93
Nb-9	3,65	155,21
Nb-10	3,59	158,21

Para compreendermos melhor o sistema em estudo, analisamos o comportamento da densidade em relação à concentração de Nb_2O_5 , através da curva apresentada na Figura 4.11.

Pode-se notar que a densidade decresce de maneira quase linear até a concentração de 25,59 mol % de Nb_2O_5 (Nb-7), apresentando uma variação de $\sim 13 \%$ entre as amostras Nb-3 e Nb-7. A partir deste ponto verifica-se um pequeno acréscimo da densidade para a amostra Nb-8 sendo que, em seguida, começa a diminuir linearmente.

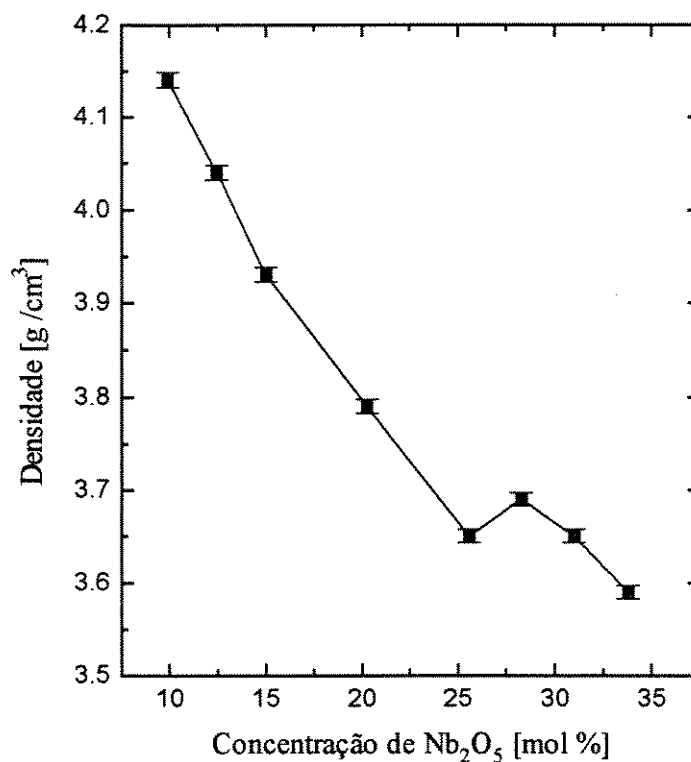


Figura 4.11 - Densidade em função da concentração de Nb₂O₅

Através dos valores da densidade e da massa molecular nominal (M) do vidro calculamos o volume molar, através da relação:

$$V_M = M / \rho \quad (3)$$

onde $M = \sum c_i m_i$, onde c_i é a concentração do componente "i" e m_i é a massa molecular.

Os valores de V_M são apresentados na Tabela 4.5, e sua respectiva curva em função da concentração de óxido de nióbio na Figura 4.12. O volume molar apresenta inicialmente um aumento linear entre as amostras Nb-3 e Nb-7, variando entre 136,64 [cm³/mol] a 155,02 [cm³/mol], equivalente a ~ 13 %. Da amostra Nb-7 à Nb-8, V_M sofreu um pequeno decréscimo, tornando a aumentar linearmente. Observa-se, portanto,

que apesar de estarmos aumentando a massa, ao substituírmos PbO por Nb₂O₅, a introdução do óxido de nióbio provoca maior afeito no volume molar.

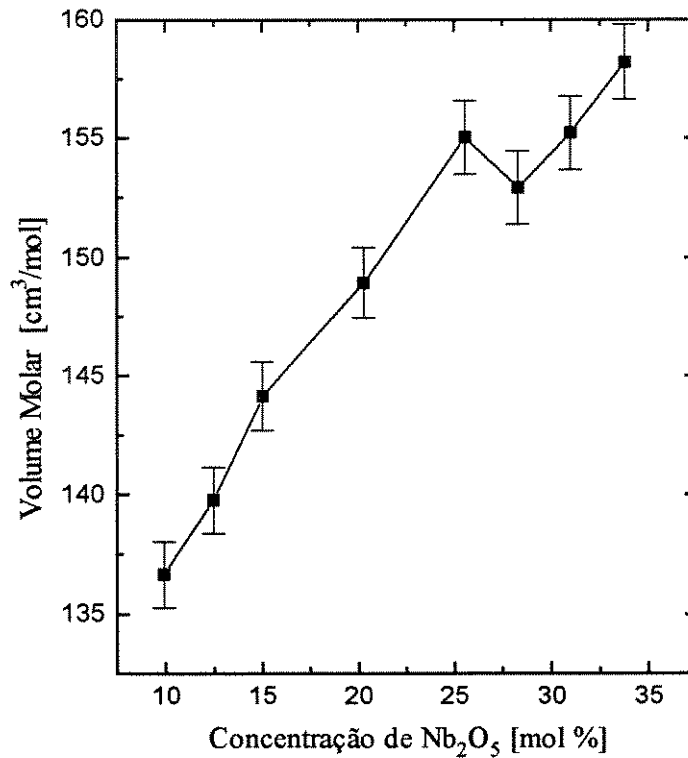


Figura 4.12 Volume Molar em função da concentração de Nb₂O₅

Comparando essas curvas com as de dilatométrica, observamos que neste caso também temos uma "anomalia" para altas concentrações de óxido de nióbio, reforçando a idéia da alteração (rearranjo) estrutural do vidro.

4.6 Medidas do Índice de Refração

O índice de refração para este sistema, presentes na Tabela 4.6, apresentou valores relativamente elevados, em torno de 1,77, comparados com a sílica que é de 1,458, e de

vidros fosfatos, como por exemplo o sistema CaO-BaO-P₂O₅, estudado por Waesche [15], que obteve valores entre 1,559 e 1,572. Existem ainda outros sistemas fosfatos que apresentam valores de índice de refração iguais ou maiores dos aqui obtidos. Como exemplo temos os vidros dos sistemas óxidos índio-alumínio-chumbo-fósforo e índio-chumbo- fósforo, cujas faixas são, respectivamente, 1,78 -1,83 e 1,85-1,92 [16].

Tabela 4.6 Valores dos Índices de Refração para as diferentes amostras

Composição	n_0
Nb-3	1,73
Nb-4	1,77
Nb-5	1,75
Nb-6	1,79
Nb-7	1,78
Nb-8	1,74
Nb-9	1,80
Nb-10	1,83

O aumento do índice de refração com a concentração de óxido de nióbio, como mostra a Figura 4.13, tem sido observado para sistemas similares e explicado como devido a alta carga dos íons Nb⁵⁺ e sua forte interação Coulombiana com os oxigênios da rede ao seu redor [17].

A técnica de medida através do ângulo de Brewster [18] mostrou-se muito versátil devido sua simplicidade de montagem e rapidez na obtenção dos resultados. Contudo, para verificarmos se as medidas obtidas não apresentavam baixa precisão, utilizamos uma segunda técnica, a elipsometria, para a amostra Nb-9. Os valores obtidos pelas duas técnicas não apresentaram variações maiores que 5 %.

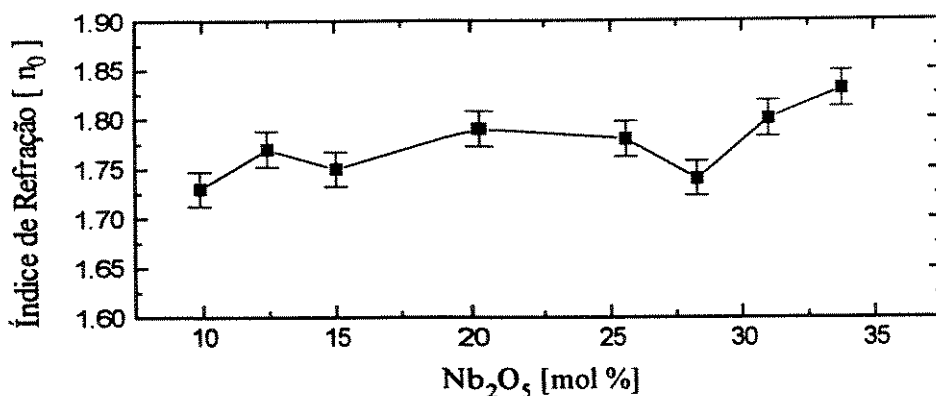


Figura 4.13 Variação do Índice de Refração em função da concentração de óxido de nióbio

4.7 Absorção Óptica ("cut-off" UV-Vis e IV)

O sistema estudado apresentou uma transmitância em torno de 80 % na faixa de 326 nm à 2600 nm (0,326 μm à 2,7 μm), como observado como exemplo para a amostra Nb-9 (Figura 4.14). Através das curvas de transmitância obtivemos os valores do "cut-off" (%T < 5%) referentes as regiões ultra-violeta/ visível e infravermelho.

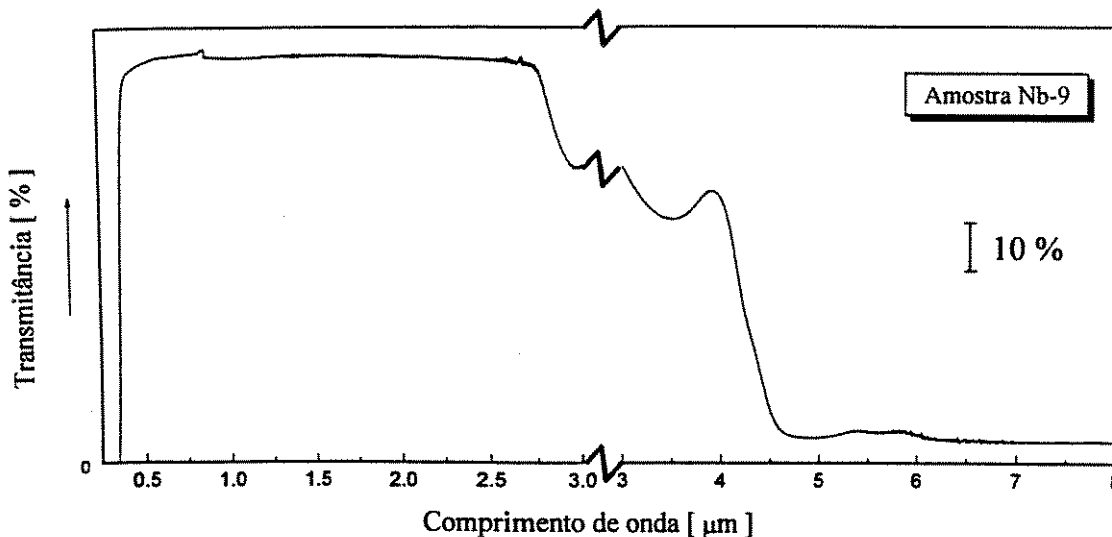


Figura 4.14 Curva de transmissão óptica da amostra Nb-9

A variação do "cut-off" UV-Vis está relacionado com absorções devido à transições eletrônicas. De acordo com Jazouli [19, 20], que estudou o sistema: $M_2O - Nb_2O_5 - P_2O_5$ ($M = Li, Na$), estas absorções foram atribuídas à transições de transferência de carga do tipo: $Nb^{5+} \rightarrow O^{2-}$.

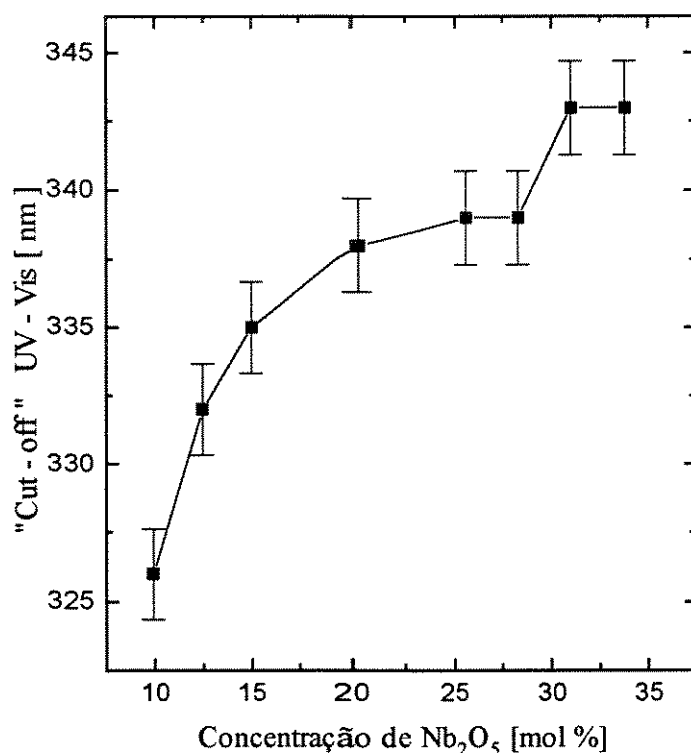


Figura 4.15 Variação do "cut-off" UV-Vis com a concentração de óxido de nióbio

Os valores do "cut-off" UV-Vis mostrados na Figura 4.15, deslocam-se para maiores comprimentos de onda (menores energias) à medida que aumentamos a concentração de Nb_2O_5 . Como a ligação Nb-O apresenta um maior caráter iônico comparada com a ligação P-O, é de se esperar a predominância deste caráter quando temos baixas concentrações de nióbio, devido a competição entre a ligação Nb-O e o grande

número das ligações P-O-P, fazendo com que o "cut-off" desloque para menores números de onda. Por outro lado, à medida que aumentamos a quantidade de óxido de nióbio no sistema, o caráter iônico da ligação Nb-O tende a diminuir devido ao aumento dos grupos Nb-O-Nb. Com isto, o "cut-off" desloca-se para maiores números de onda. Em termos de energia observamos uma variação de 3,78 eV (Nb-3) a 3,59 eV (Nb-10).

Vimos portanto, que o aumento da concentração de nióbio provoca uma diminuição da energia, tendendo a valores próximos do αNbPO_5 que é de 3,49 eV. Como esta fase é constituída de grupos NbO_6 [19, 20], podemos admitir, por comparação, que nosso sistema pode conter tais grupos, pelo menos para altas concentrações de óxido de nióbio.

Para a região infravermelho, a variação do "cut-off" depende do número de onda das vibrações cátion-oxigênio [21], seguindo a relação:

$$\nu [\text{cm}^{-1}] = 1/2\pi c (K/\mu)^{1/2} \quad (4)$$

onde K é a constante de força, μ a massa reduzida e c a velocidade da luz.

Na Figura 4.16 observamos que num primeiro instante o número de onda aumenta com a concentração de nióbio, variando de 2028 cm^{-1} (Nb-3) a 2156 cm^{-1} (Nb-6). Após este ponto, há um leve decréscimo até a composição Nb-9, tornando a aumentar novamente. Este comportamento é devido basicamente a grande diferença entre as massas do chumbo e do nióbio, e a alteração na natureza das ligações químicas que estão sendo formadas.

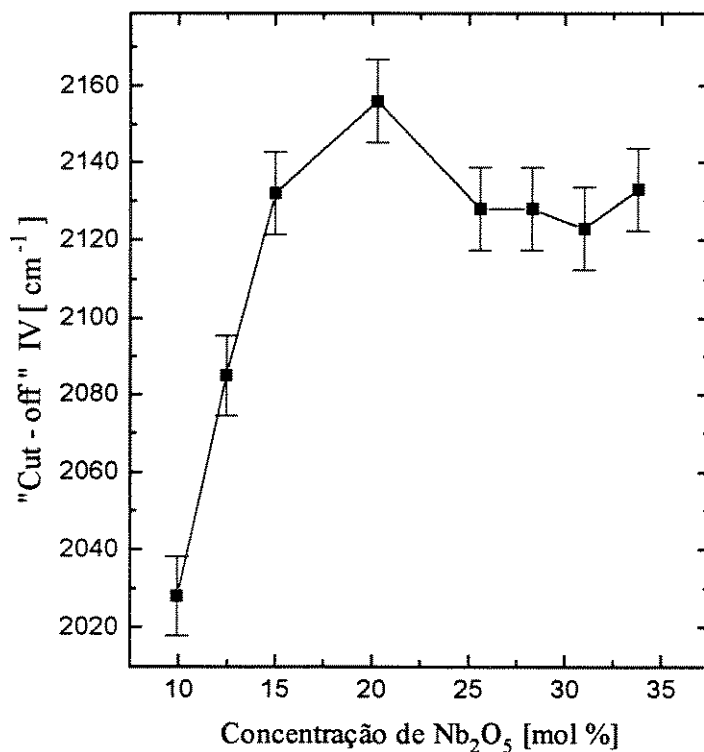


Figura 4.16 Variação do "cut-off" IV com a concentração de óxido de nióbio

4.8 Aspectos Estruturais Relacionados com a Ordem à Curta Distância (OCD)

A ausência de ordem à longa distância, que ocorre nos vidros exclui o aparecimento de fenômenos de interferência, como por exemplo, a difração de raios-X, que para o caso de sólidos cristalinos permite que tenhamos acesso à estrutura. Desta maneira, temos que recorrer ao uso de métodos relacionados aos aspectos estruturais de curta distância de um meio contínuo aleatório ou de um meio não-homogêneo formado de agregados. É dentro deste contexto que as técnicas de espectroscopia infravermelho, Raman e ressonância magnética nuclear de ³¹P com ângulo mágico, foram empregadas.

4.8.1 Espectroscopia Infravermelho

Os espectros infravermelho na faixa de 4000 à 400 cm^{-1} foram divididos em duas regiões para uma melhor análise. A região de maiores números de onda (4000 à 1300 cm^{-1}) é apresentada na Figura 4.17. Podemos observar duas bandas em 3424 cm^{-1} e 1624 cm^{-1} que diminuem de intensidade à medida que aumentamos a concentração de óxido de nióbio. Estas absorções são características da presença de espécies OH e H_2O , estando associadas às vibrações de estiramento OH e deformação OH_2 , respectivamente [22, 23]. Eventualmente, as absorções em altos números de onda, poderiam também estar ligadas à presença de grupos P-OH. Entretanto a banda na região de 1624 cm^{-1} indica a presença de água no sistema. Apesar de não poder ter sido feita uma determinação quantitativa da água, podemos observar que as composições com menor quantidade de nióbio apresentam maiores teores de H_2O . Uma estimativa aproximada mostra que temos valores $< 1\%$. As águas neste caso devem estar na forma de moléculas livres, provavelmente intersticiais, na rede vítrea, porém associadas por pontes de hidrogênio.

A ausência de Nb_2O_5 neste sistema, além de não permitir a formação da fase vítrea (Nb-1), dá origem a sólidos altamente higroscópicos. Este comportamento sugere, desde já, o papel do óxido de nióbio como agente fundamental na formação das fases vítreas e na diminuição da higroscopicidade do sistema.

A região de $1300 - 400\text{ cm}^{-1}$, cujos espectros são ilustrados na Figura 4.18, apresenta várias bandas que são sensíveis ao aumento da concentração de Nb_2O_5 . Na faixa de aproximadamente $1300 - 700\text{ cm}^{-1}$ observamos uma banda larga com vários submínimos que pode ser atribuída à presença de vários tipos de grupos contendo fósforo e oxigênio. É sabido que nesta região podem absorver grupos pirofosfatos, metafosfatos, ortofosfatos, bem como PO_3 [24, 25]. Devido às diferentes simetrias destes grupos, principalmente as bandas referentes ao estiramento P-O, podem sofrer desdobramentos, o que torna esta região espectral bastante complexa. Devemos lembrar que a utilização de

P_2O_5 pode, em princípio, levar a presença de todos os grupos citados. À medida que aumentamos a concentração de óxido de nióbio observamos uma variação na intensidade, seguido de uma tendência de "estreitamento" e deslocamento do mínimo de absorção. Este fato pode estar relacionado com a diminuição da concentração dos diferentes grupos acima mencionados, com a predominância de alguns deles.

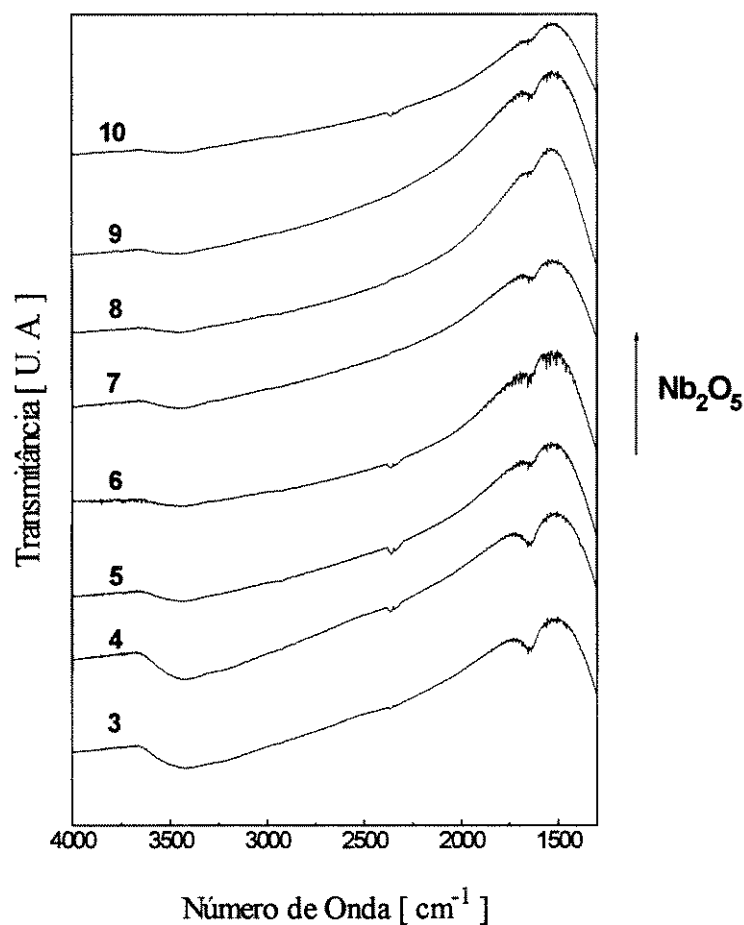


Figura 4.17 Espectro IVTF das amostras vítreas (pastilhas de KBr) das composições Nb-3 à Nb-10 (4000 - 1300 cm^{-1})

Geralmente os tetraedros PO_4 apresentam uma ligação ($P = O$) cuja banda característica situa-se na região de 1390 [cm^{-1}] [22, 23]. A introdução de modificadores, como por exemplo o Na^+ , em vidros fosfatos, provoca a diminuição da dupla ligação,

prevalecendo uma estrutura ressonante [26]. Como não foi observado claramente em nosso sistema a presença desta banda, e levando em consideração a elevada concentração de elementos modificadores (K^+ , Pb^{2+}), podemos admitir que a ligação $P = O$, se ocorrer, encontra-se em pequena quantidade mesmo para baixas concentrações de Nb_2O_5 .

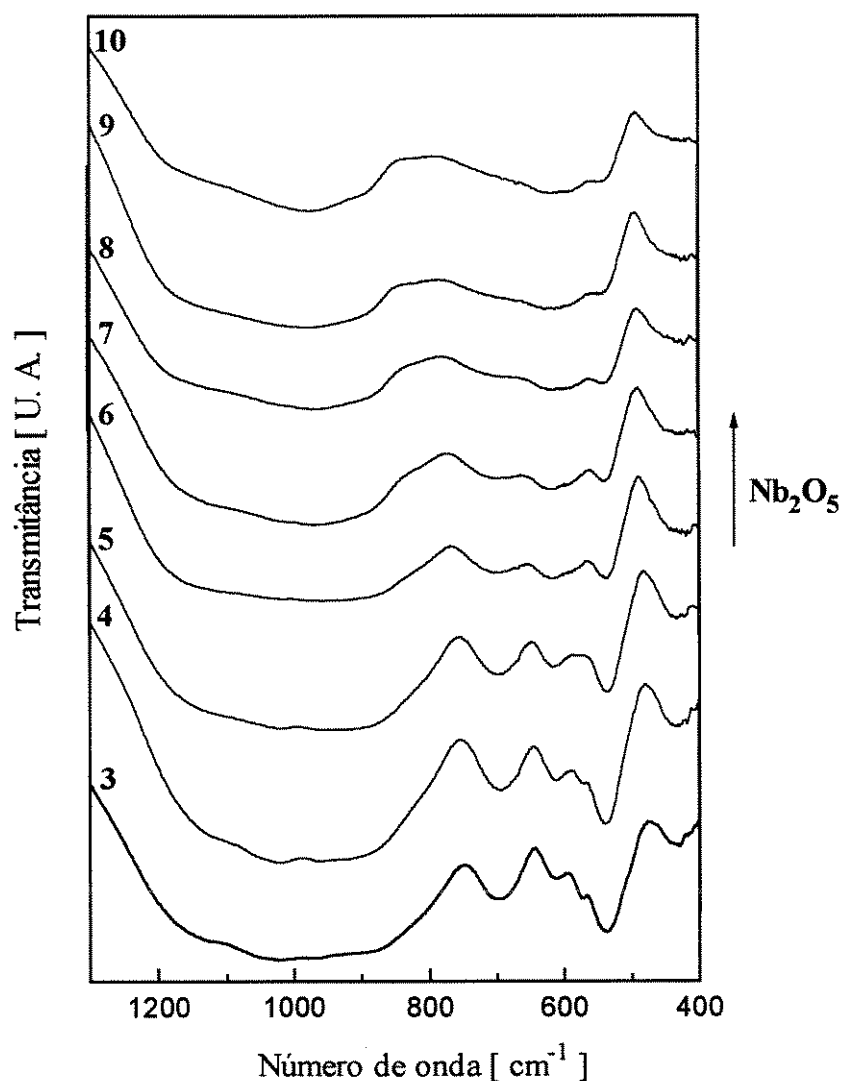


Figura 4.18 Espectro IVTF das amostras vitreas (pastilhas de KBr), composições Nb-3 à Nb-10 (1300 - 400 cm^{-1})

As bandas na região de $870 - 902 \text{ cm}^{-1}$ e $654 - 700 \text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas à presença de pirofosfato: estiramento P-O-P, assimétrico e simétrico, respectivamente [24].

A banda na região de 540 cm^{-1} , também característica de pirofosfatos [24], como podemos observar, apresenta-se intensa para a composição Nb-3 (9,91 mol % Nb_2O_5). À medida que aumentamos a concentração de Nb_2O_5 a intensidade desta banda diminui consideravelmente, transformando-se para composição Nb-10, praticamente num ombro.

A intensidade das bandas em aproximadamente 700 cm^{-1} e 540 cm^{-1} para baixas concentrações de Nb_2O_5 sugere que o grupo pirofosfato tem grande participação na estrutura da fase vítrea. À medida que a concentração de óxido de nióbio aumenta, observamos um concomitante decréscimo na intensidade das bandas relativas a este grupo.

A composição Nb-3 apresenta uma banda em torno de 610 cm^{-1} que aumenta sua intensidade à medida que introduzimos nióbio no sistema. Este fato juntamente com a diminuição das bandas em 700 cm^{-1} e 540 cm^{-1} , resulta numa banda larga centrada em torno de 610 cm^{-1} (Nb-10). Tal banda é indicativa da presença de octaedros NbO_6 no sistema [27, 28].

Na região de 573 cm^{-1} observamos uma banda de pouca intensidade que praticamente desaparece a partir da composição Nb-5 (15,03 mol % Nb_2O_5).

Para a região de 430 cm^{-1} observamos uma banda, muito sensível à quantidade de nióbio, que aumenta sua intensidade até a composição Nb-6, diminuindo em seguida. Além deste comportamento, apresenta também um alargamento contínuo até a composição Nb-10.

Os resultados de IV indicam que o aumento da concentração de óxido de nióbio provoca profundas modificações na estrutura da fase vítrea, como já fora sugerido anteriormente dos resultados de outras técnicas. Pode ser formulado que o Nb^V num primeiro momento atua quebrando a cadeia P-O-P se inserindo nesta, formando esqueletos -O-P-O-Nb-O-P-. Este fato seria o responsável pela diminuição da intensidade das bandas

situadas ao redor de 700 cm^{-1} e 540 cm^{-1} . O aumento da concentração de óxido de nióbio passa por uma situação onde a inserção de Nb faz com que a rede praticamente seja constituída de unidades Nb-O-Nb (com $\text{Nb}_2\text{O}_5 \sim 31\%$) e um número pequeno de unidades P-O-Nb e P-O⁻ (K⁺, Pb²⁺). Este fato pode estar relacionado com as modificações ocorridas na banda larga situada na região de 1000 cm^{-1} . Tais resultados ainda sugerem que provavelmente a maioria dos grupos envolvendo P-O estejam em posições terminais, de acordo com o esquema presente na Figura 4.19.

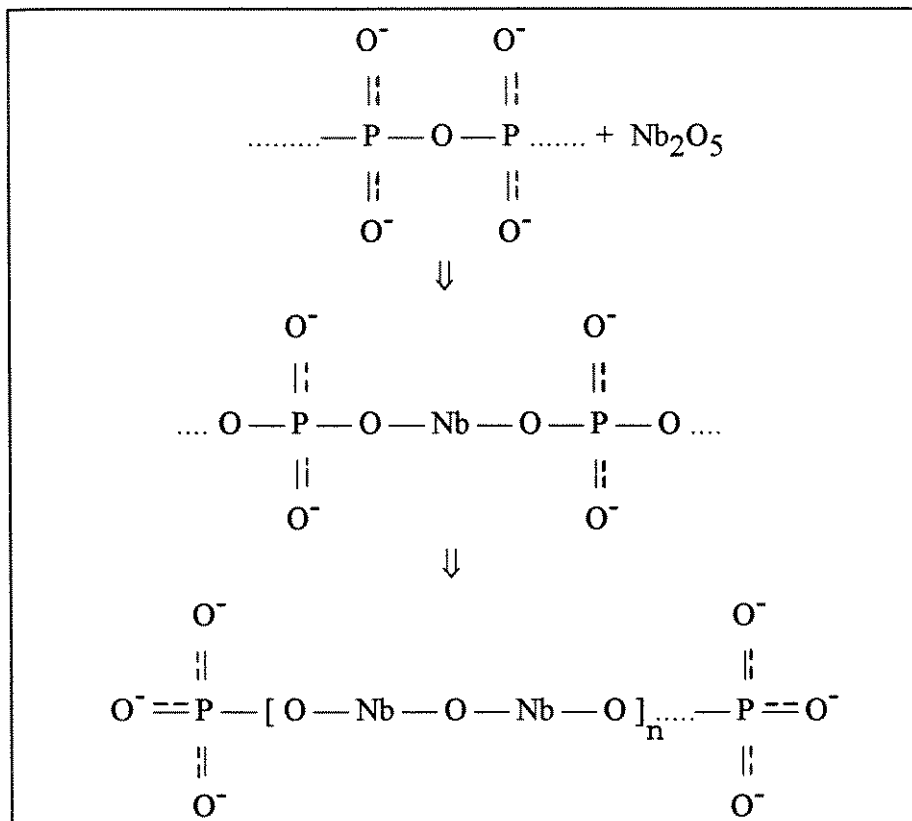


Figura 4.19 Esquema da estrutura com a introdução de Nb_2O_5

4.8.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman são apresentados na Figura 4.20, e seus respectivos números de onda na Tabela 4.7. Observa-se que os picos apresentam uma alteração significativa à

medida que aumentamos a concentração de óxido de nióbio, à semelhança do ocorrido nos espectros infravermelho, revelando que temos importantes modificações na estrutura da matriz, tanto ao nível de novas ligações quanto na mudança da natureza de outras.

Tabela 4.7 Posição dos picos observados no espectro Raman

Amostra	cm ⁻¹										
Nb-3	52	244	438	550	619	723	----	876	969	1014	1114
Nb-4	55	257	436	550	624	714	----	876	971	1017	1102
Nb-5	52	257	438	548	619	728	----	884	971	1024	1128
Nb-6	44	249	436	550	626	---	824	892	---	1019	1133
Nb-7	55	236	426	552	630	---	826	902	---	1011	1124
Nb-8	39	234	426	552	628	---	812	900	---	1014	1188
Nb-9	72	229	438	542	636	---	819	914	---	1014	1177
Nb-10	68	230	447	543	640	---	820	914	---	1026	1179

Pode-se notar, inicialmente, a presença de um pico bem definido e intenso em torno de 50 cm⁻¹, que varia sua posição à medida que aumentamos a concentração de Nb₂O₅. Este pico é característico de materiais vítreos e apresenta-se na região de 10 - 100 cm⁻¹, sendo denominado de pico Bóson e tem sido relacionado com os limites de correlação estrutural, dando uma idéia do tamanho de uma micro região ordenada do material [30, 31, 32].

O pico em torno de 240 cm⁻¹ observado para concentração de 9,91 mol % de Nb₂O₅ (Nb-3), apresenta-se inicialmente com uma intensidade média, e à medida que aumentamos a concentração de Nb₂O₅ há um aumento considerável da sua intensidade, bem como da definição. Tal pico apresentou uma variação no número de onda de 229 a 257 cm⁻¹ e, está relacionado com os modos de deformação O-Nb-O em sítios octaédricos [19, 29].

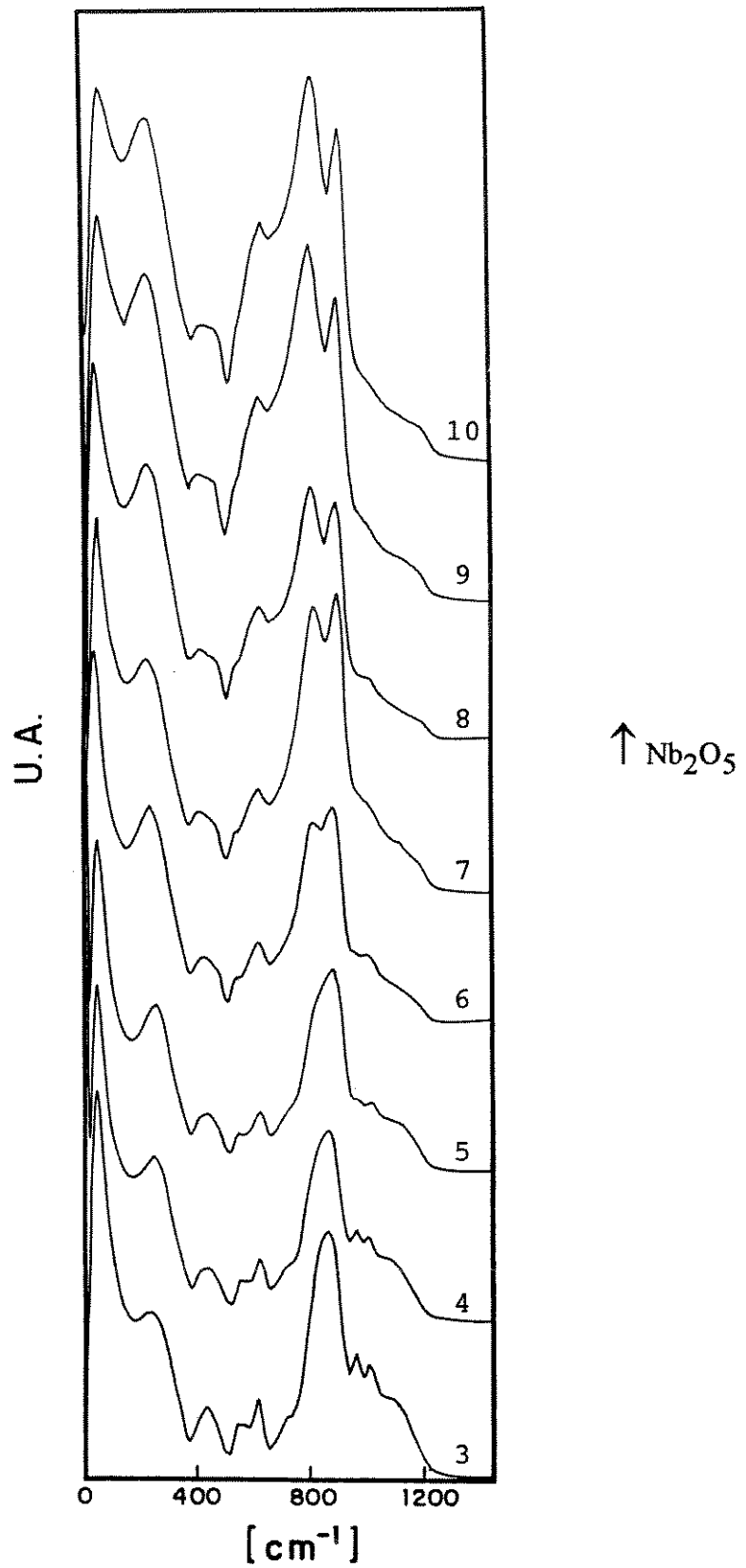


Figura 4.20 - Espectros Raman das amostras Nb-3 à Nb-10

Na região de 380 - 750 cm^{-1} observamos a presença de três bandas em torno de 430, 550, e 630 cm^{-1} , e um ombro em 723 cm^{-1} que praticamente desaparece a partir da composição Nb-5. A primeira banda variou sua posição de 426 - 447 cm^{-1} apresentando-se inicialmente com baixa intensidade e com boa definição (Nb-3). À medida que aumentamos a concentração de óxido de nióbio, a referida banda mostrou um aumento da intensidade. O pico em 430 cm^{-1} tem sido atribuído aos modos acoplados O-Nb-O e O-P-O em sistemas similares [19, 29].

A banda observada em 550 cm^{-1} apresenta uma baixa intensidade (Nb-3), transformando-se em um ombro até desaparecer à medida que aumentamos a concentração de Nb_2O_5 . Este tipo de comportamento sugere que tal banda esteja relacionada com os grupos fosfatos. A banda em 630 cm^{-1} , que também mostrou dependência com a concentração, foi atribuída como devido às ligações Nb-O, como já fora observado para o αNbPO_5 [19, 29].

Uma das regiões com maiores modificações está na faixa de 800 - 900 cm^{-1} . Para baixas concentrações de nióbio (Nb-3) observamos um pico intenso em $\sim 873 \text{ cm}^{-1}$. À medida que aumentamos a concentração de Nb_2O_5 este pico apresenta um leve alargamento, mantendo sua intensidade, até a composição com 15,03 mol % de Nb_2O_5 (Nb-5). Neste ponto podemos observar a presença de um ombro em torno de 824 cm^{-1} . A partir da composição Nb-6 há um desdobramento em dois picos que vão se definindo à medida que a concentração de Nb_2O_5 aumenta. Além desta definição, observamos também um aumento considerável da intensidade. Como esta região também está relacionada com ligações envolvendo octaédros de nióbio [19, 29], podemos admitir que o pico na faixa de 824 - 812 cm^{-1} , que surge praticamente a partir da composição Nb-5, é devido as ligações Nb-O-Nb. Por outro lado, o pico entre 876 - 914 cm^{-1} refere-se as ligações Nb-O-P. Estas atribuições são razoáveis uma vez que observamos o aumento da intensidade e definição destes picos, além do fato de constatar, baseados na literatura e nos resultados obtidos

até o momento, a condição do óxido de nióbio como formador da rede vítrea através de sua inserção na cadeia quebrando as ligações P-O-P.

Na região acima de 950 cm^{-1} observa-se a presença de dois picos em 970 e 1014 cm^{-1} e um ombro em $\sim 1115\text{ cm}^{-1}$, que desaparecem à medida que aumentamos a concentração de Nb_2O_5 . Pelo que foi exposto até aqui, podemos admitir que estes picos estão relacionados com ligações envolvendo fósforo - oxigênio, que vão diminuindo devido a formação do esqueleto O-Nb-O.

Os resultados obtidos confirmam o papel marcante que o óxido de nióbio tem na estrutura do vidro. Sua condição de formador da rede vítrea é confirmado pela intensa banda em $\sim 820\text{ cm}^{-1}$, que indica um grande aumento de ligações Nb-O-Nb. Como para altas concentrações de Nb_2O_5 temos praticamente a relação em mol de 1:1 entre o P_2O_5 e Nb_2O_5 (Nb-10), espera-se ainda uma quantidade razoável de ligações Nb-O-P, confirmada pela presença do pico em $\sim 900\text{ cm}^{-1}$.

A presença de octaedros NbO_6 é confirmada principalmente pelos picos em 240 cm^{-1} e na região de 800 cm^{-1} a 900 cm^{-1} [19, 29]. A partir desses resultados e dos de IV podemos admitir que após a quebra da cadeia P-O-P, o óxido de nióbio na forma de octaedros insere-se na cadeia formando esqueletos -O-P-O-Nb-O-Nb-O-P-O-. O papel do Pb^{2+} e K^+ estaria ligado à neutralização das cargas dos oxigênios "non-bridging" de unidades P-O^- e, possíveis grupos Nb-O^- , presentes no sistema.

4.9 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância de ^{31}P em ângulo mágico das amostras vítreas são apresentados na Figura 4.21. Como podemos observar tais espectros apresentam basicamente o mesmo perfil: um pico principal e outros dois, de menor intensidade e simétricos, atribuídos como "side-bands". Na Tabela 4.8 apresentamos os valores

encontrados para o deslocamento químico isotrópico (δ_{iso}) que apresentou uma variação de +1,11 ppm à -3,48 ppm. Analisando o comportamento deste deslocamento com a variação da concentração de óxido de nióbio, apresentado na Figura 4.22, observamos um leve aumento entre as composições Nb-3 (9,91 mol % de Nb₂O₅) e Nb-4 (12,46 mol % de Nb₂O₅), seguido de um decréscimo até -2 ppm (composição Nb-6, 20,27 mol % de Nb₂O₅), permanecendo praticamente constante entre as composições Nb-6 e Nb-7 (25,59 mol % de Nb₂O₅). A partir deste ponto o deslocamento químico tende a valores mais negativos atingindo -3,48 ppm (composição Nb-10, 33,79 mol % de Nb₂O₅).

Tabela 4.8 Valores do deslocamento químico isotrópico

Composição	δ_{iso} [ppm]
Nb-3	+ 0.81
Nb-4	+ 1.12
Nb-5	- 0.32
Nb-6	- 1.97
Nb-7	- 1.86
Nb-8	- 2.33
Nb-9	- 3.15
Nb-10	- 3.48

O deslocamento químico reflete o ambiente em torno dos átomos de fósforo, sendo dependente: do número de ligantes, da sua eletronegatividade, do ângulo da ligação P-O-P, P - O - Nb e do comprimento da ligação P-O [33 - 35]. O aumento da densidade eletrônica em torno dos átomos de fósforo aumenta sua blindagem, fazendo com que δ_{iso} desloque para valores mais negativos [35, 36].

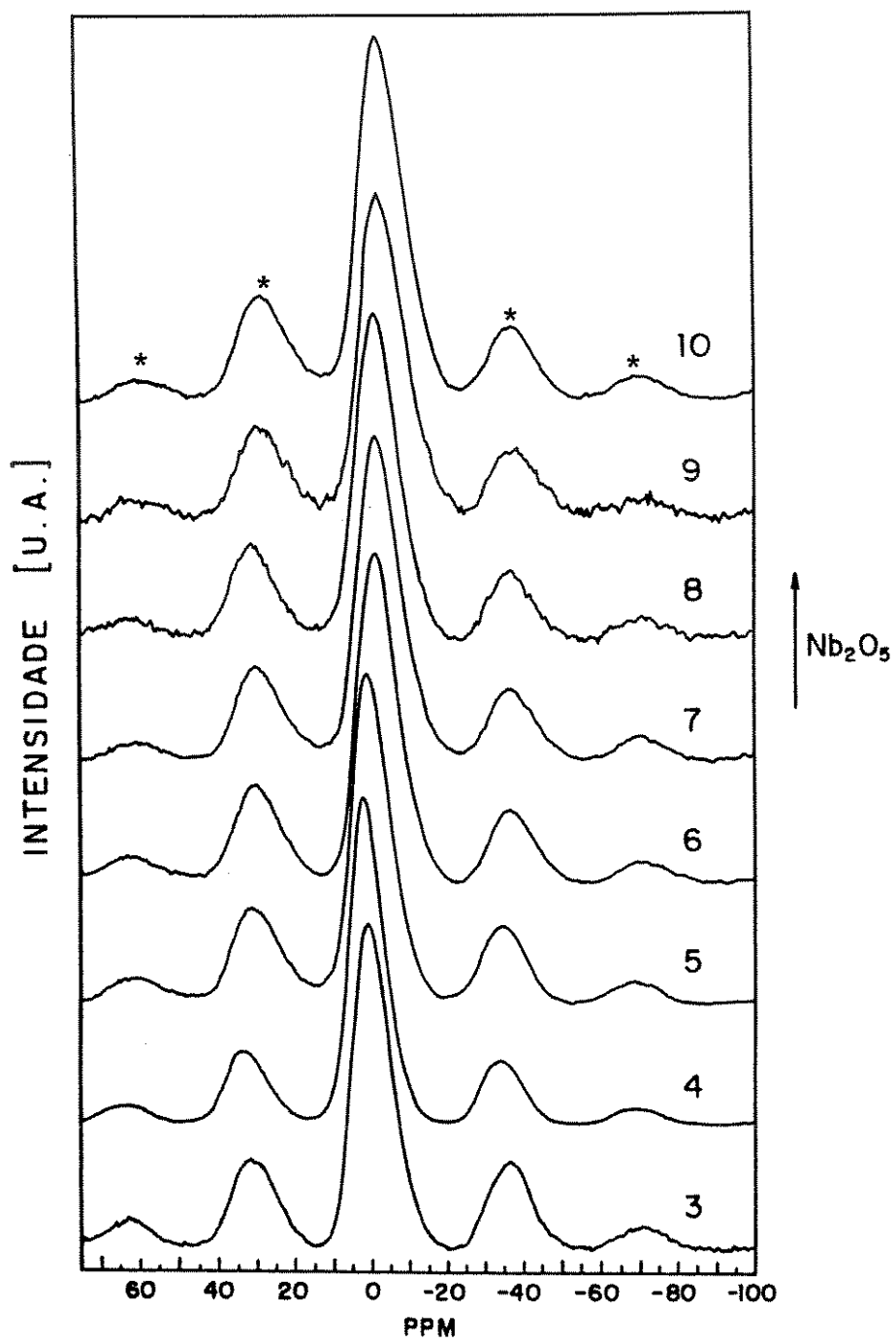


Figura 4.21 Espectros de RMN do ^{31}P das amostra vítreas
 (* side bands).

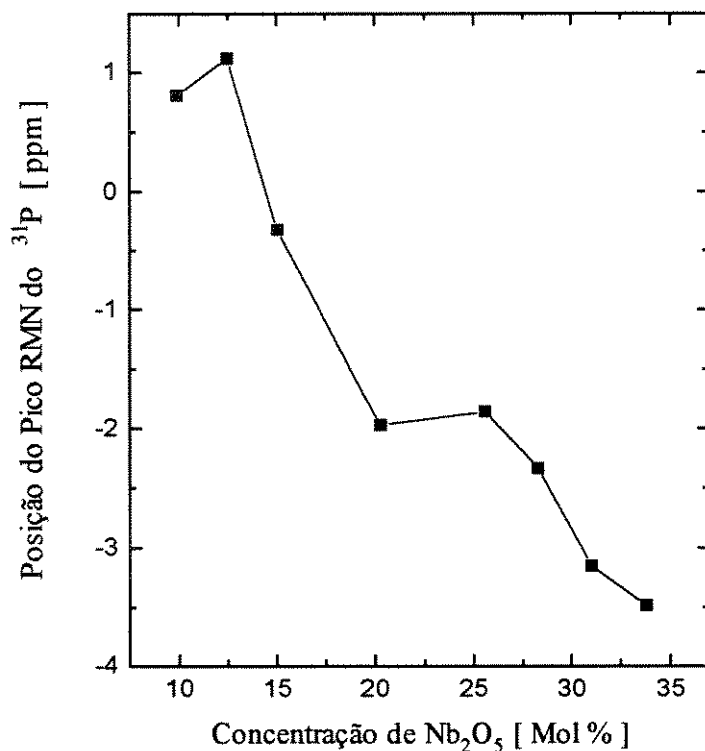


Figura 4.22 Variação do deslocamento químico de ³¹P em função da concentração de óxido de Níbio

A interpretação dos valores do δ_{iso} são realizadas em função da presença dos sítios Q^n (vide Capítulo 1). A partir da posição e do formato do pico ressonante podemos identificar os diferentes sítios presentes no vidro. Na Figura 4.23 apresentamos as regiões onde são encontrados estes diferentes sítios em relação ao H_3PO_4 [37].

Estudos de ³¹P de vidros fosfatos mostraram valores de δ_{iso} numa ampla faixa, compreendida geralmente entre - 48 e + 8 [38 - 43]. Estes valores são geralmente sensíveis à modificação da composição.

Em nosso caso observamos de imediato que as amostras não contém as espécies Q^2 e Q^3 . Por outro lado, constatamos, a princípio, a coexistência dos sítios Q^0 e Q^1 .

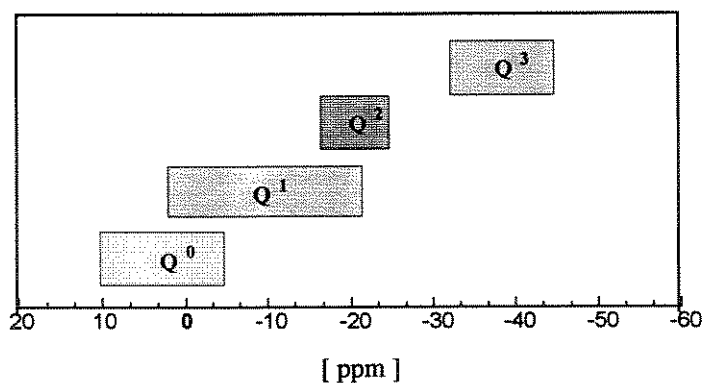


Figura 4.23 Regiões onde encontram-se os sítios Q^n em relação ao H_3PO_4

Quando discutimos os resultados de IV e Raman vimos que o nióbio quebra as ligações P-O-P, compartilhando com os átomos de fósforo a posição de formador da rede vítrea. Para baixas concentrações de óxido de nióbio, nosso sistema ainda apresenta quantidades de ligações P-O-P. Visto que a ligação P-O é mais covalente do que a Nb-O, era de se esperar valores positivos para o δ_{iso} quando temos baixa concentração de óxido de nióbio. À medida que aumentamos a concentração de nióbio, a quantidade de ligações -O-P-O-P-O- diminuem, dando lugar a ligações -O-Nb-O-P-O-. Com a introdução de mais nióbio no sistema, tendemos a uma cadeia do tipo -O-P-O-Nb-O-Nb-O-P-O-. Neste caso os tetraedros PO_4 ocupariam as extremidades das cadeias.

Apesar de δ_{iso} tender para valores mais negativos, sua faixa ainda é muito estreita. Por outro lado, os espectros de RMN não apresentam indícios claros de combinação de componentes, sendo que apenas a largura do pico ressonante sugere a presença de diferentes sítios.

Entendemos que nossos resultados estão concordantes com a situação da presença de sítios Q^1 , uma vez que como discutido acima, a introdução do nióbio faria com que os tetraédros PO_4 tendessem para as extremidades, formando cadeias como as apresentadas na Figura 4.19.

Portanto, é difícil avaliarmos a presença do sítio Q^0 (PO_4^{3-}) uma vez que não existem outros indícios que permitissem a sua detecção. Deste modo pode-se admitir apenas a existência do sítio Q^1 no sistema $P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - K_2O$.

Bibliografia

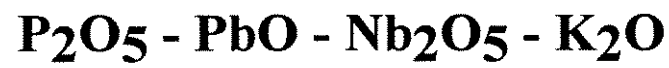
1. A. Paul, in: Chemistry of Glasses, Chaman and Hall, London, NY, (1982), chap 3.
2. L. D. Pye, H. J. Stevens and W.C. LaCourse, in: Introduction to Glass Science, P. Press, N. Y., (1972), p. 12.
3. E. B. Shand, in: Glass Engineering Handbook, 2nd ed., Mc GRAW - Hill, N. Y., (1958), chap. 2.
4. K. Takahashi, in: Advances in Glass Technology, vol I, N.Y.: Plenum Press, (1962), p. 366.
5. C. A. Elyard and H Rawson, in: Advances in Glass Technology, vol. I, N.Y.: Plenum Press, (1962), p. 270.
6. Y. B Peng and D. E. Day, Glass Technology, **32** (5) (1991) 166.
7. Y. B. Peng and D. E. Day, Glass Technology, **32** (6) (1991) 200.
8. G Gongyi and C. Yuli, J. Non-Cryst. Solids, **162** (1993) 164.
9. N. H. Ray, in: Inorganic Polymers, Academic Press, London, (1978), p. 174.
10. Bh. V. J. Rao, Phys. Chem. Glasses, **4** (1) (1963) 22.
11. M. C. Weinberg, J. Non-Cryst. Solids, **167** (1994) 81.
12. A. Hrubý, Czech. J. Phys., **B-22** (1972) 1187.
13. M. Ouchetto, B. Elouadi and S. Parki, Phys. Chem. Glasses, **32** (1) (1991) 22.
14. A. Paul, in: Chemistry of Glasses, Chapman and Hall, London, NY, (1982), p. 56.
15. R. Waesche and R Bruckner, J. Non-Cryst. Solids, **107** (1989) 309.
16. G. Gongyi and C. Yuli, J. Mater. Sci. Letters, **12** (1993) 265.
17. G. A. C. M. Spierings, J. Non-Cryst. Solids, **47** (1982) 421.
18. F. G. Smith and J. H. Thomson, in: Optics, Jhon Wiley & Sons Ltd., N. Y., (1973) p. 64.

19. A. El Jazouli, J. C. Viala, C. Parent, G. Le Flem and P. Hagenmuller, *J. Sol. State Chem.*, **73** (1988) 433. .
20. A. El Jazouli, C. Parent, J. M. Dance, G. Le Flem, P. Hagenmuller and J. C. Viala, *J. Sol. State Chem.*, **74** (1988) 377.
21. I. W. Donald and P. W. McMillan, *J. Mater. Sci.*, **13** (1978) 1151.
22. A. A. Higazy and B. Bridge, *J. Mater. Sci.*, **20** (1985) 2345.
23. R. M. Almeida and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **40** (1980) 535.
24. A. Rulmont et al, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28** (1991) 207.
25. R. M. Gabelica and P. Tarte: *J. Molec. Struc.*, **79** (1982) 251.
26. S. W. Martin, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28** (1991) 163.
27. B. Samuneva, St. Kralchev and V. Dimitrov, *J. Non-Cryst. Solids*, **129** (1991) 54.
28. M. Tatsumisago, A. Hamada, T. Minami and M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **56** (1983) 423.
29. A. El. Jazouli, R. Brochu, J. C. Viala, R. Ohazcuaga, C. Delmas and G. Le Flem, *Ann. Chim. Fr.*, **7** (1982) 285.
30. V. K. Malinovsky, V. N. Novikov and A. P. Sokolov, in: XVI International Congress on Glass, vol. 3 (1992) 311.
31. V. K. Malinovsky and A. P. Sokolov, *Solid. State Comm.*, **57** (9) (1986) 757.
32. J. LorÖsch, M. Couzi, J. Pelous, R. Vacher and A. Levasseur, *J. Non-Cryst. Solids*, **69** (1984) 1.
33. G. L. Turner, K. A. Smith, R. J. Kirkpatrick and E. Oldfield, *J. Magnet. Res.*, **70** (1986) 408.
34. R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick and G. L. Turner, *J. Non-Cryst. Solids*, **116** (1990) 39.
35. R. K. Sato, R. J. Kirkpatrick and R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids*, **143** (1994) 257.

36. R. K. Brow, C. C. Phifer, G. L. Turner and R. J. Kirkpatrick, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (6) (1991) 1287.
37. S. Prabhakar, K. J. Rao and C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Letters*, **139** (1) (1987) 96.
38. S. Prabhakar and K. J. Rao, *J. Solid State Chem.*, **91** (1991) 186.
39. A. R. Grimmer and G. U. Wolf, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28** (1991) 221.
40. P. Losso, B. Schnabel, C. Jäger, U. Sternberg, D. Stachel and D. O. Smith, *J. Non-Cryst. Solids*, **143** (1992) 265.
41. M. Villa, M. Scagliotti and G. Chiodelli, *J. Non-Cryst. Solids*, **94** (1987) 101.
42. R. Dupree, D. Holland and M. G. Mortuza, *Phys. Chem. Glasses*, **29** (1) (1988) 18.
43. R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick and G. L. Turner, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (4) (1993) 919.

Capítulo 5

Propriedades do Sistema



5 Propriedades

5.1 Estabilidade Térmica

Os vidros de uma forma geral são conformados logo ao saírem do forno de fusão, como por exemplo, nos casos de: garrafas, tubos de TV, vidros planos, entre outros. Em seguida são submetidos ao tratamento térmico (recozimento), que tem como finalidade minimizar as tensões internas. Existem, porém, outros processos onde o vidro é inicialmente resfriado e numa segunda etapa reaquecido, ou mesmo refundido, obtendo-se deste modo sua forma final. Como exemplo podemos citar as fibras ópticas cujo método de preparação passa por duas etapas. Na primeira obtém-se a "preforma", por exemplo pelo método MCVD [1], que é o resultado da deposição, à temperaturas da ordem de 1600 °C, de diferentes dopantes no interior de um tubo de sílica de alta pureza. Esta "preforma" depois de resfriada é puxada na forma de fibra [2]. Outro exemplo, é a confecção de guias de onda em substratos de vidro através da troca iônica. Neste caso, o vidro já pronto (substrato), é reaquecido à temperaturas de cerca de 400 °C, submerso em um banho de sais fundidos [3].

Nos dois exemplos citados é importante que o material final mantenha as suas propriedades: composição, estado vítreo, coeficiente de dilatação térmica, etc.. Portanto, é fundamental conhecermos o comportamento do vidro para evitar-se, principalmente, sua cristalização, ou seja: o vidro deve suportar as temperaturas de processo sem que ocorra a cristalização.

No caso dos vidros tratados nesta Tese, variamos a temperatura, mantendo-se constante o tempo de aquecimento. Foi observado que as composições Nb-3 e Nb-4 somente cristalizaram ao serem aquecidas à 600 °C por 16 horas. As demais (Nb-5 à Nb-10) cristalizaram a partir de 700 °C. Na Figura 5.1 apresentamos os difratogramas de raios-X das amostras tratadas térmicamente nas condições descritas. Como podemos

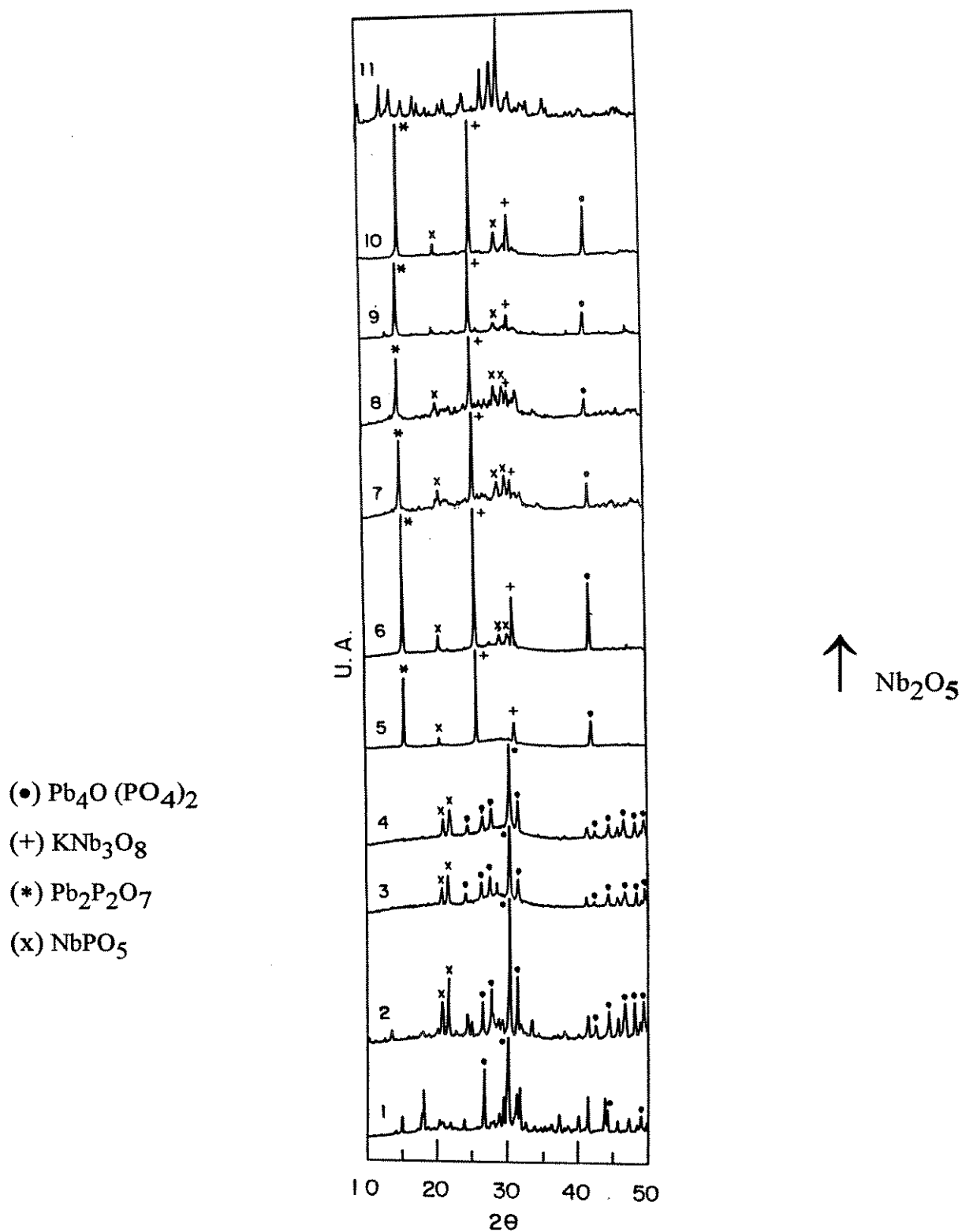


Figura 5.1 Difratoigramas de raios-X das amostras presentes na Tabela 3.1, tratadas a 800 °C por 16 horas e possíveis fases formadas

observar há uma nítida diferença entre os perfis dos difratogramas indicando a formação de diferentes fases cristalinas. Apesar de não ter sido possível a determinação inequívoca das fases existentes nesses materiais, pudemos constatar a presença das seguintes: i) $\text{Pb}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$, ii) KNb_3O_8 , iii) NbPO_5 e iv) $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Os efeitos da cristalização foram também observados nos espectros IV, sobretudo na região onde são esperados os modos de vibração referentes aos estiramentos P-O. Na Figura 5.2, observa-se que a banda larga e sem definição, na região de $1300 - 750 \text{ cm}^{-1}$, característica para a fase vítrea, sofre desdobramentos que sugerem a presença de grupos $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{(n+2)-}$ em sítios cristalinos mais definidos e, portanto susceptíveis da ação do efeito de desdobramento por campo cristalino (fator grupo). Estes efeitos são mais pronunciados para amostras contendo teores maiores de óxido de nióbio.

Numa segunda experiência mantivemos a temperatura constante e variamos o tempo de tratamento térmico. Como exemplo apresentamos os resultados para a amostra Nb-9, a qual foi submetida à temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ por períodos de 1, 4, 7 e 16 horas (Figura 5.3). Como podemos observar o vidro começa a apresentar sinais de cristalização somente a partir de 7 horas de tratamento.

Estes resultados indicam que os vidros estudados apresentam uma estabilidade térmica alta, suportando temperaturas elevadas sem cristalizar e possibilitando sua conformação tanto em fibras quanto em guias de onda, uma vez que as temperaturas e/ou tempos necessários para tal são inferiores as 7 horas de tratamento.

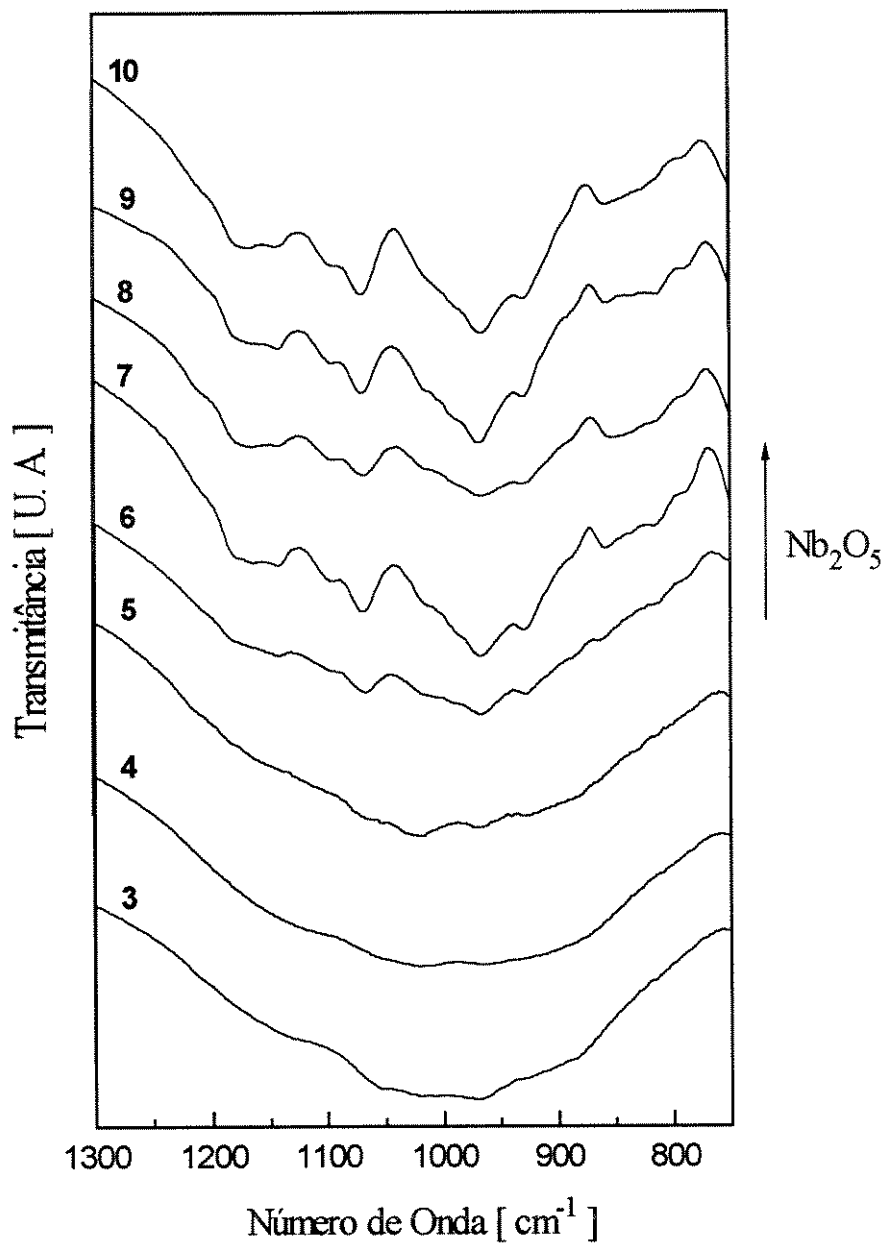


Figura 5.2 Espectros IV na região de 1300 - 750 cm⁻¹
das amostras cristalizadas

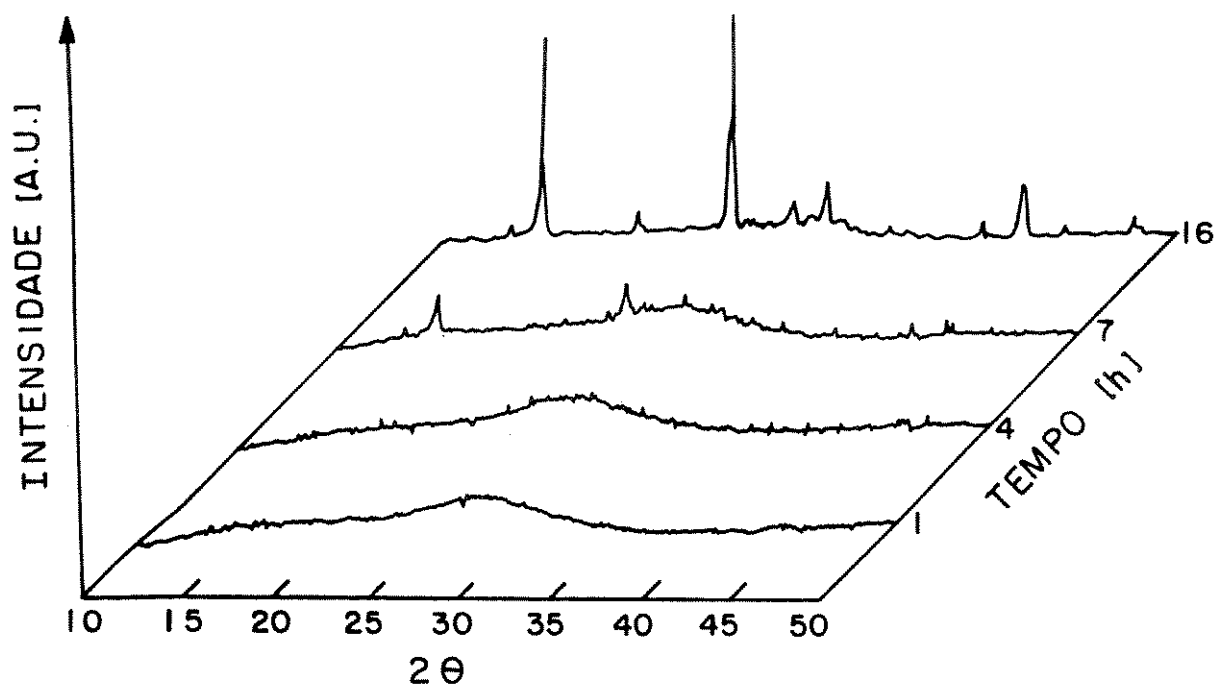


Figura 5.3 Difratogramas de raios-X da amostra Nb-9 tratada a 800 °C por períodos de 1, 4, 7 e 16 horas

5.2 Durabilidade Química

Os valores da taxa de corrosão dos vidros testados são apresentados na Tabela 5.1. Como podemos observar, há uma forte dependência com o pH, principalmente em meios fortemente ácido e básico, apresentando faixas de $97,3 \times 10^{-8}$ - $0,33 \times 10^{-8}$ [$\text{g}/\text{cm}^2 \text{ min}$] e $83,2 \times 10^{-8}$ - $1,3 \times 10^{-8}$ [$\text{g}/\text{cm}^2 \text{ min}$], respectivamente. Por outro lado, em solução aquosa (pH = 5,43), não observamos variações significativas, sendo que os valores estão compreendidos entre $12,5 \times 10^{-10}$ - $4,1 \times 10^{-10}$ [$\text{g}/\text{cm}^2 \text{ min}$].

Tabela 5.1 Valores da Taxa de Corrosão para as composições do sistema
 $P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - K_2O$

Taxa de Corrosão x 10^{-8} [g /cm ² min]								
pH	Nb-3	Nb-4	Nb-5	Nb-6	Nb-7	Nb-8	Nb-9	Nb-10
0,27	97,3	75,6	15,6	1,10	0,38	0,33	0,33	0,83
13,77	83,2	25,2	14,8	6,3	2,2	2,6	2,5	1,3
Taxa de Corrosão x 10^{-10} [g /cm ² min]								
5,43	4,1	4,1	8,3	4,1	8,3	8,3	12,5	4,1

Para uma melhor visualização apresentamos na Figura 5.4 os gráficos da variação da taxa de corrosão em relação a concentração de óxido de nióbio. Observamos que os valores decaem rapidamente quando em soluções ácida e básica, até a concentração de 20 mol % de Nb_2O_5 . A partir deste ponto as curvas apresentam-se praticamente constantes.

Quando do ataque em água, a variação na concentração de óxido de nióbio altera muito pouco a taxa de corrosão. Vale lembrar que neste caso temos 2 ordens de grandeza a menos que nos casos precedentes (pH = 0,27 e 13,77).

Os resultados indicam que a durabilidade química do sistema $P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - K_2O$ é elevada quando comparada, por exemplo, com outros vidros fosfatos cuja taxa de corrosão encontra-se entre $10^{-4} - 10^{-8}$ [g/cm² min] [4 - 7].

Estes resultados indicam claramente o efeito da composição sobre a durabilidade química do vidro, que neste caso é fortemente dependente da presença do óxido de nióbio, principalmente nos meios ácido e básico.

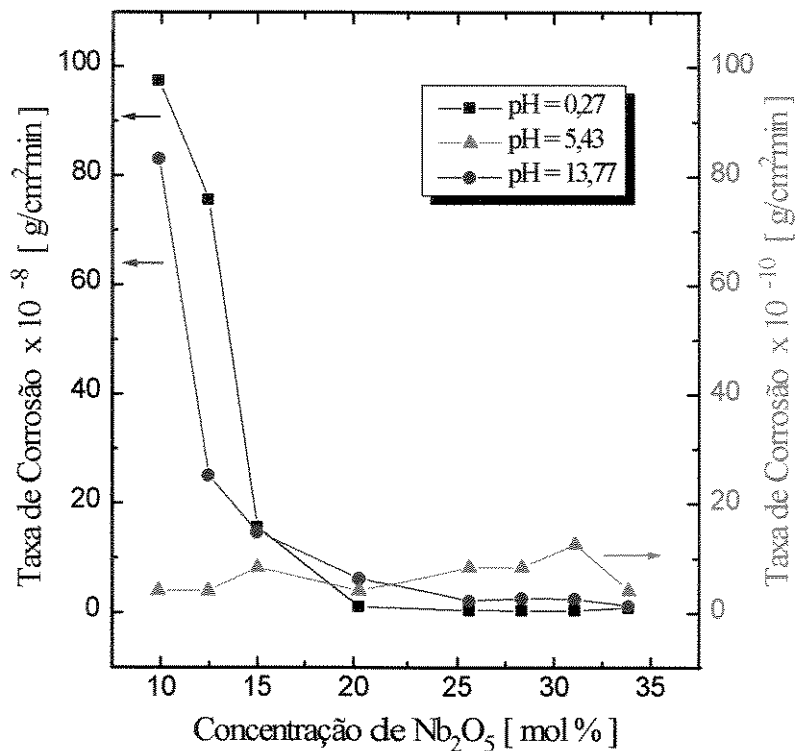


Figura 5.4 - Taxa de corrosão em diferentes meios, em função da concentração de Nb₂O₅

Além da composição, a corrosão pode também mostrar uma dependência com o tempo [8]. Em alguns casos esta dependência é claramente evidenciada, mostrando que nas primeiras horas de corrosão o comportamento é típico de $t^{1/2}$ e, em seguida a dependência é linear com t . Nas amostras testadas, estes dois estágios típicos de corrosão não foram observados para a faixa de tempo estudada. Observou-se sim, que no caso do ataque ácido as composições Nb-3 e Nb-4 são as que apresentam maior variação com o tempo (Figura 5.5). A partir daí, a dependência com o tempo vai diminuindo até que para as amostras Nb-6 a Nb-10 (curva D) praticamente são independentes deste.

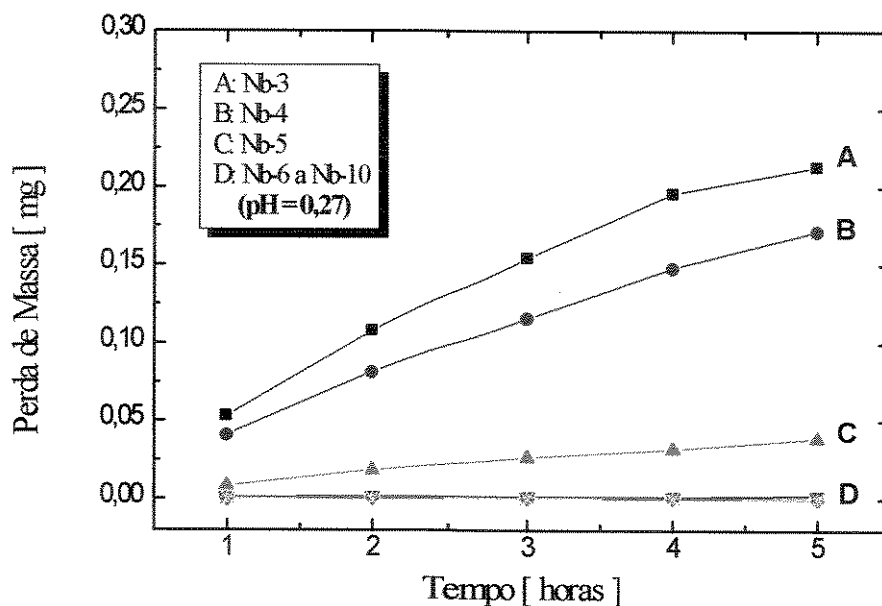


Figura 5.5 Curvas da Perda de Massa em função do tempo, em solução ácida (pH = 0,27) para as amostras Nb-3 a Nb-10

No ataque básico temos uma situação semelhante, sendo que neste caso apenas a composição Nb-3 apresenta uma maior dependência com o tempo (Figura 5.6).

Em ambos os casos observa-se uma tendência de saturação para tempos acima de 2 horas (meio básico) e 4 horas (meio ácido).

É importante salientar que as composições cujo teor de Nb_2O_5 é maior que 20 %, a corrosão tanto em meio ácido como básico, é fortemente inibida.

Como poderíamos esperar o ataque químico também promove alterações nos espectros de transmissão na região do infravermelho e ultravioleta/visível, como observamos, por exemplo, para a amostra Nb-9 (Figuras 5.7 e 5.8). A diminuição na transmissão é devida basicamente ao ataque da superfície da amostra.

Nos espectros IV (Figura 5.7) observamos que as curvas 1 e 3 apresentam o mesmo perfil, com a presença de uma banda larga em torno de 3,5 μm devido a presença

de grupos OH [9]. As curvas referentes aos ataques ácido e básico, respectivamente 2 e 4, apresentaram uma diminuição na intensidade da referida banda.

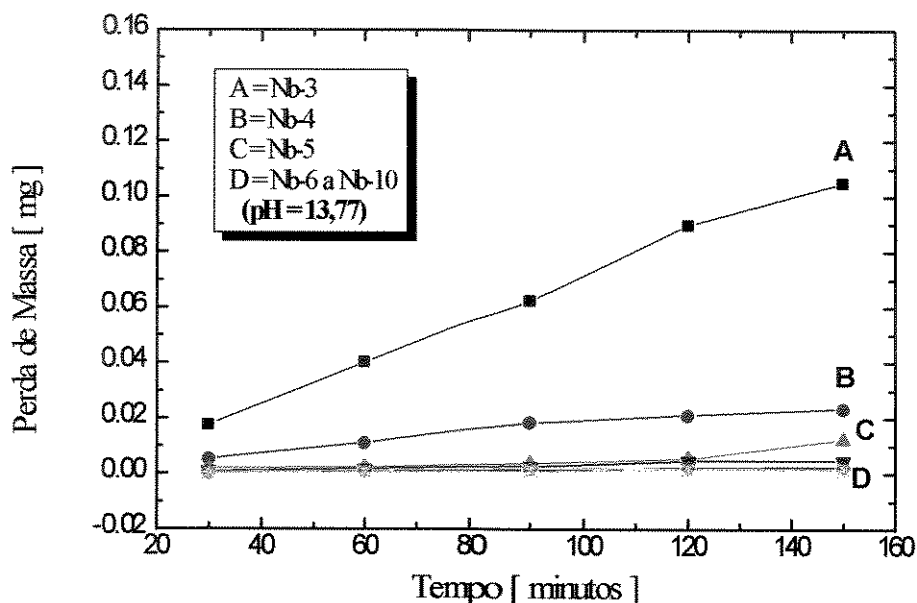


Figura 5.6 Curvas da Perda de Massa em função do tempo, em solução básica (pH = 13,77), para as amostras Nb-3 a Nb-10

Tais observações sugerem: i-) alteração nos grupos OH (provenientes da presença de H₂O e P-OH) da superfície do vidro; ii-) que a forma do ataque é diferente, já que podemos observar que a partir de 4 μm - 5 μm tem-se uma variação de ~ 40 % de transmitância para ataque ácido e ~ 20 % ataque básico.

Os espectros UV-Vis para a amostra Nb-9 apresentado na Figura 5.8 também mostram uma diminuição da transmitância para as situações de ataque ácido e básico. Este efeito foi mais pronunciado para a amostra tratada em meio básico. A não observação de alterações no "cut-off", pode ser um indício que o esqueleto O-Nb-O não sofre modificações durante o ataque. Se tal ocorresse poderíamos esperar mudanças de coloração no vidro.

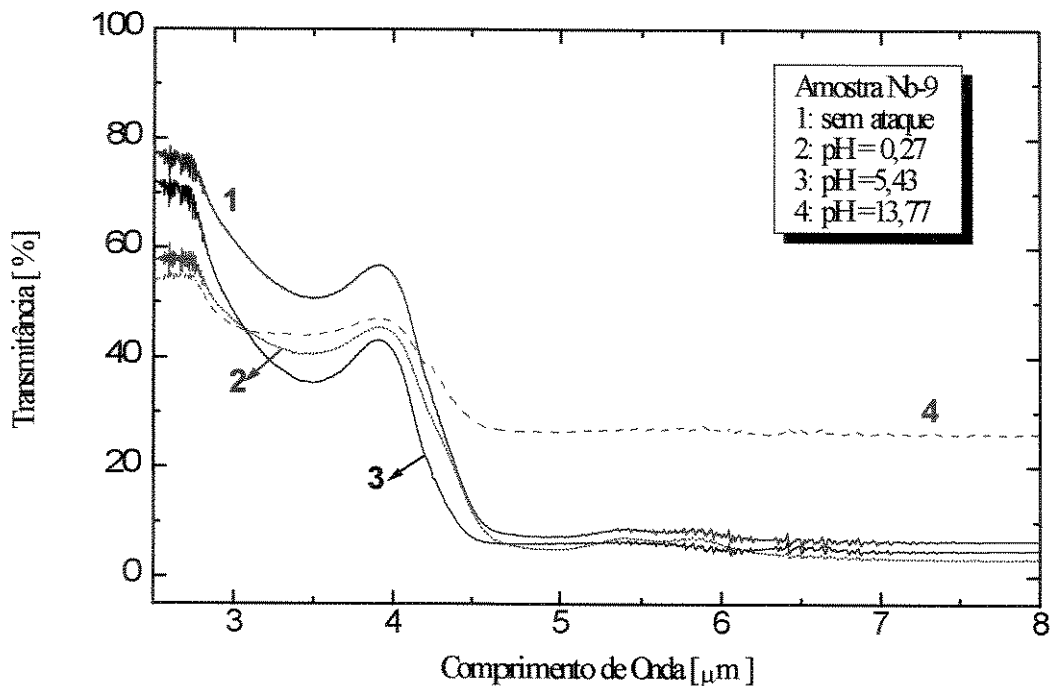


Figura 5.7 Espectros IV da amostra Nb-9 submetida a diferentes soluções de ataque

Como pode-se verificar para todo o conjunto de amostras, os espectros infravermelho e UV/Vis não tem uma relação simples com as quantidades de massa perdidas no processo de corrosão. Assim, apresentamos na Figura 5.9, um quadro geral das experiências realizadas onde podemos observar o aspecto final das amostras em função do tratamento a que foram submetidas.

As amostras com baixo teor de óxido de nióbio em meio ácido (Nb-3 a Nb-6) apresentam-se opacas (coloração branca), ao passo que as amostras Nb-7 a Nb-10 transparentes. Por outro lado, em meio básico temos uma situação onde o comportamento é menos regular.

No caso do tratamento com água o espectro das amostras sugere que a superfície é pouco atacada, praticamente mantendo o polimento inicial.

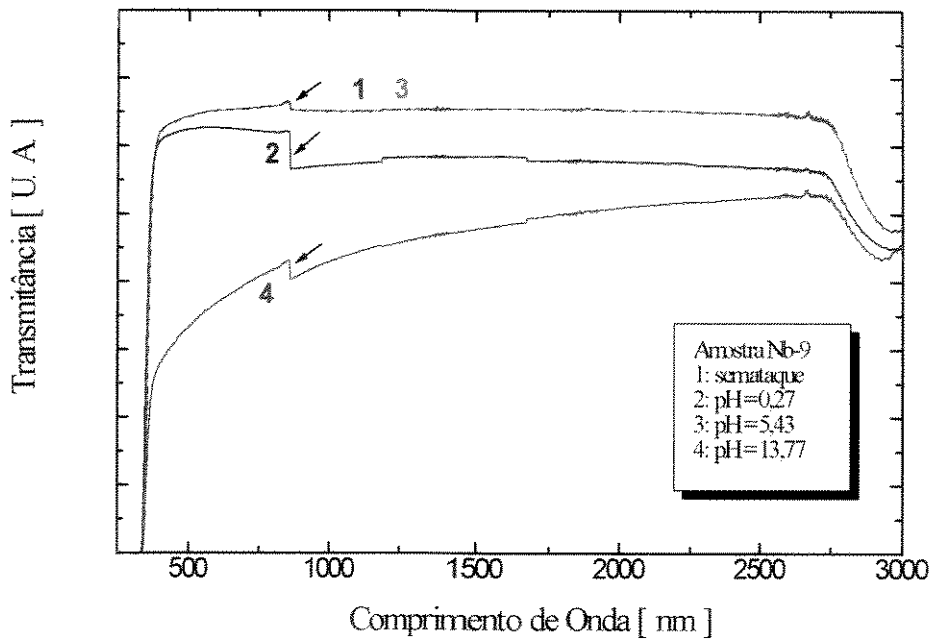


Figura 5.8 Espectros UV/Vis da amostra Nb-9 submetida a diferentes meios de ataque (as setas indicam mudança de detector do aparelho)

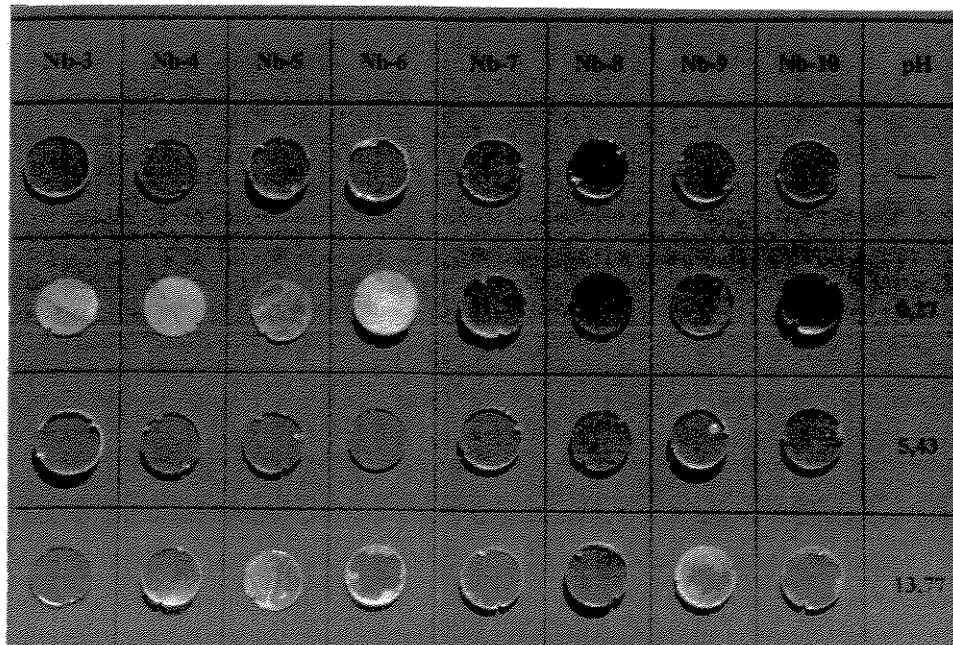


Figura 5.9 Fotografia das amostras vítreas antes e após o ataque químico

Em termos de uma inspeção visual a amostra Nb-8 (28,3 % Nb₂O₅) foi aquela que nas três condições sofreu o menor ataque superficial.

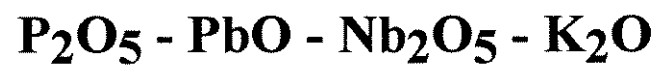
Um aspecto importante que deve ser ressaltado é que a corrosão se dá de maneira não uniforme, sendo observadas regiões da superfície do vidro com maior ou menor dano.

Bibliografia

1. J. B. MacChesney and D. J. DiGiovanni, in: *Materials Science and Technology, Glasses and Amorphous Materials*, Vol. 9, J. Zarzycki (ed.), Weinheim, N. Y., Basel, Cambridge, VCH, (1991), p. 764.
2. J. B. MacChesney and D. J. DiGiovanni, in: *Materials Science and Technology, Glasses and Amorphous Materials*, Vol. 9, J. Zarzycki (ed.), Weinheim, N. Y., Basel, Cambridge, VCH, (1991), p. 768.
3. R. V. Ramaswamy and R. Srivastava, *J. of Lihtwave Techn.*, **6** (6) (1988) 984.
4. B. C. Bunker and G. W. Arnold, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (6) (1987) 425.
5. Y. B. Peng and D. E. Day, *Glass Technology*, **32** (5) (1991) 166.
6. Y. B. Peng and D. E. Day, *Glass Technology*, **32** (6) (1991) 200.
7. W. Furdanowicz and L. C. Klen, *Glass Technology*, **24** (4) (1983) 198.
8. B. C. Bunker, G. W. Arnold and J. A. Wilder, *Jour. Non-Cryst. Solids*, **64** (1984) 291.
9. R. M. Almeida and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **40** (1980) 535.

Capítulo 6

Potencialidades do Sistema



6 Potencialidades do Sistema

6.1 Incorporação de Érbio na Matriz Vítreá

6.1.1 Considerações Gerais

A incorporação de elementos de terras raras em vidros é estudada há muito tempo, onde é explorada as propriedades de luminescência e emissão estimulada, como por exemplo no caso de amplificadores ópticos e lasers [1 - 4]. A utilização específica do érbio para amplificação de sinais ópticos tem produzido verdadeira revolução nos sistemas de comunicações ópticas dada a possibilidade de regeneração do sinal ao longo das linhas de transmissão de longa distância. Estes dispositivos podem ser utilizados como amplificador de potência para aumentar o nível de sinal do transmissor; como pré-amplificador para aumentar a sensibilidade na recepção ou como repetidor para amplificar o sinal já atenuado ao longo do enlace óptico.

As fibras ópticas para este fim são produzidas da mesma maneira que as convencionais, ou seja, via processo MCVD [5], sendo que, neste caso, o núcleo da fibra é dopado com elementos ópticamente ativos, como o Er^{3+} [6]. Por exemplo, uma fibra com núcleo de $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ apresenta um maior ganho quando dopada com cerca de 80 ppm de érbio. A amplificação do sinal óptico é obtida através da emissão estimulada dos fótons do estado excitado para o fundamental. No caso do érbio, temos uma emissão em $1,54 \mu\text{m}$ (1550 nm) quando bombeamos o material com lasers de 980 nm ou 1480 nm ($1,48 \mu\text{m}$), como mostra a Figura 6.1 [7].

A configuração básica de um amplificador à fibra dopada com érbio, apresentado na Figura 6.2, consiste de um laser semiconductor de bombeio operando em uma das bandas de absorção do érbio (980 ou 1480 nm), de um acoplador (WDM) cuja função é combinar a potência óptica do laser de bombeio e o sinal óptico a ser amplificado em uma mesma

fibra, e de alguns metros de fibra dopada com érbio onde o processo de amplificação ocorre.

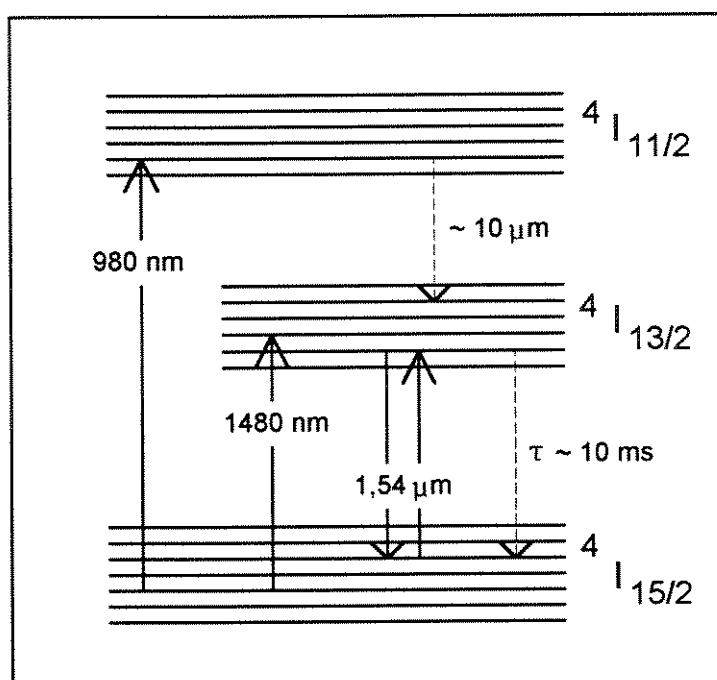


Figura 6.1 Diagrama simplificado de níveis de energia do íon Er^{3+}

A absorção da luz do laser de bombeio pelos íons de Er^{3+} da fibra dopada faz com que os íons no estado fundamental sejam excitados para níveis de energia mais altos. Na transição do estado excitado para o fundamental, um fóton é emitido na região de 1550 nm. Esta emissão poderá ser espontânea (decaimento natural do íon excitado) ou estimulada (por fótons com a mesma energia de transição) [8], processo este que representa o ganho do amplificador. O longo tempo de vida no estado excitado ($\tau \approx 10$ ms) faz com que a maioria dos íons de érbio excitados sejam utilizados para amplificar o sinal por emissão estimulada em vez do decaimento espontâneo.

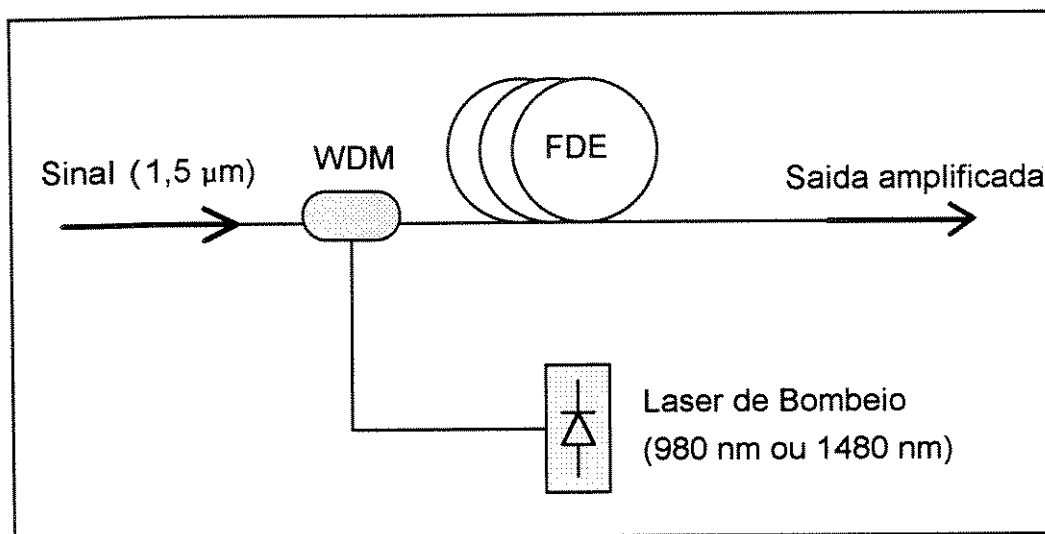


Figura 6.2 Configuração básica de um amplificador a fibra dopada com Érbio
(WDM = acoplador)

Neste trabalho, como dissemos anteriormente, não estávamos interessados em obter um dispositivo, tanto na forma de fibra quanto em guias planares, mas sim verificarmos o comportamento dos vidros sintetizados quando da incorporação de érbio. Para este fim, escolhemos as composições Nb-6 e Nb-10 para incorporar Er_2O_3 . O óxido de érbio foi misturado aos reagentes de partida em quantidades de 0,5 % e 2,0 % em massa, sendo a fusão realizada também no forno de indução, conforme o procedimento descrito no Capítulo 3.

É muito grande o número de fenômenos em que a luz se polariza. Sempre que um sistema apresenta alguma assimetria óptica é possível a ocorrência de polarização. Mas, na maioria dos casos, ela é parcial, e por isso só alguns sistemas são utilizáveis na prática: os cristais birrefringentes, em que a luz refratada exhibe polarização; os materiais dicróicos, cujo poder de absorção depende da direção em que a luz vibra; e substâncias transparentes, que polarizam a luz por reflexão, sempre que o ângulo de incidência tenha um certo valor. Os outros fenômenos têm apenas um interesse científico; por exemplo, a polarização que ocorre na difração; na emissão luminosa de um gás submetido a um campo magnético;

ou, ainda, no espalhamento da luz por um material difusor.

No estudo da polarização pode-se ver que os elétrons de um átomo ou molécula só conseguem mover-se em algumas direções fixas. São as vibrações elétricas que provocam a emissão ou absorção da luz: quando uma onda eletromagnética incide sobre um átomo, este entra em vibração, absorvendo parte da energia da onda; por outro lado, um elétron em oscilação gera uma onda eletromagnética, e pode emitir luz. O plano de vibração da onda é paralelo à direção do movimento da partícula, de modo que a luz emitida é polarizada.

Se todos os elétrons de um filamento incandescente vibrassem em uma única direção, a luz emitida seria polarizada.

(A)

(B)

Figura 6.3 Fotografia da amostra Nb-6 dopada com 0,5 % (A) e 2,0 % (B) em massa de Er_2O_3

6.1.2 Resultados e Discussões

Os vidros, após a dopagem, apresentaram-se com a mesma qualidade óptica dos demais, porém com uma coloração rósea (Figura 6.3). Este sistema não apresentou problemas de cristalização para esses níveis de dopagem e nenhuma alteração significativa nas propriedades usadas na caracterização, indicando que o mesmo suporta estes níveis de dopagem de érbio sem nenhum problema.

Os difratogramas de raios-X para as amostras dopadas com érbio são apresentados na Figura 6.4. Não se observa para as composições estudadas qualquer indicio de cristalização, indicando que a matriz vítrea, em princípio, pode suportar até 2 % de Er_2O_3

(% em massa). Experiências preliminares de obtenção de fibras também não mostraram sinais de cristalização (Figura 6.4-5).

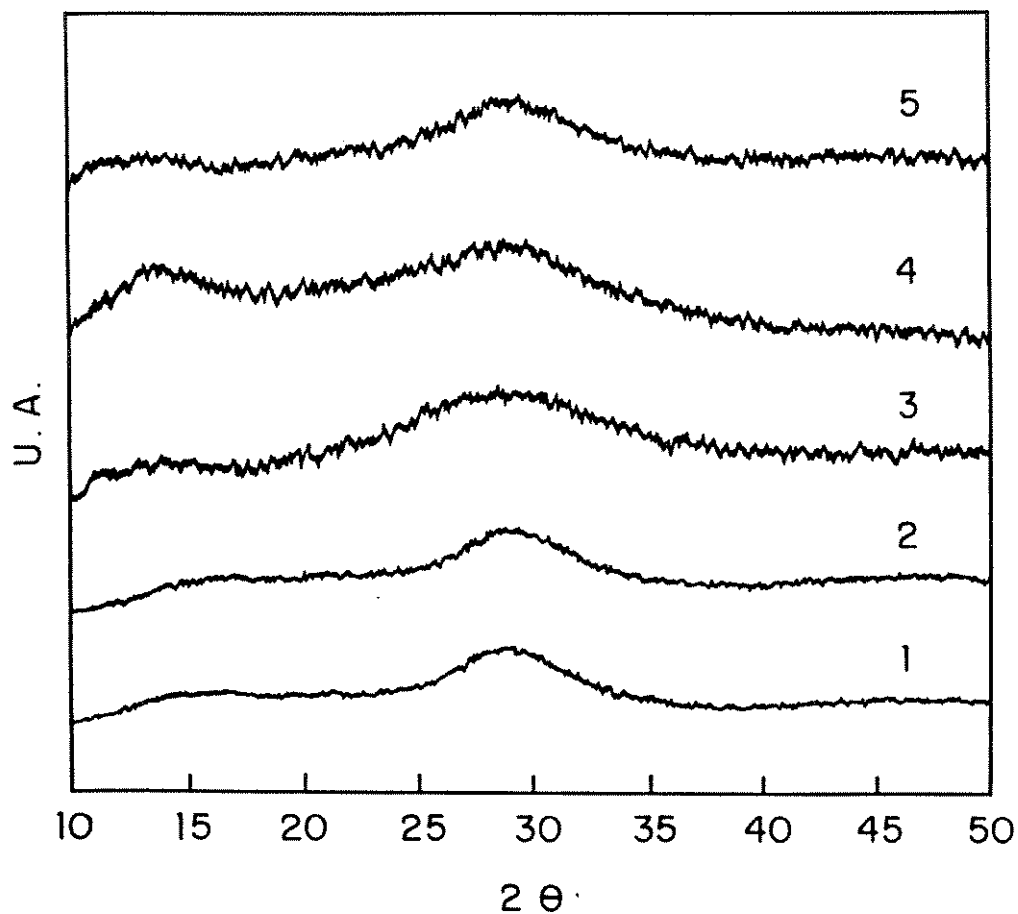


Figura 6.4 Difrátogramas de raios-X dos vidros: Nb-6 com 0,5 % (1) e 2,0 % (2) de Er_2O_3 , Nb-10 com 0,5 % (3) e 2,0 % (4) de Er_2O_3 e da fibra dopada com érbio (5)

Na Figura 6.5 são apresentados os espectros de absorção (190 - 700 nm) para a amostra Nb-6 (0,5 %) e Nb-6 (2,0 %) (% em massa de Er_2O_3). Considerando que as amostras utilizadas têm a mesma espessura ($\approx 0,5$ mm) pode-se verificar que todas as absorções dependem linearmente da concentração de érbio. Na faixa de trabalho estudada,

não puderam ser observadas todas as transições envolvendo todos os $4F_{11}$ estados excitados dos íons Er^{3+} . Entretanto, as absorções mais intensas são devido a transições envolvendo o estado fundamental.

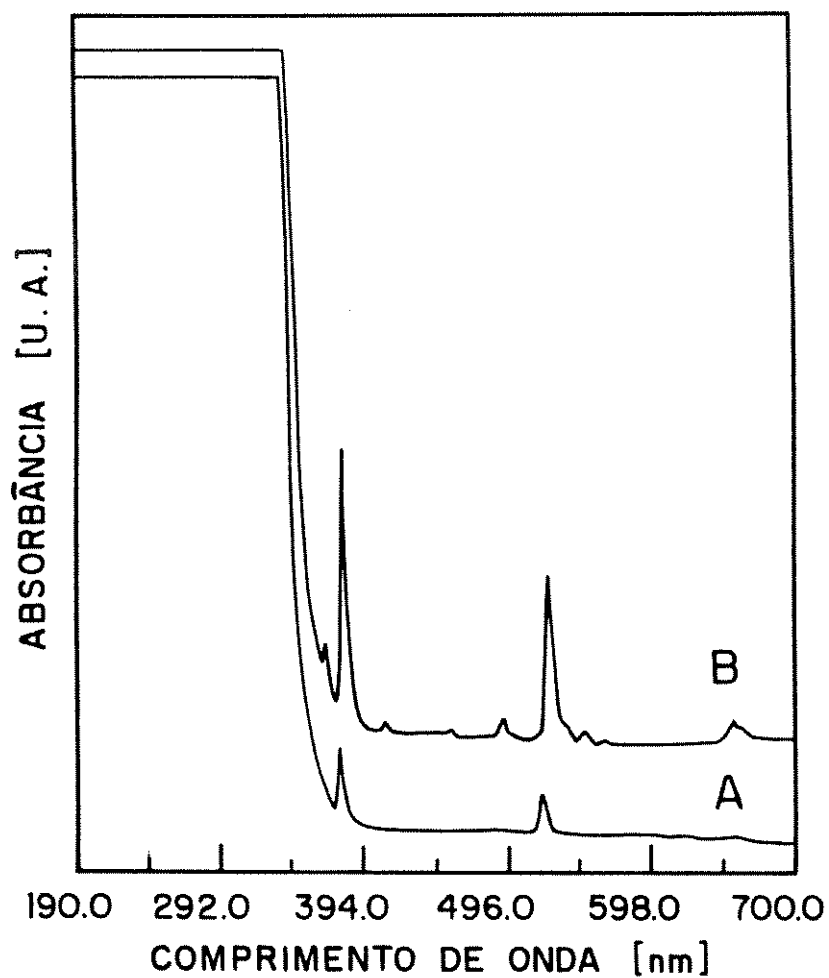


Figura 6.5 Espectros de absorção na região de 190 - 700 [nm] da amostra Nb-6 com 0,5 % (A) e 2,0 % (B) de Er_2O_3

A atribuição das principais bandas e os valores de λ [nm] e energia [cm^{-1}] são mostrados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 Absorções e atribuição tentativa das transições eletrônicas para o sistema $P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - K_2O/Er^{3+}$

λ [nm]	E [cm^{-1}]	Tentativa de Atribuição
378	26455	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$
519	19268	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$

É bem conhecido na química de terras-raras que pode ocorrer, por efeito de concentração ou do tipo de interação, casos limites onde temos a supressão da luminescência ("quenching"), o que não é o caso em nosso sistema.

A Figura 6.6 mostra o espectro de luminescência para a mostra Nb-6 (0,5 %) excitada pela radiação de $\lambda = 518$ [nm].

A principal característica deste espectro é a presença de um pico intenso na região de 610 [nm] ($\approx 16393 \text{ cm}^{-1}$) que de acordo com a literatura pode ser atribuído à emissão $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [9]. Os picos em 568 [nm] (17606 cm^{-1}) e 766 [nm] (13055 cm^{-1}) foram atribuídos às emissões $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivamente.

Resumindo, todos os picos de emissão esperados para o Er^{3+} foram observados, e os valores estão muito próximos daqueles relatados para este íon em vidros galatos e aluminatos [9].

Este aspecto demonstra que, em princípio, o comprimento de onda da luminescência (emissão) não depende tanto da matriz hospedeira, e que para obter-se emissões intensas na temperatura ambiente temos que usar matrizes com "gaps" elevados ("wide gap hosts"). Este é exatamente o caso do sistema $P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - K_2O$ cujo "gap" avaliado pelo "cut-off" está na faixa de 3,6 - 3,8 eV.

Por falta de aparelhagem não puderam ser realizadas experiências utilizando λ de excitação de 980 [nm] que permitiria verificar a eficiência da luminescência em 1,54 [μm], e, conseqüentemente, fazermos uma avaliação da atenuação.

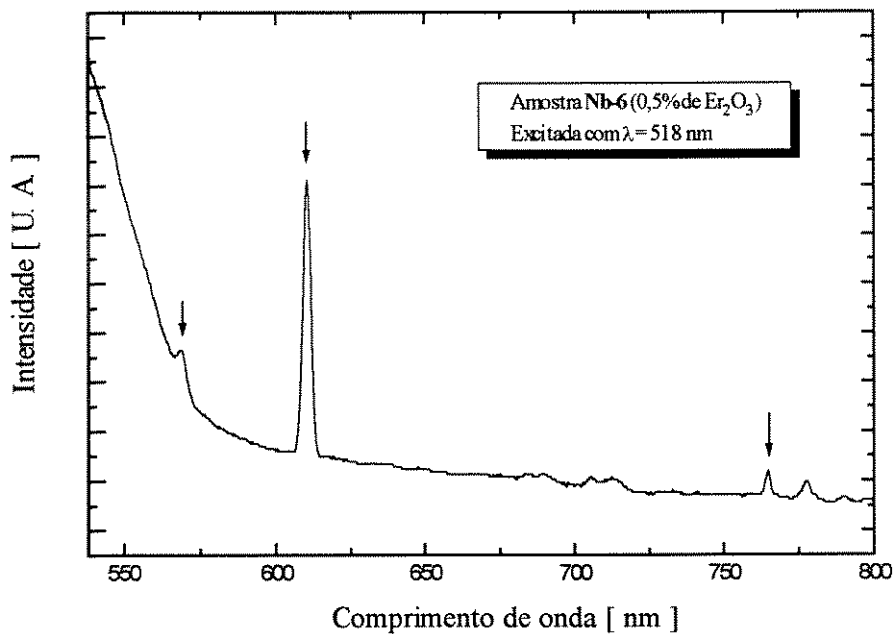


Figura 6.6 Espectro de luminescência da amostra Nb-6 com 0,5 % de Er_2O_3 , excitada com $\lambda = 518$ [nm]

6.2 Produção do Guia de Onda

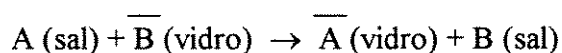
6.2.1 Considerações Gerais

Além da obtenção de guias de onda na forma de fibras, para substituição dos fios de cobre convencionais, os sistemas eletrônicos de tratamento de sinais apresenta a tendência de serem substituídos por dispositivos ópticos ou parcialmente ópticos. Os guias de onda

em substratos de vidro, por exemplo, substituiriam a parte eletrônica através do chaveamento do sinal, como no caso dos dispositivos eletrônicos digitais.

Entre as diversas técnicas utilizadas na fabricação de guias de onda em substratos de vidro destacamos a troca iônica [10]. A alteração do índice de refração pode ser controlada pela escolha dos íons que serão trocados, da composição do banho de sais e da composição do vidro [11].

O processo de troca iônica envolve a difusão de íons monovalentes com alta polarizabilidade, como: Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Ag^+ e Tl^+ , presentes em uma solução de sais, para o interior da matriz vítrea através da troca com íons do tipo Na^+ e K^+ . Quando um vidro contendo um cátion B monovalente é mergulhado em uma solução de sais contendo um cátion A monovalente, o íon A penetra no vidro devido ao gradiente do potencial químico na interface vidro-solução. Por sua vez, o íon B do vidro vai para a solução. Este processo pode ser representado por uma reação química geral do tipo:



onde a "barra" indica o íon presente no vidro [10].

Os vários íons monovalentes utilizados no processo de difusão apresentam vantagens e desvantagens. A troca entre os pares K^+/Na^+ e Ag^+/Na^+ tem sido utilizada em diversos trabalhos para fabricação de dispositivos fotônicos [11 - 13]. O processo envolvendo o par Ag^+/Na^+ tem-se destacado na fabricação de guias de ondas planares ou tipo canal [14 - 17]. Um esquema simplificado deste processo é apresentado na Figura 6.7.

Após o processo de troca iônica a estrutura do vidro não é modificada já que o íon trocado também tem papel de modificador da rede. Logo, somente o índice de refração do vidro é alterado. Tal alteração depende, principalmente, de três pontos: i) polarizabilidade iônica; ii) volume molar relacionado com o tamanho do raio iônico e iii) a tensão da rede

vítrea causada pela substituição. De acordo com Huggins e Sun [18] a variação do índice de refração, Δn , como resultado da substituição iônica, pode ser dado por:

$$\Delta n = (\chi / V_0) [\Delta R - (R_0 \Delta V / V_0)] \quad (1)$$

onde χ é a fração de cátions trocados; V_0 é o volume por mol de átomos de oxigênio; R_0 é a refração por mol de átomos de oxigênio e ΔR e ΔV são as mudanças nestas quantidades em função do processo de troca iônica.

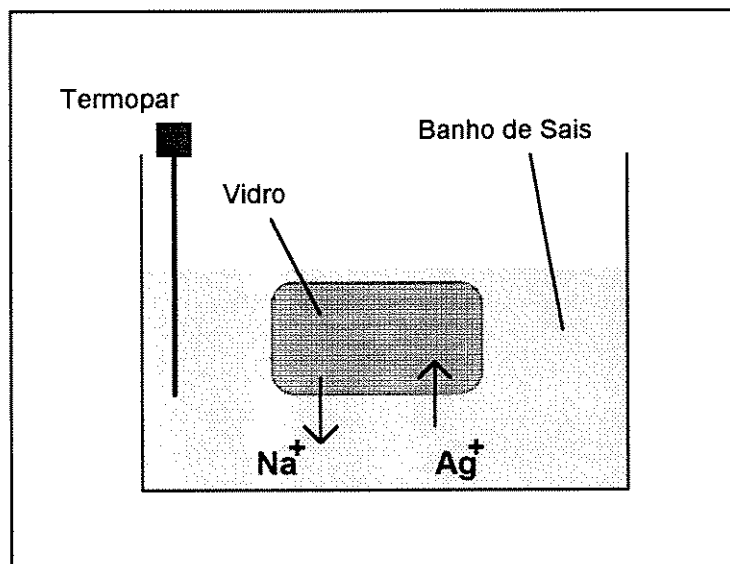


Figura 6.7 Esquema simplificado do processo de troca iônica do par Ag^+/Na^+ em banho de sais fundidos

Considerando a equação (1) e o par Ag^+/Na^+ temos que o primeiro termo contribui predominantemente para a variação de Δn , uma vez que a polarização do íon Ag^+ é muito maior que a do íon Na^+ no vidro (cerca de 5,6 vezes). Desde que a diferença entre os raios não é muito grande ($r_{Ag^+} = 1,26 \text{ \AA}$, $r_{Na^+} = 0,95 \text{ \AA}$) e $\Delta V > 0$, o segundo termo é subtraído do primeiro.

6.2.2 Resultados e Discussões

Como mencionado na parte experimental (Capítulo 3), as experiências de troca iônica com Ag^+ foram realizadas para a composição 29% P_2O_5 -33% PbO -28% Nb_2O_5 -10% Na_2O . A matriz com sódio tem o mesmo comportamento com relação às propriedades gerais do sistema vítreo niobofosfato, contudo pode apresentar vantagens com relação à troca iônica com o íon prata.

O processo de troca iônica tem a finalidade de alterar o índice de refração da superfície do vidro, permitindo, deste modo, o guiamento da luz. Na Tabela 6.2 são apresentados alguns dados que permitirão compreender a escolha do par Ag^+/Na^+ .

Tabela 6.2 Valores das relações entre os raios iônicos e a polarizabilidade para alguns íons na preparação de guias de onda.

íon de troca (A)	íon do vidro (B)	r_A/r_B	α_A/α_B
Li	Na	0,68	0,07
K	Na	1,40	3,1
Ag	Na	1,32	5,6
Tl	Na	1,56	12,1

De acordo com estas considerações, os pares de troca iônica mais interessantes do ponto de vista da variação do índice de refração seriam Ag^+/Na^+ e Tl^+/Na^+ , sendo que pode-se esperar para este último variações muito grandes do índice de refração. Dadas as dificuldades de se trabalhar, no momento da realização desta Tese, com Tl^+ , uma vez que os sais deste elemento são extremamente venenosos e demandam o uso de instalações especiais, optou-se pelo par de troca Ag^+/Na^+ .

Foram feitas várias experiências de troca iônica, com variação dos parâmetros, tais como: tempo e temperatura do banho, com a finalidade de se verificar se ocorria o guiamento de luz. Do conjunto de experiências otimizou-se o banho em 255 °C, conseguindo deste modo guias de onda planares.

Na Figura 6.8 é mostrado o guiamento de luz para uma amostra trocada por 30 minutos na temperatura de 255 °C. Os modos obtidos para esta amostra são apresentados na Figura 6.9.

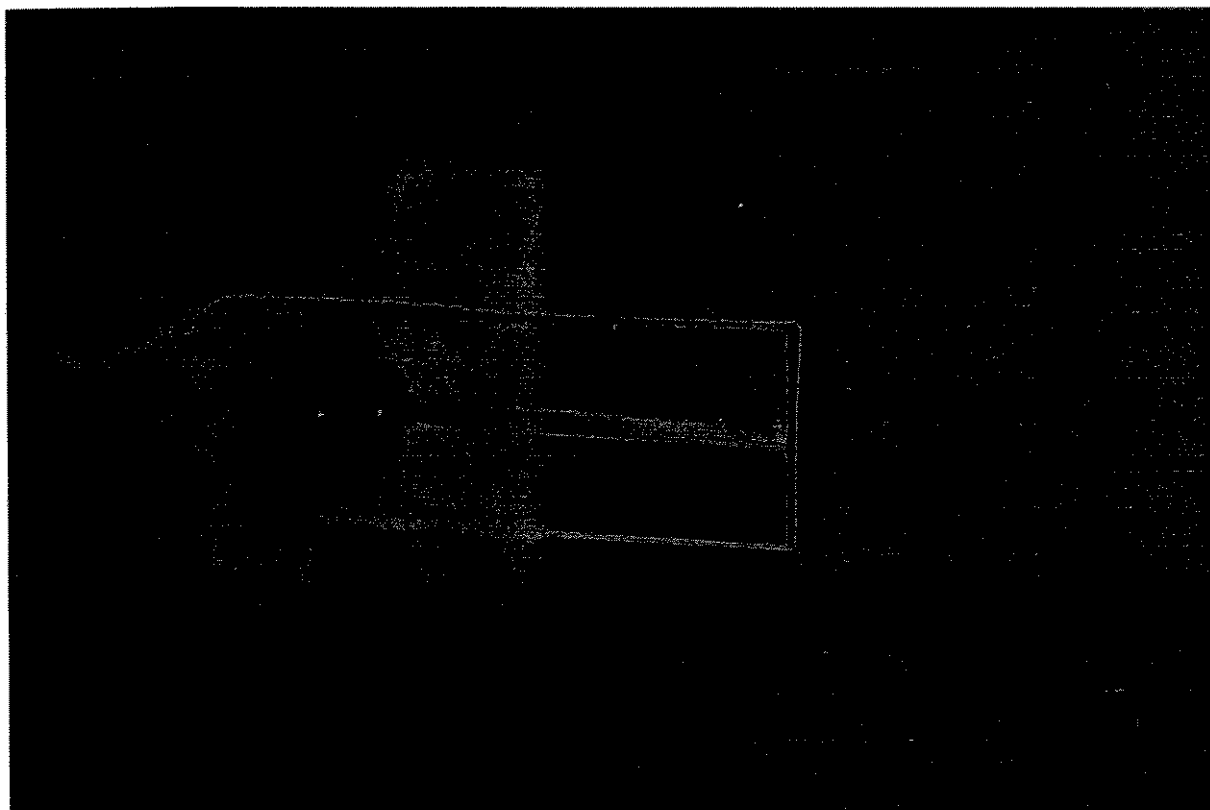


Figura 6.8 Fotografia do guia de onda planar (30 minutos/255 °C)

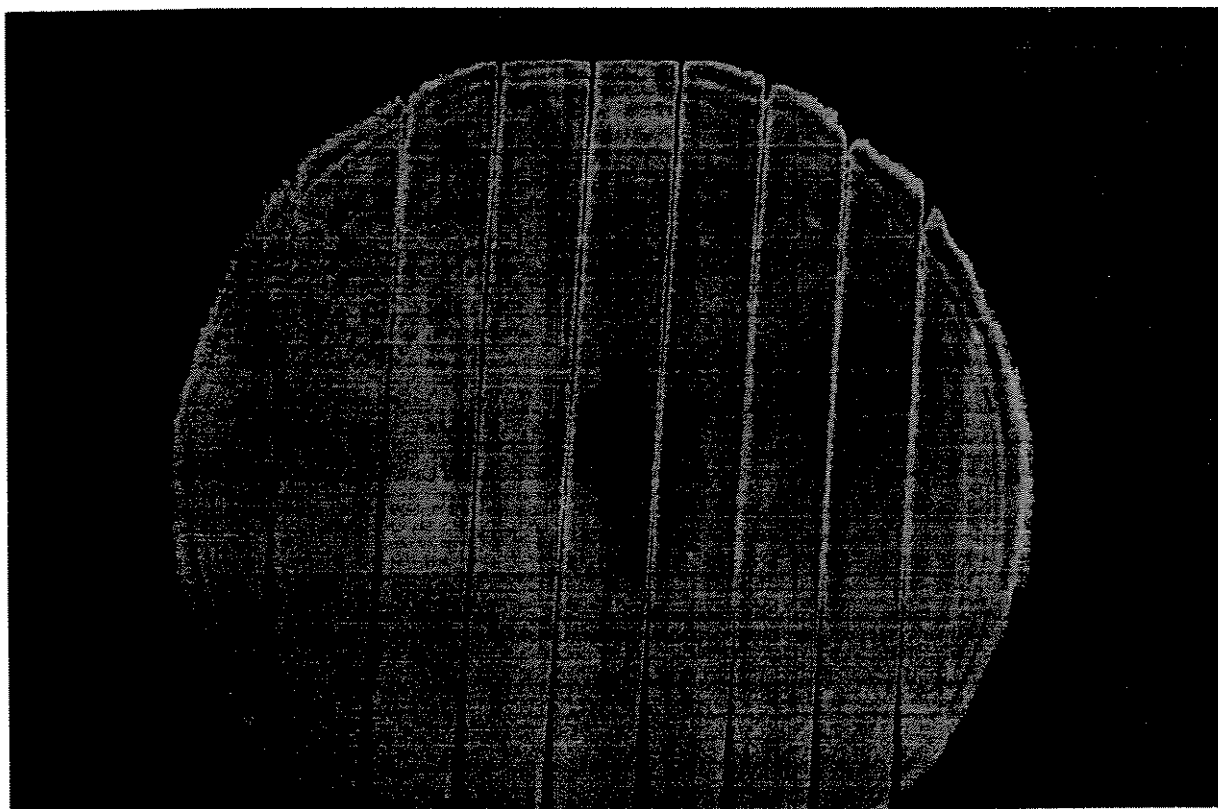


Figura 6.9 Fotografia dos modos (linhas escuras) do guia de onda vistos em um anteparo (neste caso temos 8 modos)

Estes dois resultados mostram inequivocamente que houve a troca iônica e, conseqüentemente, a produção do guia de onda.

É importante ressaltar que a troca iônica no sistema $P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - Na_2O$ é um dos mais eficientes já descritos, considerando que, alguns sistemas tidos então como promissores, levaram cerca de 72 horas à 255 °C para obtenção de 1 modo [19].

Resultados preliminares de troca iônica na matriz também contendo érbio, $P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - Na_2O - Er_2O / Ag^+$ se mostraram altamente animadores já que também

apresentaram o fenômeno de guiamento de luz, abrindo a possibilidade de realização de guias de onda não-passivos (amplificação via Er^+).

Finalizando, é importante mencionar que a facilidade de troca iônica nesta matriz certamente está relacionada com a estrutura aberta dos vidros conferida pela formação das unidades Nb-O-Nb e PO_4^{3-} que permitem uma alta mobilidade dos íons alcalinos.

Bibliografia

1. Alastair M. Glass, *Physics Today*, October, (1993) 34.
2. V. B. Kravchenko and Yu. P. Rudnitskii, *Sov. J. Quantum Electron.*, **9** (4) (1979) 399.
3. J. E. Marion and M. J. Weber, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28** (1991) 271.
4. Wolfgang Seeber, Doris Ehrt, and Heike Ebendorff-Heidepriem, *J. Non-Cryst. Solids*, **171** (1994) 94.
5. J. B. MacChesney and D. J. DiGiovanni, in: *Materials Science and Technology, Glasses and Amorphous Materials*, Vol. 9, J. Zarzycki (ed.), Weinheim, N. Y., Basel, Cambridge, VCH, (1991), p. 764.
6. S. B. Poole, D. N. Payne and M. E. Ferman, *Electron. Lett.*, **21** (1985) 737.
7. J. N. Sandoe, P. H. Sarkies and S. Parke, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **5** (1972) 1788.
8. I. Fanderlik, in: *Optical Properties of Glass, Glass Science and Technology*, Elsevier, N. Y., (1983), p. 28.
9. Xuelu Zou and Teturo Izumitani, *J. Non-Cryst. Solids*, **162** (1993) 68.
10. R. V. Ramaswamy and R. Srivastava, *J. Modern Optics*, **35** (6) (1988) 1049.
11. R. V. Ramaswamy and R. Srivastava, *J. Lightwave Techn.*, **6** (6) (1988) 984.
12. S. K. Evstrop'ev, L. V. Mukhina, G. T. Petrovskii and V. D. Khalilev, *So. Phys. Dokl.*, **35** (11) (1990) 952.
13. M. M. Abouelleil, G. A. Ball, W. L. Mighan and D. J. Opal, *Optics Letters*, **16** (24) (1991) 1949.
14. R. V. Ramaswamy, H. C. Cheng and R. Srivastava, *Appl. Optics*, **27** (9) (1988) 1814.
15. G. Chartier, P. Collier, A. Guez, P. Jaussaud and Y. Won, *Appl. Optics*, **19** (1980) 1092.

16. J. G. Gallagher and R. M. La Rue, *Electron. Lett.*, **12** (1976) 397.
17. H. J. Lihienhof, E. Voges, D. Ritter and B. Panschew, *IEEE J. Quant. Electron.*, **18** (1982) 1877.
18. M. L. Huggins and K. H. Sun, *J. Amer. Cer. Soc.*, **26** (1943) 4.
19. J. L. Jackel, E. M. Vogel and J. S. Aitchison, *Appl. Optics*, **29** (21) (1990) 3126.

Capítulo 7

Conclusões

7 Conclusões

Em linhas gerais, a partir dos resultados apresentados e discutidos nesta Tese, destacamos as seguintes conclusões:

i) a utilização de forno de rádio frequência permitiu a obtenção de vidros dos sistemas $P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - K_2O$ e $P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - Na_2O$, transparentes e sem bolhas. Composições ternárias, sem Nb_2O_5 não puderão ser isoladas como matrizes vítreas, indicando o papel estabilizador do Nb_2O_5 na rede;

ii) a introdução crescente de Nb_2O_5 com a concomitante diminuição de PbO faz com que as propriedades de densidade, coeficiente de expansão térmica, T_g e índice de refração apresentem variações. Em todas estas propriedades nota-se algumas anomalias nestas grandezas ao redor de 30 % de Nb_2O_5 . Tal fato pode estar associado a modificação da natureza do vidro que passa de um vidro fosfato clássico para um vidro niobofosfato;

iii) as espectroscopias usando técnicas de curta distância (Raman, IV e RMN de ^{31}P) permitiram identificar a presença de unidades $P - O - P$ para baixas concentrações de óxido de nióbio e $P - O - Nb - O$, e $Nb - O - Nb$ para altas concentrações. Os valores de δ_{iso} permitiram determinar que para altas concentrações de Nb_2O_5 a grande maioria dos grupos envolvendo P e O se encontram na forma de sítios do tipo Q^1 ;

iv) que os vidros obtidos apresentam uma alta resistência a cristalização, sendo esta associada a presença de unidades $O - Nb - O$ na rede. Índícios de cristalização só foram

evidenciados para tempos de tratamento térmico superiores a 7 horas na temperatura de 800 °C;

v) o aumento da concentração de Nb_2O_5 melhora significativamente a resistência ao ataque químico (pH = 0,27, 5,43 e 13,77) neste sistema, evidenciando mais uma vez o papel de formador do Nb_2O_5 já que para baixas concentrações deste óxido o ataque químico é bem pronunciado;

vi) os vidros do sistema P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 - K_2O podem ser dopados até 2 % com Er_2O_3 sem que haja a cristalização. Este fato somado à alta estabilidade térmica das composições com alto nióbio, são bons indicativos para obtenção de fibras dopadas com Er^{3+} . É importante ainda ressaltar que o fato da matriz apresentar "gap" elevado, cria boas condições para o aproveitamento da luminescência do Er^{3+} dentro da perspectiva de dispositivos fotônicos;

vii) a realização de guias de onda planares utilizando a matriz contendo Na^+ através da troca iônica com Ag^+ mostrou-se extremamente promissora dentro da perspectiva da obtenção de guias de onda "enterrados" utilizando mascaras com trilhas previamente desenhadas por litografia.

Gostaríamos ainda de destacar que o referido trabalho permitiu o desenvolvimento de toda uma sistemática de preparação de vidros por RF, do estabelecimento de complementaridades entre as diferentes técnicas de caracterização, além do desenvolvimento de estratégias visando o entendimento da estrutura dos vidros que, neste momento, estão sendo utilizados por outros membros do Laboratório de Química do Estado Sólido do IQ - UNICAMP.

Capítulo 8

Trabalhos Futuros

8 Trabalhos Futuros

Os resultados decorrentes desta Tese abrem perspectivas para trabalhos futuros, alguns dos quais já em andamento no Laboratório. Dentre estes podemos citar:

i) obter outras famílias de vidro flexibilizando as concentrações de P_2O_5 e K_2O , que neste trabalho ficaram fixas, de modo a determinar-se toda a faixa de formação de vidros para o sistema;

ii) realizar estudos de condutividade iônica, visando utilizar a aplicação destes materiais como eletrodos sólidos;

iii) realizar estudos de cristalização para a obtenção de vitro-cerâmicas a base de fosfato e durabilidade química, analisando os íons que vão para a solução, visando o entendimento do mecanismo da corrosão;

iv) obtenção dos parâmetros referentes à luminescência obtida com excitação na região de 900 - 950 [nm] para matrizes dopadas com Er^{3+} verificando o rendimento quântico da emissão em 1540 [nm];

v) obtenção de fibras ópticas e de guias de onda com os vidros dopados com Er^{3+} , bem como o estudo de sua atenuação;

vi) verificação da potencialidade de obtenção de vidros dopados com microcristalitos utilizando as matrizes vítreas desenvolvidas nesta Tese.