

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
DE
VIDROS FLUOROZIRCONADOS

Angela A.S.T. Delben



Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos,
para obtenção do título de Doutor
em Ciências Física Aplicada.

Orientador:

Prof. Dr. M. A. Aegerter



**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBRES DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ANGELA ANTONIA SANCHEZ TARDINO DELEEN
APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM
10.05.1992

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Michel André Aepfer

Prof. Dr. Luis Carlos Barbosa

Prof. Dra. Sandra Helena Pulcinelli

Prof. Dr. Younes Messaddec

Prof. Dr. César Augusto Por Deu Evora

Ao José Renato,

ao Francisco e ao Antonio

e aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Michel A. Aegerter pela orientação, pelas discussões esclarecedoras, pela oportunidade de ampliar meus horizontes, pela liberdade, confiança e respeito e bom ambiente de trabalho.

Ao Dr. Younès Messaddeq, cuja vinda para o grupo de materiais representou um enorme avanço nos trabalhos, pelo companheirismo, sugestões e proveitosas discussões.

Ao Jorge L. Novi e ao Geraldo M. Frigo pela disposição e competência, além das muitas horas extras nas montagens e desmontagens das câmaras, instalações e manutenção, o que tornou possível a realização deste trabalho.

Ao Cláudio M. Kakuda que sempre cuidou com atenção e responsabilidade da manutenção e instalação de equipamentos.

Ao pessoal da Oficina Mecânica do DFCM pela construção das câmaras em especial ao sr. José L. Menegazzo pelas diversas sugestões, ao João C. dos Santos e ao Adelino C.S Braga pela construção. O meu agradecimento especial também ao Celso E. Ferri pela qualidade excepcional das peças por ele produzidas.

À Vera L. Serigotti, Elizabeth Arens e Isabel R. C. Perez pela colaboração, disposição e bons trabalhos prestados na secretaria do Grupo de Materiais. À M. Amália N. Strassalano pelos bons serviços, paciência e colaboração e ainda pela ajuda extra prestada durante a digitação e impressão desta tese.

Ao Luis Dall'Antonia que gentilmente se prontificou a auxiliar na digitação da tese e o fez com muita atenção.

Ao José Renato J. Delben pela digitação de grande parte da

tese e preparação de gráficos e importantes discussões durante a redação.

Ao Samuel Alvarez pelo capricho e rapidez com que fez muitos desenhos.

Ao Prof. Dr. J. A. Eiras da UFSCar pela grande colaboração, realizando as medidas de ultrassom, bem como pelo apoio nas análises das mesmas.

Ao Prof. Dr. L. C. Barbosa da UNICAMP e ao sr. Norberto Aranha que gentilmente realizaram as medidas de dilatométrica em nossas amostras.

Ao Marcelo Macedo pelas muitas horas dedicadas à medir a condutividade dos vidros ZBLALi.

Um agradecimento especial ao Marcelo D. Caridade e ao Maurício Boscollo pelo grande esforço durante a realização dos trabalhos e pela seriedade e companheirismo demonstrados.

À Dorotéia F. Bozano pelas diversas vezes em que me instruiu como operar equipamentos.

À Darcy Eunice S. Garbuio pela rapidez e eficiência com que sempre providenciou as compras necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

À Yvany Lepreri e Fernando Osio que ajudaram a superar dificuldades nas importações.

À Sueli Ferro pela responsabilidade, competência e dedicação com que cuidou do projeto da TELEBRAS, fator essencial para o bom andamento das pesquisas.

Ao Jonas G.F. Junior pela consideração e eficiência com que realizou muitas medidas de espectropia UV, VIS e IV.

Ao Roberto Fukuhara pelas muitas evaporações metálicas em amostras vítreas.

Ao Celso X. Cardoso pelas medidas de luminescência e trocas de informações.

Ao Cláudio Carvalho pela gentileza de fotografar nossas amostras.

Às funcionárias da Biblioteca do DFCM, que pelo trabalho excepcional contribuíram decisivamente para o sucesso das pesquisas.

Ao Italo Celestino e Eduardo Penteado que sempre trabalharam com pouco tempo disponível e conseguiram cumprir com os prazos.

À Mariângela e ao Jasson Figueiredo pelo grande apoio prestado antes e durante nossa permanência no programa de Doutorado.

À Eunice F. Lopez que cuidou com carinho de meus filhos e da casa, propiciando a tranquilidade necessária para me dedicar à pesquisa.

Às minhas irmãs Ida T. Boldorine e Tania R. S. Tardivo, à minha cunhada Ana P. Delben, à minha sogra Ignez J. Delben, à minha mãe Helena S. Tardivo e ao meu pai Gildo Tardivo, por cuidarem dos meus filhos nos períodos de estágios, congressos e Exame de Qualificação.

Gostaria de expressar a minha grande admiração à dona Yvonne Clemente, pelo carinho e correção com que sempre tratou as pessoas com quem convive.

A todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao apoio financeiro da CAPES, TELEBRAS, CNPq e FAPESP.

ÍNDICE

Lista de Figuras.....	I
Lista de Tabelas	III
Resumo	IV
Abstract	V
Introdução	1
Capítulo I - Vidros de Fluoretos	3
I.1 - Introdução Histórica	3
I.2 - Propriedades Ópticas	5
I.3 - Formação Vítrea	11
I.3.1 - Critérios para formação vítrea	11
I.3.2 - Diagrama de fase	14
I.4 - Cristalização	15
I.4.1 - Taxas críticas de resfriamento	16
I.4.2 - Fases cristalinas mais frequentes	18
I.5 - Cinética de cristalização	19
Capítulo II - Preparação de vidros de fluoretos	22
II.1 - Infraestrutura	23
II.2 - Síntese de vidros de fluoretos	28
II.2.1 - Matérias primas	29
II.2.2 - Fusão dos vidros de fluoretos	31
Capítulo III - Vidros ZBLAN	33
III.1 - Influência da substituição da BaF ² pelo NaF nas propriedades do vidro ZBLAN	33
III.1.1 - Propriedades Térmicas	35

III.1.2 - Propriedades mecânicas	42
III.2 - Microdureza em função da carga aplicada	47
III.3 - Espectroscopia óptica	52
Capítulo IV - Outros vidros fluorozirconados	56
IV.1 - Vidros ZBLAN dopados	56
IV.1.1 - Propriedades térmicas	59
IV.1.2 - Propriedades ópticas	63
IV.2 - Influência da concentração de LiF nas propriedades do vidro ZBLALi	66
IV.2.1 - Condutividade iônica dos vidros ZBLALi	68
Capítulo V - Fibras de vidros de fluoretos	70
V.1 - Pré-formas	72
V.2 - Fibras	81
Capítulo VI - Conclusões	86
Bibliografia	88
Anexo I - Projeto de duas câmaras de luvas	92
Anexo II - Curvas de DSC para vidros ZBLAN com diversas concentrações de NaF	105

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. Progressos na redução da atenuação de vidros de SiO_2 e de Fluoretos	4
Fig. 2. Espectro de transmissão de diversos materiais.....	6
Fig. 3. Curva de perdas para um sólido transparente.....	7
Fig. 4. Perdas ópticas intrínsecas de diversos materiais..	10
Fig. 5. Domínio vítreo nos sistemas pseudo-ternários ZBL e ZBN.....	15
Fig. 6. Câmaras de luvas com atmosfera controlada.....	23
Fig. 7. Sistema de purificação de atmosfera.....	24
Fig. 8. Esquema geral de conexões câmaras-MO-40-2V.....	25
Fig. 9. Vista frontal do MO-40-2V.....	26
Fig. 10. Vista do MO-40-2V por trás.....	27
Fig. 11. Sistema de proteção contra variação de pressão...	28
Fig. 12. Índice de refração do vidro ZBLAN.....	35
Fig. 13. DSC das composições $\text{ZBLAN}_{6,6}$ e ZBLAN_{20}	37
Fig. 14. Temperaturas de transição vítrea	40
Fig. 15. Dilatometria da amostra ZBLAN_{20}	40
Fig. 16. Viscosidade em função da temperatura.....	41
Fig. 17. Módulo de Young	46
Fig. 18. Módulo de Cisalhamento.....	46
Fig. 19. Microdureza Vickers do vidro ZBLAN	47
Fig. 20. Microdureza da amostra ZBLAN	49
Fig. 21. Identação com pirâmide de Vickers.....	50
Fig. 22. Transmissão de amostra ZBLAN.....	53
Fig. 23. Coeficiente de absorção.....	54
Fig. 24. Espectro de refletância.....	55
Fig. 25. Vidros ZBLAN dopados.....	58

Fig. 26.	Curvas de DSC de vidros ZBLAN com Ni e Pb.....	61
Fig. 27.	Curvas de DSC de vidros ZBLAN com Eu e Pr.....	62
Fig. 28.	Espectro de luminescência de vidros com Eu e Pr..	64
Fig. 29.	Viscosidade de vidros ZBLALi.....	68
Fig. 30.	Condutividade iônica de vidros ZBLALi.....	69
Fig. 31.	Método de Mitachi	74
Fig. 32.	Método de Clark.....	75
Fig. 33.	Método de Tran.....	76
Fig. 34.	Pré-formas com trincas.....	79
Fig. 35.	Pré-formas sem trincas.....	80
Fig. 36.	Perfil de índice de refração de pré-forma.....	81
Fig. 37.	Puxamento de fibra a partir de pré-forma.....	82
Fig. 38.	Método do cadinho duplo.....	83
Fig. 39.	Método de um só cadinho.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Relação entre formação vítrea e energia de dissociação para vidros de fluoretos	13
Tabela II. Temperaturas características de alguns vidros fluorozirconados [14].....	16
Tabela III. Taxas críticas de resfriamento para diferentes composições	17
Tabela IV. Fases cristalinas observadas em vidros de fluoretos de metais pesados.....	19
Tabela V. Matérias primas utilizadas e seus fornecedores.	30
Tabela VI. Composição e índice de refração de vidros ZBLAN de diferentes composições	34
Tabela VII. Temperaturas características e estabilidade de vidros ZBLAN _x obtidas por DSC.....	39
Tabela VIII. Variação das constantes elásticas e da microdureza do vidro ZBLAN _x	43
Tabela IX. Índice de Meyer para o vidro ZBLAN _{11,6}	49
Tabela X. Composições ZBLAN dopadas.....	57
Tabela XI. Propriedades fundamentais de alguns vidros ZBLAN dopados.....	59
Tabela XII. Temperatura de transição vítrea e estabilidade das composições ZBLAN.....	60
Tabela XIII. Bandas de absorção de vidros ZBLAN dopados com Eu e com Pr	63
Tabela XIV. Luminescência do vidro ZBLAN com Pr e do vidro com Eu.....	65
Tabela XV. Composições ZBLALi, com concentrações em mol %..	66
Tabela XVI. Propriedades gerais de vidros ZBLALi.....	67

RESUMO

A troca de BaF_2 por NaF altera as características físicas dos vidros fluorozirconados. Verificamos um aumento do índice de refração, da estabilidade frente à nucleação e do módulo de Young com a concentração de NaF. A microdureza Vickers mostrou ser pouco afetada pelas condições de umidade, mas bastante dependente do polimento. O modelo simples, do tipo degrau, proposto para a microdureza não foi suficiente para explicar o comportamento da microdureza em função da carga.

Vidros fluorozirconados dopados com Pr e Eu mostraram-se bastante estáveis, possibilitando seu emprego em fibras ópticas.

Algumas composições de vidros contendo LiF mostraram uma redução do índice de refração e aumento da condutividade iônica com a concentração de LiF. A estabilidade e as propriedades de transmissão destes vidros são comparáveis às dos fluorozirconados tradicionais.

Realizamos com sucesso o puxamento de fibras de vidros fluorindatos e a técnicas e problemas de preparação de pré-formas são apresentados neste trabalho.

ABSTRACT

Replacing BaF_2 for NaF yields physical properties modifications on fluorozirconate glasses. An increase of refraction index, thermal stability and Young modulus was observed with NaF concentration.

Humidity affects less Vickers microhardness than polishing conditions. A simple step model proposed for microhardness does not fit microhardness vs. load behaviors.

Fluorozirconate glasses doped with Eu and Pr showed high stability allowing their use in optical fibers.

Some glass compositions with LiF showed a decrease of refraction index and an increase of ionic conductivity with LiF content. Stability and transmission properties of these glasses are similar to those of traditional fluorozirconate glasses. We drew nice fibers from fluorindate glasses and the techniques and problems of preform preparation will be reported.

INTRODUÇÃO

A descoberta de vidros de fluoretos de metais pesados gerou grande interesse em todo o mundo pelo fato de apresentarem uma janela de transmissão óptica maior que a da sílica (até $\approx 7\mu\text{m}$) e pelo seu mínimo teórico de perdas estar bem abaixo do valor da sílica, permitindo projetar-se um grande número de aplicações destes vidros no infravermelho. Sendo este o primeiro trabalho em vidros de fluoretos desenvolvido no Brasil, consideramos conveniente apresentar um breve relato histórico e as características gerais destes materiais, comparando-as com as de outros de uso no infravermelho, o que será feito no capítulo 1.

Vidros de fluoretos têm um curto intervalo entre as temperaturas de cristalização e a de transição vítrea, sendo portanto muito susceptíveis à nucleação. Além disto estão sujeitos ao ataque da água durante a fusão. A preparação destes vidros requer, portanto, técnicas e infra-estrutura especiais, que serão descritas no capítulo 2.

Sendo vidros ZBLAN um dos mais estáveis dentre os fluoretos, no capítulo 3 determinaremos as propriedades ópticas, térmicas, elásticas e mecânica deste vidro. Discutiremos a influência da troca de BaF_2 por NaF no índice de refração, módulos elásticos, microdureza Vickers e viscosidade do vidro ZBLAN. Para uma dada composição ZBLAN analisaremos o comportamento da microdureza Vickers com a carga aplicada, com a amostra com diferentes tratamentos de superfície e sob condições atmosféricas diferentes.

Alguns dispositivos ópticos como fibra laser, amplificadores

e conversores de energia vêm sendo investigados por grupos, normalmente ligados às telecomunicações, em sistemas que empregam vidros de fluoretos dopados com terras raras. Conseguimos produzir vidros ZBLAN dopados com alguns destes elementos e algumas de suas propriedades serão discutidas no capítulo 4.

Vidros de fluoretos são condutores iônicos e o Li aumenta a condutividade. Para a composição ZBLALi medimos a condutividade em função da concentração de LiF. O Li é utilizado também como fator de ajuste do índice de refração em préformas e medidas do índice em função do teor de Li foram feitas. Além destas propriedades, determinamos também a variação da viscosidade, da microdureza Vickers, e dos módulos elásticos com a concentração de LiF.

Grande parte das aplicações de vidros de fluoretos se faz na forma de fibras. No capítulo 5 descreveremos os métodos para a obtenção de préformas e de puxamento de fibras. Determinamos o perfil do índice de refração para uma préforma de vidro ZBLALi como bainha e ZBLALiP como núcleo. Obtivemos fibra de vidro baseado em fluoreto de índio.

CAPÍTULO I - VIDROS DE FLUORETOS

I.1. INTRODUÇÃO HISTÓRICA

O termo "vidros de halogenetos" refere-se a vidros cujos anions são elementos do grupo VII da tabela periódica (flúor, cloro, bromo e iodo). Ao contrário dos vidros de óxidos, particularmente de silício, que existem como minerais naturais e ocupam posição dominante na ciência dos vidros, materiais vítreos baseados inteiramente em halogenetos inorgânicos são puramente sintéticos e, embora anteriormente conhecidos, o seu desenvolvimento foi significativo somente a partir da década de 70.

Era fato conhecido antes de 1975 que, dentre os compostos de halogênios, apenas BeF_2 e ZnCl_2 eram capazes de formar vidro numa fusão de um único componente, ambos resultando em vidros de estrutura similar à da sílica (SiO_2). Em virtude de seus baixos índices de refração linear e não linear e baixa dispersão [1], os vidros de BeF_2 são de interesse como componentes passivos para lasers de alta energia. Entretanto, o aproveitamento de vidros de BeF_2 é bastante limitado pelas extremas toxicidade e higroscopia dos materiais, embora tenham notável estabilidade frente à devitrificação. Também a alta higroscopia impediu o desenvolvimento satisfatório dos vidros de ZnCl_2 , embora apresentassem uma extensa janela de transmissão desde o ultravioleta (UV) até aproximadamente $12 \mu\text{m}$ no infravermelho (IV).

A grande motivação para o surgimento de inúmeros grupos

de pesquisa destes materiais, foi a descoberta acidental das propriedades vitrificantes do ZrF_4 , em mistura com outros fluoretos, por M. Poulain em 1974 [2]. A evolução da atenuação neste tipo de vidro, classificado como vidro de fluoretos de metais pesados, bem como de vidros de sílica está representada na figura 1.

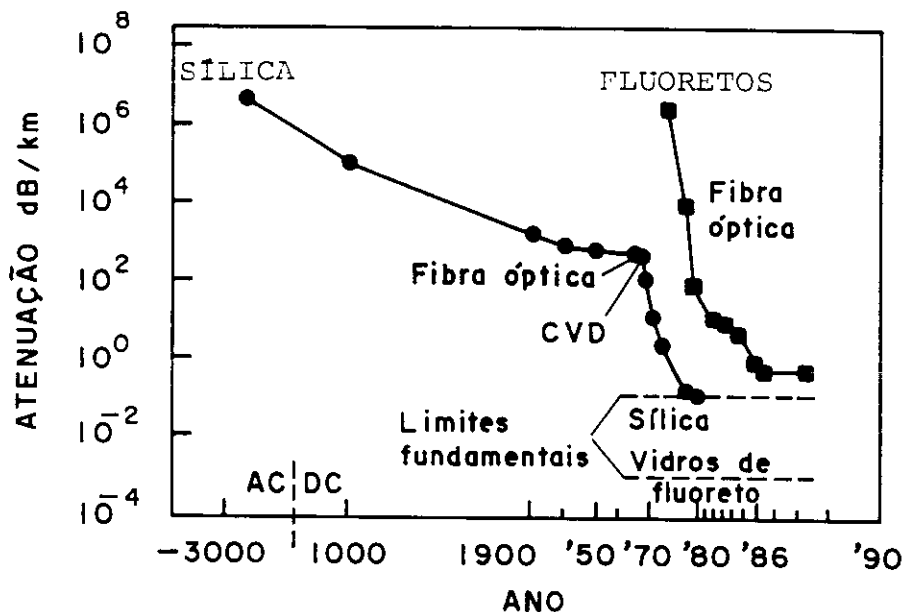


Fig.1 - Progressos na redução da atenuação de vidros de SiO_2 e de fluoretos, [3].

O grande impulso para a redução da atenuação óptica dos vidros de sílica foi o surgimento da técnica da deposição química a partir de vapor, CVD (da nomenclatura inglesa Chemical Vapour Deposition), que possibilitou a obtenção de vidros extremamente puros, logo após o reconhecimento do potencial destes materiais

para fibras ópticas, na década de 70. Este fato associado ao desenvolvimento das técnicas do puxamento de fibras propiciou a dramática redução das perdas, para os vidros de óxidos de silício, até o limite intrínseco de $\sim 0,2$ dB/km, em $1,55 \mu\text{m}$ ^[3].

Nos últimos 15 anos, desde seu descobrimento, os vidros de fluoretos tiveram redução de perdas de aproximadamente sete ordens de grandeza, com alguns grupos de pesquisa obtendo perdas abaixo de 1 dB/km na região próxima de $2,5 \mu\text{m}$ (o mínimo atingido foi 0,7 dB/km numa fibra de 30 m, a $2,5 \mu\text{m}$, produzida pelo NTT, Japão). O fator que limita ainda a redução de perdas é o método de preparação: até o presente os vidros de fluoretos são obtidos por fusão de matérias primas cristalinas de alto grau de pureza e subsequente derrame em moldes, ocorrendo no processo problemas como contaminação e formação de bolhas, que provocam absorções indesejáveis no infravermelho. Os esforços no sentido de desenvolver outras técnicas como sol-gel e CVD^[4], não apresentaram, até o momento, resultados que incetivassem a aplicação destes métodos.

I.2. PROPRIEDADES ÓPTICAS

Como o mínimo de atenuação possível para os vidros de sílica já foi atingido, a alternativa para a produção de fibras com melhor desempenho no IV está no desenvolvimento de outros materiais, sendo os melhores candidatos os vidros de fluoretos de metais pesados, os vidros de calcogênios e alguns materiais cristalinos como KRS-5, AgCl (policristalinos), Al_2O_3 (monocristal), figura 2. As desvantagens na obtenção de fibras a

partir de materiais cristalinos são várias: é difícil, no caso de

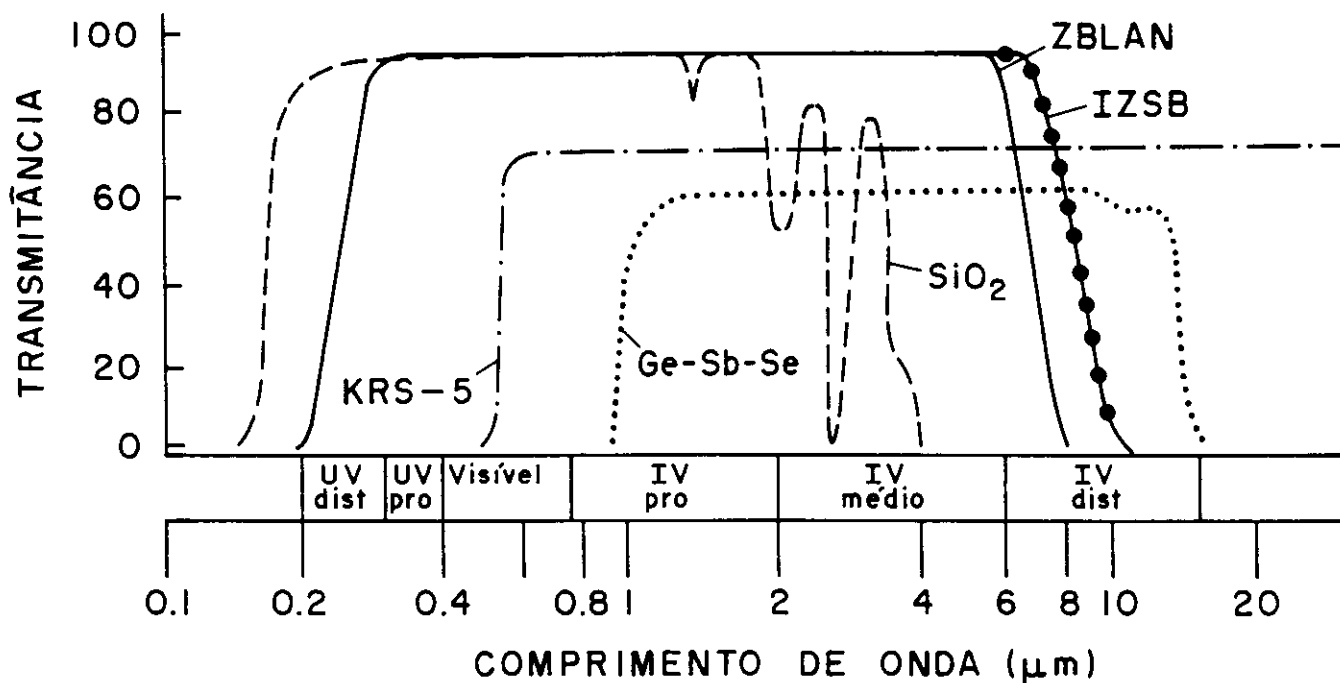


Fig.2 - Espectro de transmissão de diversos materiais.

monocristais, crescer duas composições simultaneamente; na geometria núcleo-bainha, a taxa de crescimento é baixa e é difícil de manter um controle preciso do diâmetro ao longo do comprimento da preforma, ainda, após a obtenção de fibras o fato de sofrerem dobras repetidas pode provocar dislocações que provocam espalhamento da luz. Os materiais policristalinos apresentam problemas similares e, em ambos os casos, existe limitação no comprimento das fibras obtidas. Com isto a utilização de vidros para a produção de fibras ópticas de grandes comprimentos mostra-se mais vantajosa.

Quando vista como função do comprimento de onda, a curva de perdas ópticas intrínsecas tem a forma de um "V", matematicamente

expressa por:

$$\alpha_t = A \exp(a/\lambda) + B/\lambda^4 - C \exp(-c/\lambda) \quad (1)$$

onde α_t é a perda intrínseca total, A, a, B, C e c são constante do material e λ o comprimento de onda. O espectro de atenuação intrínseca é o resultado de três processos de perda independentes: absorção eletrônica no UV (primeiro termo da equação (1)), espalhamento de Rayleigh (segundo termo) e limite vibracional ou absorção multifonon no IV (terceiro termo). O comprimento de onda onde ocorre o mínimo de absorção é determinado pelas inclinações e separações das partes da curva associadas aos três mecanismos (figura 3), as quais são funções da composição do material.

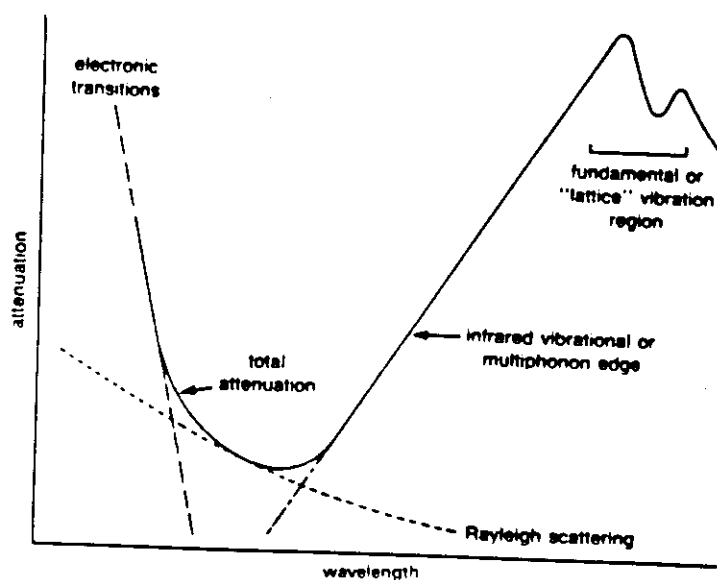


Fig.3 - Curva de perdas para um sólido transparente, [3].

Para pequenos comprimentos de onda (UV) a absorção óptica é devida à excitação pelos fótons de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Os resultados experimentais de muitos materiais comprovam que a atenuação devido a esse processo decai exponencialmente, em acordo com o primeiro termo da equação (1). Com poucas exceções (por exemplo, vidros de calcogenetos), este rápido decaimento torna este fator insignificante para atenuação total a partir de $\lambda = 1 \mu\text{m}$.

O espalhamento de luz é o segundo processo a contribuir para a absorção. Nos materiais vítreos os átomos são arranjados de maneira não periódica, refletindo a estrutura desordenada do líquido a partir do qual são formados por resfriamento. Numa escala ligeiramente ampliada, mas ainda microscópica, entretanto, o vidro não é perfeitamente uniforme. Existem flutuações pequenas e localizadas no índice de refração causadas, por exemplo, por variações na composição ou densidade do material, provocando o espalhamento Rayleigh da luz. A intensidade do espalhamento, como verifica-se no segundo termo da equação (1) decresce com λ^{-4} , e a sua magnitude depende da composição do material. Um modelo proposto por Pinnow et al.^[5] para o espalhamento Rayleigh sugere que a temperatura de transição vítrea T_g e o índice de refração são parâmetros do material que influem no parâmetro B. T_g reflete a região térmica onde flutuações localizadas do índice de refração, que estão continuamente crescendo e decaindo no líquido, tornam-se "congeladas". Testes em vários materiais mostraram que aqueles com baixos valores de T_g e do índice de refração devem exibir baixa densidade de espalhamento^[3].

A grandes comprimentos de onda, a transparência óptica

de um material é caracterizada pela existência do limite vibracional IV ou multifonon. Uma noção a respeito da origem e da dependência da composição do limite IV num vidro ou cristal pode ser dada considerando-se um modelo simplificado para as vibrações de estiramento (stretching) de pares individuais cátion-ânion. Tal par diatômico linear tem uma frequência vibracional fundamental ν_0 determinada pela equação de Szigeti^[6]:

$$\nu_0 = (1/2\pi) (F/\mu)^{1/2} \quad (2)$$

onde F é a constante de força entre dois íons de massas m_1 e m_2 e μ a massa reduzida definida por $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$. Fótons de luz cujas frequências coincidem com a frequência fundamental são fortemente absorvidos: a energia dos fótons absorvidos faz aumentar a amplitude das vibrações interatômicas. Nas frequências bem afastadas da fundamental a absorção é baixa e o material bastante transparente. Da equação (2) fica claro que a frequência fundamental diminui (ou o comprimento de onda correspondente aumenta) com o aumento da massa reduzida e com o decréscimo da força de ligação interatômica, como indicado pela constante de força F . Outros modos vibracionais, além do fundamental, podem ocorrer, tais como os modos de flexões (bending); entretanto eles são excitados por fótons de menores energias. A combinação destes modos com o fundamental e seus sobretons, dão origem a um espectro contínuo de absorção, denominado limite vibracional IV ou multifonon.

Uma vez que o termo de absorção UV é pouco influente após $1,0 \mu\text{m}$, mostramos na figura 4, as perdas ópticas intrínsecas para diversos materiais candidatos a fibras ópticas para o IV, apenas

na região onde o espalhamento Rayleigh e o limite multifonon predominam, destacando-se o mínimo de atenuação para cada material.

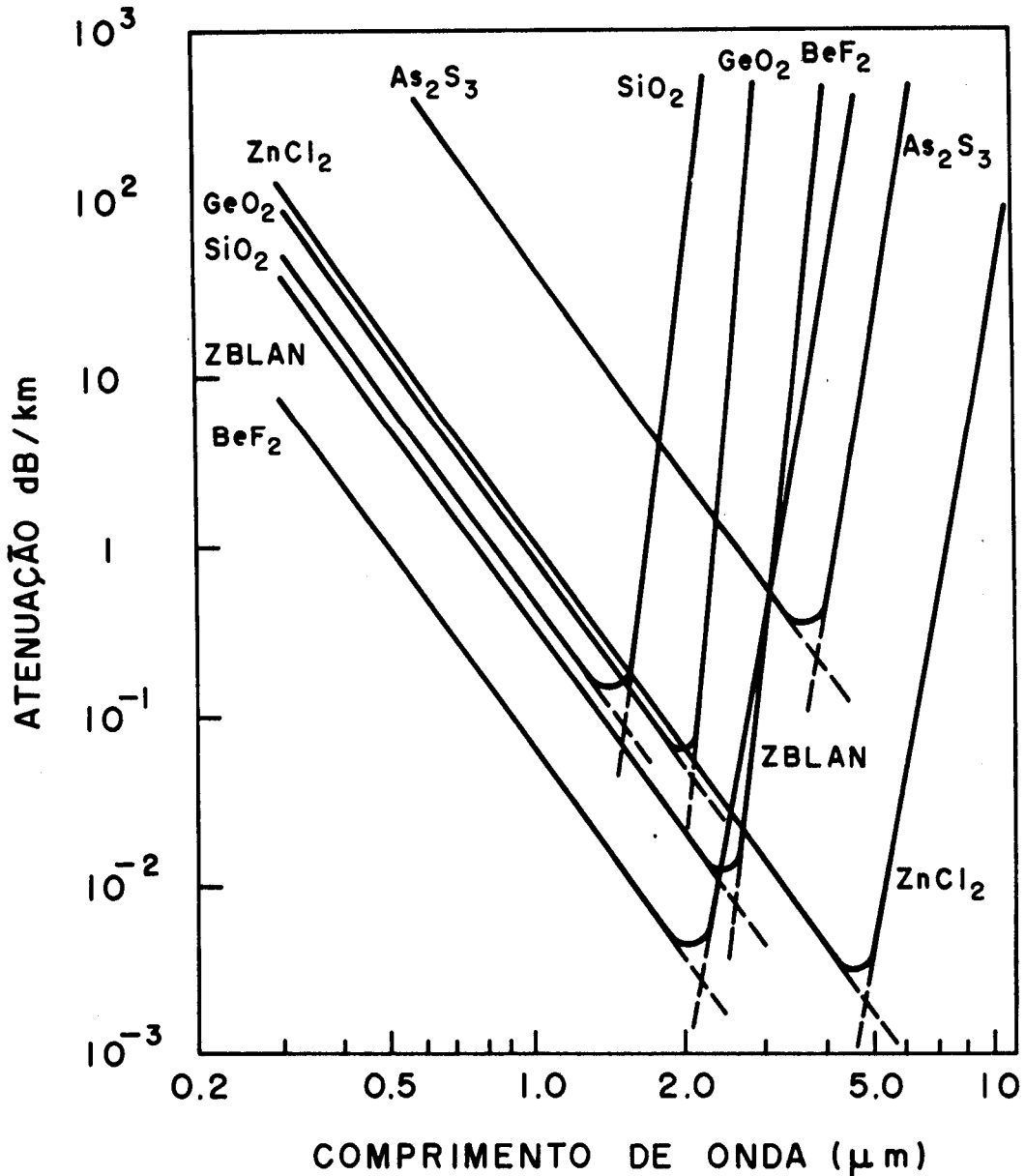


Fig.4 - Perdas ópticas intrínsecas de diversos materiais, [3].

Sendo os elementos nos vidros de halogenetos mais pesados que no de sílica, e tendo os halogenetos ligações de caráter iônico mais fracas que as covalentes de sílica, o limite multifonon fica deslocado para maiores comprimentos de onda nos vidros de halogenetos. O fato de serem os vidros de halogenetos transparentes a maiores comprimentos de onda e do espalhamento de Rayleigh decair

com λ^{-4} propiciam, para tais vidros, um mínimo de atenuação menor.

De modo geral os vidros de fluoretos podem ser divididos em duas categorias: os que contém BeF_2 , chamados de vidros de fluoroberilatos, e aqueles sem BeF_2 , conhecidos por vidros de fluoretos de metais pesados. Como os vidros baseados em BeF_2 e ZnCl_2 são de uso limitado pela extrema higroscopia, e toxicidade no caso do BeF_2 , fato já mencionado, o enfoque dos diversos grupos de pesquisa interessados no desenvolvimento de fibras ópticas tem sido nos vidros de fluoreto de metais pesados. Nesta categoria encontra-se o vidro ZBLAN, baseado em ZrF_4 , BaF_2 , LaF_3 , AlF_3 e NaF , assunto deste trabalho. O vidro ZBLAN apresenta um mínimo teórico de 0,01 dB/km em 2,5 μm , uma ordem de grandeza abaixo da sílica, de 0,2 dB/km em $\sim 1,5 \mu\text{m}$.

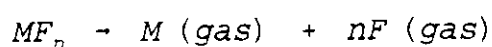
I.3. FORMAÇÃO VÍTREA

I.3.1. Critérios para formação vítrea

Com base nas regras de Zachariasen^[7] a formação vítrea deveria ser esperada apenas em sistemas cujos números de coordenação do formador fosse baixo: 4 ou menos. Apenas dois vidros de halogenetos porém obedecem a estas regras, os de BeF_2 e ZnCl_2 , que têm estruturas tetraédricas análogas às do vidro de SiO_2 , porém com energias de ligações menores. Entretanto nenhum dos vidros de fluoretos descobertos posteriormente obedece ao critério de Zachariasen.

O problema específico da formação vítrea em fluoretos foi inicialmente abordado por Sun, em 1947, quando propôs um critério termodinâmico ^[8]. Sua hipótese básica foi a de que ligações de

alta energia metal-flúor seriam rompidas com maior dificuldade na fusão. Com isto a polimerização e a viscosidade aumentariam com a energia de ligação, resultando em formação de rede e estabilizando estruturas amorfas. O valor da energia média de ligação entre um cátion e o ânion de flúor depende do número de coordenação do cátion e é dado pela razão entre a energia de dissociação da reação:



e o número de coordenação do cátion. Com este critério Baldwin e Mackenzie [9] compararam diversos fluoretos e dividiram-nos em formadores, modificadores e intermediários (Tabela 1). Embora fique enfatizado o papel de BeF_2 , ZrF_4 e HfF_4 como formadores, evidenciado pelas experiências, o ScF_3 , que teria caráter de formador tem uma capacidade de formação vítrea bastante limitada, além disto a tabela não destaca o In, que já se verificou resultar em composições bastante estáveis. Embora outros critérios [11] tenham surgido, eles apresentam falhas e é muito difícil a previsão de formação vítrea em novos sistemas.

Tabela 1 - Relação entre formação vítrea e energia de dissociação para vidros de fluoretos (Baldwin e Mackenzie) ^[9]

Elemento	Valência	coordenação ⁿ	(kcal/mol) ^E
Formadores			
Ti	4	6	98
Sc	3	6	90
Be	2	4	89
Hf	4	8	86
Zr	4	8	85
Al	3	6	83
Intermediários			
Cr	3	6	72
Y	3	8	71
B	3	4	69
Fe	3	6	68
Nd	3	8	67
Pb	4	6	58
Mg	2	6	57
Sb	3	6	57
Modificadores			
Si	4	6	53
Co	2	6	51
Ga	3	8	50
Ni	2	6	50
Mn	2	6	49
Ca	2	8	46
Sr	2	8	46
Ba	2	8	46
Cu	2	6	42
Zn	2	6	42
Bi	3	8	41
Cr	2	8	40
Li	1	6	34
Pb	2	8	31
Na	1	6	30
K	1	6	29
Cd	2	8	29
Cs	1	6	28
Ag	1	6	28
Tl	1	6	24
Hg	2	8	22

I.3.2 - Diagrama de fase

Alguns dos vidros de fluoretos mais promissores para a produção de fibras ópticas têm suas composições baseadas em cátions tetravalentes tais como Zr, Hf e Th. Os vidros contendo Zr e Hf são de maior interesse comercial uma vez que o Th é radioativo (emissor α). Até agora as composições baseadas no sistema ZBLAN, têm-se mostrado as mais resistentes frente à nucleação sob as condições de preparação de preforma e puxamento de fibras, embora aquelas baseadas em fluoretos de tório e índio sejam mais resistentes ao ataque pela água, e algumas composições com índio, sem tório, se mostraram também bastante estáveis e apresentam a vantagem de ampliarem os limites de transmissão ^[11]. No diagrama ternário ZrF_4 - BaF_2 - AlF_3 , o máximo da tendência à formação vítrea ocorre para concentrações de AlF_3 entre 2 e 12 mol%.

Num sistema de maior complexibilidade, um excesso de AlF_3 não é benéfico para a estabilidade quanto à devitrificação. Na maioria dos vidros fluorozirconados, a concentração de AlF_3 fica entre 2 e 5 mol%, sendo que, para puxamento de fibras o teor adequado é de 4 mol%. A seguir mostramos o domínio vítreo de um sistema pseudo-ternário com 4% AlF_3 (figura 5).

Os vidros ZBLA (ZrF_4 , BaF_2 , LaF_3 e AlF_3) ^[12] e ZBNA (ZrF_4 , BaF_2 , NaF e AlF_3) ^[13] foram usados durante vários anos como vidros fluorozirconados padrão, por serem ligeiramente mais estáveis que aqueles contendo fluoreto de cálcio. A combinação destas duas composições resultou no vidro de cinco componentes ZBLAN ^[12] mais apropriado para fibras por ser mais estável frente a nucleação.

De acordo com o "princípio da confusão" o aumento do número de componentes fortalece a vitrificação. Este fato

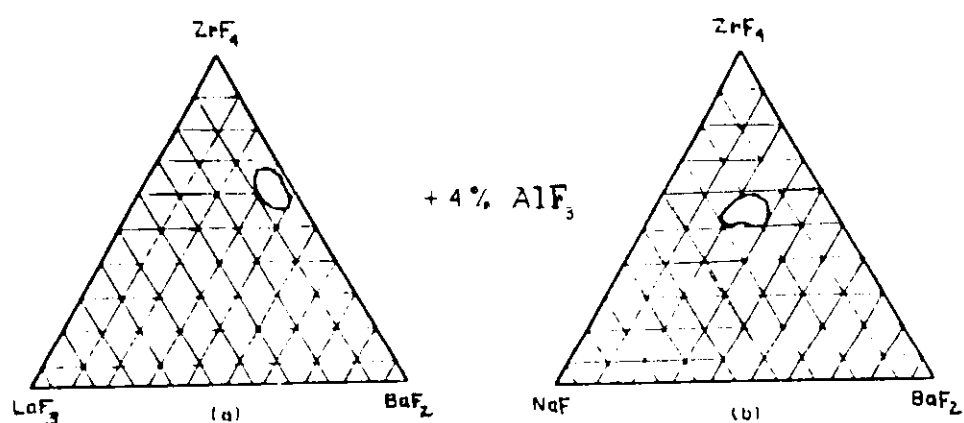


Fig.5 - Domínio vítreo nos sistemas pseudo-ternários (a) ZBL^[11] e (b) ZBN^[12] estabilizados por 4% de AlF_3 .

aparentemente se deve ao aumento da diferença entre a estrutura e composição do material fundido em relação às estruturas e composições das primeiras fases cristalinas formadas na devitrificação [14,15]. Este princípio, entretanto, exhibe falhas: muitos pontos num diagrama quaternário correspondem a vidros menos estáveis que os melhores da composição ternária correspondente. Por outro lado, algumas características dos vidros, como o índice de refração, podem ser ajustadas por adições controladas de outros componentes, como discutiremos posteriormente.

I.4. CRISTALIZAÇÃO

Uma característica marcante dos vidros de fluoretos é a

grande facilidade com que acontece a cristalização durante o processo de resfriamento do material fundido. Uma explicação para este fato seria a proximidade entre as temperaturas de transição vítrea, T_g , e aquela em que começa a ocorrer a cristalização no aquecimento do vidro, T_x , (Tabela II), sendo que a diferença $T_x - T_g$ é utilizada como parâmetro de estabilidade de um vidro, com relação à cristalização. Podemos verificar, dentre estas composições, que os vidros ZBLAN e ZBLAL são os mais estáveis, segundo este critério.

Tabela II - Temperaturas características de alguns vidros fluorozirconados [15].

Composição	Sigla	T_g (°C)	$T_x - T_g$ (°C)
$ZrF_4 - BaF_2$	ZB	295	32
$ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3$	ZBL	299	46
$ZrF_4 - BaF_2 - AlF_3$	ZBA	311	45
$ZrF_4 - BaF_2 - AlF_3 - NaF$	ZBAN	260	65
$ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3$	ZBLA	302	57
$ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - LiF$	ZBLAL	250	107
$ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF$	ZBLAN	265	93

I.4.1. Taxas críticas de resfriamento

A obtenção de vidros de fluoretos requer, portanto, uma elevada taxa de resfriamento, geralmente superior a 0,1 K/s (Tabela 3), desde as temperaturas superiores à temperatura liquidus a partir da qual não há mais cristalização (T_1), até abaixo da temperatura T_g , quando a viscosidade é suficientemente alta para evitar rearranjos que possibilitem a cristalização. As variações nos resultados dos diversos autores surgem devido a

Tabela III - Taxas críticas de resfriamento para diferentes composições [16-20]

Composição	Taxa crítica de resfriamento (°C/s)
ZBNA	0,20
ZBLA	0,28
ZBLAN	0,13
ZBLAN	0,40
ZBLAL	1,10
ZBGA	1,20
ZBLAL	0,43
ZBLAN	0,01
ZBLYAN	0,02
ZBLAN	0,05

fatores como: diferentes técnicas de medidas (isotérmicas contra isócronas), pequenas diferenças de composições e variações nas temperaturas liquidus consideradas. Verificamos ainda que o vidro ZBLAL requer uma taxa de resfriamento praticamente uma ordem de grandeza superior à do ZBLAN, contrariando as expectativas, pois ambos apresentam praticamente o mesmo intervalo ($T_x - T_g$), sendo ambos estáveis.

Alguna controvérsia existe quanto ao modo como se inicia a cristalização [21], alguns autores afirmam que ela aconteça primeiramente na superfície, sob taxa de aquecimento de 10 K/min [22] ou em tratamentos isotérmicos a temperaturas superiores a T_g , enquanto outros mostram que sob aquecimento de 2 K/min até T_x , a cristalização ocorre no volume do material [23]. Aparentemente a diferença se deveria às taxas de aquecimento empregadas; as taxas mais altas usadas pela maioria dos pesquisadores diminuem o tempo disponível durante o aquecimento para que ocorra a nucleação no

volume. A cristalização principal seria então deslocada para temperaturas mais elevadas onde a nucleação superficial é dominante. Uma variedade de agentes nucleantes heterogeneos foram observados, inclusive a platina proveniente dos cadinhos utilizados na fusão [24]. Outro fator poderia ser a presença de óxidos não dissolvidos ou oxifluoretos [21].

I.4.2. Fases cristalinas mais frequentes

MacFarlane e Moore [21] reuniram os resultados de diversos pesquisadores, com relação às fases cristalinas encontradas num processo de devitrificação, tabela IV:

Embora aproximadamente uma década de investigação intensa tenha decorrido, resta ainda achar um vidro de fluoreto completamente estável. As fases que surgem na devitrificação foram identificadas com relativo sucesso, sendo a fase β - BaZrF_6 a principal dos vidros baseados em ZrF_4 - BaF_2 . O mecanismo detalhado do processo de crescimento ainda precisa ser confirmado para esta fase. Embora vidros sendo visualmente e mesmo sob análise de microscópio livres de cristais possam ser rotineiramente obtidos, muitas pesquisas sugerem que na maioria dos vidros fluorozirconados a nucleação possa ocorrer durante aquecimento acima de T_g , comprometendo, por exemplo, o processo de puxamento de fibras a partir de preforma. Estes núcleos são menores que o comprimento de onda da luz mas aumentam substancialmente as perdas por espalhamento Rayleigh. Uma vez que estes núcleos são provavelmente produtos da nucleação homogênea, eles podem ser evitados por ajustes de composição.

Tabela IV - Fases cristalinas observadas em vidros de fluoretos de metais pesados [21].

Vidro	Maior fase cristalina	Outras fases cristalinas
ZB (50/50)	β - BaZrF ₆	α - BaZrF ₆
ZB (65/35)	β - BaZr ₂ F ₁₀	β - BaZrF ₆ α - BaZrF ₆
ZBL	β - BaZrF ₆	α - BaZrF ₆ duas fases não identificadas
ZBN	β - BaZrF ₆ (d)	β - BaZrF ₆ α - BaZr ₂ F ₁₀ β - BaZr ₂ F ₁₀ NaZrF ₅ Na ₃ Zr ₄ F ₁₉ Na ₇ Zr ₆ F ₃₁
ZLPb	PbZrF ₆	LaZr ₂ F ₁₁
ZBLA	β - BaZrF ₆	β - BaZr ₂ F ₁₀ α - BaZrF ₆
ZBALN	β - BaZrF ₆ (d)	NaZrF ₅ Na ₇ Zr ₆ F ₃₁ BaNaZr ₂ F ₁₁ LaZr ₂ F ₁₁ α - BaZr ₂ F ₁₀ β - BaZr ₂ F ₁₀ fase com Al não identificada
ZBLANPb	β - BaZrF ₆ (d)	NaZrF ₅ Na ₇ Zr ₆ F ₃₁ α - BaZr ₂ F ₁₀ β - BaZr ₂ F ₁₀ BaNaZr ₂ F ₁₁ LaZr ₂ F ₁₁

(d) = desordenado

I.5. CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

Um estudo calorimétrico isotérmico envolve a quantificação da exoterma de cristalização em função do tempo necessário para produzir uma fração cristalina $x(t)$. A análise é

feita em termos da equação de Avrami:

$$x(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (3)$$

onde para um crescimento controlado pela interface, n assume valores entre 1 e 4 dependendo da dimensionalidade do crescimento e da dependência temporal do número de partículas em crescimento. Expoentes fracionais entre 0,5 e 2,5 são previstos para condições em que a difusão é o processo limitante. O fator k contém os principais termos dependentes da temperatura incluindo as taxas de nucleação I e de crescimento U . Esta equação é válida apenas no caso de uma fase cristalina única crescendo numa matriz. Múltiplas fases crescendo com diferentes taxas I e U complicam a expressão e podem levar à observação de valores de n que variem com a temperatura [21]. Um valor 3 para n pode indicar um processo de crescimento tridimensional, controlado pela interface envolvendo um número constante de núcleos [25,26]. Neste caso os núcleos estariam presentes no vidro resfriado ou apareceriam rapidamente no começo do processo de reaquecimento. Por outro lado, valores de n entre 1,5 e 2,5 podem indicar um crescimento controlado por difusão tanto de um número constante de partículas ($n = 1,5$) como de partículas nucleando a taxa constante ($n = 2,5$). O problema do crescimento a partir da superfície foi tratado por Matusita e Sakka [27,28] para o caso das partículas crescerem relativamente rápido em duas ou três dimensões até a camada superficial estar completamente cristalizada e então a frente cristalina avançar para o interior da amostra. O último passo do processo é responsável pela maioria da cristalinidade desenvolvida e a sua cinética é descrita pela equação (3), com $n = 1$ para um crescimento

controlado pela interface e $n = 0,5$ para um crescimento controlado por difusão.

A energia total do processo de cristalização pode ser determinada tanto medindo o fator de frequência k como função da temperatura ou medindo a temperatura do máximo da curva de cristalização T_p em função da taxa de aquecimento. As energias de ativação determinadas em tais análises variam entre 200 e 700 kJ/mol. As composições vítreas tendo os menores valores são geralmente mais estáveis uma vez que as taxas de nucleação aumentam mais lentamente com o aumento da temperatura.

CAPÍTULO II - PREPARAÇÃO DE VIDROS FLUORETOS

À primeira vista a síntese de um vidro parece ser fácil: após pesagem e mistura de vários componentes o trabalho principal seria fundir o material e verter em molde pré-aquecido. Entretanto, para os fluoretos existem muitas condições para a vitrificação ocorrer, resultando um vidro de qualidade óptica: a água deve ser removida em cada estágio, os materiais de partida devem ser extremamente puros e a contaminação posterior por poeira ou a proveniente de cadinhos deve ser prevenida.

Para evitar a contaminação por partículas do cadinho utiliza-se cadinho de platina, ouro ou carbono vítreo mas jamais de cerâmica, por esta reagir com fluoretos. Ainda assim com os materiais indicados, pode haver adsorção de espécies químicas que serão liberadas na fusão: metais de transição foram observados em cadinho de platina; no carbono vítreo, por ser poroso, pode ocorrer a presença de água e oxigênio, havendo necessidade de aquecimento do cadinho em vácuo para retirá-los.

A presença de água e de outras impurezas aniônicas tais como oxigênio, sulfatos e carbonatos, pode influenciar dramaticamente a formação vítrea, ou provocar absorções indesejáveis no infravermelho. A produção de vidros de fluoretos de qualidade óptica requer assim materiais de partida de alto grau de pureza, com fundição realizada em atmosfera seca e limpa, em câmaras de luvas, com atmosfera controlada.

II.1. INFRA-ESTRUTURA

Para prepararmos vidros de fluoretos construímos no DFCM-IFQSC duas câmaras secas interligadas a um sistema de purificação de atmosfera e controle de pressão da Vacuum Atmosphere Company modelo MO40-2V (figuras 6 e 7), os detalhes técnicos do projeto

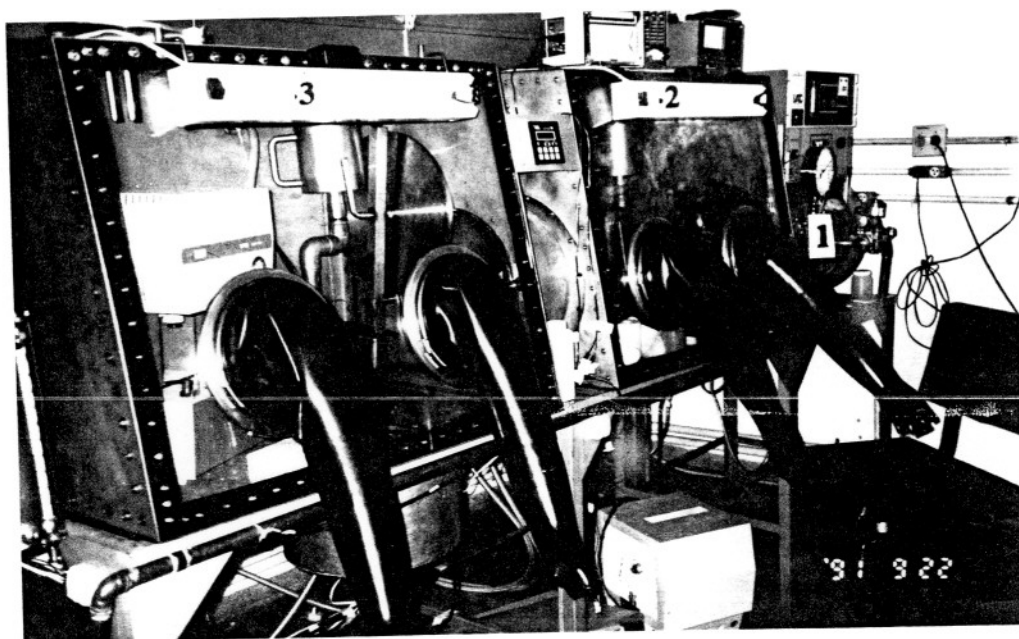


Fig.6 - Câmaras de luvas com atmosfera controlada: (1) ante-câmara, (2) câmara de manipulação, (3) câmara de fusão.

estão no Anexo I. A contaminação da atmosfera da câmara é evitada pelo uso de uma ante-câmara; para entrada ou saída de materiais faz-se inicialmente vácuo, eliminando gases do local de origem dos mesmos. Na figura 8 mostramos o esquema geral do sistema.

A pressão no interior das câmaras é mantida igual à do

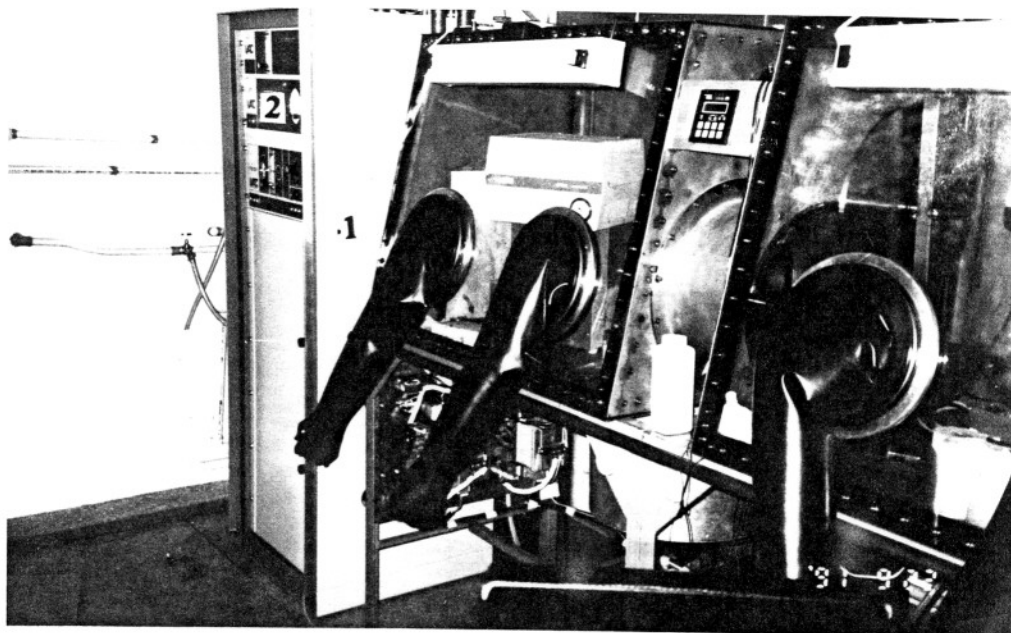


Fig.7 - Sistema de purificação de atmosfera (1) MO-40-2V e controle de pressão (2) pedatrol.

exterior, evitando esforços no material acrílico dos visores das câmaras e nas luvas de neoprene. O controle da pressão é feito automaticamente na câmara de fusão pelo Pedatrol que abre a válvula para entrada de gás ou a válvula para a saída para a bomba de vácuo, conforme a pressão na câmara se torne inferior ou superior à externa (figura 9). Na câmara de manipulação existe um sistema similar, modelo PRS-2. Como último recurso dispomos ainda de sistemas de proteção mecânicos instalados em ambas as câmaras, regulados para funcionarem sob variações de pressão ligeiramente superiores àquelas ajustadas no Pedatrol e PRS-2 (figura 11).

A purificação da atmosfera é feita por dois agentes no equipamento Vacuum Atmosphere:

a) Peneiras moleculares, que além de removerem a água também

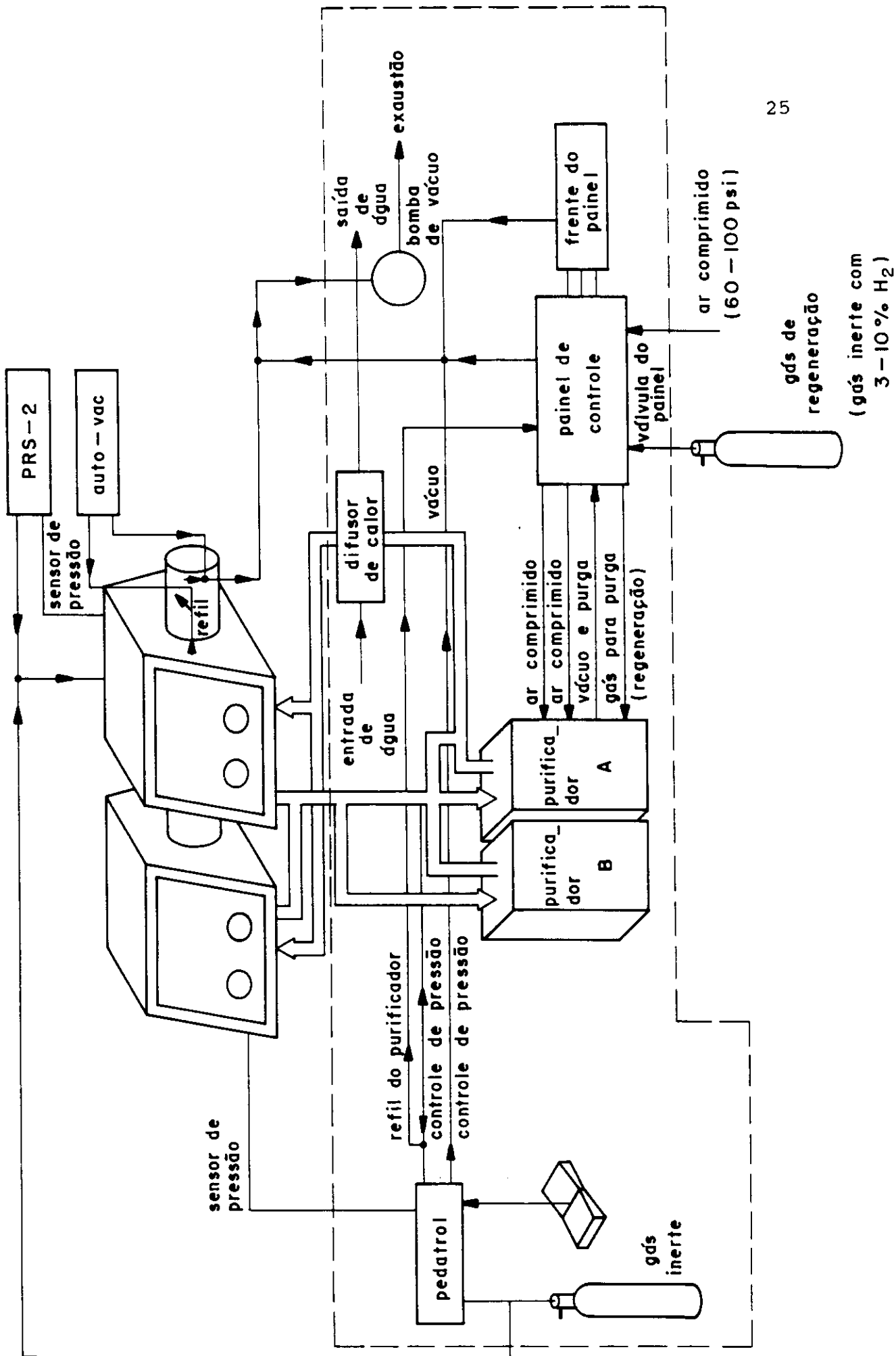


Fig.8 - Esquema geral de conexões câmaras-MO-40-2V.

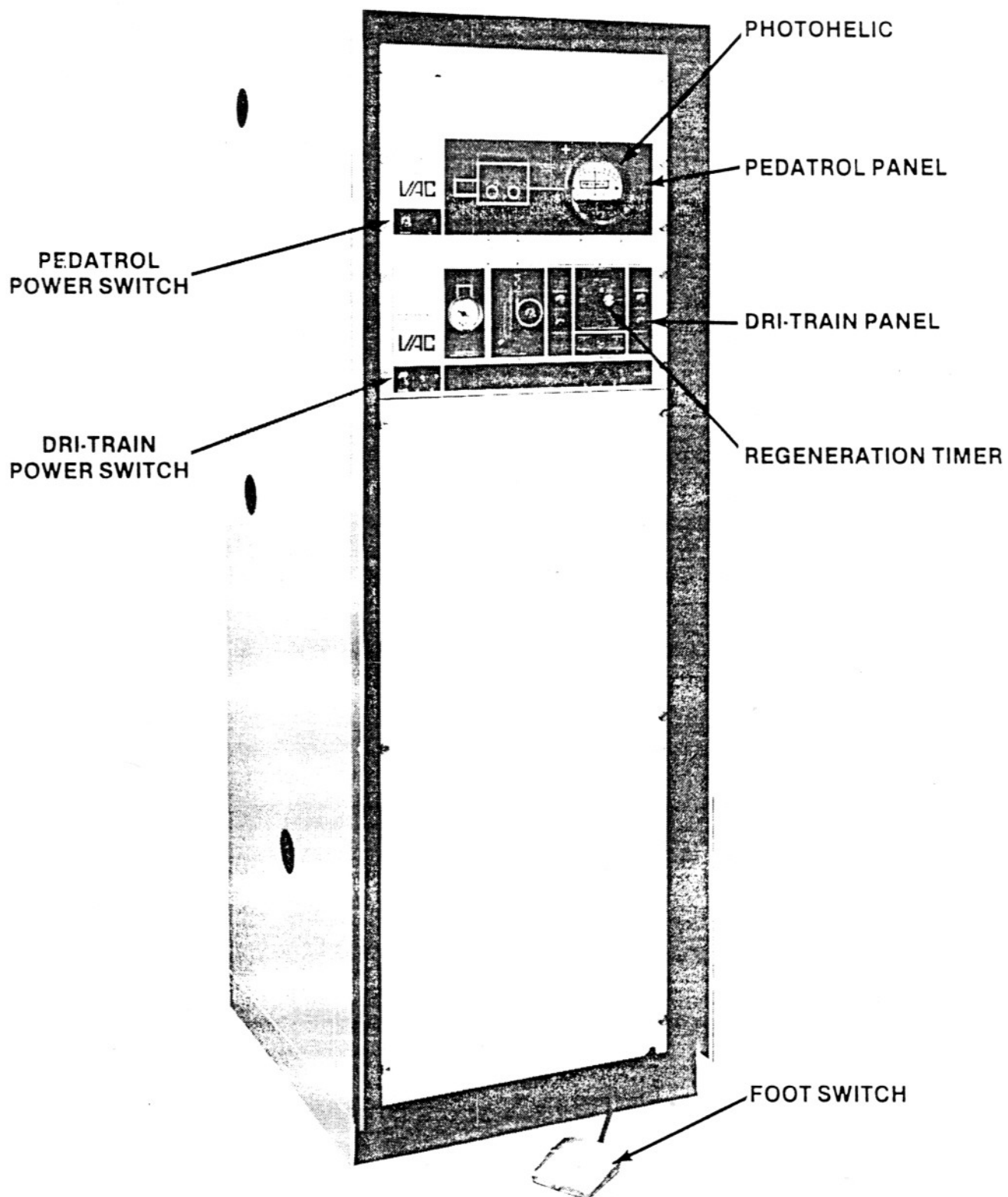


Fig.9 - Vista frontal do MO-40-2V.

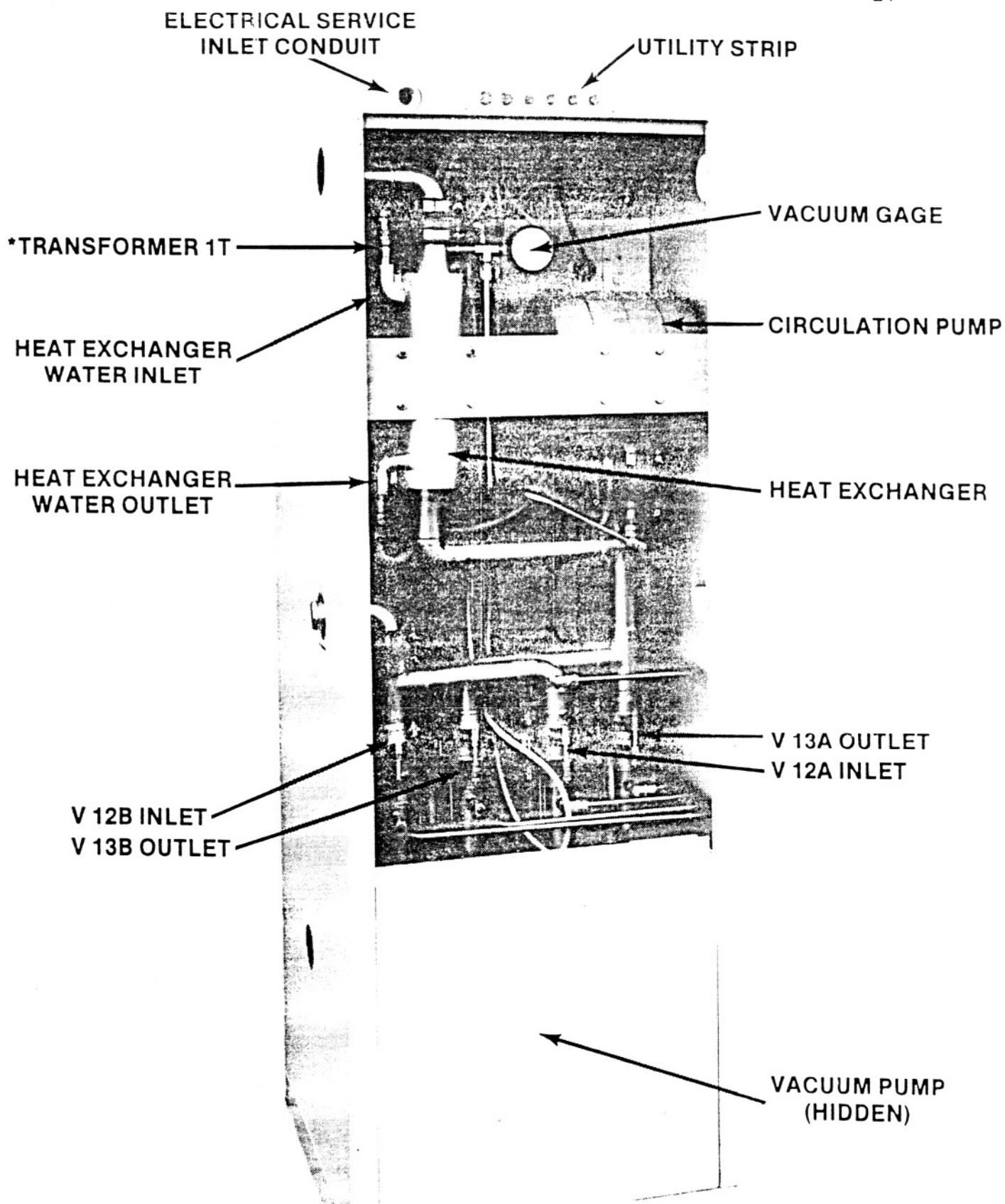


Fig.10 - Vista do MO-40-2V por trás.

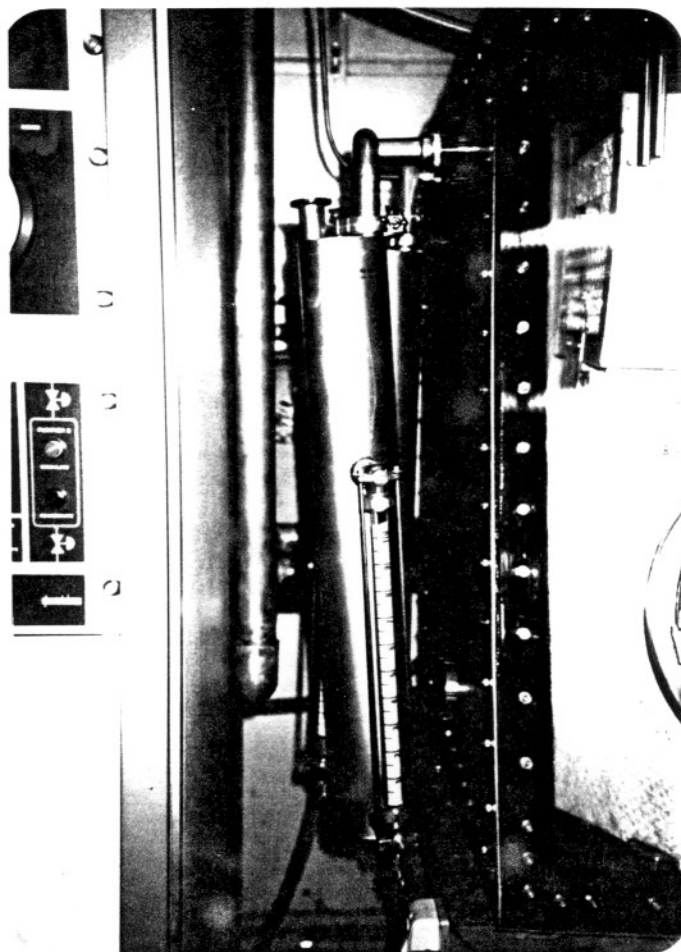


Fig.11 - Sistema mecânico de proteção contra variações de pressão.

removem: dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, ácido sulfúrico, monóxido de carbono e diversos compostos orgânicos.

b) Ridox (Dow Corning Company), que remove oxigênio.

Estes dois agentes atuam à temperatura ambiente e após saturação podem ser regenerados, à temperatura de 200°C desde que não contaminados por ácidos inorgânicos. No interior de nossas câmaras o grau de umidade normalmente situa-se abaixo de 0,1 ppm.

II.2. SÍNTESE DE VIDROS FLUORETOS

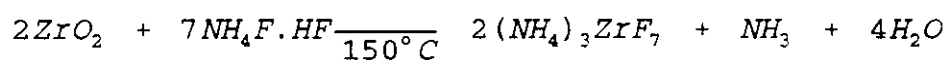
O fator primordial na preparação dos vidros de fluoretos

é a seleção dos materiais de partida de alto grau de pureza. O grau de impurezas que pode ser tolerado depende da aplicação do vidro: para fibras para telecomunicações intercontinentais os níveis de contaminação por metais de transição e terras raras devem estar abaixo de 1 ppb, enquanto que para elementos ópticos (lentes, ...) 1 - 5 ppm são aceitáveis.

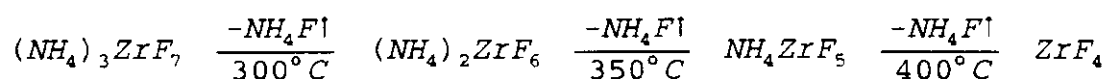
II.2.1. Matérias Primas

Diversas técnicas de purificação de matérias primas são descritas por Kinsman [29], porém como aquelas por nós utilizadas já são bastante puras não tentamos melhorá-las.

Para as composições básicas normalmente dispunhamos de fluoretos, entretanto na preparação de vidros dopados por vezes precisávamos partir de óxidos. Na tabela V relacionamos os produtos com fornecedores. O método mais utilizado para a obtenção de fluoretos a partir de óxidos é adicionar $\text{NH}_4\text{F.HF}$ em excesso ao material e aquecê-lo. No caso do ZrO_2 podemos verificar a seguinte reação com a temperatura:



(4)



A saída contínua de NH_4F produz uma atmosfera reativa rica em flúor o que assegura alta taxa de conversão. O resultado

é

Tabela V - Matérias primas utilizadas e fornecedores

Material	Categoria	Fornecedores
ZrF ₄	Fluortran - grau para fibra óptica	BDH ⁽¹⁾
AlF ₃	Fluortran - grau para fibra óptica	BDH
BaF ₂	ultrapuro	Johnson Matthey ⁽²⁾
NaF	99,99 + %	Aldrich ⁽³⁾
LaF ₃	99,9% (REO)	Morton Thiokol ⁽⁴⁾
Pr ₆ O ₁₁	99,999%	Alfa ⁽⁵⁾
Eu ₂ O ₃	99,9%	Johnson Matthey
Nd ₂ O ₃	99,9%	Fluka ⁽⁶⁾
Cr ₂ O ₃	99,999%	Aldrich
NiO	99%	Johnson Matthey
MnF	Fluortran - grau para fibra óptica	BDH
LiF	Fluortran - grau para fibra óptica	BDH

(1)-BDH Limited - Broom Road, Poole, BH12 4NN, England.

(2)-Johnson Matthey - distribuidor: Alfa.

(3)-Aldrich -1001 West St. Paul milwaukee, Wiscosin 53233 USA.

(4)-Morton Thiokol - distribuidor: Alfa.

(5)-Alfa - P.O Box 299 -152 Andover Street, Danvers, Massachusetts 1923

(6)-Fluka - CH -9470 Buchs, Switzerland

um produto policristalino, livre dos principais óxidos contaminantes e com a presença de Fe reduzida a - 1ppm, bem abaixo da concentração normalmente encontrada no ZrO₂ grau "óptico" ou de "alta pureza".

Outros compostos óxidos são transformados em fluoretos de maneira semelhante.

Fluoretos fundidos, mesmo que de elevado grau de pureza, podem ainda conter impurezas óxidas e OH adsorvidas, que absorvem no IV [29]. Esta contaminação é minimizada pela manipulação em câmara seca mas o uso de atmosfera reativa assegura uma remoção

mais eficiente de impurezas residuais. Os agentes de fluoração mais comuns são: HF, F₂, CF₄, SF₆, NF₃, BF₃. Robinson [30] concluiu que a mistura CF₄/HF é mais efetiva do que somente HF para a remoção de OH numa fusão de ZBLAN.

Na fusão de vidro CLAP (CdF₂-LiF-AlF₃-PbF₂) os clorofluorocarbonatos: CClF₃, CCl₂F₂ e CCl₃F; mostraram-se mais eficientes na remoção de OH a 950°C, do que os produtos puramente fluorados^[31].

II.2.2. Fusão dos Vidros de Fluoreto

De modo geral a síntese de um vidro de fluoreto se compõe de diversos estágios: fusão-refinação, derrame em molde, resfriamento e recozimento. Ao realizarmos uma fusão devemos ter em mente que para cada composição existe uma temperatura de fusão adequada, por um tempo adequado, sob atmosfera adequada ou uma seqüência de atmosferas adequadas. Ao processo de adequação temperatura-tempo-atmosfera chamamos de refinação. Este é um estágio primordial no processo de preparação: temperaturas baixas demais podem permitir a presença de partículas não fundidas, enquanto que altas demais promovem a perda de determinados componentes, por exemplo ZrF₄ sofre sublimação facilmente, alterando a composição final e eventualmente impedindo a vitrificação. Em vidros fluorozirconados alguns átomos de zircônio estão em estado tri ou divalente e formam fases insolúveis que aparecem como inclusões pretas. Também o carbono proveniente de cadinhos pode migrar para a superfície do fundido formando uma

camada preta. Aumentando-se a temperatura, sob uma atmosfera oxidante, provoca-se a queima deste carbono e remete-se os cátions para seus estados de oxidação mais elevados, tornando os vidros transparentes, sem centros de espalhamento. Outras atmosferas também devem ser usadas para a remoção de íons OH^- ; normalmente elas atuam melhor em altas temperaturas, sendo empregadas na última meia hora do patamar de mais alta temperatura usado na fusão. Tais atmosferas reativas, mencionadas na seção 2.2.1., também auxiliam na decomposição de eventuais óxidos, como ZrO_2 e Al_2O_3 , presentes no fundido.

O derrame do material fundido em molde pré-aquecido também requer atenção: o molde deve estar a temperatura suficientemente alta para evitar choque térmico e suficientemente baixa para evitar cristalização e/ou aderência do material fundido. Na prática, a temperatura do molde é mantida alguns graus abaixo de T_g . Os problemas neste estágio não são grandes para a obtenção de vidros de uma única composição, entretanto o mesmo não ocorre na preparação das preformas, quando se utiliza duas composições e as dimensões são mais elevadas.

Finalmente, o recozimento é processo essencial na obtenção de bons vidros: normalmente após verter o fundido no molde a temperatura ligeiramente inferior a T_g o material é levado a um forno a esta mesma temperatura, o tempo de recozimento necessário para eliminar as tensões internas vai depender das dimensões e geometria da amostra.

CAPÍTULO III - VIDROS ZBLAN

O vidro ZBLAN com várias composições diferentes tem sido, entre os vidros de fluoretos, o mais exaustivamente pesquisado pelo fato de apresentar alta estabilidade quanto à nucleação, em relação aos demais. Uma aplicação química para este vidro seria no revestimento protetor de tubos e reatores usados na produção de flúor e agentes fluorados, uma vez que vidros de fluoretos não reagem com este elemento. Lasers de fluoreto de deutério, de alta energia, requerem para janelas materiais transparentes em $3,8 \mu\text{m}$, que não reajam com flúor e que possam ser fabricados com grandes dimensões, até o diâmetro de 1 m e o vidro ZBLAN preenche estes requisitos. Entretanto, o grande interesse por este vidro está na produção de fibras para dispositivos ópticos. Neste capítulo discutiremos as propriedades gerais do vidro ZBLAN, sem dopagens, e das variações de suas propriedades com a composição.

III.1 - Influência da Substituição do BaF_2 pelo NaF nas Propriedades do Vidro ZBLAN.

A troca do BaF_2 por NaF no vidro ZBLAN provoca alteração do índice de refração, constituindo inicialmente um recurso para escolher e ajustar os índices da bainha e núcleo de preformas. Para as diversas composições que preparamos usamos um difratômetro de

Abbé para determinarmos o índice de refração n_D a $\lambda=589,6 \text{ nm}$ (tabela VI).

Tabela VI - Composição e índice de refração de vidros ZBLAN com diferentes concentrações de NaF.

Denominação	Concentração (mol %)					ρ $\pm 0,01$ (g/cm ³)	n_D $\pm 0,001$
	ZrF ₄	BaF ₂	LaF ₃	AlF ₃	NaF		
ZBLAN _{6,6}	57	28,1	3,3	5	6,6	4,47	1,509
ZBLAN _{7,6}	57	27,1	3,3	5	7,6	4,44	1,509
ZBLAN _{8,6}	57	26,1	3,3	5	8,6	4,44	1,509
ZBLAN _{9,6}	57	25,1	3,3	5	9,6	4,43	1,505
ZBLAN _{10,6}	57	24,1	3,3	5	10,6	4,39	1,506
ZBLAN _{11,6}	57	23,1	3,3	5	11,6	4,38	1,506
ZBLAN _{16,6}	57	18,5	2,9	5	16,6	4,31	1,503
ZBLAN ₂₀	57	16,1	2,9	4	20,0	4,25	1,502

O índice de refração decresce com a substituição do BaF₂ por NaF, figura 12, pelo fato do Na apresentar menor polarizabilidade que o Ba.

As densidades ρ foram determinadas pela técnica de Arquimedes, segundo:

$$\rho = \rho_1 \cdot \frac{m}{m - m_s}$$

5

onde m é a massa da amostra no ar, m_s é a massa da amostra imersa

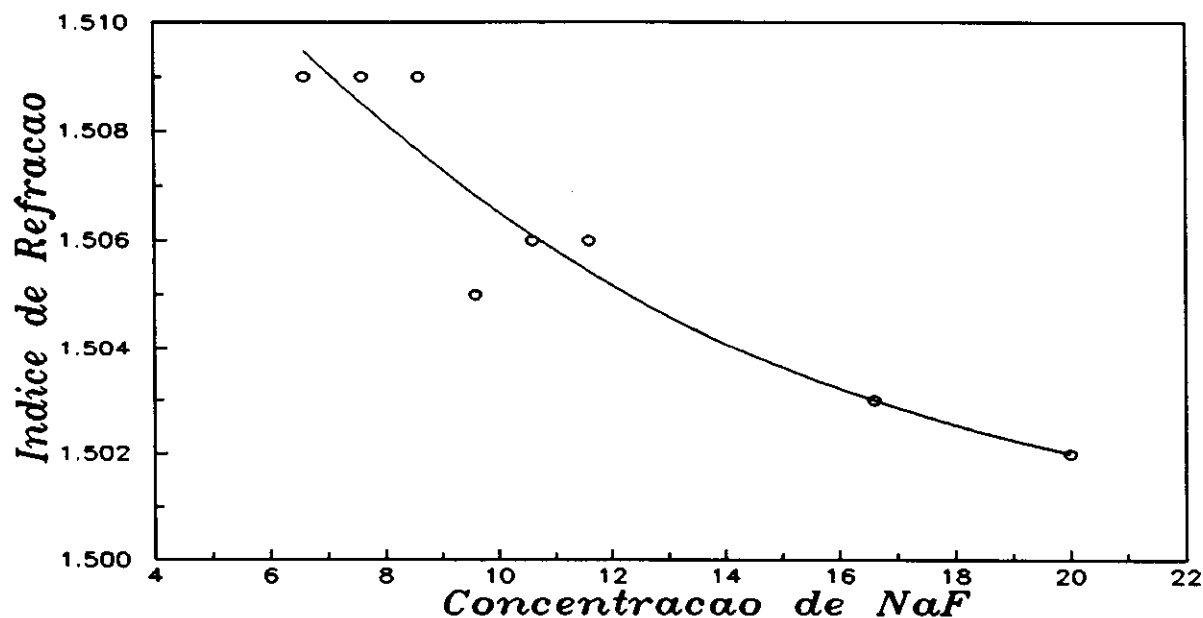


Fig.12 - Índice de refração do vidro ZBLAN. A linha sólida é apenas um guia para os olhos.

em líquido de densidade ρ_1 conhecida. No caso de nossos materiais o líquido de imersão era o CCl_4 para o qual corrigimos a densidade à temperatura T (°C) na qual a medida foi realizada:

$$\rho_1(T) = 1,5940 - 1,9 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 20)$$

6

Tanto a densidade quanto o índice de refração dos vidros decrescem pela substituição do BaF_2 por NaF . A diminuição do índice de refração se deve à menor polarizabilidade do Na.

III.1.1 - Propriedades Térmicas.

As temperaturas características foram determinadas por

calorimetria exploratória diferencial (DSC), sob a taxa de aquecimento de 10 °C/min. Ao elevarmos a temperatura de um vidro a partir da ambiente o primeiro fenômeno endotérmico a se observar é a transição vítrea em T_g , temperatura de transição vítrea, determinada no início do processo endotérmico na intersecção dos prolongamentos da linha de base com a extrapolação da curva endotérmica (fig.13b). A cristalização é um processo exotérmico e é o seguinte a ocorrer com o aumento de temperatura, a temperatura T_x , que marca o início da cristalização, é dada pela intersecção da linha de base com a curva exotérmica e T_p é a temperatura do pico da curva de cristalização. A seguir ocorre o processo endotérmico da fusão, cujo pico da curva denotamos por T_m .

Na fig.13 estão apresentadas duas curvas típicas de DSC do $ZBLAN_{6,6}$ e $ZBLAN_{20}$, onde observamos uma redução de T_g com o aumento da concentração de NaF; as curvas para as demais composições estão no anexo II, para registro, e as suas temperatura características estão apresentadas na tabela VII, bem como os parâmetros de estabilidade, obtidos a partir destas temperaturas.

A diferença entre T_x e T_g foi o primeiro critério de estabilização a ser utilizado. Posteriormente Hruby [31] introduziu o parâmetro adimensional H , dado por:

$$H' = \frac{T_x - T_g}{T_g} \quad 7$$

Recentemente Poulain e Saad [32] introduziram um novo fator que leva em conta a forma da curva de cristalização:

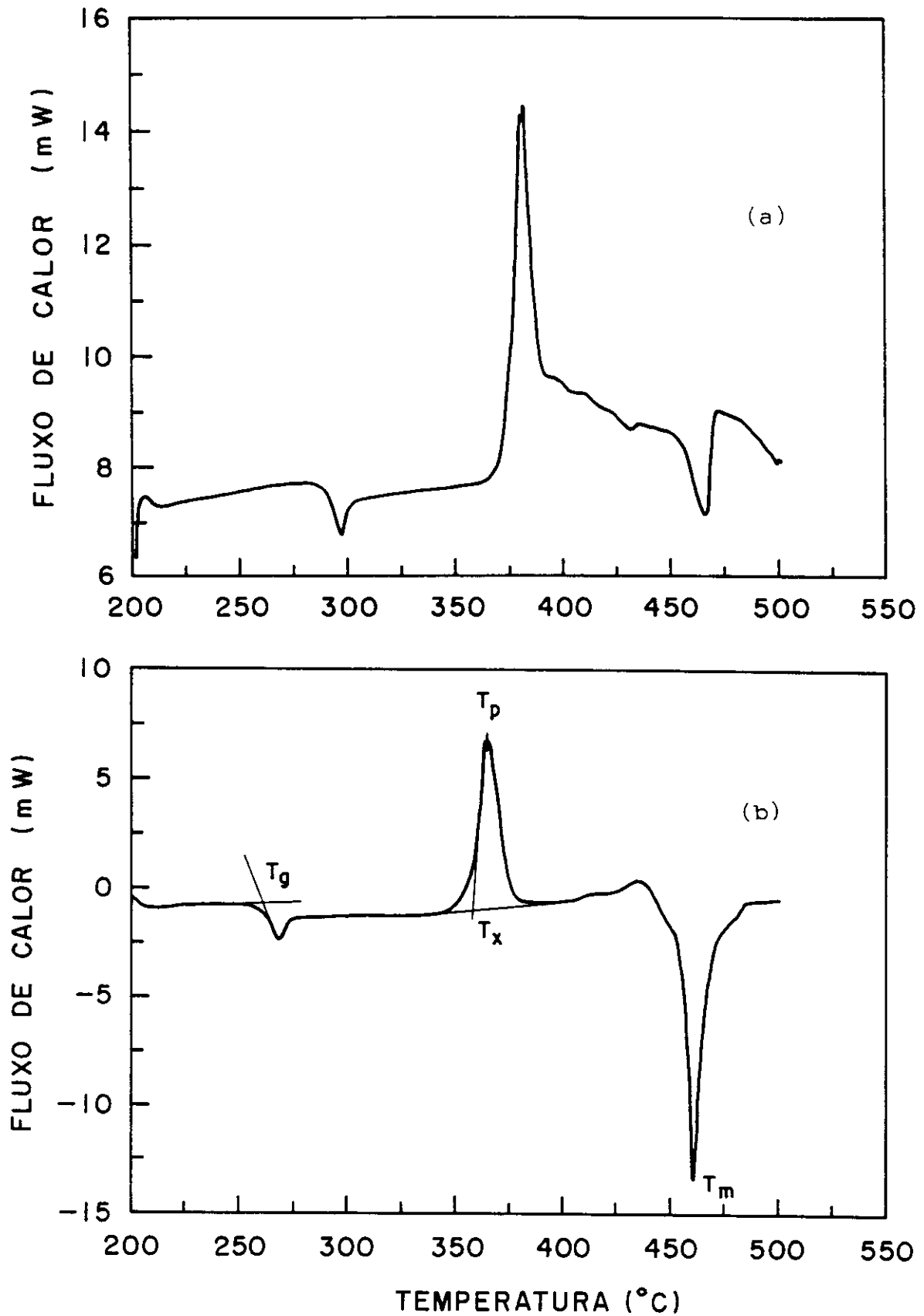


Fig.13 - DSC das composições ZBLAN_{6,6}(a) e ZBLAN₂₀(b) com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Podemos verificar a redução de T_g com o aumento de NaF.

$$S = \frac{(T_x - T_g) \cdot (T_p - T_x)}{T_g} \quad 8$$

com T_p denotando a temperatura do pico da cristalização.

Iqbal et al., [34], propuseram um critério onde um novo parâmetro, a taxa crítica de resfriamento R_c é introduzido, neste caso a estabilidade seria:

$$ST = \frac{T_x - T_g}{R_c} \quad (9)$$

onde a taxa de resfriamento crítica é definida como a mais baixa taxa de resfriamento à qual um vidro pode ser submetido sem surgimento de cristalização numa experiência de DSC com resfriamento a partir da fusão.

Para a determinação de R_c , os autores encapsularam, uma amostra de vidro em panelinha de ouro e realizaram sua fusão completa durante o experimento de DSC, então a amostra era resfriada sob diferentes taxas e aquecida novamente até a fusão sob taxa de aquecimento de 10°C/min. A menor taxa sob a qual após resfriamento a partir do fundido e novo aquecimento a 10°C/min reproduzisse a curva de DSC original era considerada a taxa crítica de resfriamento, R_c .

Segundo os diversos critérios as composições mais estáveis seriam a ZBLAN_{10,6} e ZBLAN₂₀, verificando-se uma ligeira tendência a aumentar a estabilidade conforme aumentamos a concentração de NaF, Tabela VII.

O decréscimo de T_g com o aumento de NaF na composição fica evidente na fig.14.

O coeficiente de dilatação térmica sugere um ligeiro

decréscimo conforme trocamos BaF_2 por NaF , tabela VII, fato verificado também por Shelby et al. [33] na composição ZnBYbT .

Na fig.15 apresentamos , a título de ilustração a curva de dilatométrica para a composição ZBLAN_{20} . A temperatura de

Tabela VII - Temperaturas características e estabilidade de vidros ZBLAN_x obtidas por DSC a 10 °C/min, o coeficiente de dilatação térmica foi obtido por dilatométrica, e os erros são $\Delta T = \pm 2$ °C e $\Delta \alpha = \pm 3.10^{-7}$ °C⁻¹.

Amostra	T_g (°C)	T_x (°C)	T_p (°C)	$T_x - T_g$ (°C)	H	S (°C)	$10^7 \alpha$ (°C ⁻¹)
$\text{ZBLAN}_{6,6}$	288	372	378	84	0,29	1,74	239
$\text{ZNLAN}_{7,6}$	284	367	381	83	0,29	4,06	-
$\text{ZBLAN}_{8,6}$	-	-	-	-	-	-	210
$\text{ZBLAN}_{9,6}$	284	386	380	82	0,29	4,06	210
$\text{ZBLAN}_{10,6}$	274	373	389	99	0,36	5,76	229
$\text{ZBLAN}_{11,6}$	280	372	385	92	0,33	4,29	193
$\text{ZBLAN}_{16,6}$	270	372	377	92	0,34	1,70	193
ZBLAN_{20}	261	358	366	97	0,37	5,60	195

amolecimento para esta composição está próxima de 297 °C. A viscosidade foi medida em função da temperatura com um viscosímetro de placas paralelas , da Theta Industries. O comprimento inicial, o volume, e a deformação instantânea das amostras, sob carga de

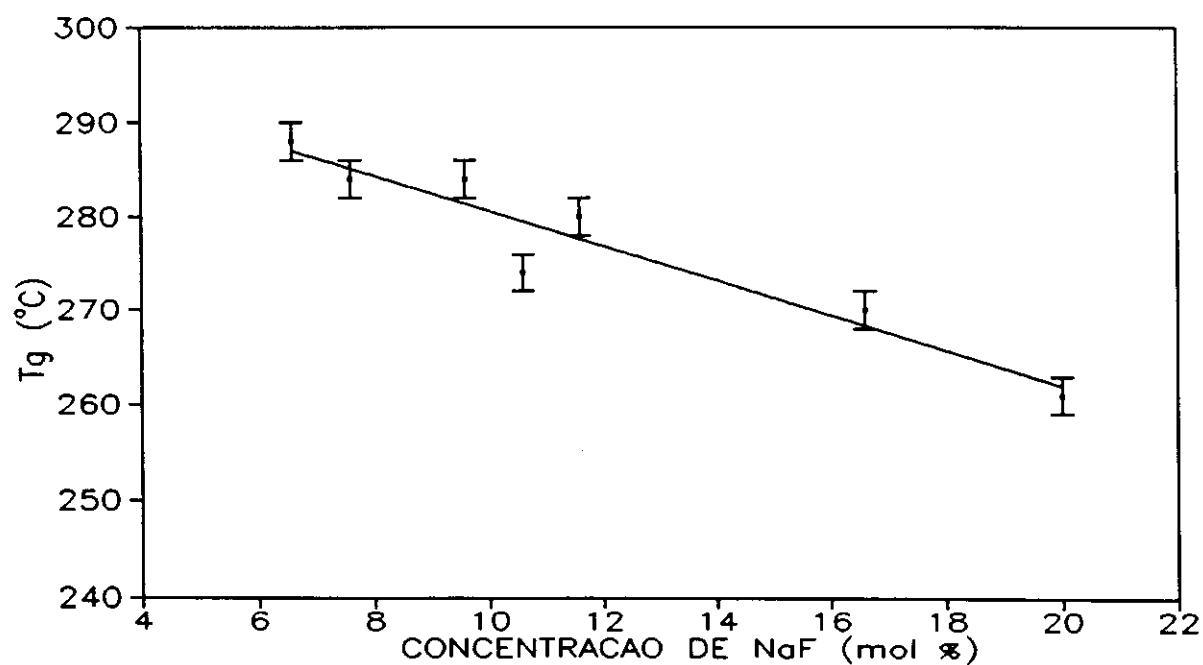


Fig.14 - Temperaturas de transição vítrea em função da concentração de NaF no vidro ZBLAN_x, a 10 °C/min.

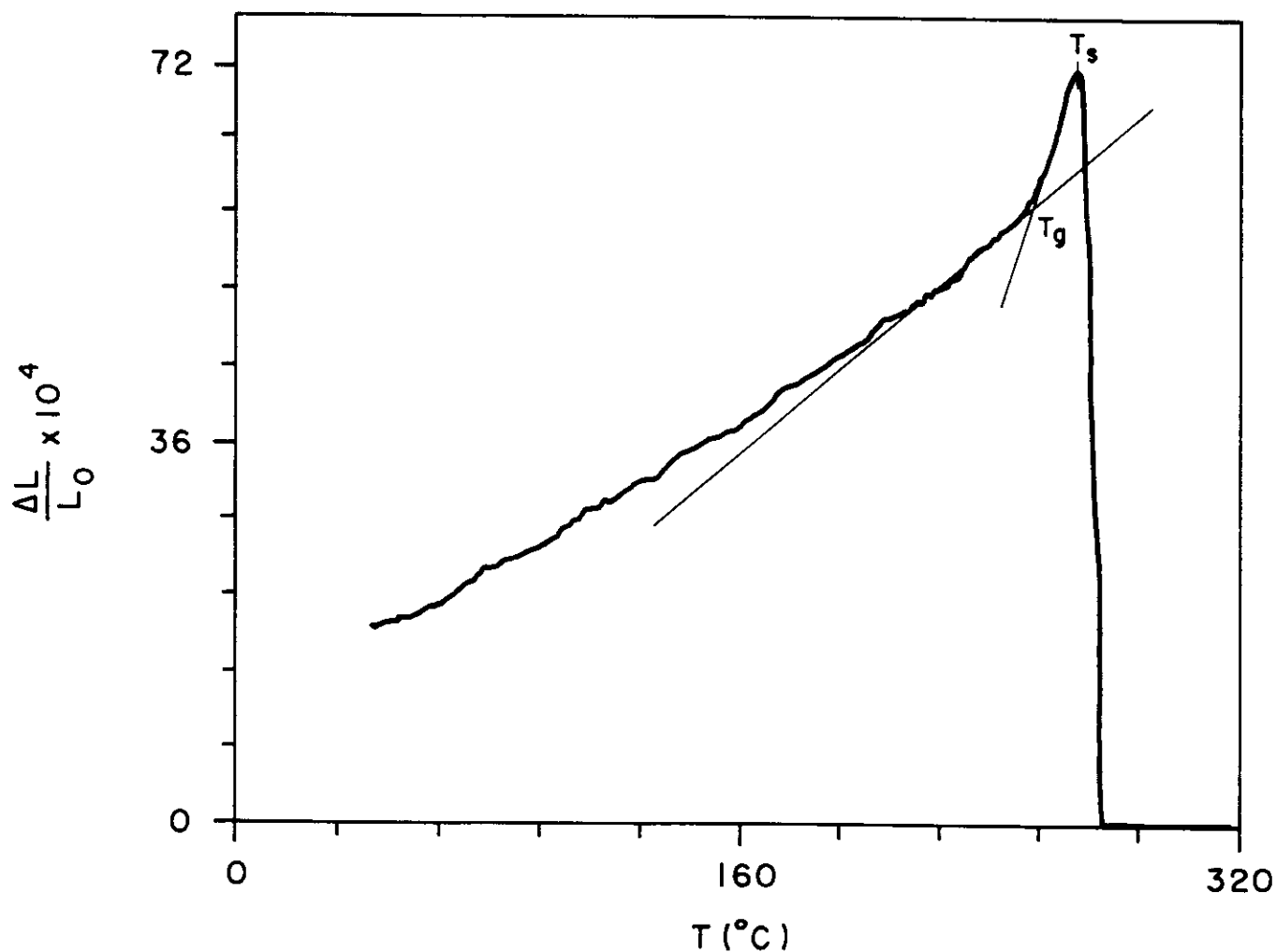


Fig.15 - Curva de dilatometria da amostra ZBLAN₂₀, com taxa de aquecimento de 5,43 °C/min.

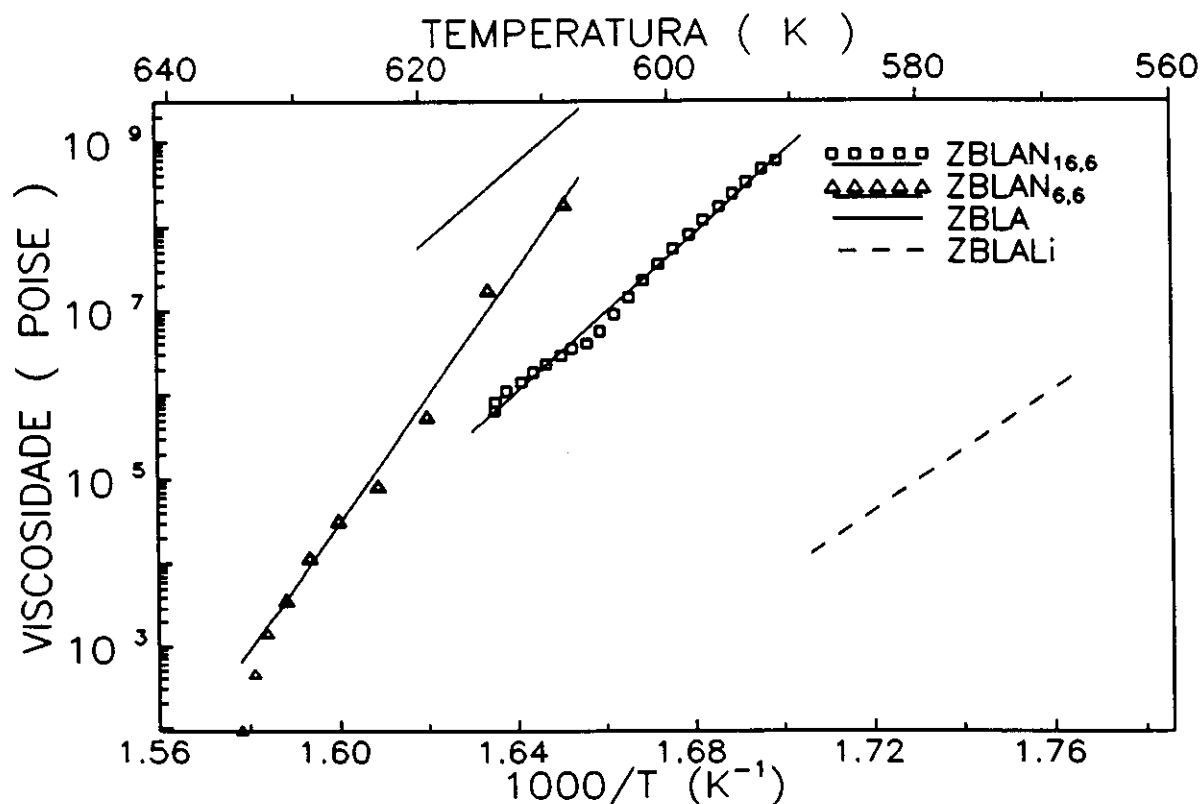


Fig.16 - Viscosidade em função da temperatura para os vidros ZBLAN_{6,6} e ZBLAN_{16,6}. As viscosidade dos vidros ZBLA e ZBLALi foram medidas por Tram er al. [34].

300g, foram usados na determinação da viscosidade, figura 16.

A viscosidade do vidro ZBLAN tem um comportamento do tipo Arrhenius:

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad 10$$

em intervalos limitados de temperatura superiores a T_g , sendo A constante e $B = E_a/R$, onde E_a é a energia de ativação para escoamento viscoso e R a constante universal dos gases. A viscosidade diminui com a concentração de NaF, como podemos observar na figura 16 para as concentrações 0%, 6,6% e 16,6% em mol de NaF. Observamos também que o LiF reduz ainda mais a viscosidade. Podemos verificar entre as composições ZBLAN_{6,6} e ZBLAN_{16,6} que o aumento de NaF diminui a energia de ativação, ampliando a faixa de temperatura em que se

pode trabalhar com o vidro. A energia de ativação para o escoamento viscoso do vidro ZBLAN_{16,6} é da ordem de 897 kJ/mol enquanto que a do ZBLAN_{6,6} é de 1439 kJ/mol.

Para o puxamento de fibras a partir de preformas a viscosidade deve situar-se entre 10^5 - 10^6 Poise, portanto a composição ZBLAN_{16,6} deve ser puxada a temperatura próxima de 340 °C, e a ZBLAN_{6,6} a temperatura próxima de 350 °C.

III.1.2 - Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos vidros influenciam fortemente as características das fibras ópticas obtidas a partir dos mesmos. As condições de superfície de pré-formas são fatores determinantes para o sucesso na obtenção de fibras: falhas na superfície causadas por ataque químico, polimento ou pelo próprio processo de fabricação da pré-forma provocam quebras nas fibras durante o puxamento. Testes de microdureza permitem avaliar a adequação das condições ou técnicas de preparação dos vidros.

Conforme a utilização da fibra, a mesma estará sujeita a esforços de tração ou compressão e deverá resistir sem quebras. As constantes elásticas dos vidros fornecem informações a respeito da resistência mecânica à ruptura, à deformação e além disto o módulo de Poisson está relacionado com a birrefringência induzida quando a fibra é curvada.

As microdurezas Vickers (Hv) das composições ZBLAN_x foram medidas num microscópio Carl Zeiss-160 Microhardness Tester. Uma ponta de diamante na forma de uma pirâmide de base quadrada penetra na amostra a ser testada, sob ação de uma carga P, provocando na

amostra uma deformação, cuja diagonal d está relacionada com a profundidade que a pirâmide de diamante penetrou na amostra e, portanto com o grau de dureza do material. As amostras foram preparadas com duas faces paralelas, polimento óptico até $0,25 \mu\text{m}$ e medidas pelo mesmo operador, numa tentativa de obtermos resultados que pudessem ser comparados entre si. A carga utilizada foi de 100 g.

As constantes elásticas foram determinadas a partir de medidas das velocidades ultrasônicas pelo método do pulso-eco, num gerador

Tabela VIII - Variação das constantes elásticas e da microdureza do vidro ZBLAN_x, $\Delta E = \pm 2$ GPa, $\Delta G = \pm 1$ GPa, $\Delta K = \pm 3$ GPa, $\Delta v = \pm 0,001$, $\Delta v_m = \pm 60$ m/s, $\Delta H_v = \pm 10$ kg/mm².

Conc. de NaF (mol %)	E (GPa)	G (GPa)	K (GPa)	v	v _m (m/s)	Hv (Kg/mm ²)
6,6						176
7,6	53,3	20,5	44,2	0,299	2400	
8,6	51,2	19,9	40,0	0,286	2361	213
9,6	53,7	20,7	43,6	0,290	2420	195
10,6	54,2	21,8	46,5	0,310	2430	208
11,6	54,3	21,0	43,3	0,290	2443	180
16,6	55,0	21,7	39,1	0,270	2413	198
20,0	55,0	21,3	43,8	0,290	2497	220

de pulsos Matec 600, com transdutores de quartzo. Um pulso elástico é gerado no transdutor piezoelétrico acoplado a uma face da

amostra, sendo refletido na face oposta e detectado na volta pelo mesmo transdutor. O tempo de trânsito do pulso (Δt) era medido com um osciloscópio Hewlett-Packard mod 1741A e a velocidade v sendo dada por:

$$v = \frac{2 \cdot L}{\Delta t} \quad 11$$

onde L é a espessura da amostra. De acordo com o transdutor utilizado, a velocidade ultrasônica obtida seria transversal, v_t , ou longitudinal, v_l . Através destas velocidades podemos calcular os módulos de Young E , de cisalhamento G , de compressibilidade K , o coeficiente de Poisson ν e a velocidade média v_m , com as seguintes relações[35]:

$$E = \rho v_t^2 \cdot \frac{3v_l^2 - 4v_t^2}{v_l^2 - v_t^2} \quad 12$$

$$G = \rho v_t^2 \quad 13$$

$$K = \rho \cdot \frac{3v_l^2 - 4v_t^2}{3} \quad 14$$

$$\nu = \frac{v_l^2 - 2v_t^2}{2(v_l^2 - v_t^2)} \quad 15$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad 16$$

Apresentamos os resultados dos módulos elásticos e microdureza na tabela VIII.

Os módulos de Young e o de cisalhamento demonstram uma tendência a crescer com o aumento de NaF (figs. 16 e 17), enquanto

que o módulo de compressibilidade exhibe comportamento flutuante. O coeficiente de Poisson varia entre 0,27 e 0,31.

Uma vez que o módulo de Young sofre acréscimo com o aumento da concentração de NaF e redução do BaF₂, sugerindo um fortalecimento de ligações, seria de se esperar um aumento semelhante na microdureza, entretanto a técnica não apresenta sensibilidade suficiente para podermos afirmar com certeza que isto ocorra fig.19. É importante lembrarmos que a microdureza depende também de fatores estruturais, volume molar, etc, que podem sofrer alterações com a concentração.

Scholze [38] faz uma revisão, apresentando diversas relações empíricas que foram propostas após estudos em vidros de sílica:

$$H \approx 3 \frac{RT_g}{V_v} \quad 17$$

$$H \approx \alpha T_g K \quad 18$$

$$H \approx 19^2 \sqrt{\alpha GK} \quad 19$$

onde R = constante dos gases, V_v = volume livre, α = coeficiente de dilatação, K = módulo de compressibilidade, G = módulo de cisalhamento e H = microdureza.

As nossas tentativas em determinar H usando a equação (19), a partir de valores de G e K obtidos por técnicas de ultrassom e α por dilatométrica, não foram bem sucedidas, resultando em valores de H muito afastados dos obtidos nas medidas da microdureza. O emprego destas equações requer uma apuração cuidadosa da validade das mesmas para os vidros de fluoretos, o que não era de interesse para este trabalho.

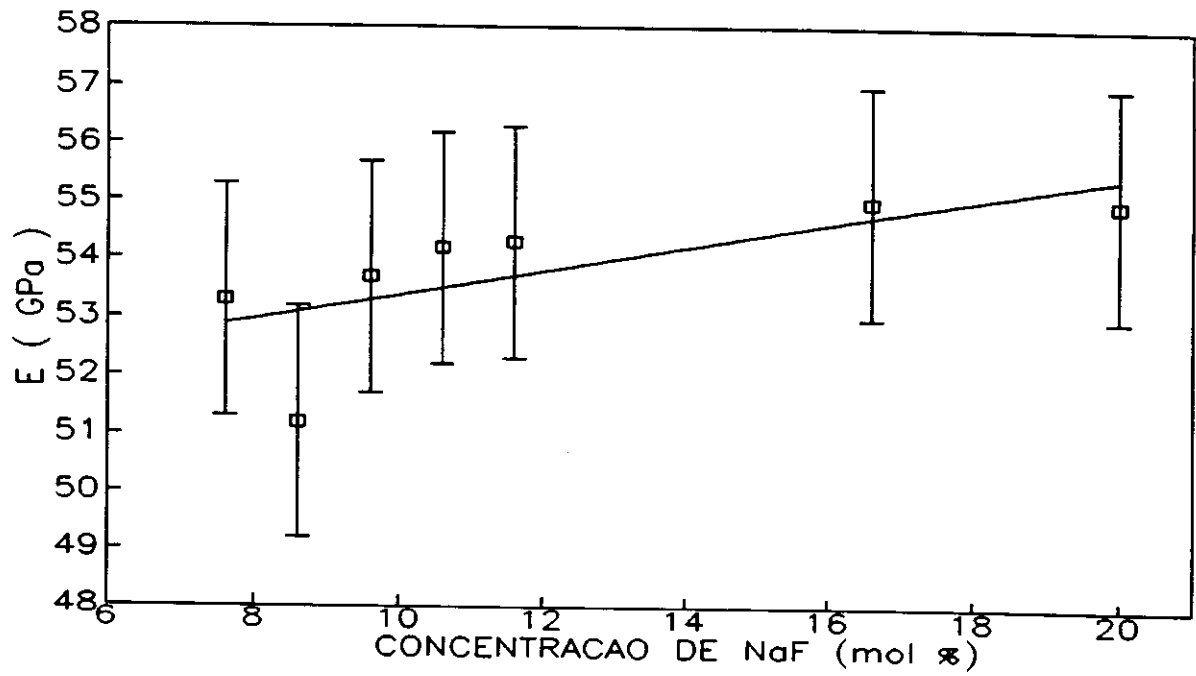


Fig.17 - Módulo de Young do vidro ZBLAN_x.

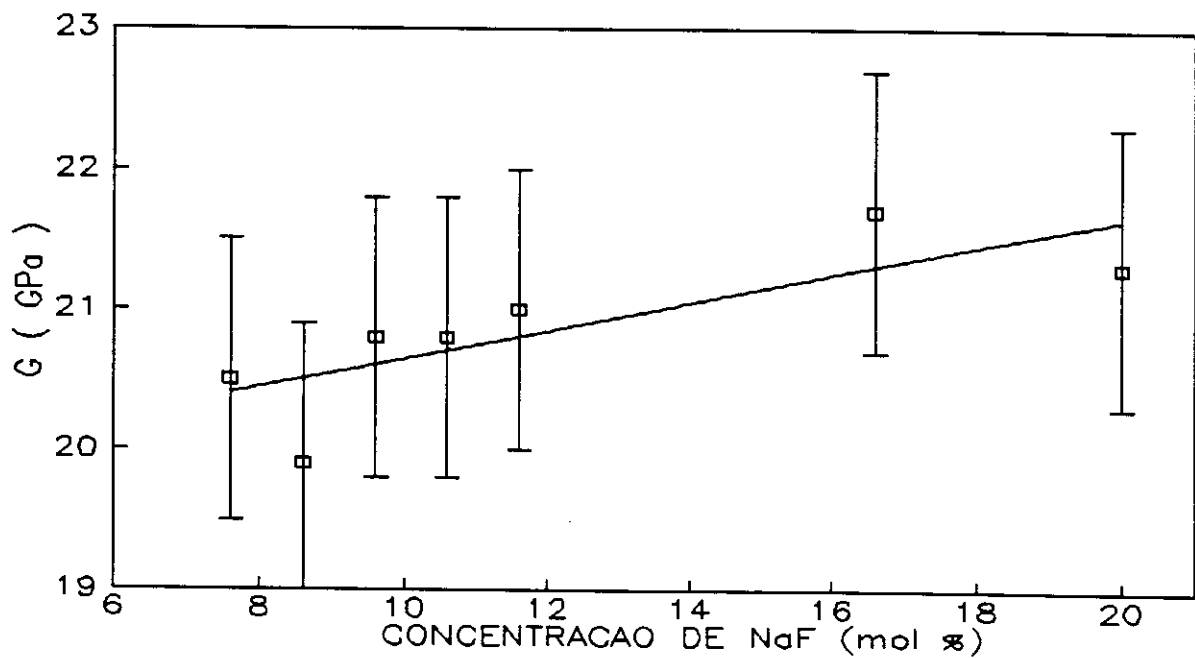


Fig.18 - Módulo de cisalhamento do vidro ZBLAN_x.

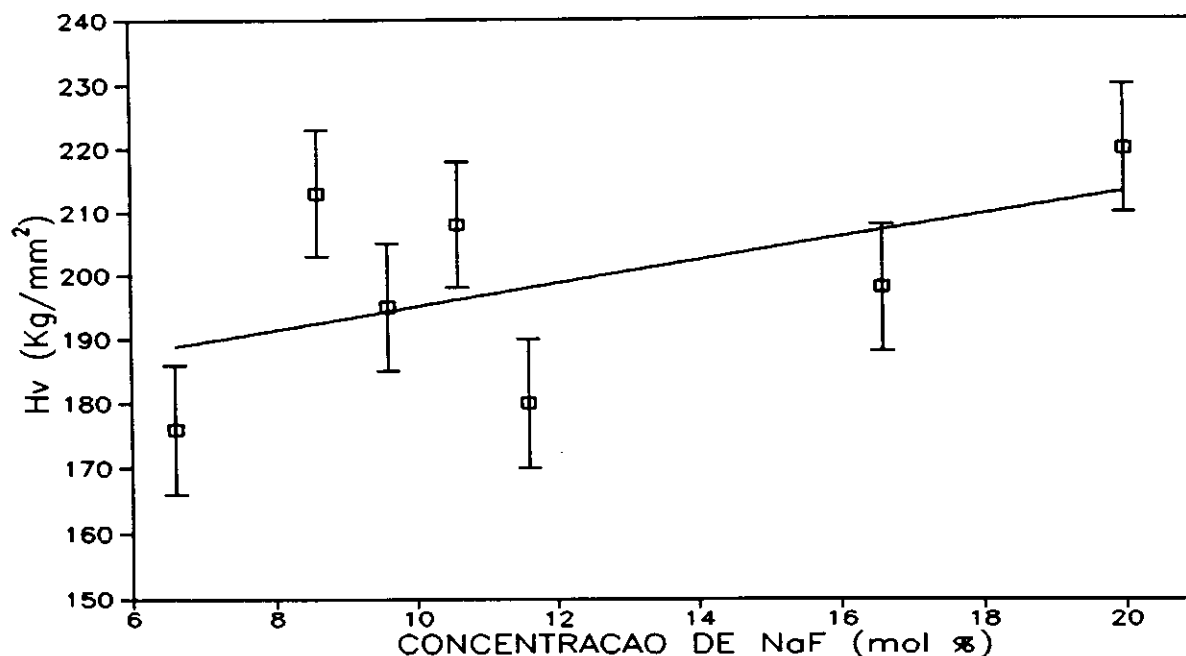


Fig.19 - Microdureza Vickers do vidro ZBLAN_x.

III.2 - Microdureza em Função da Carga Aplicada

Os primeiros ensaios de microdureza em função da carga aplicada que realizamos indicaram um aumento da microdureza para cargas inferiores a 80 g tendendo a estabilizar para valores superiores [36]. A suposição inicial era de que a água atacasse a superfície, reduzindo assim a microdureza a baixas cargas. Para comprovar esta hipótese fizemos então medidas de microdureza, na mesma amostra sob condições diferentes.

1ª série de medidas - os vidros eram preparados em câmaras secas, em moldes de paredes retas afim de obtermos amostras com duas faces plano-paralelas para a realização de medidas. As amostras assim obtidas eram colocadas em recipientes de vidro, com boca e tampa esmerilhadas, vedados com filme protetor e só então retiradas das câmaras. O microscópio para medir microdureza foi envolto em um saco plástico com luvas. Após colocarmos a amostras

neste saco ele era vedado e fazíamos um baixo vácuo, seguido de enchimento com nitrogênio seco, processo repetido algumas vezes até alcançar a concentração de H₂O próxima de 2000 ppm. O recipiente com a amostra era então aberto e as medidas de Hv em função da carga eram realizadas nesta atmosfera seca.

2ª série de medidas - as amostra eram retiradas do saco plástico e deixadas alguns dias em atmosfera ambiente, após o que medíamos a microdureza em função da carga, sem polir as amostras.

3ª série de medidas - as amostras foram polidas e medimos posteriormente a microdureza em função da carga.

Em cada medida foram feitas 10 identações e medidas as duas diagonais. A média sobre estes 20 valores da diagonal, $d(\mu\text{m})$, era substituída na equação [40]:

$$Hv = 1854,4 \cdot \frac{P}{d^2} \quad 20$$

onde P(g) é a carga aplicada e Hv(Kg/mm²) a microdureza Vickers.

Na 1ª e 2ª séries verificamos um aumento de Hv com a carga até valores próximos de 90 g, tendendo a estabilizar entre 100 e 125 g (cargas superiores a este valor tornam difícil a leitura das diagonais pelo surgimento de trincas), (fig.19). Entretanto, as duas primeiras séries de medidas tiveram resultados muito próximos, mesmo para cargas baixas. Como nestas medidas o que variou foi o grau de umidade, este fator não pareceu enfraquecer a superfície perceptivelmente, ao contrário do que esperávamos. Na terceira série, após polimento da amostras, verificamos uma redução acentuada da microdureza em relação

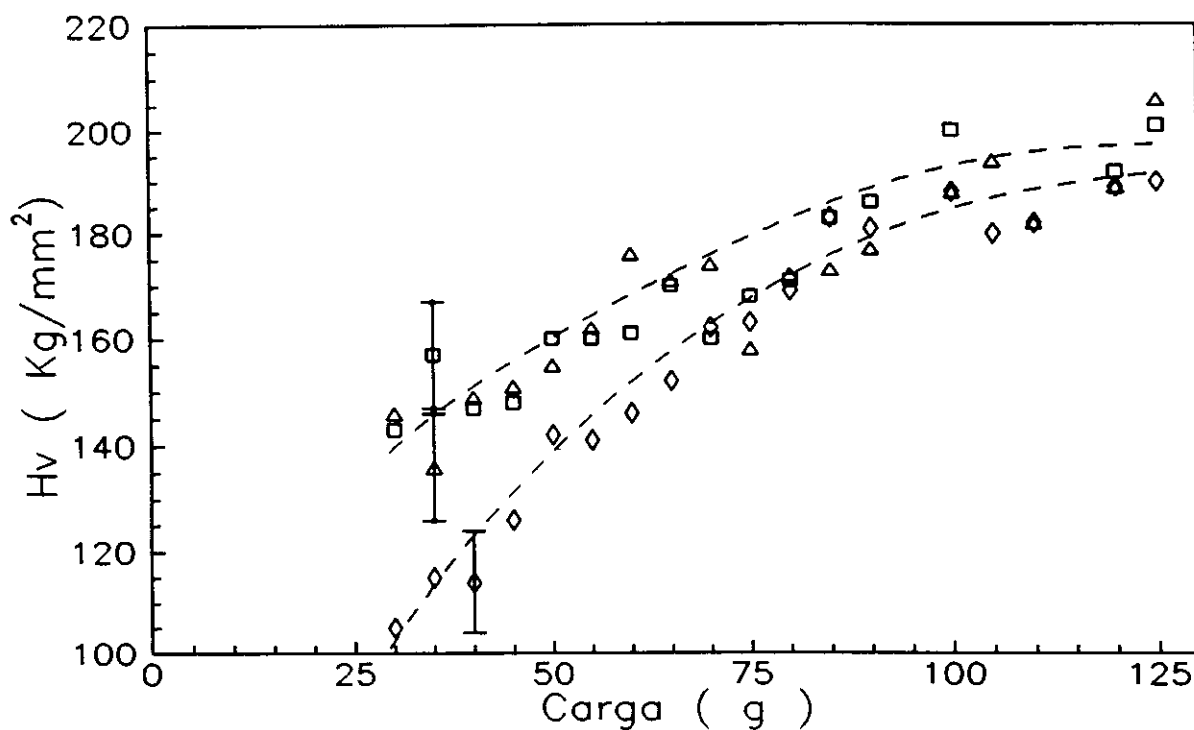


Fig.20 - Microdureza da amostra ZBLAN_{11,6}. As linhas tracejadas são guias para os olhos. Medidas realizadas em (Δ)atmosfera seca e (\square)atmosfera ambiente, amostra sem polimento e (\circ) amostra polida.

Tabela IX - Índice de Meyer para vidro ZBLAN_{11,6}.

Série	intervalo de carga (g)	i
1ª	30 - 80	2,34
1ª	90 - 125	2,22
2ª	30 - 80	2,48
2ª	90 - 125	2,49
3ª	30 - 80	3,87
3ª	80 - 125	2,46

aos valores obtidos para cargas baixas nas séries anteriores. A estabilização dos valores da microdureza ocorre para valores de carga ligeiramente inferiores aos atingidos nas medidas sem

polimento.

Além disto calculamos o índice i com o qual a carga se relaciona com a diagonal (lei de Meyer) [40], para cada região da série, tabela IX:

$$P = k \cdot d^i \quad 21$$

onde k é uma constante do material. Das equações 20 e 21 podemos verificar que H_v será independente da carga apenas quando $i=2$. As amostras sem polimento apresentam as menores variações do índice de Meyer, sendo que as medidas realizadas em atmosfera ambiente (2ª série) não apresentam variação com a carga. Como podemos verificar nas amostras polidas (3ª série) os valores mais próximos de 2 ocorrem para cargas altas, sugerindo que estas

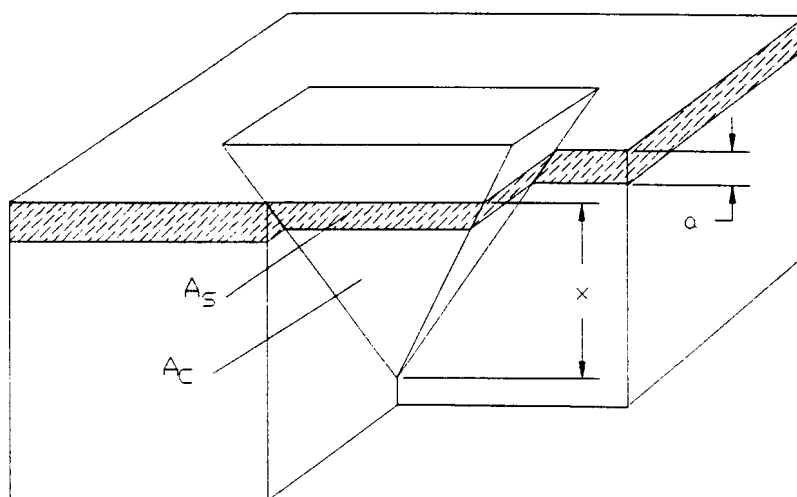


fig.21 - Identação com pirâmide de Vickers para um material apresentando uma camada superficial diferente de seu interior.

devam ser utilizadas rotineiramente para que as medidas de microdureza neste tipo de vidro possam ser comparadas, uma vez que o polimento é procedimento usual em medidas de microdureza.

Tentamos ajustar um modelo para o comportamento da microdureza em função da profundidade da indentação na 3ª série, supondo que a microdureza assumisse um valor H_s , em uma camada superficial de espessura a (figura 21). O volume abaixo desta camada superficial teria um valor de microdureza H_c .

As cargas muito pequenas provocariam marcas de profundidade $x \leq a$ e portanto a medida estaria sendo feita apenas na superfície, resultando num valor igual a H_s para a microdureza; para grandes valores de carga, onde $x \gg a$ os efeitos da superfície seriam

desprezíveis e teríamos um valor H_c . Na região intermediária nos propusémos a utilizar uma média das duas microdurezas, ponderadas pelas áreas de contato do diamante com a superfície. Matematicamente teríamos então $H_v = H_s$ para $x \leq a$, $H_v = H_c$ para $x \gg a$ e para $x > a$

$$H_v = \frac{H_s \cdot A_s + H_c \cdot A_c}{A_s + A_c} \quad 22$$

onde A_s é a área de contato diamante/superfície e A_c é a área de contato diamante/volume

Conhecendo o ângulo do prisma, neste caso de 136° , chegamos à equação:

$$H_v = (H_c - H_s) \cdot \frac{(x-a)^2}{x^2} + H_s \quad 23$$

Consideramos que as medidas de H_v para 25g já esteja na região $x > a$ pois os valores de H_v são sempre crescentes. Para valores de carga próximos de 80 g, consideramos que $x \gg a$, uma vez que a variação de H_v se torna mais branda, e substituímos com isto

$H_v = H_c \approx 190 \text{ kg/mm}^2$ (figura 20). Este valor de H_c foi substituído em (20) e tratamos de ajustar esta equação para a série de dados $H(x)$ determinados experimentalmente, de modo a obtermos estimativas dos valores da microdureza H_g e da espessura da camada superficial. Infelizmente não obtivemos resultados fisicamente viáveis para H_g e a , o que nos leva a supor que a variação de H entre a região superficial e o volume da amostra não se dê na forma de degrau, mas sim de maneira contínua, exigindo um tratamento mais complexo^[41].

III.3 - Espectroscopia óptica

Conseguimos obter amostras de boa qualidade, livres de problemas com OH^- , como podemos verificar pela ausência de absorção na região próxima de 3400 cm^{-1} na fig.22, como era de se esperar pelo baixo grau de água na câmara de fusão, abaixo de 0,05 ppm.

O limite de transmissão no infravermelho de um componente óptico depende da sua espessura x e do seu coeficiente de absorção α . Um estudo quantitativo da fronteira de absorção multifonon permite obter as características de transmissão e, por extrapolação, uma estimativa razoável das perdas intrínsecas na janela de transparência. A partir da lei de Beer-Lambert:

$$T = T_0 \exp(-\alpha'x) \quad 24$$

onde T =transmissão para dado comprimento de onda, pode-se obter um valor aproximado de α' .

Da curva de transmissão da amostra $\text{ZBLAN}_{6,6}$, fig.22, calculamos α' utilizando para T_0 o valor da transmitância a

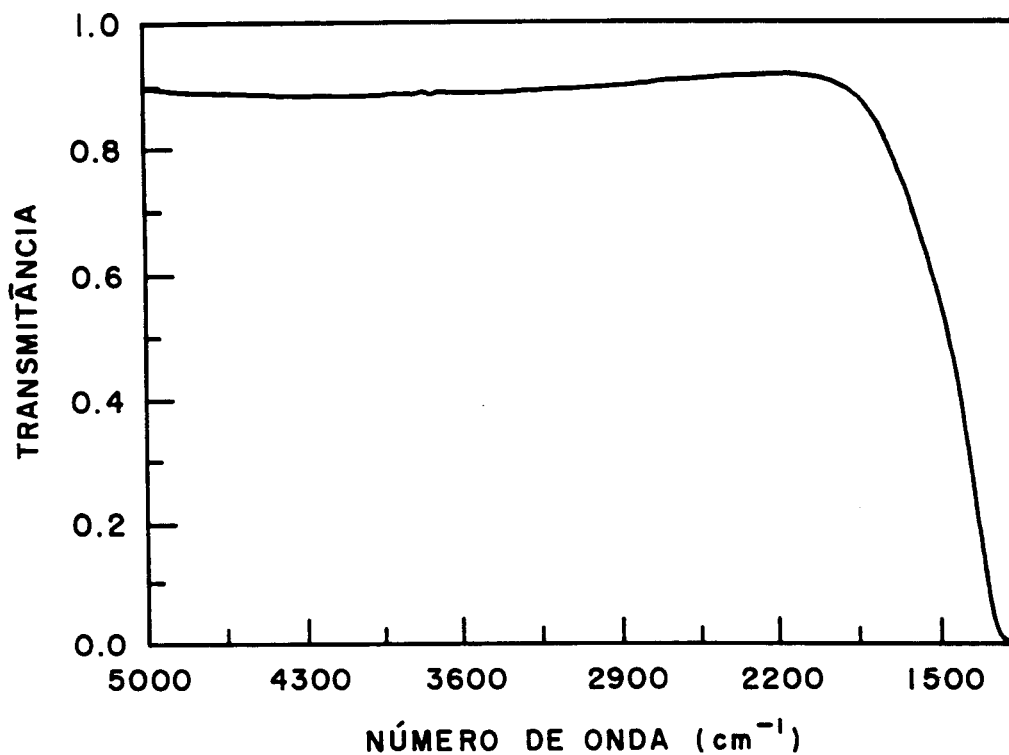


Fig.22 - Transmissão da amostra ZBLAN_{6,6} de espessura 6,6 mm.

2100 cm^{-1} , fig.23. Extrapolando a curva para $\lambda=2,5\mu\text{m}$, onde ocorre o mínimo de perdas, podemos fazer uma estimativa grosseira do valor das perdas ópticas neste comprimento de onda, da ordem de 10^{-3} dB/Km.

A figura 24 mostra a curva de refletividade de uma amostra ZBLAN na região da fronteira multifonômica. O pico próximo de 530 cm^{-1} está associado às vibrações do par $\text{Zr}^{4+}\text{-F}$ e o pico próximo de 250 cm^{-1} se deve às vibrações de $\text{Ba}^{2+}\text{-F}$.

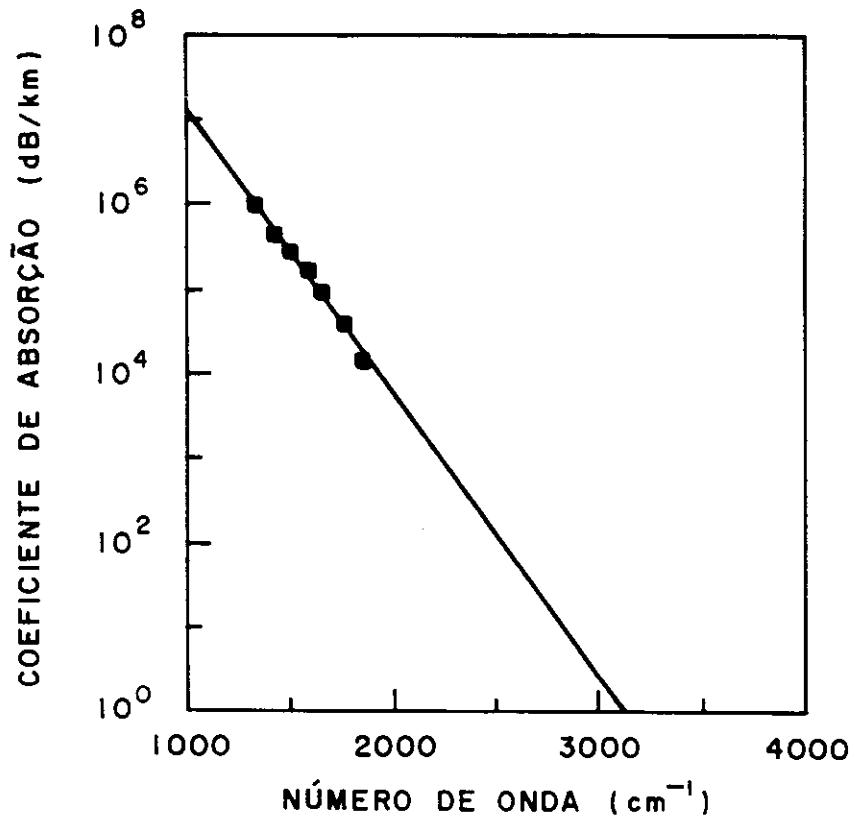


Fig.23 - Coeficiente de absorção da amostra ZBLAN_{6,6}.

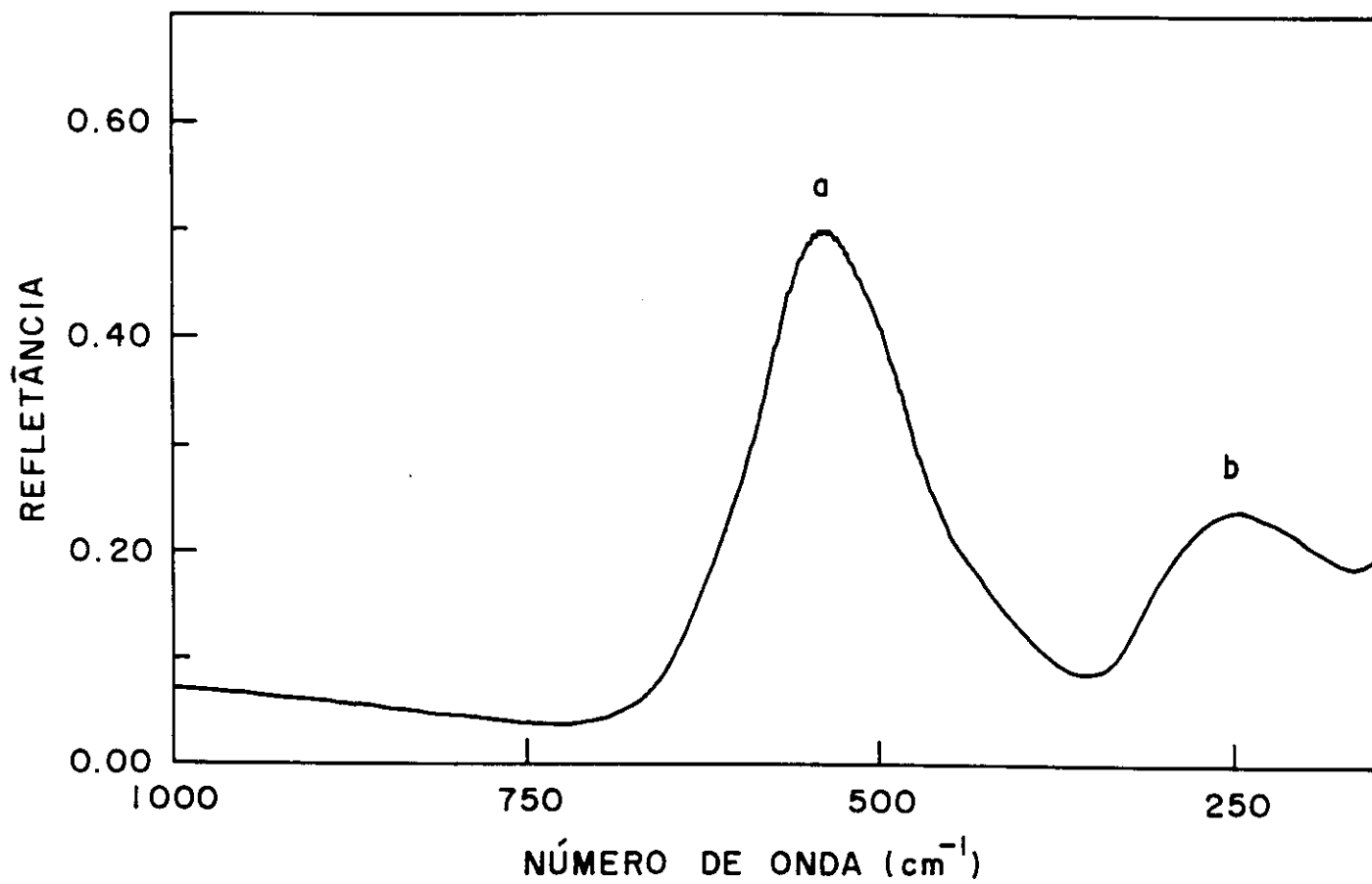


Fig. 24 - Espectro de refletância de um vidro ZBLAN.

CAPÍTULO IV - OUTROS VIDROS FLUOROZIRCONADOS

Pelas limitações encontradas na produção de fibras de baixa atenuação dos vidros de fluoretos, o interesse deslocou-se parcialmente de fibras para uso em telecomunicações para dispositivos ópticamente ativos. Diversas pesquisas tem sido realizadas com dopagens de elementos de transição, para a determinação do seu papel na atenuação óptica, e com terras raras como dopantes, para uso em fibras laser, amplificadores e conversores de energia^[42].

Neste capítulo trataremos do vidro ZBLAN dopado com alguns metais de transição e terras raras. Estudaremos também o vidro ZBLALi interessante por sua variação do índice de refração e de suas propriedades de condutividade iônica com a concentração de lítio.

IV.1 - Vidros ZBLAN Dopados

A composição básica utilizada foi o ZBLAN_{6,6}, com os dopantes substituindo os elementos de raio iônico mais próximos. Na tabela X apresentamos as diversas composições estudadas.

As amostras resultantes são apresentadas na figura 25. Fizemos medidas de algumas propriedades físicas fundamentais nestes vidros, apresentadas na tabela XI.

Tabela X - Composições ZBLAN dopadas.

Denominação (nº da amostras)	Composição (mol %)					Dopante	
	ZrF ₄	BaF ₂	LaF ₃	AlF ₃	NaF	mol %	com pos to
ZBLAN-1,0Mn(27)	56.8	27.9	3.1	4.8	6.4	1.0	MnF ₂
ZBLAN-0,1Cr(15)	57	28.0	3.3	5.0	6.6	0.1	CrF ₃
ZBLAN-0,5Cr(16)	57	28.0	3.3	5.0	6.2	0.5	CrF ₃
ZBLAN-0,5Ni(23)	56.9	28.0	3.2	4.9	6.5	0.5	NiF ₂
ZBLAN-1,0Ni(22)	56.8	27.9	3.1	4.8	6.4	1.0	NiF ₂
ZBLAN-3,0Pb(52)	56.4	27.5	2.7	4.4	6.0	3.0	PbF ₂
ZBLAN-0,5Nd(28)	56.9	28	3.2	4.9	6.5	0.5	NdF ₃
ZBLAN-1,0Nd(35)	56.8	27.9	3.1	4.8	6.4	1.0	NdF ₃
ZBLAN-0,5Pr(36)	56.9	28	3.2	4.9	6.5	0.5	PrF ₃
ZBLAN-1,0Pr(29)	56.8	27.9	3.1	4.8	6.4	1.0	PrF ₃
ZBLAN-0,5Eu(17)	56.9	28	3.2	4.9	6.5	0.5	EuF ₃
ZBLAN-1,0Eu(37)	56.8	27.9	3.1	4.8	6.4	1.0	EuF ₃
ZBLAN-1,0(Mn+Nd) (20)	56.6	27.7	2.9	4.6	6.2	1.0 1.0	MnF ₂ N dF ₃



Fig.25 - Algumas das amostras de vidro ZBLAN dopado, produzidas em nossos laboratórios.

Podemos observar que a incorporação de PbF_2 ao vidro ZBLAN provoca um aumento do índice de refração (a composição básica $\text{ZBLAN}_{6,6}$ tem $n \approx 1,509$), sendo por isto utilizada normalmente na composição do núcleo de préformas. As demais dopagens não provocam grandes alterações do índice de refração, densidade, constantes elásticas nem na microdureza, provavelmente devido à baixa concentração dos dopantes.

Faltando as páginas 59 e 60 no original.

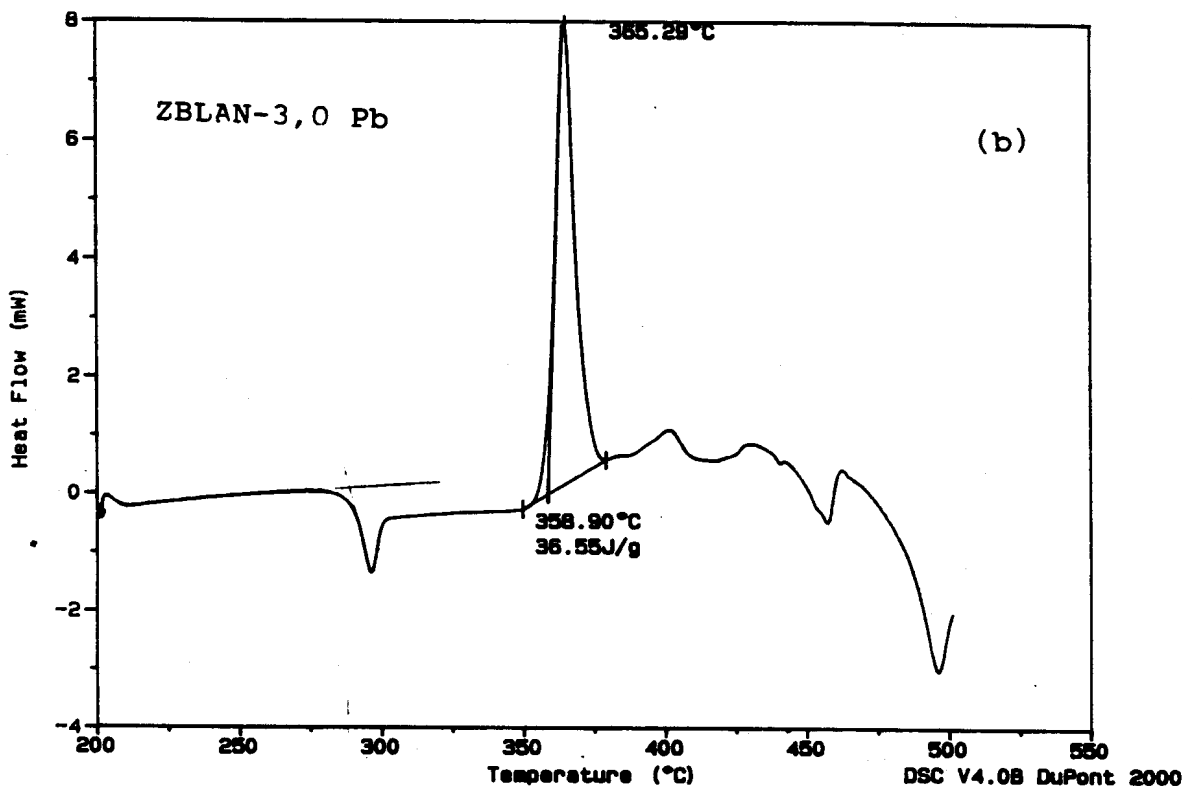
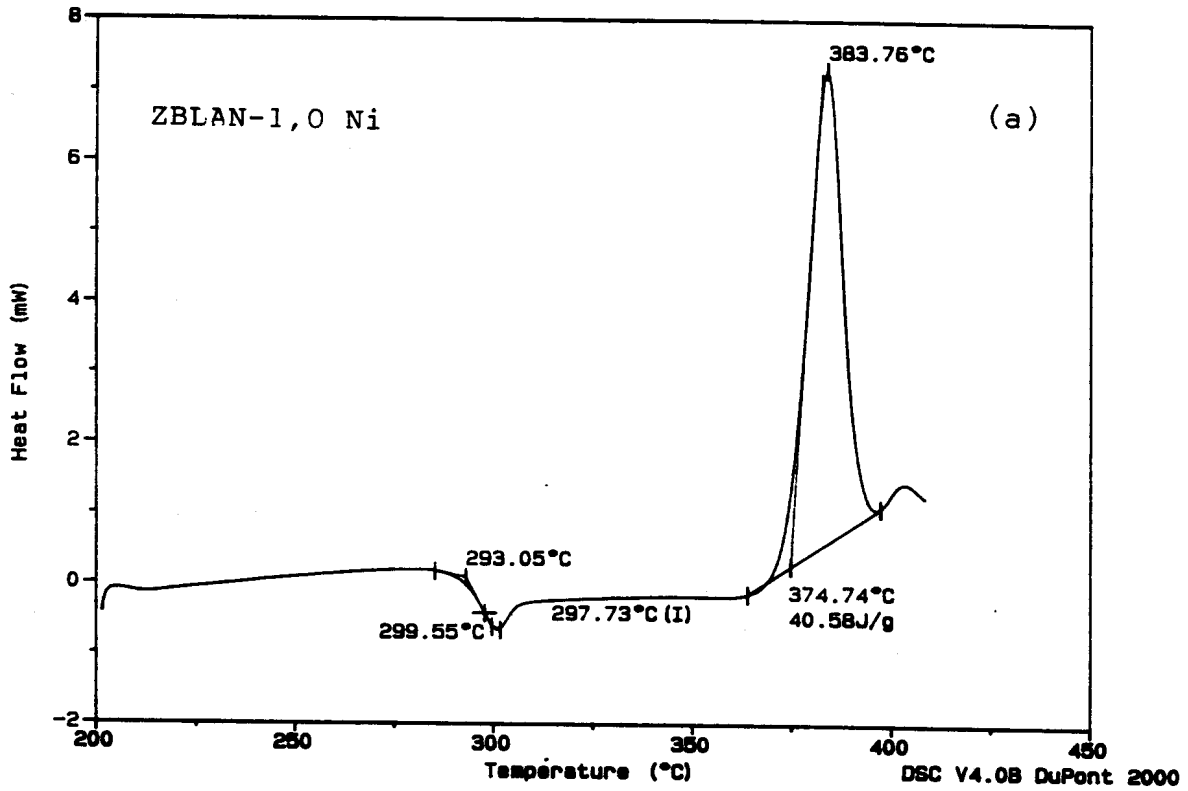


Fig.26 - Curvas de DSC para vidros ZBLAN dopados com 1% de Ni(a) e 3% de Pb(b), a 10 °C/min.

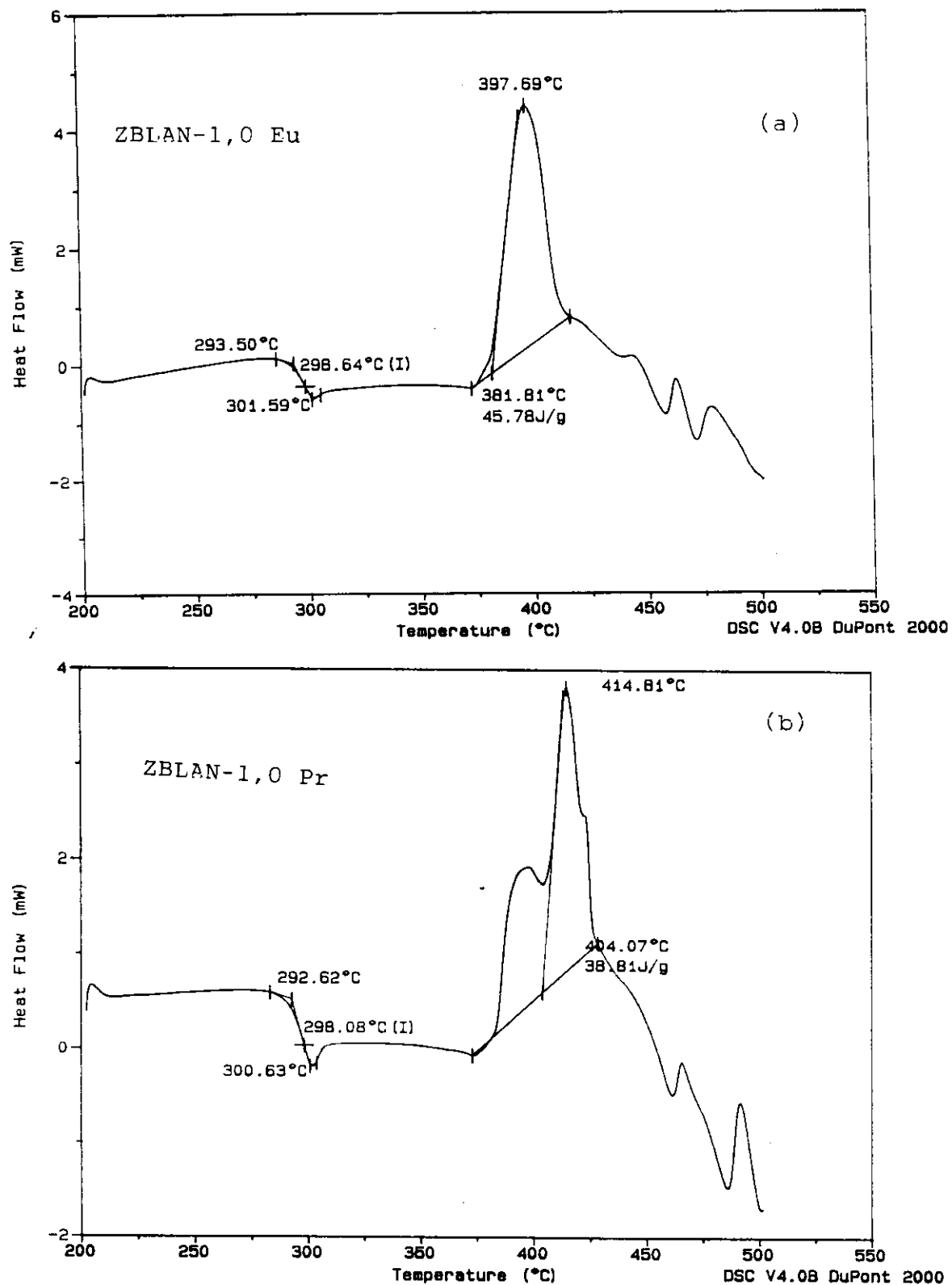


Fig.27 - Curvas de DSC para vidros ZBLAN dopados com 1% de Eu(a) e 1% de Pr(b), a 10 °C/min.

IV.1.2 - Propriedades Ópticas

Uma descrição das propriedades ópticas de vidros de fluoretos estaria incompleta se não mencionasse as propriedades de fluorescência. Embora o interesse inicial por estes vidros fosse devido à sua transparência, a descoberta de sua aptidão para a fluorescência e conversão de energia criou novas possibilidades dentre as quais fibra laser e amplificadores.

Na tabela XIII apresentamos algumas bandas de absorção, obtidas por espectroscopia VIS-IV em um vidro ZBLAN com Eu e outro com Pr.

Tabela XIII - Bandas de absorção em vidros ZBLAN dopados com Eu (nível fundamental 7F_0) e com Pr (nível fundamental 3H_4).

Eu		Pr	
Banda (cm^{-1})	Transição	Banda (cm^{-1})	Transição
		21960-22590-23220	$^3H_4 - ^1I_6$
4510-4547-4597	$^7F_1 - ^7F_6$	16700-16970-17300	$^3H_4 - ^1D_2$
4764-4836-4878	$^7F_0 - ^7F_6$	9800	$^3H_4 - ^1G_4$
3720-3800-3900	$^7F_0 - ^7F_5$	6600-6900-7113	$^3H_4 - ^3F_4$
2848-2967-20020	$^7F_0 - ^7F_4$	6225-6500-6900	$^3H_4 - ^3F_3$
		4750-5150-5600	$^3H_4 - ^3F_2$
		4250	$^3H_4 - ^3H_6$
		2095-2141-2190	$^3H_4 - ^3H_5$

Observa-se que as bandas são largas nestes vidros, chegando a ocorrer superposições.

Para estes vidros mostramos na fig 28 o espectro de luminescência que obtivemos. Na tabela XIV identificamos as transições associadas a alguns picos de luminescência. Como

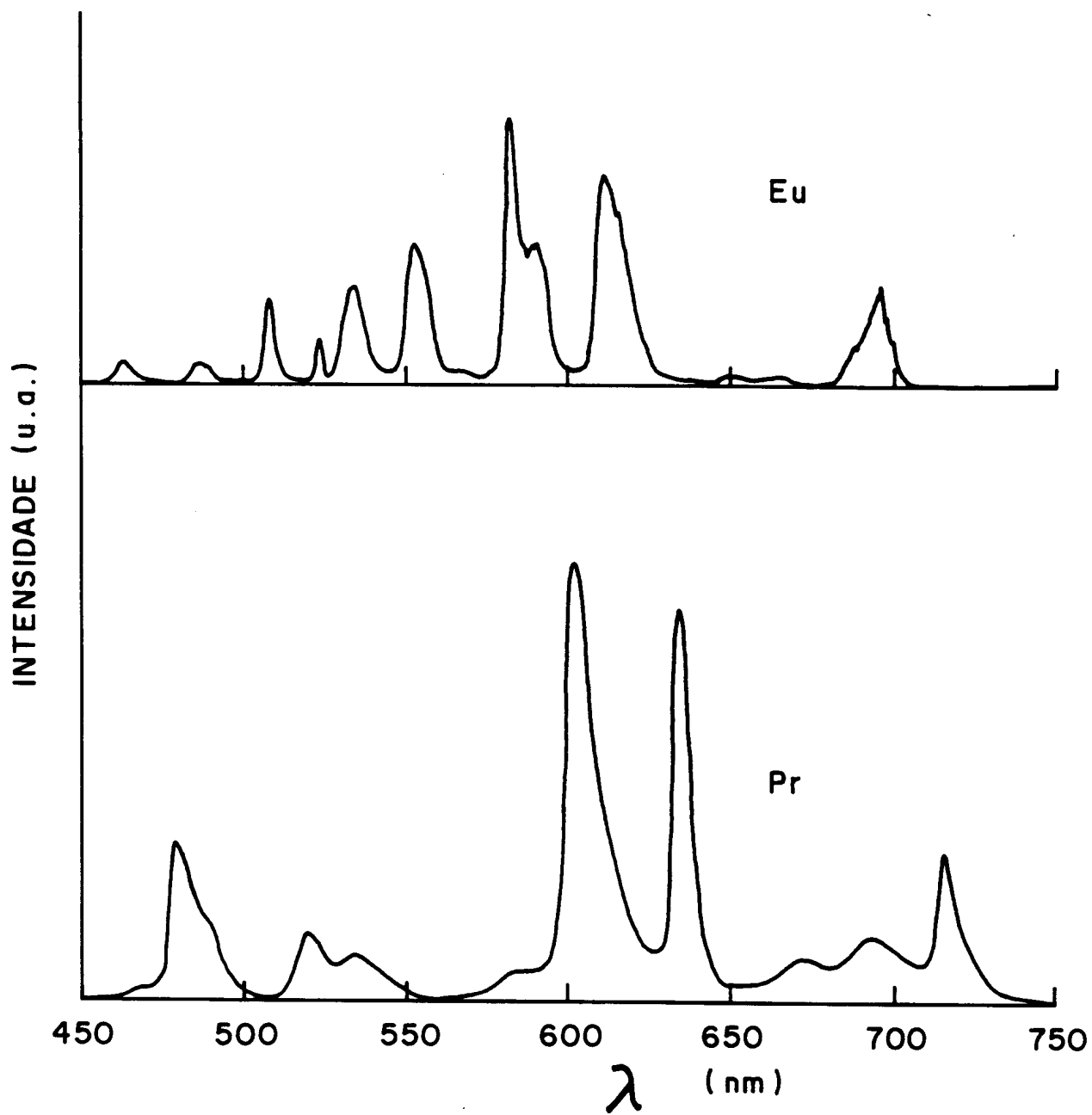


Fig.28 - Espectro de luminescência de vidro ZBLAN dopado com Eu (bombeado em 385nm) e Pr (bombeado em 443nm).

Tabela XIV - Luminescência do vidro ZBLAN com Pr e do vidro com Eu.

Eu		Pr	
Pico (nm)	Transição	Pico (nm)	Transição
524	${}^5D_3-{}^7F_6$ ${}^5D_0-{}^7D_0$	521	${}^3P_{1,0}-{}^3H_4$
534	${}^5D_1-{}^7F_1$	536	${}^3P_{1,0}-{}^3H_5$
553	${}^5D_1-{}^7F_2$	588	${}^1D_2-{}^3H_4$ ${}^3P_0-{}^3H_6$
585	${}^5D_0-{}^7F_3$	602	${}^1D_2-{}^3F_2$ ${}^3P_0-{}^3F_2$
591	${}^5D_0-{}^7F_1$	634	${}^3P_{1,0}-{}^3F_2$ ${}^3P_0-{}^3F_2$
611	${}^5D_0-{}^7F_2$	672	${}^1P_{0,1}-{}^3F_3$ ${}^1D_2-{}^3H_5$
698	${}^5D_1-{}^7F_5$ ${}^5D_0-{}^7F_4$	716	${}^1I_3-{}^3F_3$ ${}^3P_0-{}^3F_4$

algumas bandas se superpõe fica difícil definir com exatidão a transição, assim indicamos mais de uma possibilidade para alguns picos de luminescência do Pr. Estudos mais detalhados de luminescência em vidros ZBLAN e fluorindatos dopados com terras raras vêm sendo desenvolvidos por Celso X. Cardoso, No DFCM-IFQSC.

IV.2 - Influência da Concentração de LiF nas Propriedades do Vidro ZBLALi

Materiais vítreos tem um potencial maior que os cristalinos para aplicações como eletrólitos sólidos, devido a apresentarem maior condutividade iônica, ausência de contorno de grãos, ampla variedade de composições químicas, propriedades isotrópicas, facilidade de obtenção nas mais diversas formas e facilidade de fabricação de filmes finos. O lítio aumenta a condutividade de alguns sistemas óxidos, seria portanto de interesse investigar o seu comportamento em matrizes vítreas que já apresentem condutividade iônica intrínseca, como no caso de vidros de fluoretos onde o F^- é responsável pela condução. Além das propriedades elétricas os vidros contendo LiF mostram-se também bastante estáveis frente à nucleação e com uma janela de transmissão tão extensa no infravermelho como a dos fluorozirconados. Com isto, estes materiais são bons candidatos à fabricação de pré-formas para fibras ópticas, podendo o índice de refração ser variado com o teor de LiF na composição.

Preparamos vidros com Li cujas composições estão listadas na tabela XV.

Observa-se na tabela XVI um decréscimo do índice de refração e um aumento na microdureza com a concentração de

Tabela XV - Composições ZBLALi, com concentrações em mol %.

	ZrF ₄	BaF ₂	LiF	LaF ₃	AlF ₃
ZBLALi ₁₀	56	25	10	5	4
ZBLALi ₂₁	50	20	21	5	4
ZBLALi ₃₀	47	14	30	5	4

LiF. O comportamento do índice de refração se deve à menor polarizabilidade do Li em relação ao Zr e Ba.

As constantes elásticas não apresentam variações significativas.

Tabela XVI - Propriedades gerais de vidros ZBLALi. Os erros são $\Delta n = \pm 0,001$, $\Delta \rho = \pm 0,02$, $\Delta E = \pm 2$, $\Delta G = \pm 1$, $\Delta K = \pm 3$, $\Delta \nu = \pm 0,01$, $\Delta H_v = \pm 10$.

Vidros	n	ρ g/cm ³	E GPa	G GPa	K GPa	ν	H_v kg/mm ³
ZBLALi ₁₀	1.514	4.46	55	21	47	0.31	201
ZBLALi ₂₁	1.507	4.16	53	21	45	0.30	205
ZBLALi ₃₀	1.498	4.21	59	23	47	0.29	233

Pela técnica de DSC obtivemos para a composição ZBLALi₂₁: $T_g = 246 \pm 2$ °C, $T_x = 346 \pm 2$ °C e $T_p = 363 \pm 2$ °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. Estes valores estão abaixo dos normalmente observados para o vidro ZBLAN, entretanto a estabilidade destes vidros é bastante alta: $(T_x - T_g) = 100$ °C, $H = 0,41$ e $S = 6,9$ °C, em relação aos vidros ZBLAN apresentados. Por medidas de dilatométrica obtivemos o coeficiente de dilatação térmica, α , e a temperatura de amolecimento, T_s , para os vidros ZBLALi₁₀, $\alpha = 158 \cdot 10^{-7}$ °C⁻¹ e $T_s = 303$ °C, e ZBLALi₂₁, $\alpha = 187 \cdot 10^{-7}$ °C⁻¹ e $T_s = 319$ °C, estando os valores de α abaixo dos observados para os vidros ZBLAN.

Medimos a viscosidade das composições ZBLALi₁₀ e ZBLALi₃₀ (figura 29). Observamos uma redução da viscosidade com a concentração de Li. A energia de ativação para o ZBLALi₁₀ é de

776 kJ/mol e a do $ZBLiLi_{30}$ é de 1002 kJ/mol.

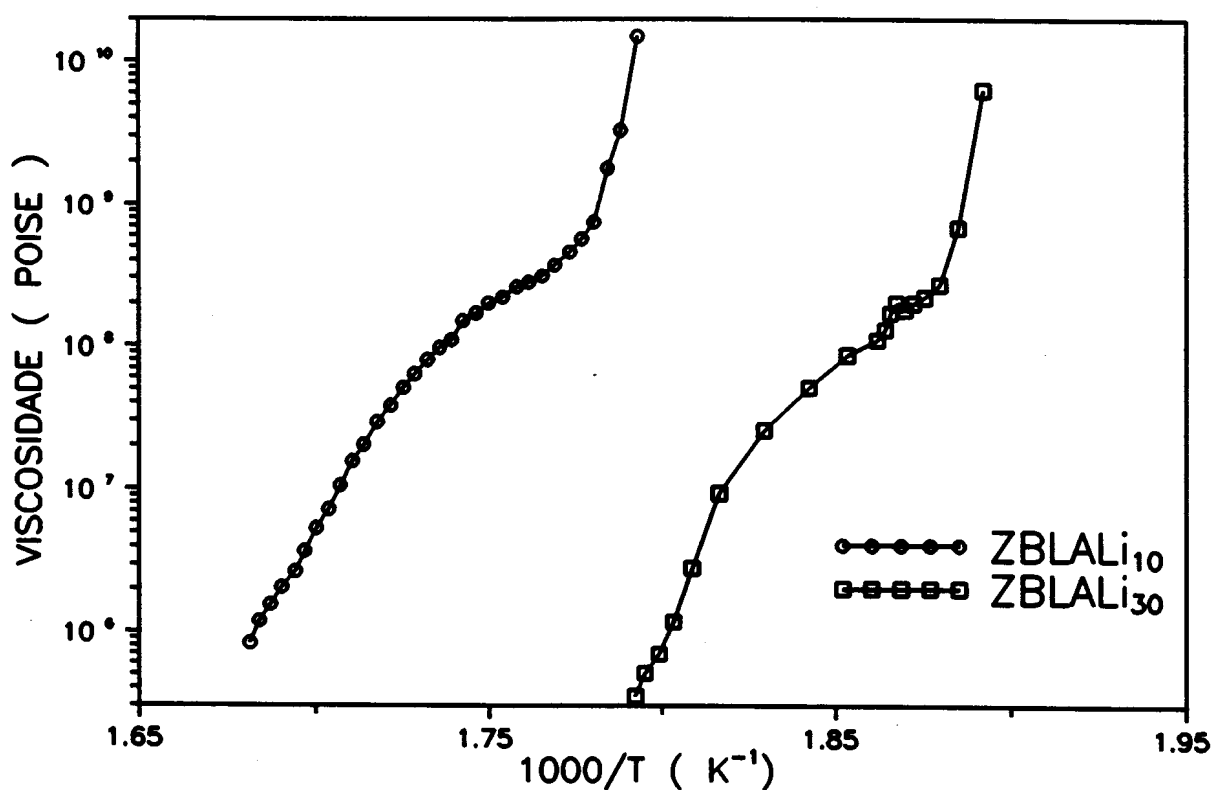


Fig.29 - Viscosidade dos vidros $ZBLiLi_{10}$ e $ZBLiLi_{30}$.

IV.2.1 - Condutividade iônica dos vidros $ZBLiLi$

Os vidros de fluoretos de metais pesados são geralmente condutores iônicos, com os íons F^- responsáveis pela condutividade. Entretanto Tatsumisago et al.^[43] sugeriram que altas concentrações de metais alcalinos tornam estes vidros condutores catiônicos. A verificação do tipo de condutividade é assunto de colaboração entre o Grupo de Materiais com o Prof. Dr Pedro Donoso do Grupo de RMN

e não será tratada especificamente no presente trabalho.

Nos vidros ZBLALi₁₀ e ZBLALi₃₀ medimos a condutividade ac, pelo método de impedâncias complexas, a diversas temperaturas (figura 30).

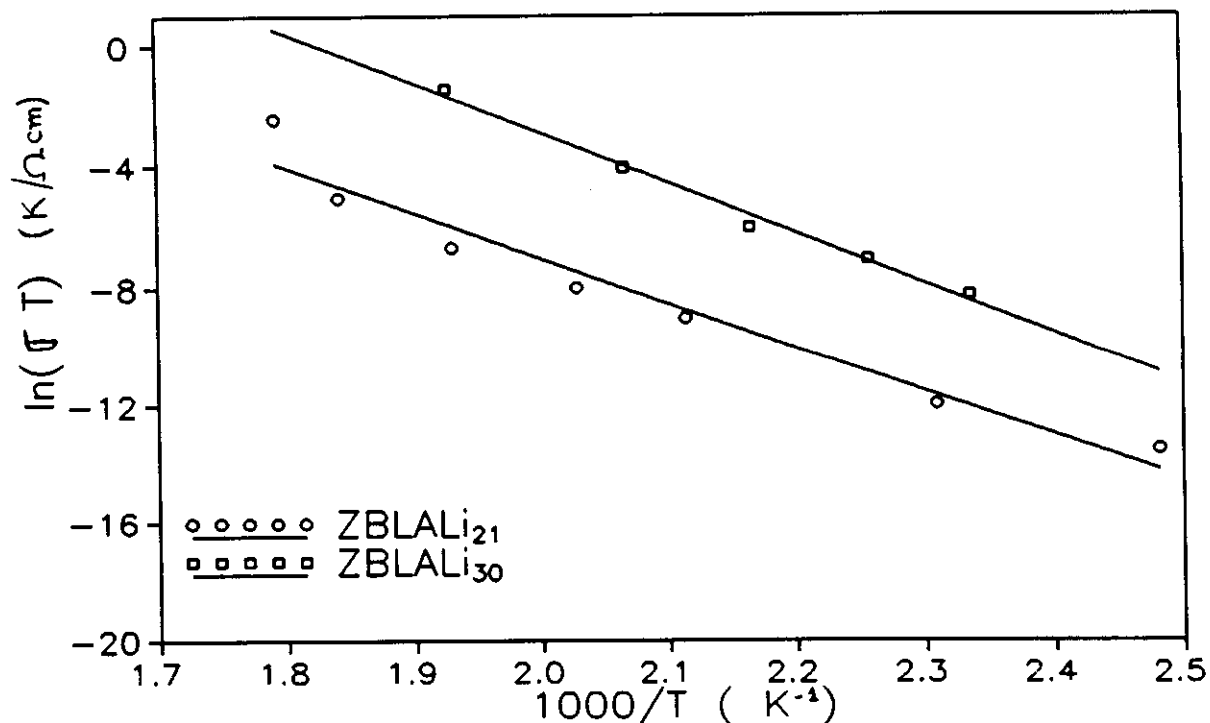


Fig.30 - Condutividade iônica dos Vidros ZBLALi₂₁ e ZBLALi₃₀.

A condutividade σ_e exibe um comportamento tipo Arrhenius:

$$\sigma_e = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad 25$$

onde σ_0 é um fator pré-exponencial e E_a é a energia de ativação para a condutividade.

Verificamos que a condutividade aumenta com a concentração de Li.

A energia de ativação para o vidro ZBLALi₂₁ é de 1,24 eV e a do vidro ZBLALi₃₀ é de 1,38 eV.

CAPÍTULO V - FIBRAS DE VIDROS DE FLUORETOS

Para a aplicação de fibras de vidros de fluoretos em telecomunicações, tais como em ligações transcontinentais, é necessário o surgimento de novas técnicas de purificação dos produtos de partida ou de técnicas de produção dos vidros que possibilitem atingir os ultra baixos valores teóricos de perdas ópticas. As dificuldades encontradas pelos grupos que pesquisam nestes sentidos tem sido imensas, o que levou a uma redução no interesse de tais vidros para aplicações de longo alcance. Por outro lado aplicações que exigem apenas perdas moderadas ganharam destaque. Para esta segunda categoria de vidros podemos destacar as seguintes aplicações:

-Fibra Laser e Amplificadores

Alguma fibras de fluoretos são intencionalmente dopadas com elementos opticamente ativos, como os lantanídeos e os actinídeos para induzir fluorescência. Uma vez que a fluorescência ocorra existe a possibilidade de promover a ação laser ou mesmo de amplificação em um ou mais comprimento de onda onde o material fluoresça. Atualmente já foram feitos lasers com os seguintes elementos: Nd^{3+} (1,05 e 1,354 μm), Er^{3+} (1,56 e 2,72 μm), Ho (1,38 μm) e Tm^{3+} (2,3 μm).

-Dispositivos de Conversão de Energia

No processo de conversão de energia dois fótons podem ser

absorvidos pelo material fluorescente com o qual o vidro de fluoreto seja dopado e posteriormente um único fóton de maior energia é emitido. Quimby et al.^[44] obtiveram, através da absorção de radiação infravermelha a $1,06 \mu\text{m}$ com emissão em luz verde a $0,55 \mu\text{m}$, em vidro contendo Yb e Er. Okeda et al.^[45] reportaram re-emissões tanto em $0,65 \mu\text{m}$ (vermelho) quanto em $0,55 \mu\text{m}$ (verde) em vidros baseados em $\text{AlF}_3\text{-ZrF}_4$ contendo Er, ao ser bombeado a $0,807 \mu\text{m}$. Uma possibilidade de utilização deste fenômeno seria em dispositivos rastreadores de feixes laser IV para aplicações militares e em laboratórios.

-Laser Cirúrgico

Cirurgias com laser de CO_2 ($10,6 \mu\text{m}$) já ocorrem, com vantagens sobre técnicas usuais, por reduzir sangramento e exercer menor pressão sobre os tecidos. Wolbarsht^[46] entretanto demonstrou que uma mudança de comprimento de onda do laser, de $10,6$ para $2,9 \mu\text{m}$, próximo da banda fundamental de absorção da água, aumentaria o coeficiente de absorção de energia nos tecidos reduzindo a espessura onde ocorre esta absorção. Com isto ajustes de lasers de Er:YAG ($2,94 \mu\text{m}$) e Er em vidros ZBLAN ($2,70 \mu\text{m}$) para estas aplicações vêm sendo pesquisadas. Nestes comprimentos de onda fibras de vidros de fluoretos com perdas abaixo de outros sistemas já estão disponíveis comercialmente e serviriam para transporte de energia dos lasers. Um dos problemas a ser solucionado ainda seria um revestimento que impedisse a corrosão da fibra pelos líquidos do corpo.

-Sensor Químico

Pruss et al.^[47] relataram o sensoriamento de concentração de metano de até 1% usando uma fibra fluorozirconada acoplada a um detetor. Tal concentração está abaixo dos limites de risco de explosão, que é um perigo presente em minas. Pruss^[48] também mostrou a viabilidade de monitoração e conseqüente controle de agentes anestésicos através da utilização de fibras de fluoretos nas vias respiratórias do paciente, durante a cirurgia.

-Termometria Remota

A menor temperatura que pode ser detectada por fibra fluorozirconada, associada a um detetor de selênio é de 50 °C enquanto que para fibra de sílica com detetores com detetor de germânio é de 200 °C.

As técnicas utilizadas na obtenção de fibras e preformas serão discutidas neste capítulo.

V.1 - Preformas

Para a ocorrência de reflexão interna total de um sinal eletromagnético na fronteira de um material é necessário que o índice de refração do material externo seja menor que o do material em questão. Portanto, para assegurarmos que a propagação do sinal se faça somente ao longo de um vidro, com um mínimo de perdas pela superfície, usamos duas composições acopladas: a interna, por onde se processa a transmissão, chamada núcleo e a externa, com menor índice de refração, chamada de casca ou bainha.

Trataremos de três técnicas para a obtenção de préformas de vidros de fluoretos com núcleo-bainha. A primeira foi proposta por Mitachi et al.^[49] e consiste em verter a composição da casca em molde pré-aquecido, a temperatura próxima de T_g ; o molde é invertido derramando a parte central do vidro e formando um tubo. A composição do núcleo é então vertida neste tubo (figura 31) formando uma préforma que será então levada num forno para recozer, ainda no molde, a uma temperatura ligeiramente inferior a T_g .

Clark et al.^[50] propuseram recentemente uma técnica similar, onde após verter a composição da casca no molde pré-aquecido, o escoamento da parte central é feito abrindo-se uma comporta na base do molde, ao mesmo tempo em que se despeja a composição do núcleo; decorrido o tempo necessário para a composição do núcleo ficar próxima da base a comporta é fechada (figura 32). Em seguida se fará o recozimento da mesma forma que na técnica de Mitachi.

A terceira técnica foi proposta por Tran et al.^[51] e baseia-se num molde giratório, mantido num forno aberto na duas extremidades. O sistema todo é fixado num trilho que pode ser posto na horizontal ou na vertical. Após verter-se uma quantidade determinada da composição da bainha no molde, este é colocado na horizontal e posto a girar em 5000 rpm, formando uma casca de vidro na parede do molde. O sistema então é colocado na vertical e a composição do núcleo é vertida (figura 33).

Fabricamos préformas pelos três métodos e pudemos observar que o método de Clark et al. tem sobre os outros dois a vantagem da drenagem da parte central da bainha ser feita simultaneamente com o derrame do núcleo. Este processo evita que a superfície da casca

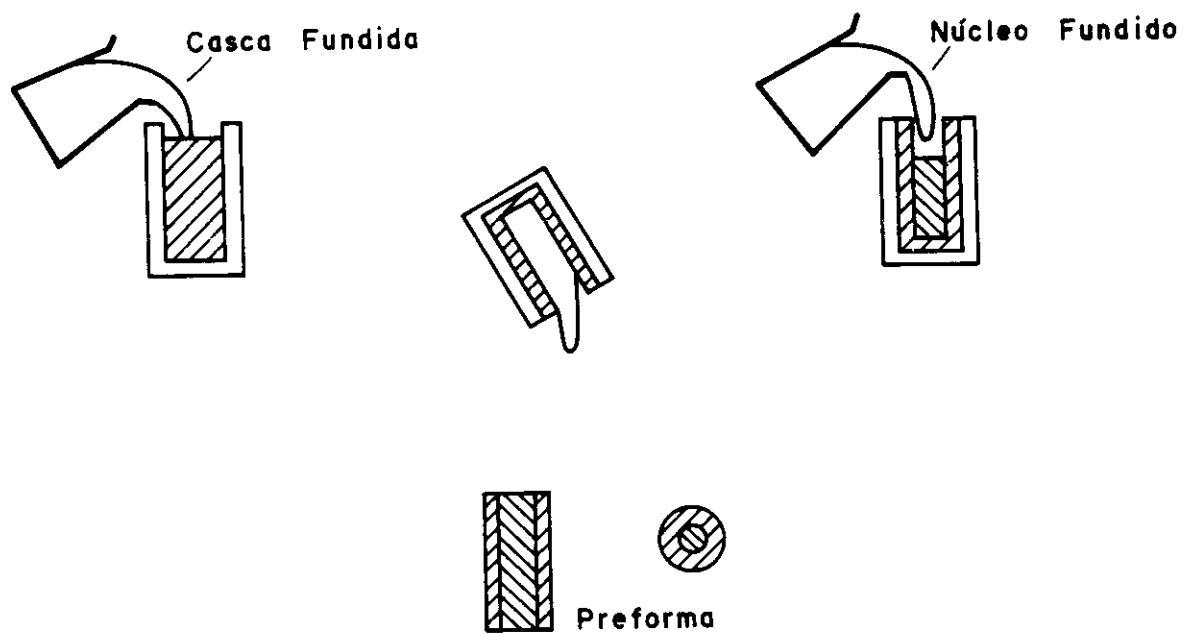


Fig.31 - Método de Mitachi et al. para a preparação de préformas.

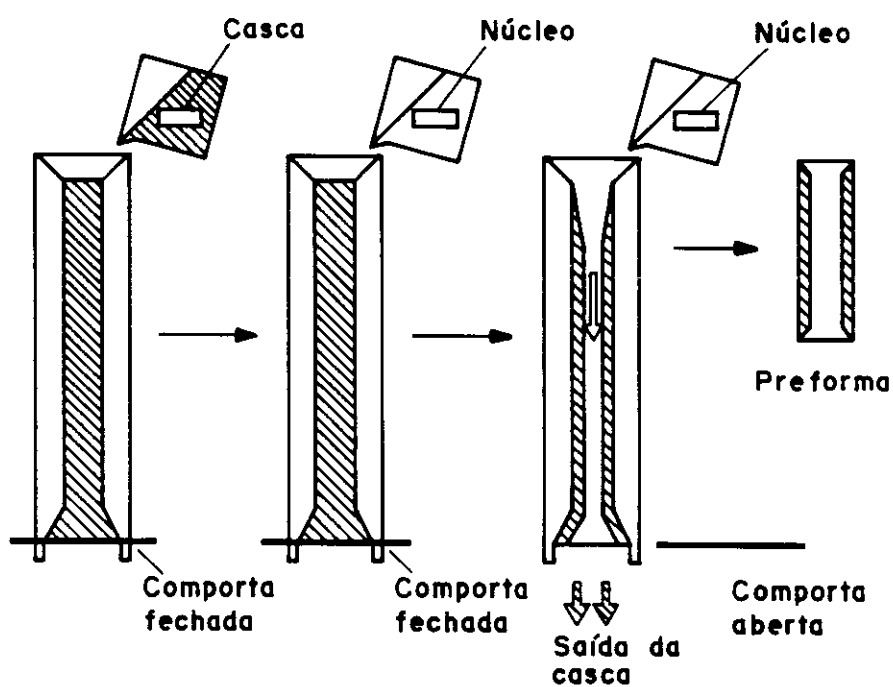


Fig.32 - Método de Clark et al. para a produção de préformas.

FUNDIÇÃO ROTATÓRIA

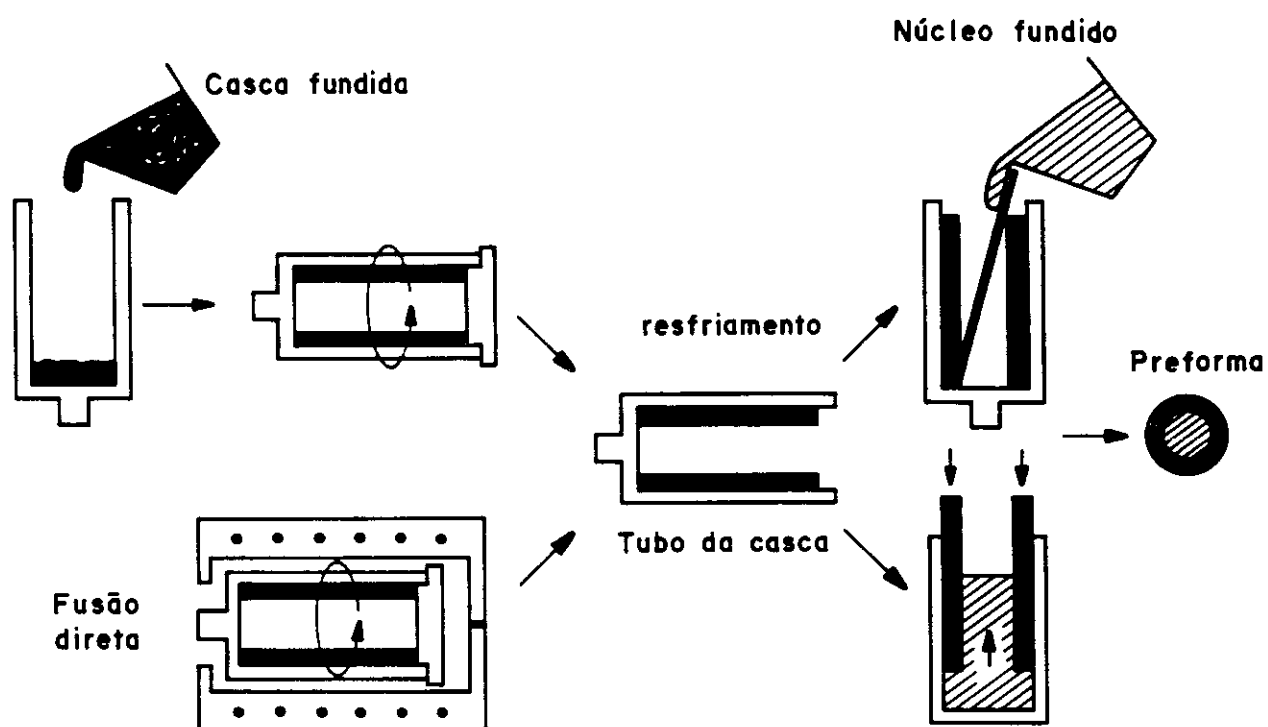


Fig.33 - Método de Tran et al. para a preparação de préformas.

seja exposta ao ar e se resfrie, e impede choque térmico ou o surgimento de nucleação ao ser aquecida pelo contato com o núcleo mais quente. Tanto no processo de Mitachi quanto no de Clark o molde é inicialmente retirado do forno, a préforma fabricada e então o sistema inteiro é levado para recozer; com isto o controle completo da temperatura do molde não pode ser feito, Por outro lado no método de Tran, o molde está no forno, com temperatura controlada durante todo o processo (para o método de Clark uma adaptação pode ser feita neste sentido). As grandes vantagens do método de Tran são: a espessura da casca mais homogênea e, por não haver drenagem da parte central, o uso de menor quantidade de material fundido para a casca.

Em todos os métodos alguns problemas podem ocorrer:

-Nucleação - Uma das causas da nucleação pode ser a temperatura do molde: ela deve ser próxima de T_g . Nos processos de Mitachi e Tran a formação de núcleos na interface casca-núcleo pode ocorrer no processo de reaquecimento da casca quando esta entra em contato com o núcleo mais quente. A temperatura de recozimento deve ser próxima ou a mesma do molde onde foram vertidos os vidros. Para as composições ZBLAN e ZBLALi 260 °C é uma boa temperatura de recozimento. Ajustes de composição, procurando maior estabilidade são essenciais para a obtenção de bons vidros.

-Formação de Bolhas - As bolhas provêm de duas causas, o aprisionamento de gás inerte da câmara de luvas durante o processo de verter os vidros e, principalmente, pela contração que o vidro sofre durante o resfriamento. Como a parte mais externa do núcleo

resfriará primeiro, o vidro contrairá nesta região puxando material da parte central, mais quente e ainda viscoso. Como a viscosidade está aumentando rapidamente alguns destes vazios não podem ser deslocados para a superfície superior e é comum observarmos bolhas ao longo do eixo de uma préforma, (figura 34). Uma prática que reduz bolhas é esperar os vidros resfriarem e portanto se contraírem ainda nos cadinhos de fusão. Por exemplo, os vidros ZBLAN são fundidos a temperaturas próximas de 850 °C e antes de vertê-los esperamos que atinjam temperaturas próximas de 650 °C, quando a viscosidade permite ainda serem vertidos.

-Trincas - Uma causa pode ser a temperatura do molde muito baixa. Outro fator pode ser o recozimento inadequado. É necessário ao menos meia hora de recozimento para eliminar tensões nos vidros seguido de um resfriamento muito lento. Outra causa de trincas pode ser uma diferença muito grande entre os coeficientes de dilatação da casca e do núcleo, o que gera uma tensão axial dada por^[52]

$$\sigma = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot (T - T_g)}{(R/r)^2 \cdot (1 - \mu)} \cdot E \quad 26$$

onde α_1 e α_2 são os coeficientes de dilatação térmica do núcleo e da bainha, respectivamente, T é a temperatura ambiente, E é o módulo de Young, μ é o coeficiente de Poisson, r é o raio do núcleo e R o da bainha. Os módulos elásticos são supostos iguais para as duas composições.

Problemas com tensões ocorreram quando tentamos utilizar a composição ZBLAN_{6,6} como núcleo e ZBLAN_{16,6} como casca, para as quais $\Delta\alpha = 43 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, provocando trincas nas préformas (figura

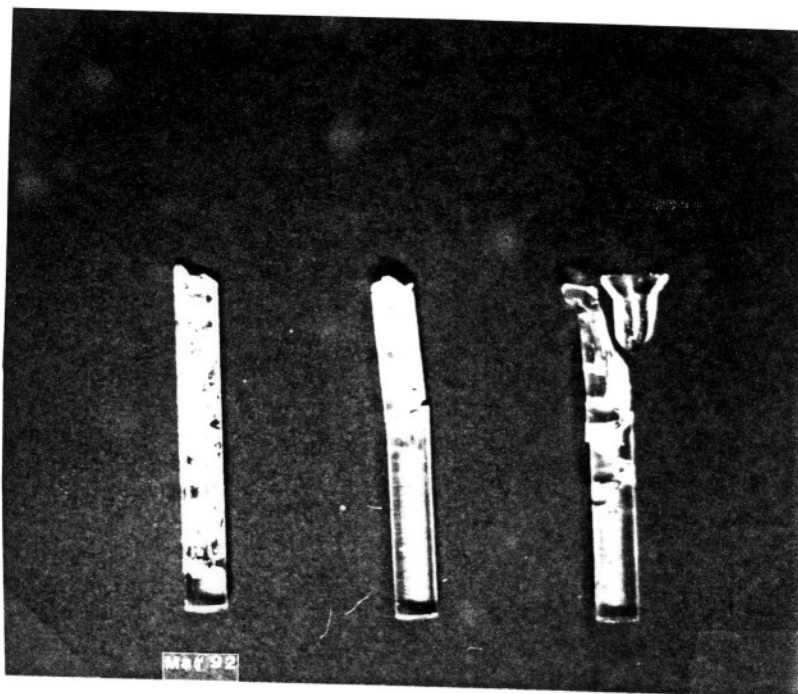
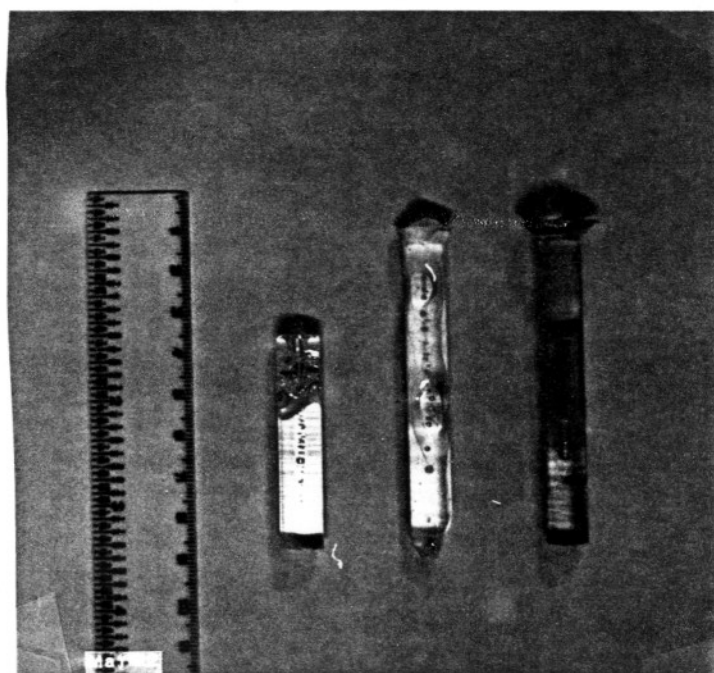


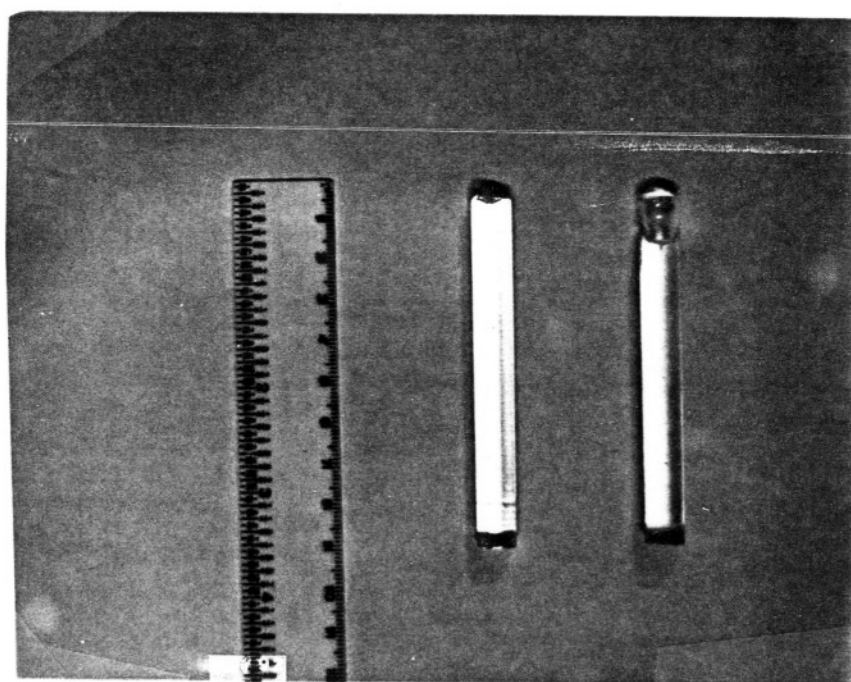
Fig.34 - Préformas com trincas.

34). O mesmo ocorreu quando tentamos a composição $ZBLAN_{20}^*$ ($53ZrF_4$, $20BaF_2$, $4LaF_3$, $3AlF_3$ e $20NaF$ em mol %) como núcleo e a composição $ZBLALi_{10}$ como casca.

Na figura 35 apresentamos préformas da composição $ZBLALi$ ($53ZrF_4-19BaF_2-5LaF_3-3AlF_3-20LiF$ em mol %) como bainha e $ZBLALiP$ ($51ZrF_4-16BaF_2-5LaF_3-3AlF_3-20LiF-5PbF_2$, em mol %) como núcleo. Para estas préformas $\Delta\alpha=7.10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e não tivemos problemas de trincas. Para uma delas o perfil do índice de refração foi determinado (figura 36), verificando-se uma forma aproximada de degrau, a espessura da bainha seria de aproximadamente 0,85 mm e a diferença de índices da ordem de $1,7.10^{-1}$. Pela suavidade da curva podemos presumir ser esta préforma de boa qualidade, pois pequenas bolhas e núcleos alteram localmente o índice de refração, provocando oscilações na curva. Para o puxamento de fibras as préforma são



(a)



(b)

Fig. 35 - Pré-forma sem trincas, com bolhas (a) e sem bolhas (b).

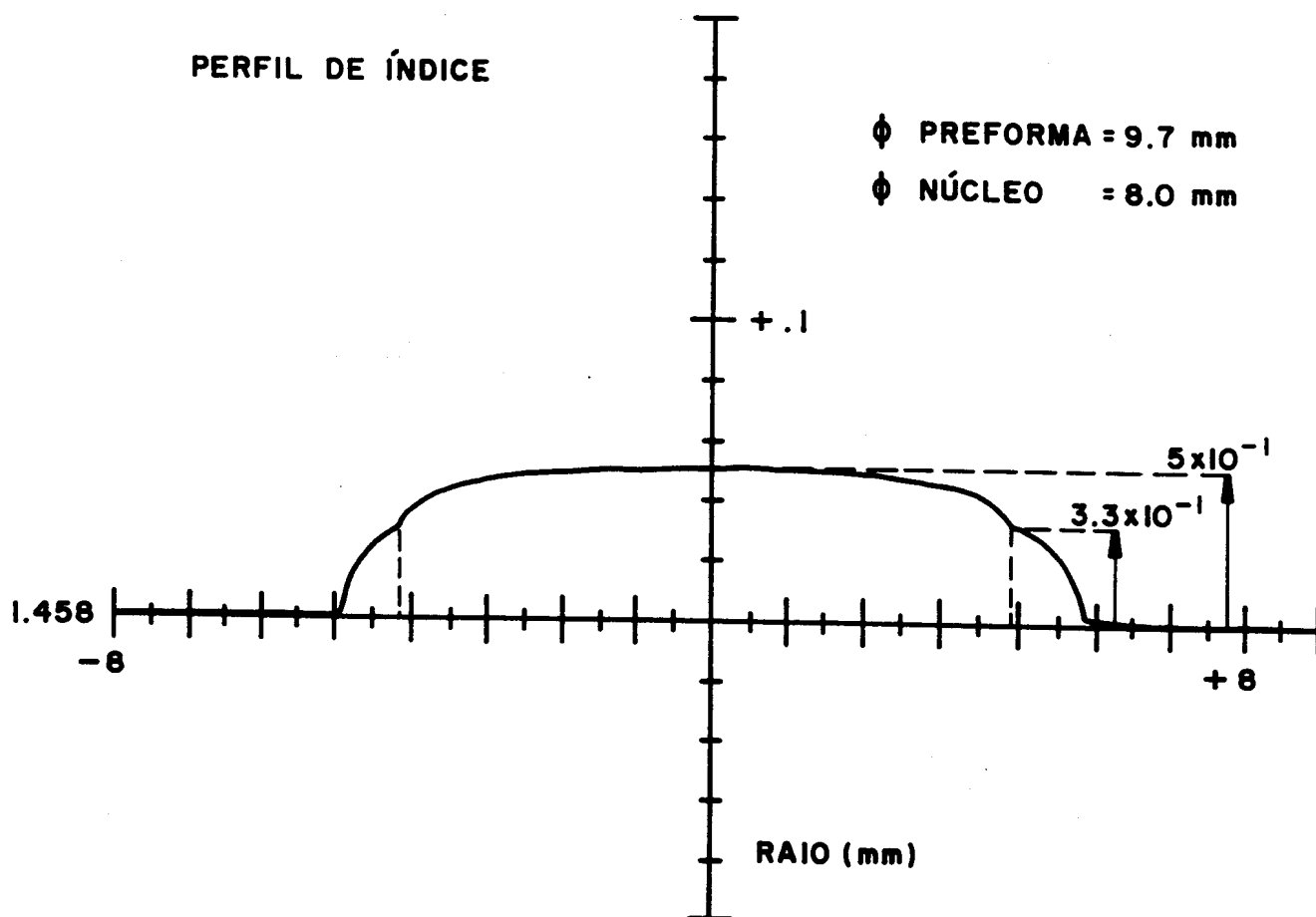


Fig.36 - Perfil do índice de refração de préforma ZBLALi/ZBLALiP.

polidas mecanicamente até $0,25 \mu\text{m}$ e posteriormente são submetidas a um ataque químico numa solução de $0,4 \text{ mol ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ em 1l , 1N de HCl a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [53]. O ataque químico homogeniza a superfície, retirando eventuais núcleos formados durante o polimento ou anteriormente e, ao reduzir defeitos da superfície provoca um aumento da resistência mecânica da fibra puxada a partir destes vidros.

V.2 - Fibras

Os métodos de puxamento podem ser divididos em: puxamento a

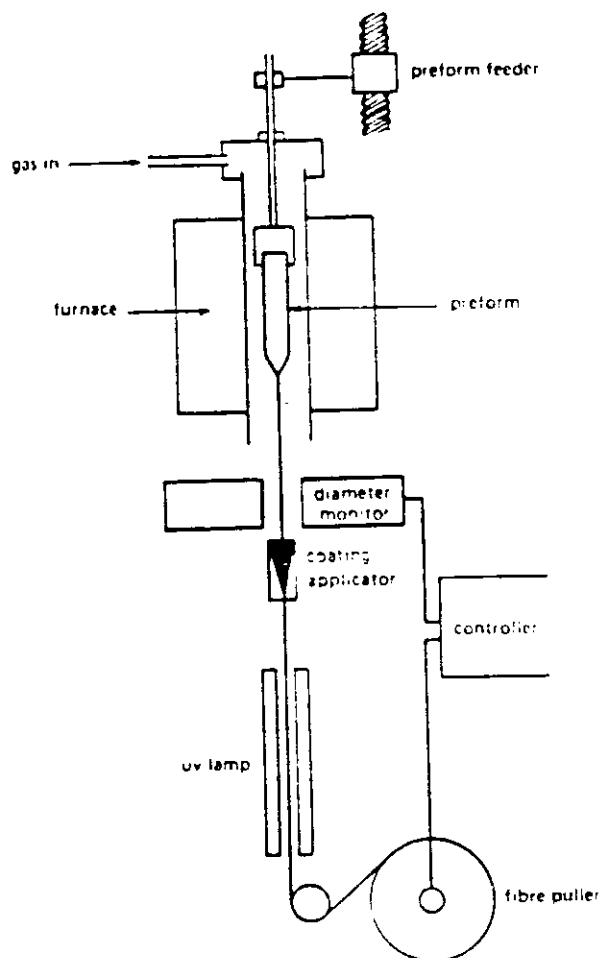


Fig.37 - Puxamento de fibras a partir de pré-formas.

partir de préforma (figura 37) e puxamento direto do material fundido em cadinho duplo (casca/núcleo) (figura 38) ou num só cadinho (única composição) (figura 39). O método do cadinho requer uma viscosidade do fundido próxima de 10^3 Poise. Para todos os vidros fluorozirconados tal viscosidade ocorre em temperaturas onde as taxas de crescimento de cristais são elevadas. Estes fatos tornam muito difícil a obtenção de fibra de boa qualidade por esta técnica. Assim, o puxamento de fibras é geralmente feito a partir de préformas, sob viscosidade de 10^5 a 10^6 Poise. Como os vidros de

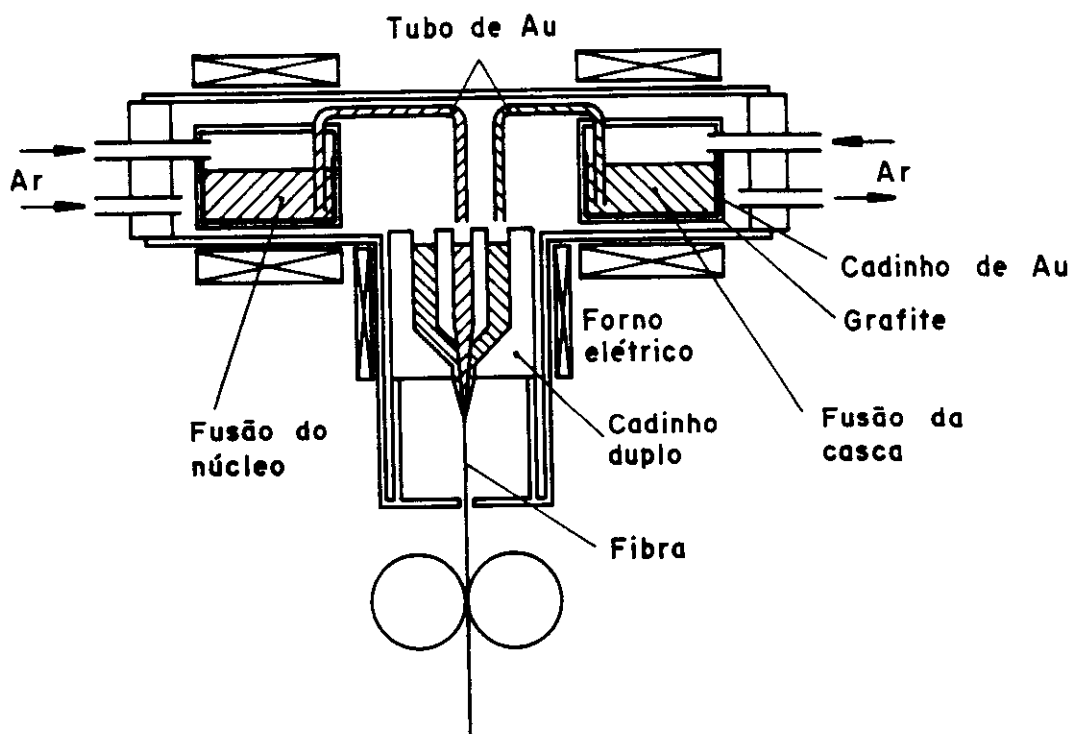


Fig.38 - Método do cadinho duplo.

fluoretos geralmente têm uma separação pequena entre T_x e T_g , o forno para puxamento deve ter uma pequena zona de aquecimento com temperatura muito estável. Para os vidros de fluoretos todo o sistema de puxamento deve ser mantido em atmosfera inerte para evitar nucleação da fibra ou redução da resistência mecânica.

Vidros de fluoreto de In são muito interessantes por serem transparentes até comprimentos de onda maiores que o ZBLAN e o

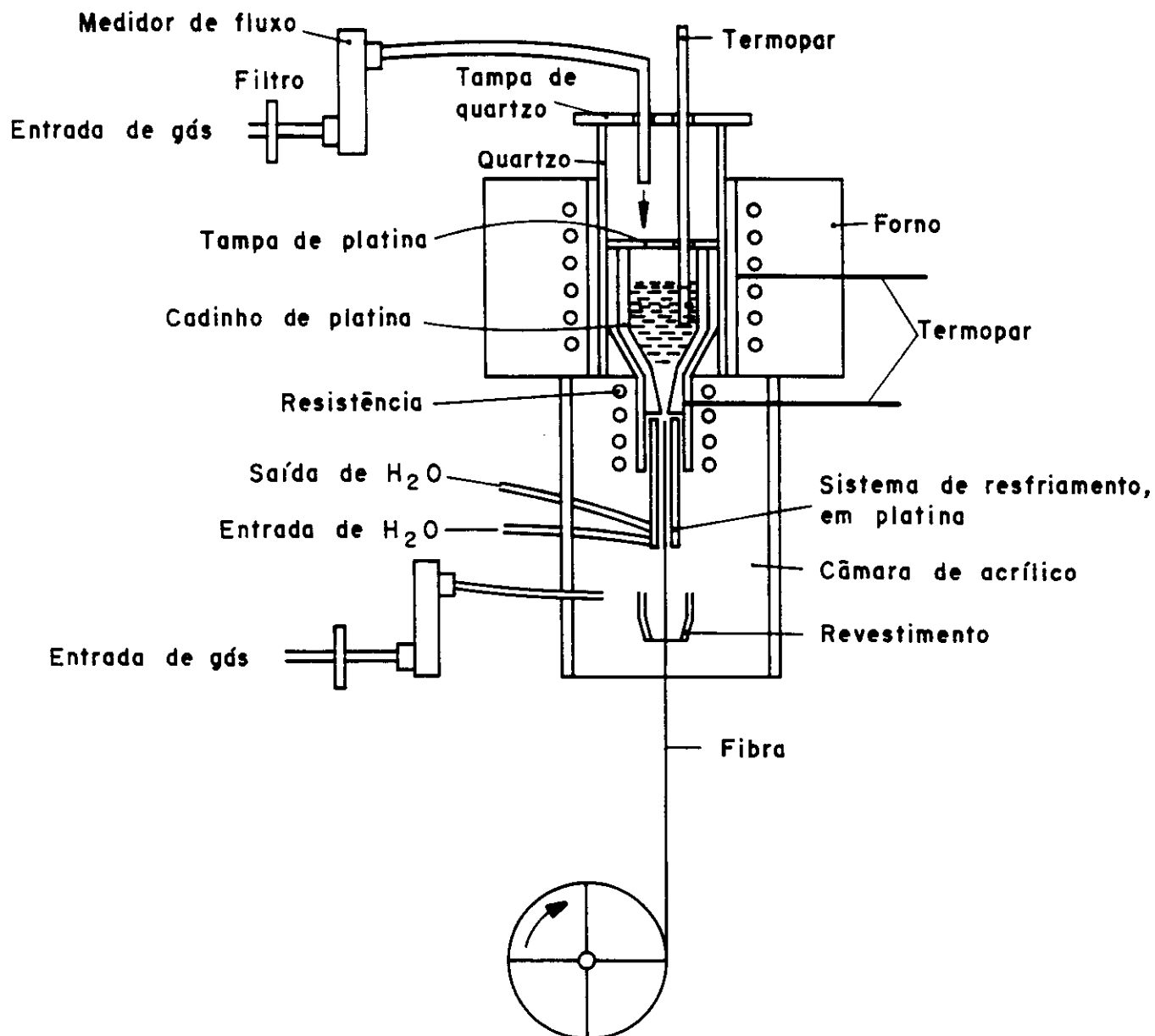


Fig.39 - Método de um só cadinho.

ZBLALi, além de algumas composições serem bastante estáveis^[11]. Há poucos meses iniciou-se o estudo de novas composições baseadas em fluoreto de índio. Em recente estágio na Universidade Rutgers comprovamos a possibilidade de fibrilação de duas préformas simples, sem bainha, de vidros baseados em fluoreto de índio, zinco, bário, estrôncio, sódio, gálio e gadolínio. Os resultados

foram bons, pois aparentemente, não ocorreu nucleação. Pelas reduzidas dimensões das préformas não foi possível colocarmos revestimento protetor. As perdas ópticas não foram determinadas porque numa fibra sem casca as perdas pela superfície são muito grandes.

CAPITULO VI - CONCLUSÕES

A troca de BaF_2 por NaF reduz o índice de refração dos vidros ZBLAN, pelo fato do Na exibir menor polarizabilidade. A estabilidade dos vidros aumenta com a concentração de NaF. O módulo de Young cresce com a concentração de NaF o que nos levou a esperar o aumento da microdureza, entretanto isto não pode ser afirmado com segurança, provavelmente pelos grandes desvios próprios da técnica.

A microdureza Vickers mostrou ser pouco afetada pela umidade ambiente e não verificamos alterações em medidas em atmosfera seca e atmosfera úmida, em amostras não polidas. O polimento afeta substancialmente a superfície, provocando grande redução da microdureza na região de baixas cargas. Para cargas maiores a microdureza das amostras polidas tende ao valor das amostras não polida. Sugerimos que a carga de 100 g seja usada como padrão em medidas de microdureza Vickers de vidros de fluoretos.

As vibrações fundamentais do $\text{Zr}^{4+}\text{-F}$ e do $\text{Ba}^{2+}\text{-F}$ foram determinadas em amostra ZBLAN por medidas de refletância, estando localizadas em aproximadamente 530 cm^{-1} e 250 cm^{-1} , respectivamente.

Verificamos que a adição de Pr e Eu ao vidro $\text{ZBLAN}_{6,6}$ aumenta significativamente sua estabilidade S, por apresentarem curvas de cristalização mais largas. Tal fato evidencia seu uso potencial para a fabricação de fibra laser. Em matrizes de vidros de fluoretos as bandas de absorção dos terras raras são largas, dificultando o reconhecimento das transições que ocorrem no

decaimento para níveis de menor energia. Identificamos os picos observados na luminescência do Pr e Eu.

O Li é utilizado como agente modificador do índice de refração. Medimos o índice de refração da composição ZBLALi em função da concentração de LiF, verificando uma diminuição do índice com a concentração, pelo fato do Li apresentar menor polarizabilidade do que o Ba e o Zr. O aumento da concentração de LiF faz aumentar a condutividade iônica do vidro ZBLALi.

Obtivemos boas préformas com composição ZBLALi como casca e ZBLALiP como núcleo. O perfil do índice revelou $\Delta n = 1,7 \cdot 10^{-1}$ e pela forma suave mostrou não ocorrer presença de núcleos ou bolhas na préforma analisada.

Realizamos com sucesso o puxamento de duas fibras de vidros baseados em fluoretos de In, Zn, Ba, Sr, Na, Ga e Gd. As fibras não apresentam indícios de nucleação.

De modo geral, a qualidade dos vidros obtidos tem sido muito boa, como atesta a ausência de pico de absorção pela água em 3400 cm^{-1} nos espectros de infravermelho de diversas amostras analisadas.

O principal objetivo deste trabalho foi o de implantar a infra-estrutura e iniciar o processo de aquisição da tecnologia para a produção de vidros de fluoretos no DFCM/IFQSC, o que foi plenamente atingido.

BIBLIOGRAFIA

- [1] - M.J. Weber, *Critical Materials Problems in Energy Production*, ed. C. Stein, Academic Press, N.Y. (1976) 276.
- [2] - M. Poulain e J. Lucas, *Verre Réfract.*, 32 (1978) 505.
- [3] - Drexhage M. G., *Fluoride Glass Optical Fiber*, ed. P.W. France et al., CRC Press, Inc., Boca Raton (1990).
- [4] - C. Jacoboni, *New Preparation Routes For Fluoride Glasses*, 6th Int. Symp. on Halide Glasses, Claustal, 1989.
- [5] - D.A. Pinnow, A.L. Gentile, A.G. Standlee, A.J. Timper and L.M. Hobok, *Appl. Phys. Lett.*, 33 (1978) 28.
- [6] - B. Szigeti, *Proc. Soc. London Ser. A*, 204 (1950) 51
- [7] - W.H. Zachariasen, *J.Am.Chem.Soc* 62 (1932) 537
- [8] - K.H. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.*, 30 (1947) 277.
- [9] - C.M. Baldwin e J.D. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 (1979) 573.
- [10] - J. Portier, B. Tanguy, B. Tzolguay, J. J. Videau e M. Poulin, *Compt. rend.*, 307 (1988) 489.
- [11] - Y.Messaddeq Tese de doutorado, Rennes, 1991.
- [12] - J.P.Miranday, C. Jacoboni and R. De Pape, *Fr. Pat.* 2,452,469 (1979); *US Pat.* 4,328,318 (1982).
- [13] - M. Poulain, J. Lucas and P. Brun, *Mat. Res. Bull.*, 10 (1975) 243.

- [14] - K. Ohsawa e T. Shibata, *J. Lightwave Technol.*, LT-2, (1984) 602.
- [15] - C.T. Moynihan, *MRS Bull.*, June 16/August 15 (1987) 40.
- [16] - J. M. Parker e P.W. France, *Fluoride Glass Optical Fibres*, ed. by France et al., CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida (1990).
- [17] - M. A. Esnault- Grosdemouge, M. Matecki e M. Poulain, *Mat. Sci. For.*, 5,6 (1985) 241.
- [18] - L.E. Busse, G. Lu, D.C. Tran and G.H. Sigel, *Mat. Sci. For.*, 6 (1985) 219.
- [19] - T.Kanamori, *Mat. Sci. For.*, 19,20 (1987) 363.
- [20] - S. Mitachi e P. Tick, 5th Symp. on Halide Glasses, Shizuoka, Japão (1988) 352.
- [21] - D. R. MacFarlane e L.J. Moore, *Fluoride Glasses*, ed. A.E.Comyns; John Wiley & Sons, N.Y.(1989).
- [22] - N.P. Bansal, R.H. Doremus, A.J. Bruce e C.T Moynihan, *Mat. Res. Bull.*, 19 (1984) 577.
- [23] - K.Matusita, H.Yamamoto e T. Komatsu, *Thermochim. Acta*, 123 (1988) 263.
- [24] - G.Lu e J.P. Bradley, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) 585.
- [25] - N.P. Bansal, A.J. Bruce, R.H.Doremus e C. T. Moynihan, *J. Non- Cryst. Sol.*, 70 (1985) 379.
- [26] - J.W. Christian, *The theory of transformation in metals and alloys*, 2nd ed. Part.1, Pergammon Press, Oxford (1975).
- [27] - K. Matusita e S. Sakka, *Phys. Chem. Glasses*, 20 (1979) 81.
- [28] - K. Matusita e S. Sakka, *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ.,

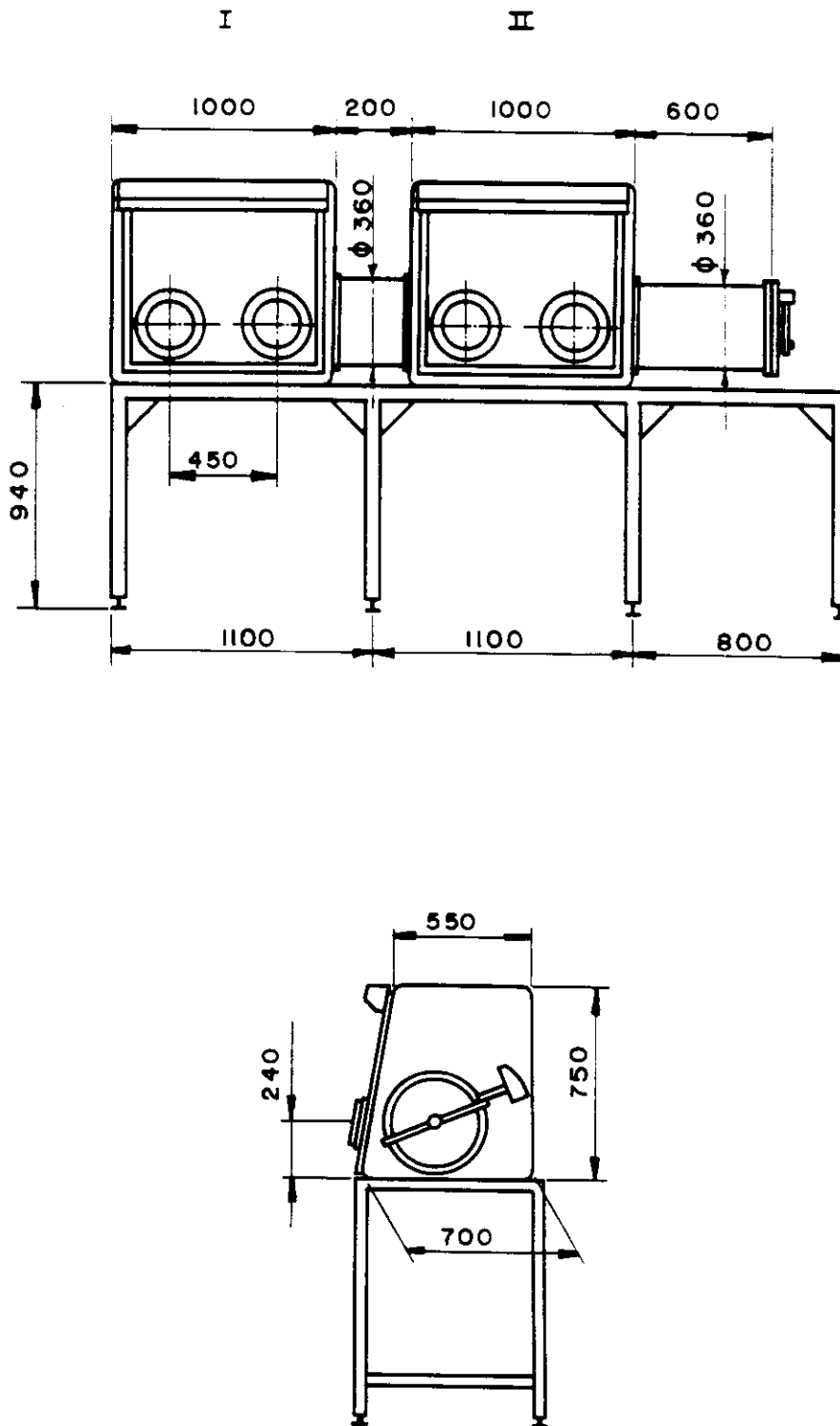
59 (1981) 159.

- [29] - B.E. Kinsman, Fluoride Glasses, ed. A.E. Comyns, John Wiley & sons, N.Y. (1989).
- [30] - M. Robinson, in Halide Glasses for Infrared Fiberoptics, ed. R.M. Almeida, Martinus Nyhoff, Dordrech (1987) 11.
- [31] - P.A. Tick, Fluoride Glasses for Bulk Optical and Waveguide Applications, Report AFOSR-TR-86-0570 (1986).
- [32] - A. Hruby, Czech. J. Phys., B32 (1972) 1187.
- [33] - M. Saad, M. Poulain, Mar. Sci. Forum, 19-20 (1987) 11.
- [34] - T.Iqbal, M.R.Shahriari, G.H.Siegel Jr.- pre-print.
- [35] - J. E. Shelby, J. C. Lapp e M. J. Suscavage, J. Appl. Phys., 59 (1986) 3412.
- [36] - D.C.Tran, R.J. Ginther e G.H. Sigel Jr., Mater. Res. Bull., 17 (1982) 1177.
- [37] - E.C. Ziemath, Tese de doutorado, IFQSC-USP, (1990) 52.
- [38] - H.Scholze, "Le Verre: Nature, Structure et Propriétés (1980).
- [39] - A. A. T. Delben, M.A. Aegerter, J.A. Eiras, M.C. Gonçalves e R. M. Almeida, Anais do XXXV Congr. Bras. De Cerâmica, B. Horizonte (1991) 779.
- [40] - I.J. McColm. Ceramic Hardness, Plenum Press, N.Y. (1990).
- [41] - A.A.T. Delben, Y. Messaddeq, M.D. Caridade, M.A. Aegerter, J.A. Eiras - 8th. Int. Symp. on Halide Glasses, França (1992).
- [42] - G. Mazé, Fluoride Glasses, ed. A. E. Comyns, John Wiley & Sons (1989).
- [43] - M. Tatsumisago, Y. Akamatsu e T. Minami, Mater. Sci. Forum

32- 33 (1988) 617

- [44] - R.S. Quimby, M.G. Drexhage e M. J. Suscavage, Mater. Sci. Forum, 20 (1987) 557.
- [45] - H. Okada, K. Miura, P. Masuda e T. Yamahshita, in Proc. 5th Int. Symp. on Hallide Glasses, Shisuoka, Japan (1988) 146.
- [46] - M. L. Wolbansht, IEEE J. Quant. Eletron. QE20 (1984) 1427.
- [47] - D. Pruss, P. Dryer e E. Kock, Proc. SPIE 799 (1987) 117.
- [48] - D. Pruss, in Proc.5th Symp. on Hal. Glasses, Japan (1988) 76.
- [49] - S. Mitachi, T. Miyashita e T. Kanamori, Eletron. Lett., 17 (1981) 591.
- [50] - K. Clarke e Y. Ito- J. Non-Cryst. Sol. 140 (1992) 265
- [51] - D.C. Tran, C.F. Fischer e G.H. Sigel, Eletron. Lett. 18 (1982) 657.
- [52] - D.A. Krohn, J. Am. Ceram. Soc., 53 (1970) 505.
- [53] - H. W. Schneider, A. Schoberth e A. Staudt, Glastech. Ber., 60 (1987) 205.

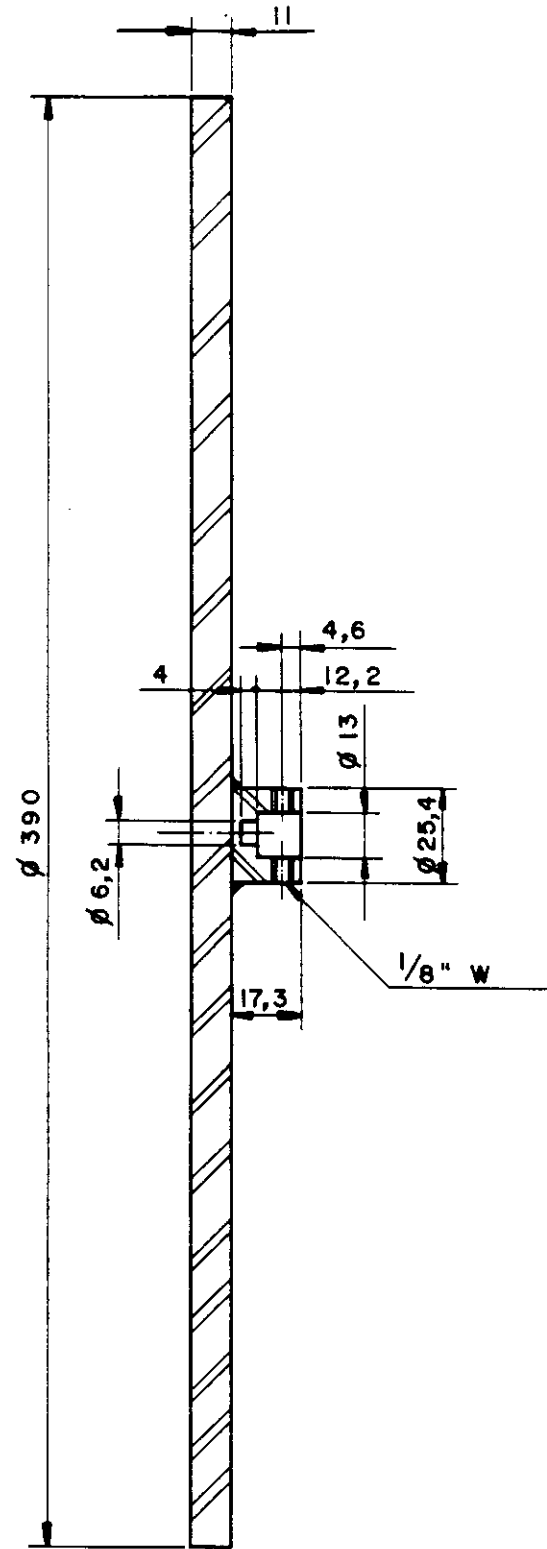
ANEXO I- PROJETO DE DUAS CÂMARAS DE LUVAS



ESQUEMA GERAL

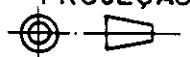
PROJETO - CÂMARA DE LUVAS

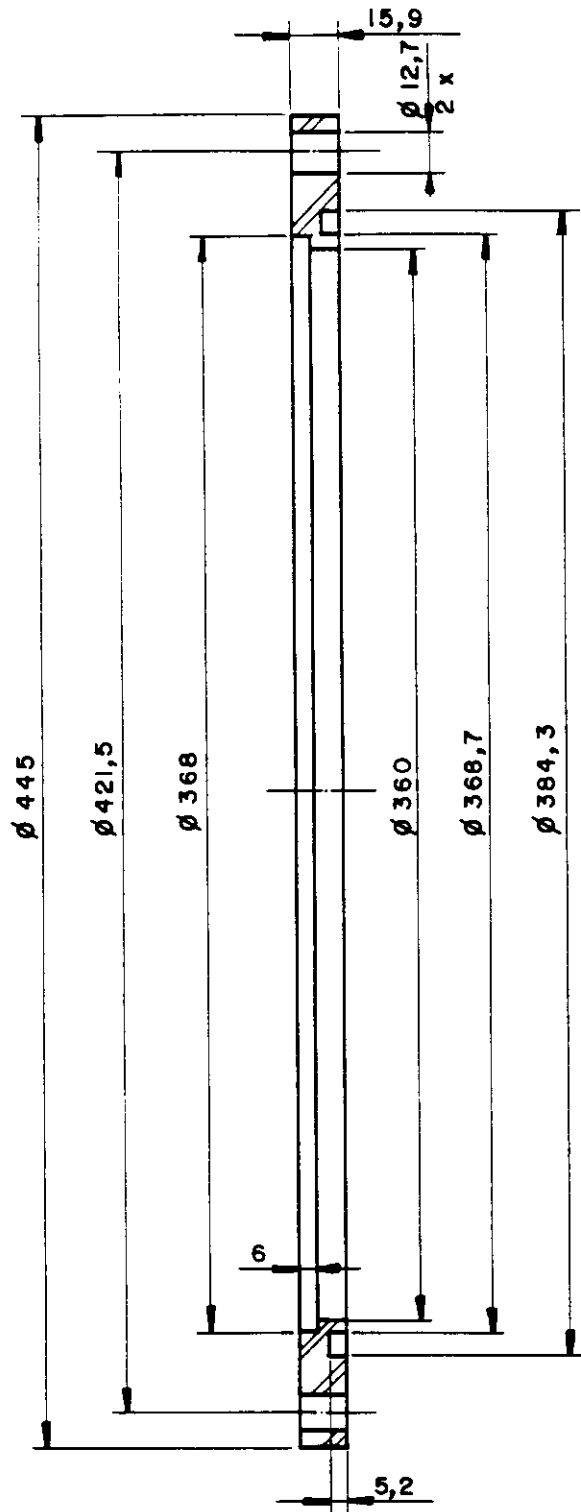
DIMENSÕES EM mm



CR.	Nº	DENOMINAÇÃO	AÇO INOX 304	$\phi 16" \times 17$	04
			MATERIAL	DIMENSÕES BRUTAS	QT.

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS-DFCM- USP

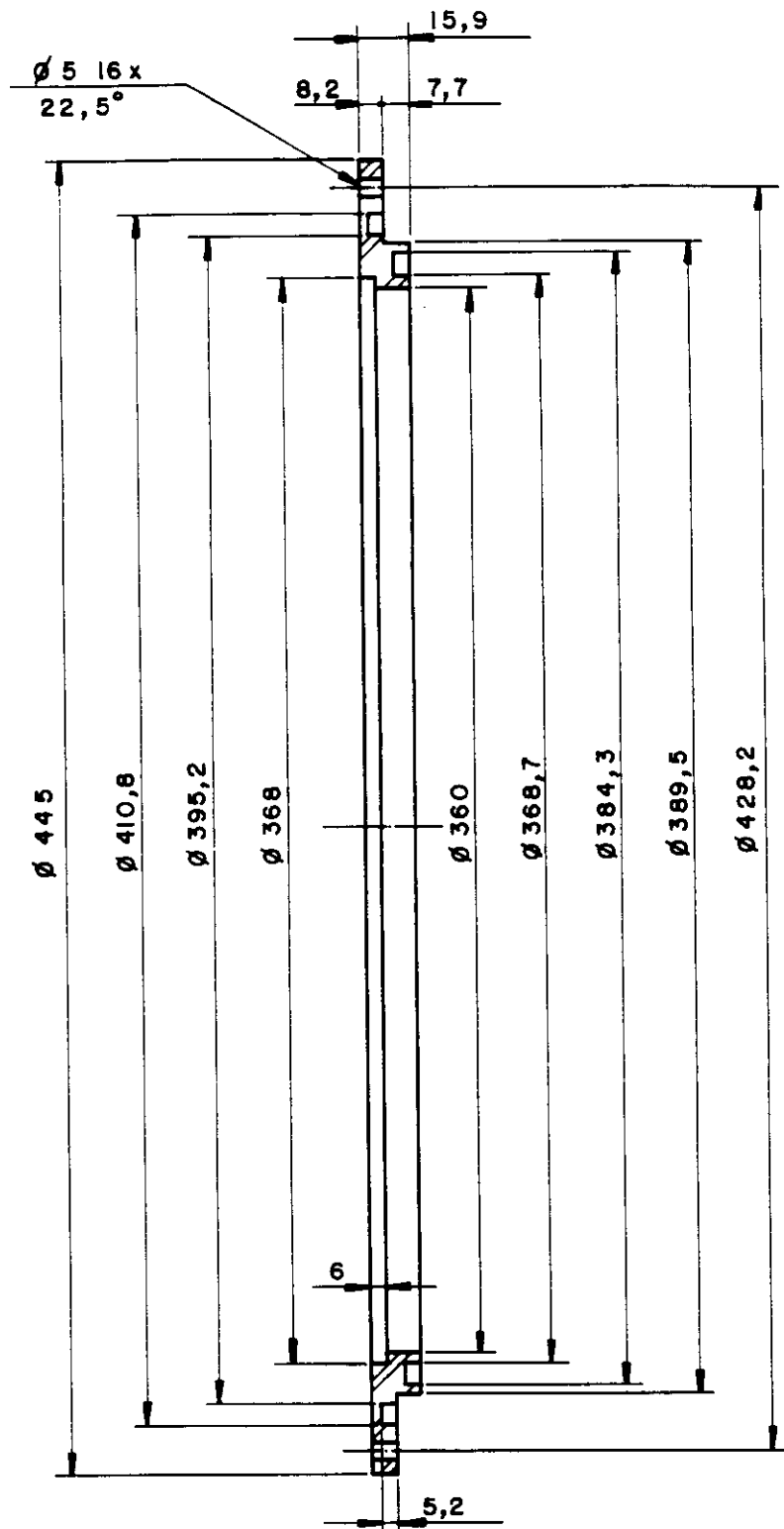
PROJ.	ANGELA	DENOMINAÇÃO: PORTA			
DATA	04-88				
DES.	SAMUEL				
DATA	08-88				
VISTO		ESCALA	FOLHA	LAB. VIDROS	PROJEÇÃO 
DATA		2 : 1		E CERÂMICAS	



			AÇO INOX 304	$\phi 19" \times 20$	01
CR.	Nº	DENOMINAÇÃO	MATERIAL	DIMENSÕES BRUTAS	QT

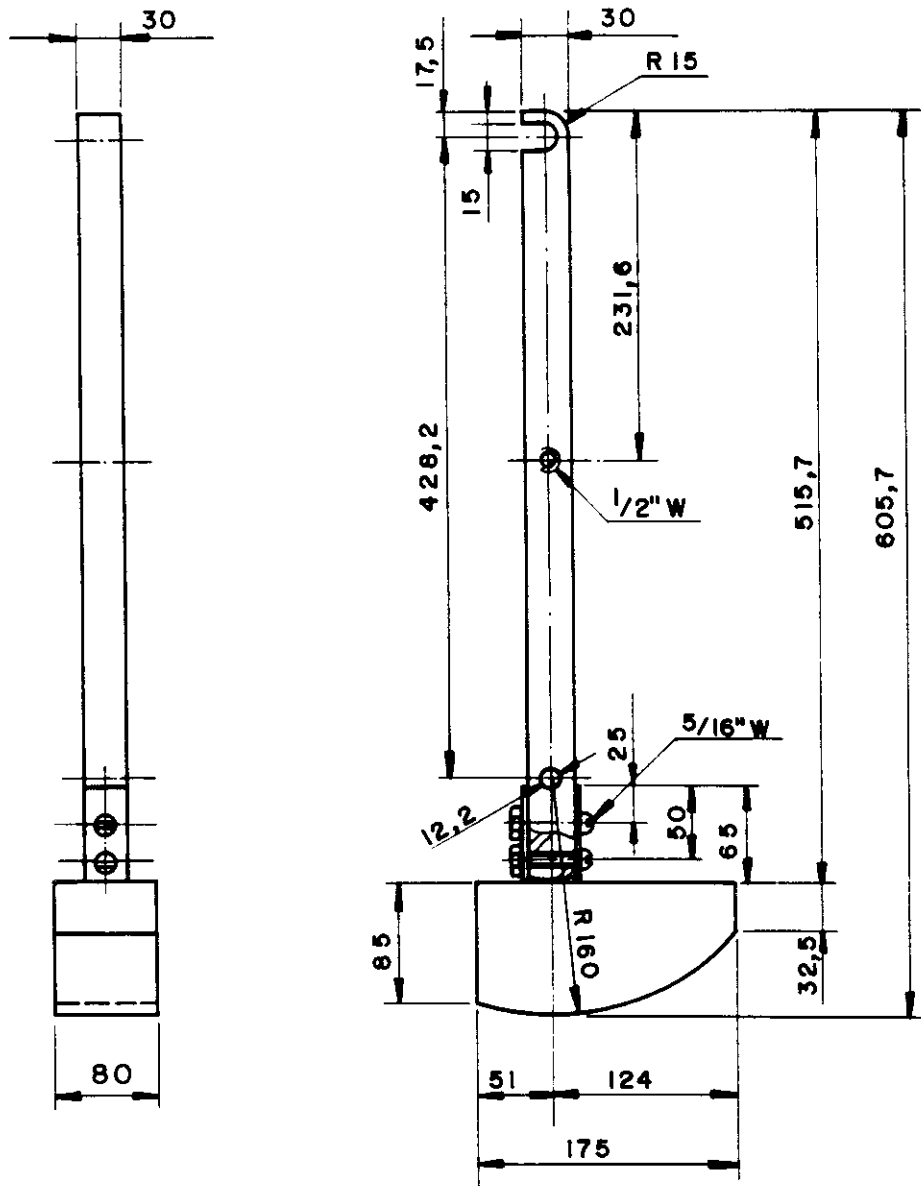
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS—DFCM—USP

PROJ.	ANGELA	DENOMINAÇÃO: FLANGE DA PORTA EXTERNA			
DATA	04-88				
DES	SAMUEL				
DATA	08-88				
VISTO		ESCALA	FOLHA	LAB. VIDROS E CERÂMICAS	PROJEÇÃO
DATA		1:2,5			



98)

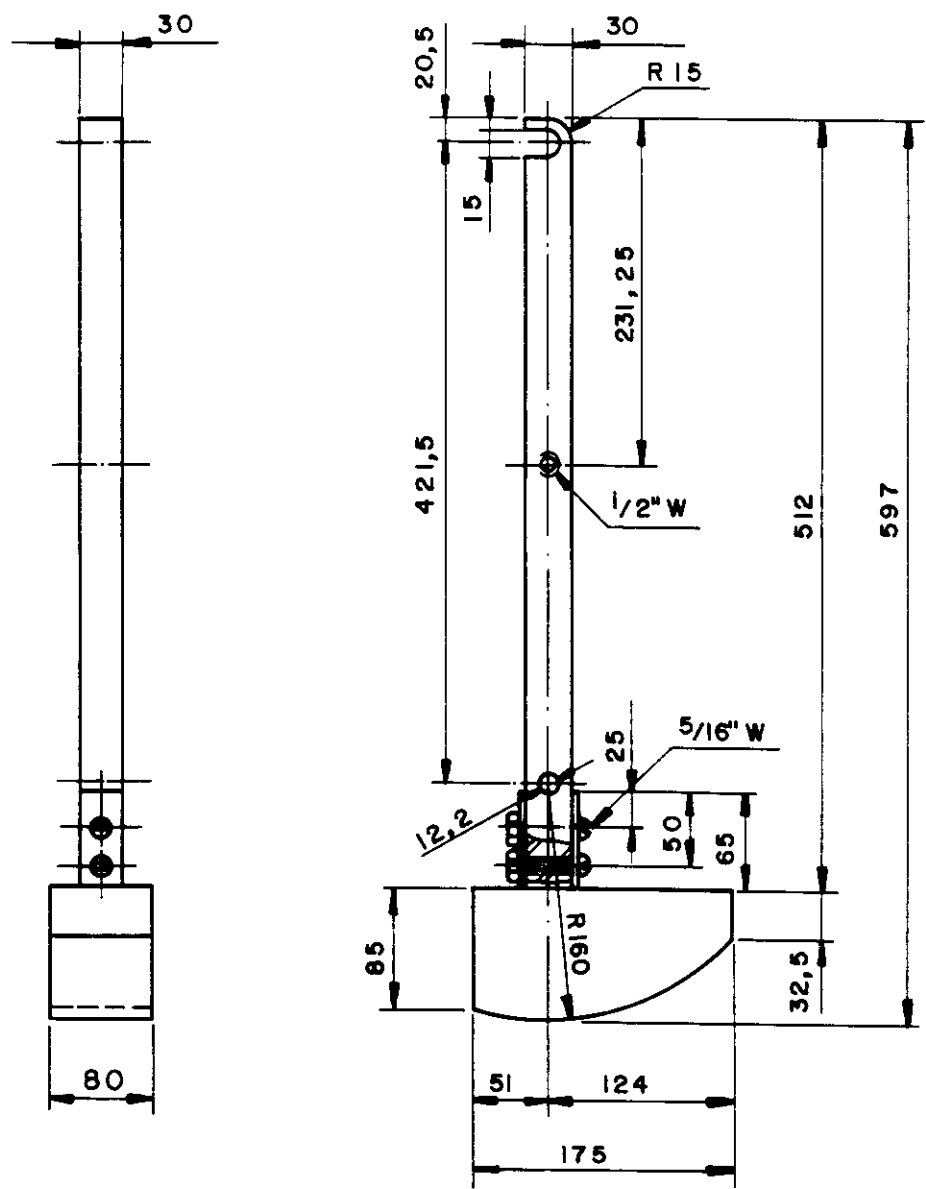
			AÇO INOX 304 Ø 19" x 20 MATERIAL DIMENSÕES BRUTAS	O1 QT.
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - DFCM - USP				
PROJ. ANGELA DATA 04 - 88 DES. SAMUEL DATA 08 - 88	DENOMINAÇÃO : FLANGE DAS PORTAS INTERNAS			
VISTO DATA	ESCALA 1 : 2,5	FOLHA	LAB. VIDROS E CERÂMICAS	PROJEÇÃO



			AÇO INOX 304		03
CR.	Nº	DENOMINAÇÃO	MATERIAL	DIMENSÕES BRUTAS	QT

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS – DFCM – USP

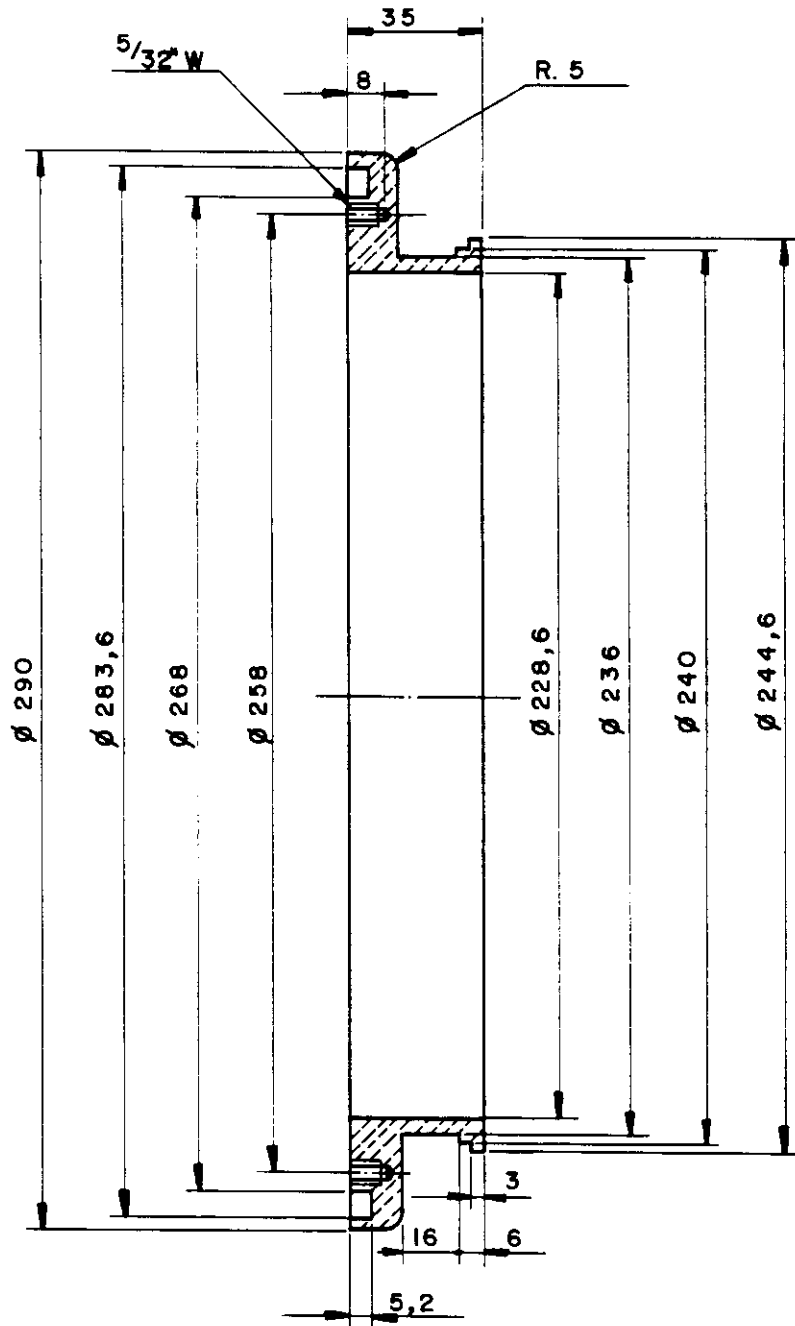
PROJ.	ANGELA	DENOMINAÇÃO: CONTRA-PESO PORTA EXTERNA			
DATA	04 - 88				
DES.	SAMUEL				
DATA	08 - 88				
VISTO		ESCALA	FOLHA	LAB. VIDROS E CERÂMICAS	PROJEÇÃO
DATA		1 : 5			



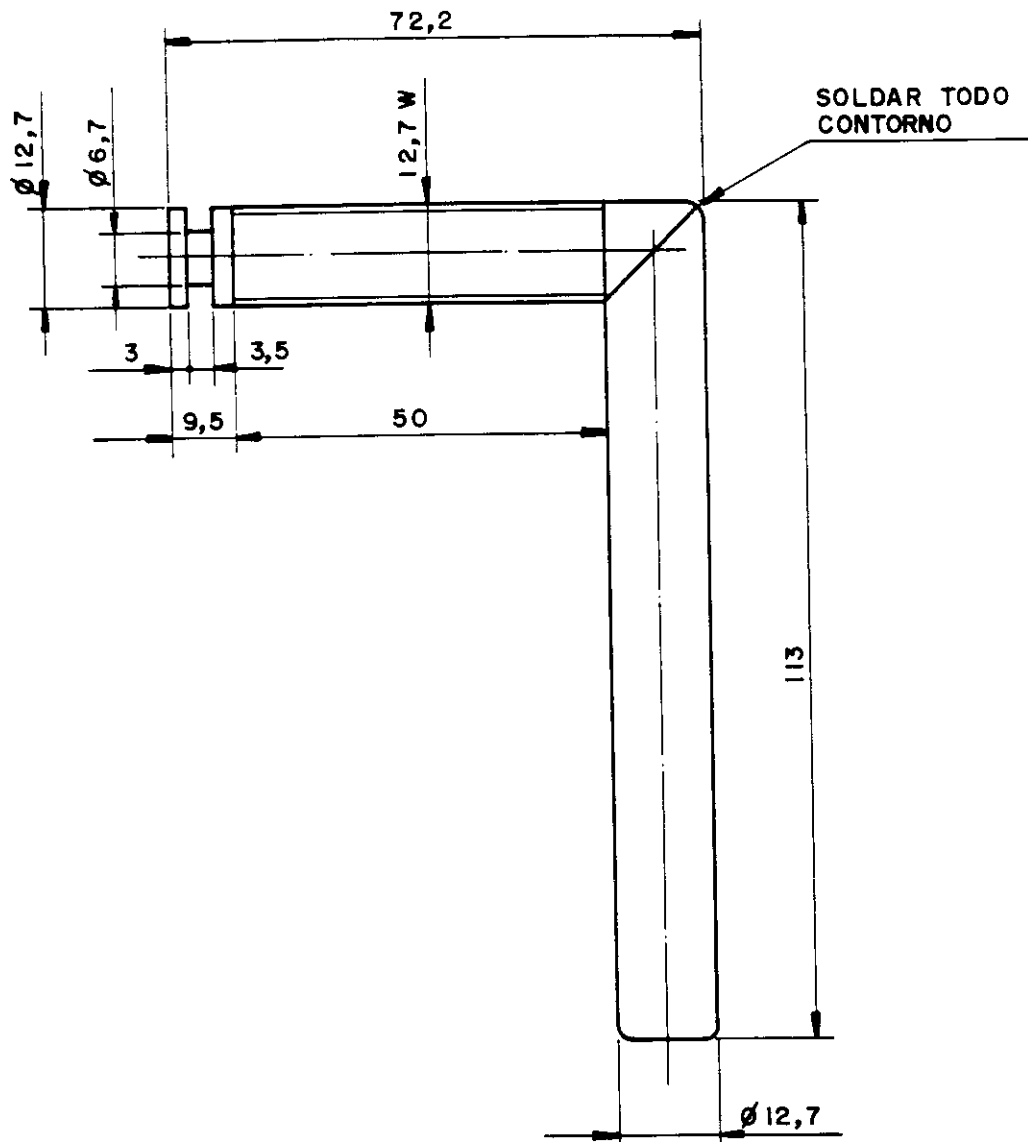
CR.	Nº	DENOMINAÇÃO	ÁÇO INOX 304	DIMENSÕES BRUTAS	OI
			MATERIAL		QT.

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - DFCM - USP

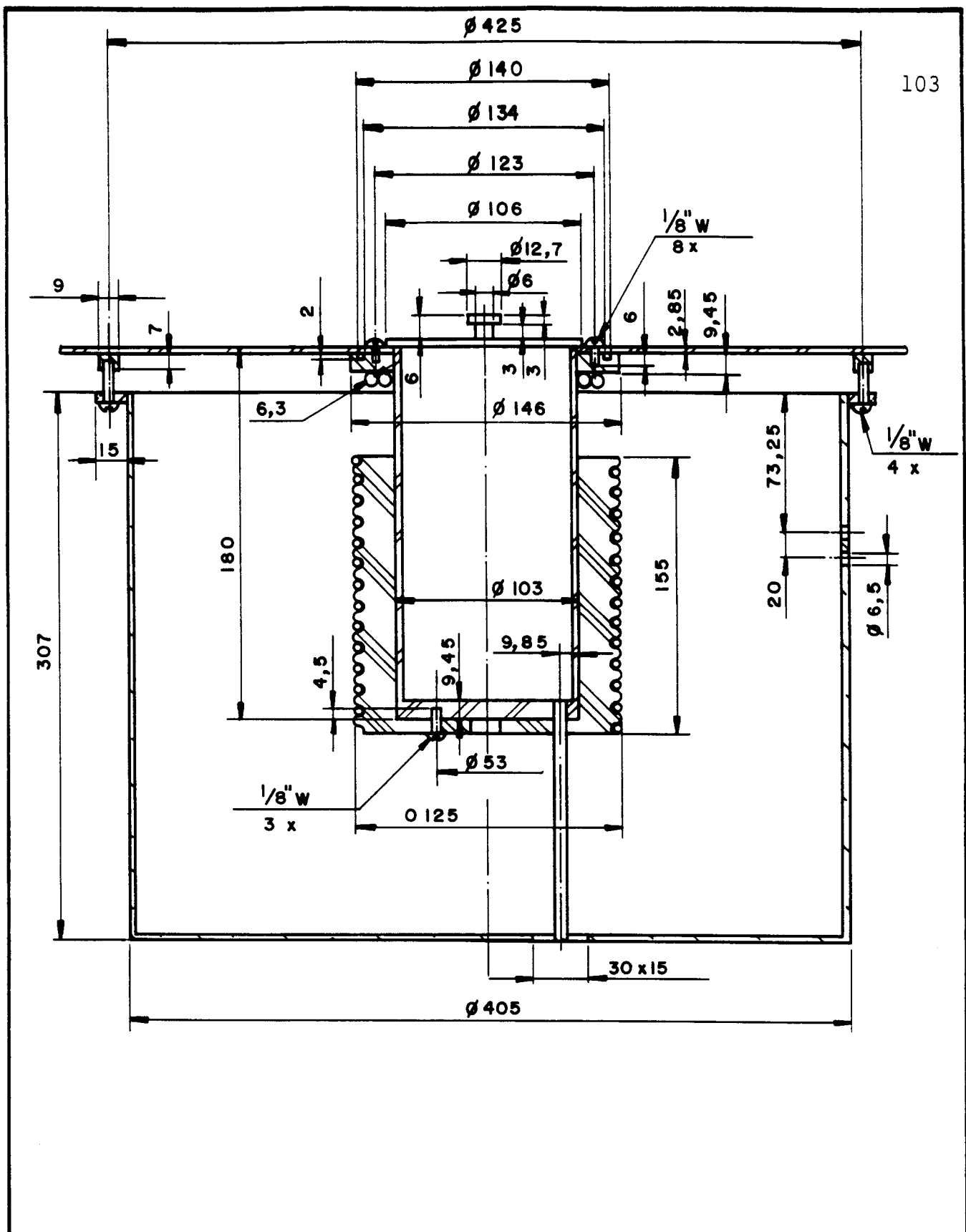
PROJ.	ANGELA	DENOMINAÇÃO: CONTRA - PESO PORTAS INTERNAS			
DATA	04-88				
DES.	SAMUEL				
DATA	08-88				
VISTO		ESCALA	FOLHA	LAB. VIDROS	PROJEÇÃO
DATA		1:5		ECERÂMICAS	



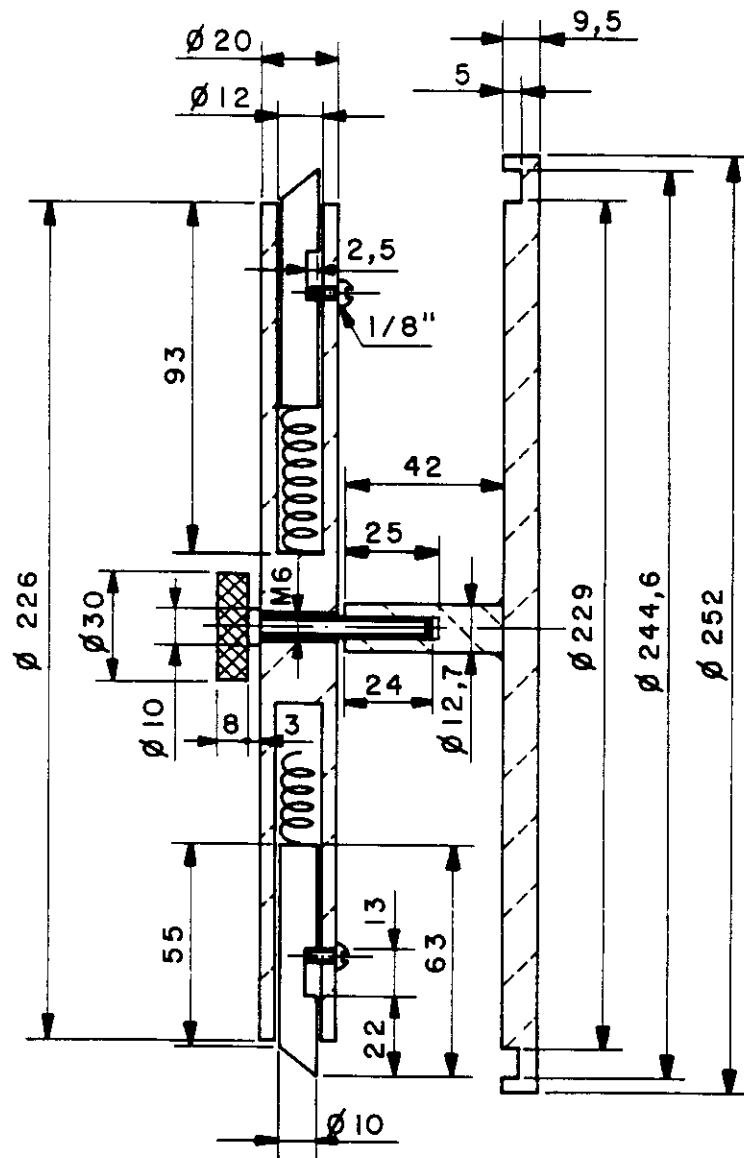
			ALUMÍNIO	Ø 12" x 40	04
C R.	Nº	DENOMINAÇÃO	MATERIAL	DIMENSÕES BRUTAS	Q.T.
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS-DFCM-USP					
PROJ.	ANGELA	DENOMINAÇÃO: SUPORTE PARA LUVAS			
DATA	04-88				
DES.	SAMUEL				
DATA	08-88				
VISTO		ESCALA	FOLHA	LAB. VIDROS E CERÂMICAS	PROJEÇÃO
DATA		1:2			

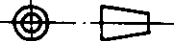


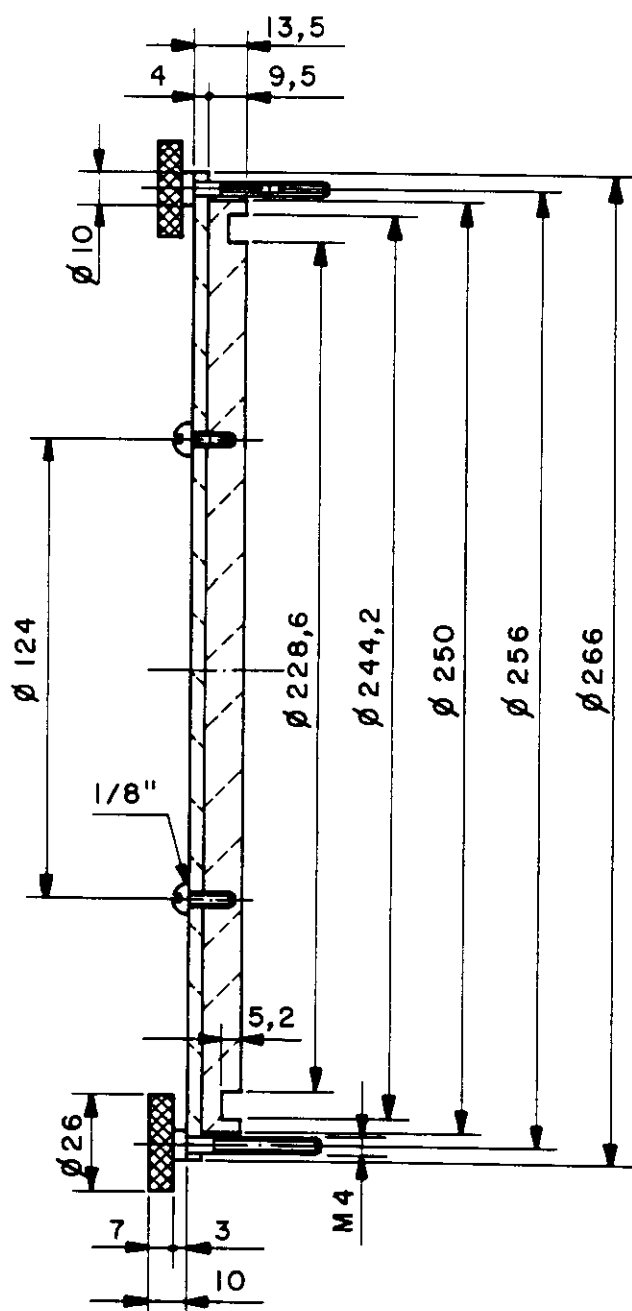
CR.	Nº	DENOMINAÇÃO	MATERIAL	DIMENSÕES BRUTAS	QT.
			AÇO INOX 304	Ø 3/4" x 200	04
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - DFCM - USP					
PROJ.	ANGELA	DENOMINAÇÃO: MAÇANETA DAS PORTAS			
DATA	04 - 88				
DES.	SAMUEL				
DATA	08 - 88				
VISTO		ESCALA	FOLHA	LAB. VIDROS E CERÂMICAS	PROJEÇÃO
DATA		1:1			

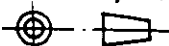


CR.	Nº	DENOMINAÇÃO	MATERIAL	DIMENSÕES BRUTAS	01
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - DFCM- USP					
PROJ.	ANGELA	DENOMINAÇÃO: FORNO VERTICAL			
DATA	04-88				
DES.	SAMUEL				
DATA	08-88				
VISTO		ESCALA	FOLHA	LAB. VIDROS E CERÂMICAS	PROJEÇÃO
DATA		1:3			



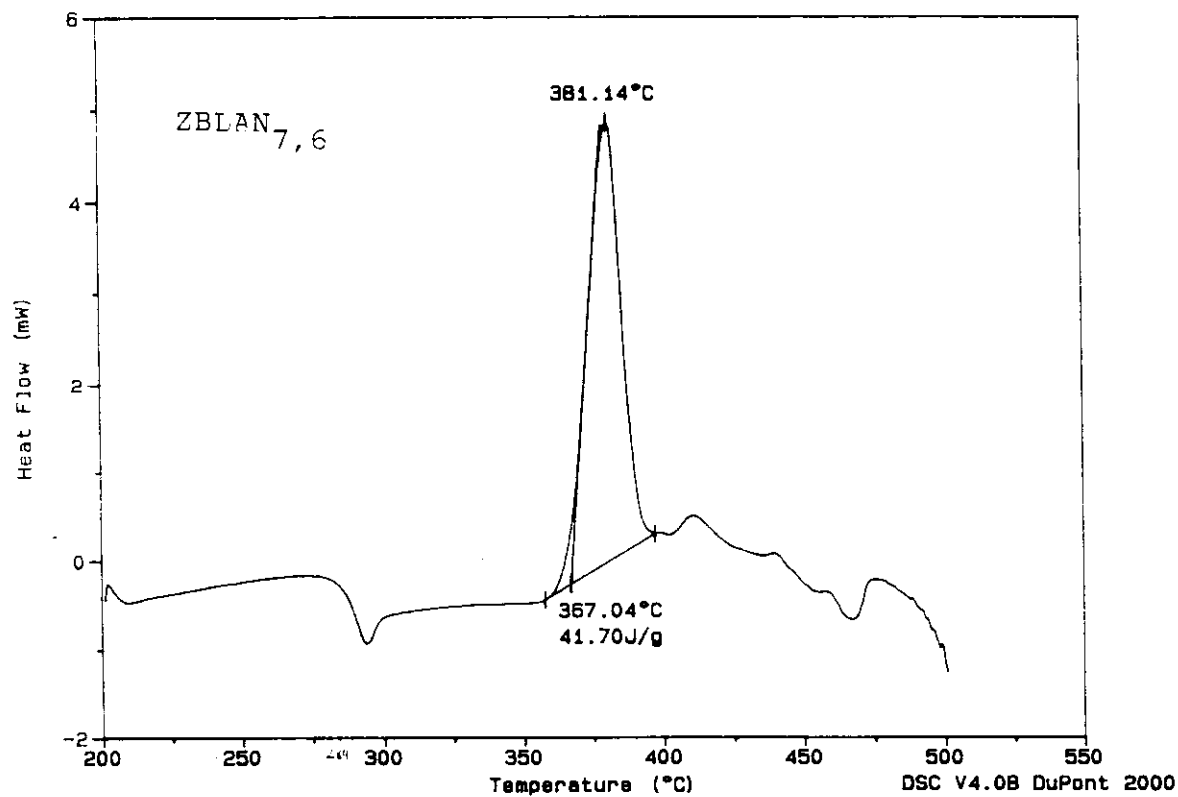
CR.	Nº	DENOMINAÇÃO	MATERIAL	DIMENSÕES BRUTAS	O2 QT.
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS-DFCM-USP					
PROJ.	ANGELA	DENOMINAÇÃO : DISPOSITIVO INTERNO DE SEGURANÇA PARA LUVAS			
DATA	04 - 88				
DES.	SAMUEL				
DATA	12 - 91				
VISTO		ESCALA	FOLHA	LAB. VIDROS E CERÂMICAS	PROJEÇÃO 
DATA		1:2			



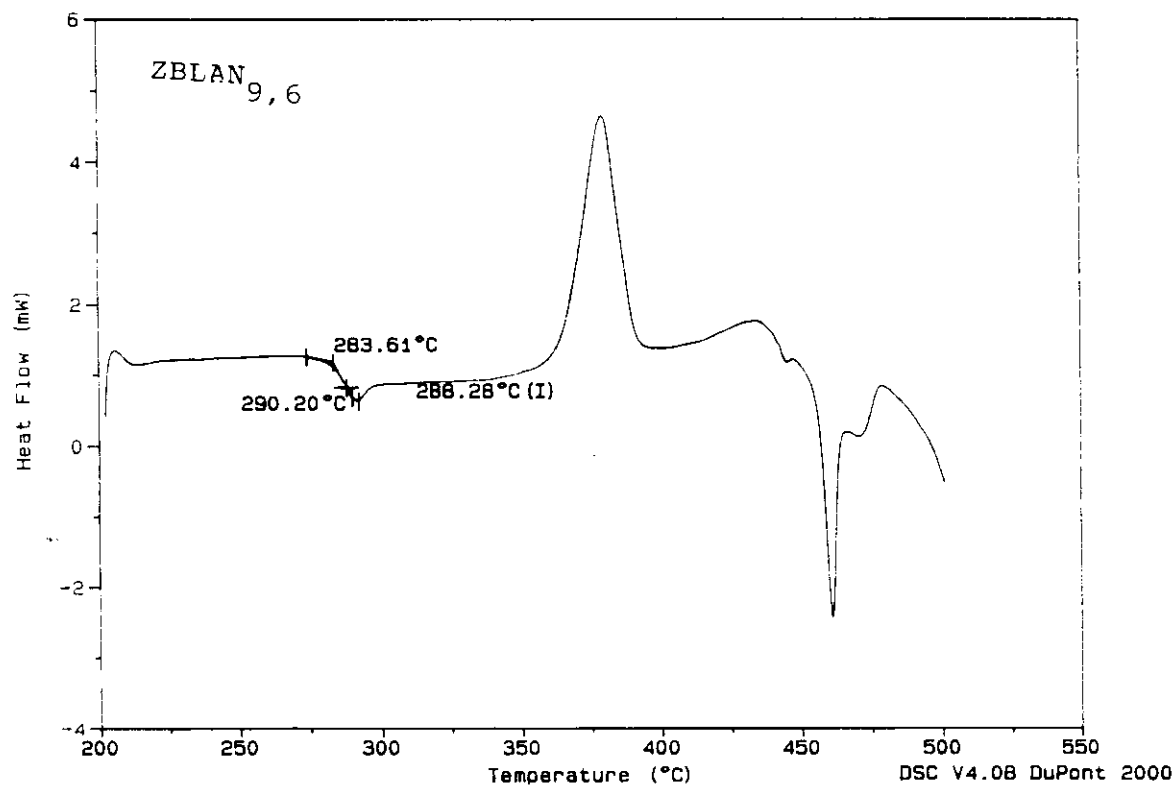
CR.	Nº	DENOMINAÇÃO	MATERIAL	DIMENSÕES BRUTAS	04 QT.
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS-DFCM-USP					
PROJ.	ANGELA	DENOMINAÇÃO : DISPOSITIVO EXTERNO DE SEGURANÇA PARA LUVAS			
DATA	04 - 88				
DES.	SAMUEL				
DATA	12-91				
VISTO		ESCALA	FOLHA	LAB.VIDROS E CERÂMICAS	PROJEÇÃO 
DATA		1:2			

ANEXO II - CURVAS DE DSC PARA VIDROS ZBLAN
COM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE NaF.

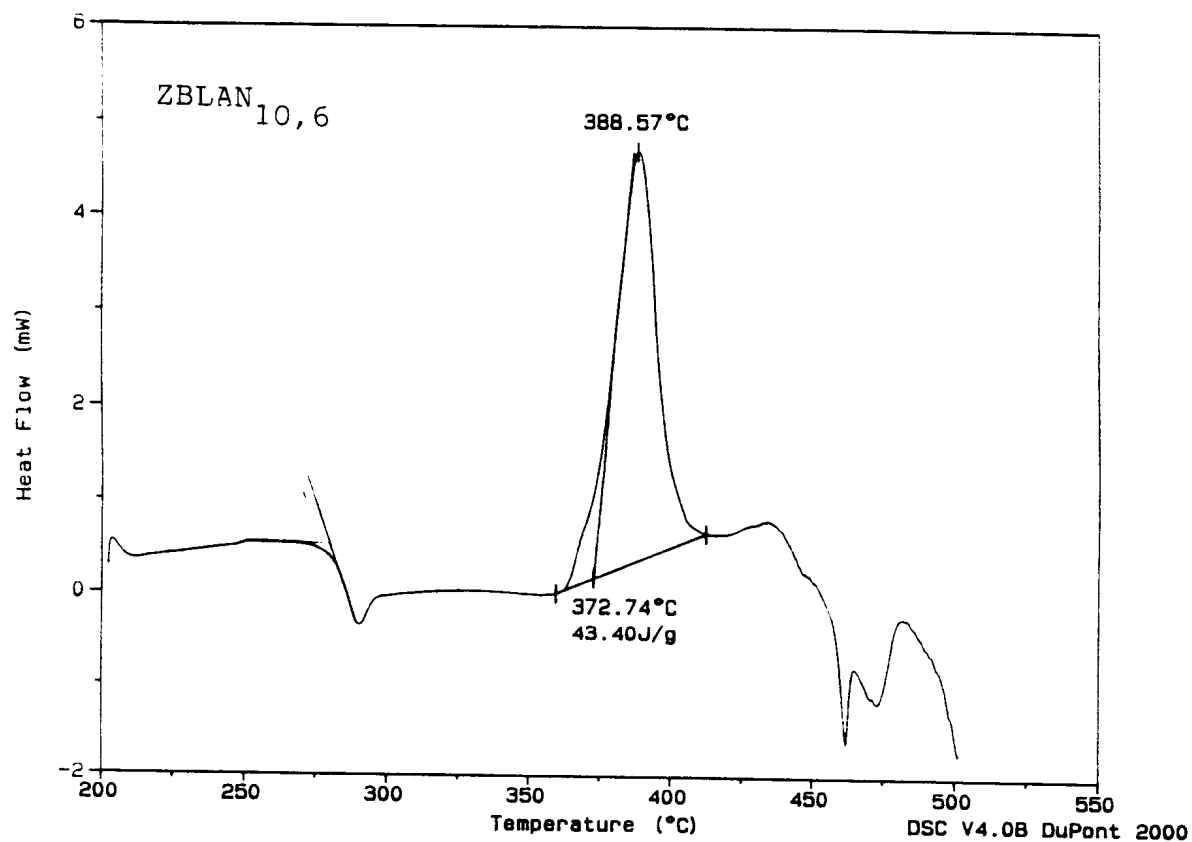
Comment: 10C/MIN H



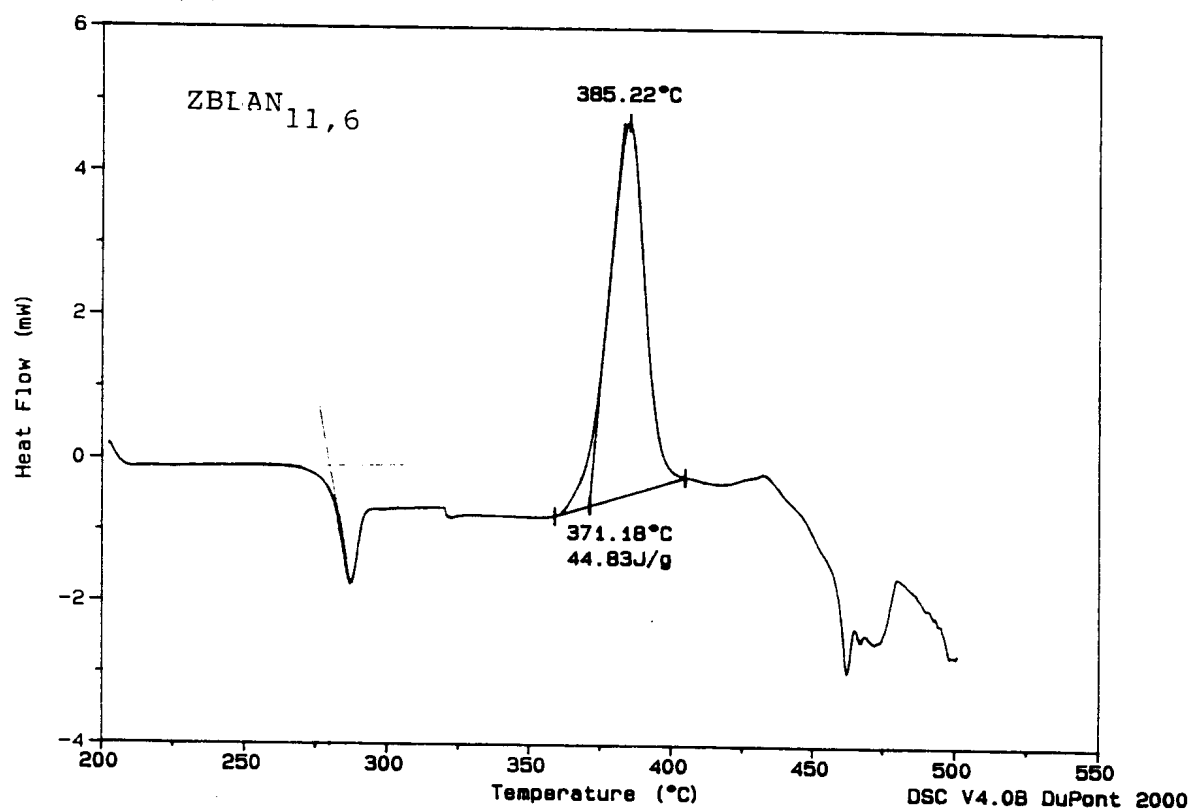
Comment: 10C/MIN H



Comment: 10C/MIN H



Comment: 10C/MIN H



Comment: 10C/MIN H

