

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais

***Análise dos sistemas vítreos
ternários Bi-Ge-B , Bi-Ge-Ga e um estudo de
cristalização da fase Bi₄Ge₃O₁₂***

Nara Cristina de Souza

USP/IFSC/SBI



8-2-001247

Dissertação apresentada ao Departamento de Física e Ciência dos Materiais, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

São Carlos

1998

IFSC

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369

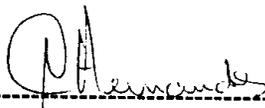
CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil

Tel/Fax: (016) 273-9777

E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE NARA CRISTINA DE SOUZA, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 20/11/1998.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez (FCM/IFSC/USP)



Prof. Dr. Walmir Guedes Machado (UFGciás)



Prof. Dr. Younes Messaddeq (UNESP/Araraquara)

Souza, Nara Cristina

Análise dos sistemas vítreos ternários Bi-Ge-B, Bi-Ge-Ga e um estudo de cristalização da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ / Nara Cristina de Souza. – São Carlos, 1998.

120p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, 1998.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes

1. Vidros óxidos. 2. Cristalização 3. Germanato de Bismuto
I. Título.

*Prepara-se o cavalo para o dia da batalha, mas é do
Senhor que depende a vitória.*

Provérbios, 21.

*Dedico este trabalho a Elpídio e
Fátima, Christianne e Márcio (meu
garo), por me ensinarem que toda
verdadeira grandeza consiste em
simplicidade.*

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é de valor único para mim. Exponho aqui o meu apreço ao corpo docente do Departamento de Física e Ciência dos Materiais (DFCM-USP/SC), e sou profundamente grata àquelas pessoas que de diferentes maneiras contribuíram para que eu pudesse, apesar de toda dificuldade, percorrer este caminho.

Ao Prof. Dr. **Antonio Carlos Hernandez** pelas oportunidades a mim concedidas, pela orientação, presteza e palavras certas nas horas exatas.

Aos Drs. **Ronan Lebullenger** e **M. Cláudia Custódio** pela elucidação constante, valiosas discussões, revisões e por me ensinarem a trabalhar em equipe.

Aos colegas do grupo de Crescimento de Cristais, **André, Diogenes, Érika, Jesiel, Liana, Marcello, Milton, Sylvania, Frigo, Cássio, Luís e Carlão** pela amizade e pelo amparo nas horas mais difíceis.

Ao **Gê, Manuel** (análises térmicas), **Gallo, Marcelo** (microscopia eletrônica) e **Augusto** (difração de raios-X), que sem a assistência destes, assim como o auxílio prestado pelas bibliotecárias e secretárias da comissão

de pós graduação (**Wlá e Érica**), este trabalho se tornaria inviável.

Ao Prof. Dr. **Walmir Guedes Machado** (IF-UFG), que mesmo distante me incentivou a superar as conseqüências geradas por grandes decisões.

Aos amigos **Arilson, Dudú, Vanusa, Cristiane, Renato Coêlho**, pela terrível lealdade, já que estamos todos no mesmo barco enfrentando mar tempestuoso.

À **Lú** pela amizade, por dividirmos alegrias e lágrimas e por ajudar-me a superar as crises de incerteza que tantas vezes nos rondou.

Ao **Josmary** pelo amor, pela incansável paciência e por mostrar-me a virtude da serenidade e a persistência frente aos ideais.

E finalmente aos meus pais (**Elpídio e Fátima**) e irmãos (**Márcio e Christianne**) por me proporcionarem a melhor recompensa de todas as renúncias, a herança da verdadeira família.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

RESUMO

Há um crescente interesse científico e tecnológico voltado para compostos cristalinos de óxido de bismuto com óxidos de germânio, silício ou titânio, por exibirem propriedades eletro e magnetoópticas, fotocondutivas e piezoelétricas. Sistemas vítreos com propriedades similares à estes compostos são de alto interesse, devido ao baixo custo e facilidade no procedimento de preparação em relação aos monocristais. Este trabalho teve como finalidade analisar o efeito de adição de óxidos de boro e gálio, ao sistema binário composto por óxidos de bismuto e germânio. A amostra vítrea de composição $45\text{BiO}_{1.5}:40\text{BO}_{1.5}:15\text{GeO}_2$ (BBG-8), apresentou alta reprodutibilidade e estabilidade térmica ($\Delta T=132$, $H_f=0.34$ e $S=26.74$), sendo assim, selecionada para o estudo da cristalização. As fases cristalizadas nesta amostra, durante tratamento térmico, foram determinadas por análises de difração de raios-X e medidas composicionais. Foram cristalizadas as fases $\text{Bi}_6\text{B}_{10}\text{O}_{24}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, sendo a última, a fase de interesse para nosso estudo. Métodos térmicos foram utilizados no estudo da cristalização da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, possibilitando a verificação da energia de ativação ($\approx 54\text{Kcal/mol}$) pelos métodos de Ozawa e Chen, e a direcionalidade do crescimento dos cristais ($n_{\text{médio}}=1.12$). A fim de obtermos mais informações a respeito do mecanismo de cristalização utilizamos microscopia óptica e eletrônica.

ABSTRACT

The sillenite crystals, $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($M = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$), are interesting for applications such as optical memories, holography or optical phase conjugating devices. The eulytite crystals, $\text{Bi}_4\text{M}_3\text{O}_{12}$, have been studied for their electro-optical, electromechanical and luminescence properties. These crystals are used as scintillators or, when doped with rare-earth elements, as laser materials. The study of glass systems, having properties similar to those crystals, is of high interest because of the lower cost and easier preparation procedures with respect to single crystals. The purpose of this work is the study of interaction of B_2O_3 and Ga_2O_3 with binary system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$. The glassy sample BBG-8 ($45\text{BiO}_{1.5}:40\text{BO}_{1.5}:15\text{GeO}_2$), was chosen for crystallization study, due to its high reproducibility and thermal stability. The presence of crystalline phases ($\text{Bi}_6\text{B}_{10}\text{O}_{24}$ and $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), obtained after heat treatment, was investigated by powder X-ray diffraction and compositional analysis. The crystalline eulytite phase ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) is an interest of our study. Thermal methods were used on the study of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystallization process of the sample BBG-8, and the value obtained, by means of Ozawa and Chen methods, was approximately 54Kcal/mol, and the directionality of crystal growth (n_{average}) was equal to 1.12. To obtain further information on the crystallization mechanism we also performed microphotographic analysis.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
SUMÁRIO.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Definição do termo vidro.....	3
1.2. Vidros a base de Bi_2O_3 : uma breve revisão bibliográfica..	5
1.3. Motivação e Objetivos.....	11
2. FORMAÇÃO VÍTREA EM SISTEMAS ÓXIDOS.	
UMA REVISÃO.....	14
1 Teoria estrutura.....	14
1.1.Estrutura cristalina.....	14
1.1.1. Critério da razão de raios.....	15
1.1.2. Estrutura aleatória.....	16
1.2. Intensidade das ligações.....	19
1.2.1. Critério de Sun.....	19
1.2.2. Modificações do critério de Sun.....	21

2.	Teoria cinética de formação vítrea.....	24
2.1	Transformação de fase em vidros.....	25
3.	A equação de Johnson – Mehl – Avrami.....	25
4.	Estudo não isotérmico	35
.		
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
1.	Materiais.....	41
2.	Técnicas de análises e caracterizações.....	42
2.1.	Métodos térmicos.....	42
2.1.1.	Princípios básicos de DTA e DSC.....	43
2.1.2.	Instrumentação.....	44
2.1.3.	A curva de DTA/DSC.....	46
2.1.4.	Fatores que afetam a curva de DTA/DSC.....	49
2.2.	Microscopia eletrônica.....	50
2.2.1.	Instrumentação.....	50
2.2.2.	Microanálise por raios-X.....	51
2.2.3.	Preparação das amostras.....	53
2.3.	Espectrofotometria no Infravermelho.....	53
2.4.	Difração de raios-X.....	56
2.5.	Medidas de densidade.....	57
2.6.	Microscopia óptica.....	58
4.	RESULTADOS.....	59
4.1.	Preparação das amostra.....	59
4.2.	Medidas de densidades.....	73
4.3.	Medidas de composição.....	76
4.4.	Estabilidade térmica.....	78
4.5.	Análise no Infravermelho	83

4.5. Análise no Infravermelho	83
4.6. Obtenção e interpretação dos parâmetros cinéticos.....	85
4.7. Difração de raios-X.....	93
4.8. Análise isotérmica	95
4.9. Microscopia eletrônica	98
4.10. Sistema binário B ₂ O ₃ -GeO ₂	103
5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114

Lista de figuras

- Figura 1.1* – Variação do volume em função da temperatura. 4
- Figura 1.2* – Estrutura de uma molécula de P_4O_6 8
- Figura 2.1*- Óxido A_2O_3 na forma cristalina e vítrea. 19
- Figura 2.2* – (a) Região de formação vítrea em um diagrama de fase para o sistema $CaO-Al_2O_3$ (Rawson, 1956) ; (b) Diagrama de fase para um sistema binário simples (eutético) 23
- Figura 2.3* – Curva de reação para uma transformação homogênea 26
- Figura 2.4* - Curva esquemática de crescimento de uma nova região. 27
- Figura 2.5* – Viscosidade do B_2O_3 acima da temperatura de transição vítrea. 39
- Figura 3.1* - Esquema típico de um instrumento para análise térmica diferencial (T_c = termopar, S= amostra e R= referência) 44
- Figura 3.2* – Curva típica de análise térmica evidenciando a transição vítrea, a cristalização, a fusão, oxidação e decomposição (material polimérico) 47

Figura 3.3 - Formalização da curva apresentando os vários atributos de um Pico	48
Figura 4.1 – Diagrama de composição dos sistemas BBG e BGG em porcentagem catiônica.	60
Figura 4.2 – Amostra de composição 72BiO _{1.5} : 18 GaO _{1.5} : 10 GeO ₂ evidenciando a presença de nuvens de cristalização, e amostra de composição 30BiO _{1.5} : 10 GaO _{1.5} : 60 GeO ₂ com tonalidades de marrom avermelhado característico do óxido de germânio neste sistema.	64
Figura 4.3 – Amostra de composição binária 80 BiO _{1.5} : 20 GaO _{1.5} , lâmina e volumétrica.	65
Figura 4.4 – Resultado de amostra de composição 33 BiO _{1.5} : 33 BO _{1.5} : 33 GeO ₂ , vertida a 950°C em molde de inox (sem resfriamento rápido).	66
Figura 4.5 – Resultado de amostra de composição 33 BiO _{1.5} : 33 BO _{1.5} : 33 GeO ₂ vertida a 1050°C em molde de latão evidenciando as diferenças de cores, sendo que as regiões mais claras da figura representam a parte da carga que foi vertida por último e as chamadas “cordas” na amostra.	68
Figura 4.6 - Comparação entre dois espectros de EDX constatando uma mesma relação composicional entre amostras diferentes e cores também diferentes.	69
Figura 4.7 - Fotografias referentes a amostra de 50 BiO _{1.5} : 25 BO _{1.5} : 25 GeO ₂ (BBG-16) obtida a 1150°C.	71
Figura 4.8 - Espectro de EDX mostrando a interferência de linhas dos elementos analisados.	76
Figura 4.9 – Determinação gráfica das transformações vítreas e cristalina em uma curva DTA/DSC.	78

Figura 4.10 – A amostra $45\text{BiO}_{1.5} : 40\text{BO}_{1.5} : 15\text{GeO}_2$ (BBG-8) escolhida para estudo da cristalização.	82
Figura 4.11 - Janela de transmissão da amostra BBG-8.	83
Figura 4.12 – Picos da amostra $45\text{BiO}_{1.5} : 40\text{BO}_{1.5} : 15\text{GeO}_2$ obtidos por DSC a várias velocidades de aquecimento ($\alpha = 1, 5, 10, 20^\circ\text{C}/\text{min}$).	86
Figura 4.13 - Picos da amostra $45\text{BiO}_{1.5} : 40\text{BO}_{1.5} : 15\text{GeO}_2$ obtidos por DSC a várias velocidades de aquecimento ($\alpha = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ e $10^\circ\text{C}/\text{min}$).	87
Figura 4.14 – Picos de cristalização para a amostra de composição $45\text{BiO}_{1.5} : 40\text{BO}_{1.5} : 15\text{GeO}_2$ obtidos por DSC a várias velocidades de aquecimento.	88
Figura 4.15 – Obtenção de n em três temperaturas diferentes: 530, 535 e 540°C .	89
Figura 4.16 - (a) Gráfico de Ozawa para obtenção da energia de ativação efetiva, obtidos para o primeiro pico de cristalização, (b) gráfico de Chen para obtenção da energia de ativação efetiva, obtidos para o primeiro pico de cristalização.	91
Figura 4.17 -. Energia de ativação para o segundo pico de cristalização.	91
Figura 4.18 – Detalhe das curvas DSC mostrando a presença de um ombro no segundo pico de cristalização	92
Figura 4.19 – Difratoograma para amostras cristalizadas a 5 e 20°C	93
Figura 4.20 Difratoograma de raios-X referente a amostra cristalizada a uma taxa de aquecimento igual a $3^\circ\text{C}/\text{min}$, juntamente com os padrões cristalinos $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_6\text{B}_{10}\text{O}_{24}$ (JCPDS= 17-809 e 29-228, respectivamente).	94

Figura 4.21 – Variação da quantidade e da densidade de núcleos com o tempo a uma temperatura constante de 520 °C.	96
Figura 4.22 - Evolução do crescimento e da densidade dos cristais no volume da amostra BBG-8.	97
Figura 4.23 – Micrografia da superfície cristalizada (a 6°C/min), evidenciando todas as regiões visíveis na superfície	98
Figura 4.24 - Regiões cristalinas (A) com formas de agulhas e/ou retângulos formadas na superfície da amostra.	99
Figura 4.25 – Característica granular das regiões C com maior quantidade de óxido de bismuto.	100
Figura 4.26 - Micrografia no interior da fratura da amostra cristalizada a 6°C/min evidenciando a presença de cristais piramidais.	101
Figura 4.27 - Regiões cristalizadas em lâmina de composição 45BiO _{1.5} : 55GeO ₂ , evidenciando uma grande quantidade de cristais (no volume) com formas piramidais.	104
Figura 4.28 - Região cristalizada em lâminas de composição 50BiO _{1.5} :50GeO ₂ .	105
Figura 4.29 - Imagem da superfície de uma amostra de composição 35BiO _{1.5} :65GeO ₂ .	105
Figura 4.30 - Imagem obtida na superfície da amostra de composição 35BiO _{1.5} : 65GeO ₂ .	106

Figura 4.31 - *A*, micrografia correspondente a lâmina de amostra com composição nominal de $45\text{BiO}_{1.5} : 55\text{GeO}_2$; ; *B*, micrografia correspondente a lâmina de amostra composição nominal de $50\text{BiO}_{1.5} : 50\text{GeO}_2$, ambas obtidas por elétrons retroespalhados, com um aumento de 1000x. *C*, corresponde a imagem da amostra de composição $35\text{BiO}_{1.5} : 65\text{GeO}_2$ obtida com elétrons secundários e um aumento de 180x. *D*, imagem obtida com um aumento de 700x e elétrons secundários na amostra anterior, (*C*), focalizando apenas um cristal com forma piramidal. 107

Figura 4.32 - Imagem obtida a partir de elétrons retroespalhados, na região superior de uma das pirâmides formadas na amostra $35\text{BiO}_{1.5} : 65\text{GeO}_2$. 108

Figura 4.33 - Espectro de difração de raios-X para amostra de composição $50\text{BiO}_{1.5} : 50\text{GeO}_2$. 109

Figura 4.34 - Espectro de difração de raios-X para amostra de composição $45\text{BiO}_{1.5} : 55\text{GeO}_2$. 110

Figura 4.35 - Representação das curvas DTA referente às amostras binárias. 110

Lista de tabelas

<i>Tabela 1.1-</i> Características de alguns sistemas binários e ternários compostos com Bi_2O_3	9
<i>Tabela 1.2-</i> Fases cristalizadas em sistemas binários e ternários contendo Bi_2O_3	10
<i>Tabela 2.1</i> – Intensidade de ligações calculadas para alguns óxidos (Sun, 1947)	20
<i>Tabela 2.2-</i> Razão das intensidades de ligações pela temperatura de fusão (K) para óxidos (Rawson,1956)	22
<i>Tabela 2.3</i> – Valores de n na lei cinética $X = 1 - \exp(-kt^n)$	34
<i>Tabela 3.1-</i> Características dos elementos	41
<i>Tabela 3.2</i> – Características dos compostos óxidos usados.	42
<i>Tabela 4.1</i> – Informações experimentais e resultados alcançados para amostra do sistema BGG e BBG	62
<i>Tabela 4.2</i> – Densidade (na água) das amostras obtidas no sistema $\text{BiO}_{1.5} + \text{GaO}_{1.5} + \text{GeO}_2$.	73

Tabela 4.3 – Densidade (na água) das amostras obtidas nos sistema $\text{BiO}_{1.5} + \text{BO}_{1.5} + \text{GeO}_2$.	74
Tabela 4.4 – Cálculo da densidade (no CCl_4) das amostras obtidas nos sistema $\text{BiO}_{1.5} + \text{BO}_{1.5} + \text{GeO}_2$, para formação do diagrama de densidades.	75
Tabela 4.5 - Temperaturas características obtidas para vidros do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ (composição em porcentagem catiônica) determinadas por análise térmica (DTA/DSC).	79
Tabela 4.6 – Temperaturas características, obtidas para vidros do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ (composição em porcentagem catiônica) determinadas por análise térmica (DTA/DSC).	80
Tabela 4.7 – Parâmetros de estabilidade vítrea para o sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ (composição em porcentagem catiônica)	80
Tabela 4.8 – Parâmetros de estabilidade vítrea para o sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ (composição em porcentagem catiônica)	81
Tabela 4.9 - Áreas calculadas sobre as curvas DSC para estudo Cinético de cristalização.	88
Tabela 4.10 – Taxas de aquecimento utilizadas e as respectivas temperaturas para o máximo do pico de cristalização obtidas a partir da curvas DSC.	90
Tabela 4.11 – Composições de partida e as medidas por EDX.	99
Tabela 4.12 - Discriminação da composição de partida e da composição medida por EDX na amostra fraturada.	101

Tabela 4.13 - Composições de partida e o resultado medido por EDX, nas amostras do sistema binário.

108

Introdução

Introdução

Vidros vêm sendo utilizados pelos homens desde o início dos tempos, segundo evidências arqueológicas. Os primeiros materiais vítreos conhecidos datam de aproximadamente 12.000 anos a.C. e foram encontrados no Egito, provavelmente trazidos da Ásia. Eles foram usados como objetos decorativos e somente mais tarde foram prensados como vasos e, posteriormente, como janelas. Vidros moldados a partir da técnica de “sopro” foram obtidos no primeiro século a.C.. No Ocidente, a fabricação de vidros ocorreu em regiões isoladas após a queda do Império Romano. No Oriente Médio, a manufatura foi desenvolvida pelos árabes. Veneza tornou-se o centro do ressurgimento da indústria vítrea no Ocidente por volta do ano 1300 a.C.. O progresso em técnicas de manufatura vítrea e aplicação foi subseqüentemente rápido, em paralelo com muitas outras áreas da tecnologia[1]. Até o século XX, muitos destes avanços ocorreram experimentalmente, fazendo uso do senso crítico comum como guia experimental. A aplicação do conhecimento básico científico no aperfeiçoamento

e aplicação de vidros só ocorreu nas últimas décadas [2] . Recentemente, novas abordagens, investigações e sínteses de vidros foram realizadas por pesquisadores de diferentes áreas [3]. Os vidros tradicionais são baseados em materiais inorgânicos, tais como sílica, carbonatos de cálcio e sódio, boratos e fosfatos. Comumente, o termo vidro é usado para designar o produto da fusão de materiais inorgânicos, que tenham sido resfriados em certas condições sem cristalização. A amplitude da definição do “estado vítreo” proporciona a inclusão de diferentes materiais, como os vidros de sais orgânicos e os polímeros vítreos. Porém, os sistemas vítreos mais importantes comercialmente são de compostos óxidos, por exemplo, os silicatos usados na fabricação de janelas [2].

Os vidros tradicionais atuam como materiais indispensáveis para arquitetura, transporte, embalagens e iluminação. Simultaneamente, outros vidros vem sendo desenvolvidos para uso em óptica, eletrônica e opto-eletrônica (lasers, fibras ópticas, etc.) e até mesmo na medicina (biomateriais protéticos) [4]. Dentre estes “novos vidros”, os formados a partir de óxidos de bismuto, germânio e silício são investigados por suas aplicações em dispositivos ópticos[5].

Definição do termo vidro

Existem duas maneiras clássicas de definir *vidros*. Uma associada ao fenômeno cinético; qualquer líquido em princípio, pode ser transformado em vidro se resfriado suficientemente rápido, e a outra associada à estrutura do vidro, isto é, um vidro é um sólido amorfo sem ordem de longo alcance ou periodicidade no arranjo atômico [4,6]. Podemos dizer que vidros são sólidos não cristalinos (sem ordem estrutural a distâncias maiores que $10 - 15 \text{ \AA}$) que apresentam o fenômeno de transição vítrea. Essa transição é uma passagem gradual do líquido para o sólido durante o resfriamento. O estado vítreo, portanto, é caracterizado por um comportamento físico de sólido com estrutura de líquido congelado [4].

A figura 1.1 mostra a variação de volume específico em função da temperatura para uma transição *líquido / vidro* e *líquido / cristal*. Consideremos um líquido a partir do estado inicial **a**, sob resfriamento. O volume decresce ao longo de **ab**. Se a taxa de resfriamento é lenta, a cristalização ocorre a partir de uma temperatura T_f . O volume decresce de **b** a **c**, depois disso, o sólido contrai com o decréscimo da temperatura (**cd**). Se a taxa de resfriamento é suficientemente rápida, a cristalização não ocorre a partir de T_f ; o volume do líquido super-resfriado decresce ao longo de **be**, que é uma continuação de **ab** [6]. A medida que a temperatura decresce há um aumento contínuo da

viscosidade e a uma determinada temperatura T_g (chamada de temperatura de transição ou de transformação vítrea; líquido com uma viscosidade de

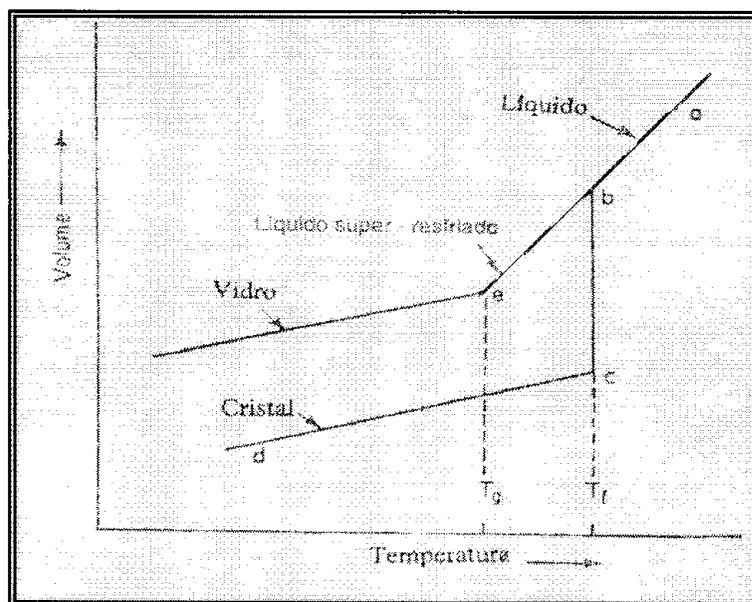


Figura 1.1 – Variação do volume em função da temperatura. Quando um líquido é super resfriado abaixo de sua temperatura de fusão T_f , ele contrai rápida e continuamente, em virtude dos rearranjos atômicos, visando um empacotamento atômico mais eficiente. Abaixo de T_g não ocorre mais rearranjos e a contração remanescente é causada somente pela redução das vibrações térmicas [7].

aproximadamente 10^{13} poise) ocorre uma mudança de fase que é representada no diagrama como uma alteração significativa na inclinação da reta, que continua quase paralelamente à contração cd da forma cristalina. Somente abaixo de T_g o material é vítreo [7]. A localização de e , o ponto correspondente a T_g , varia com a taxa de resfriamento, um rápido resfriamento desloca T_g para altas temperaturas, enquanto um resfriamento mais lento desloca T_g para baixas

temperaturas, e por esse motivo é apropriado falarmos de um intervalo de transição vítrea [8].

Vidros a base de Bi_2O_3 : uma breve revisão bibliográfica

Vidros contendo óxido de bismuto são comparados com aqueles contendo arsênio e antimônio devido à configuração eletrônica similar. Estes vidros também são comparados aos de chumbo por possuírem elementos pesados, com aproximadamente o mesmo peso atômico, e seus íons Pb^{2+} e Bi^{3+} serem isoeletrônicos. Alguns autores (Randall e Rooksby, Heynes e Rawson, Rao e Hirayama e Subbarao)[9], estudaram algumas propriedades em vidros de bismuto e apresentaram diferentes “idéias” quanto ao papel deste óxido, se formador ou modificador da estrutura vítrea. O termo “formador” é usado para designar os compostos que participam da estrutura vítrea, como exemplo: SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , “modificador” para os compostos que não participam diretamente da estrutura (rompem a estrutura, Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO) [8] e compostos “condicionais” como o Al_2O_3 , Ga_2O_3 e o Bi_2O_3 , que não formam vidros sozinhos, mas podem fazê-lo na presença de outros óxidos [10].

Em 1978, W.H. Dumbaugh [11] anunciou a formação de vidros estáveis em sistemas óxidos de bismuto, chumbo e gálio. Esses vidros não continham nenhum dos cátions tradicionalmente associados com os óxidos formadores, ao

invés disso, eram compostos por uma grande concentração de cátions de metais pesados e de um formador intermediário (o óxido de gálio). Embora considerado um óxido condicional similar aos óxidos de alumínio e ferro, a inclusão do óxido de gálio propiciou estabilidade vítrea frente a devitrificação, permitindo a formação de maiores regiões vítreas pelo método da fusão tradicional. Outro estudo de Dumbaugh [12], não mostrou evidências de formação vítrea em composições ricas de óxido de bismuto (Bi_2O_3). Em 1995, Jong Heo et al. [13] estudaram os sistemas à base de óxidos de bismuto, chumbo, gálio e ferro (o mesmo estudado por Dumbaugh em 1986) reforçando a idéia de que o papel do bismuto neste sistema não está claramente definido. Geralmente, considera-se que o óxido de bismuto forma octaedros (BiO_6) distorcidos, porém, uma atribuição direta de que o Bi_2O_3 seja formador de estrutura é contraditório às regras de Zachariasen, como veremos a seguir (Capítulo 2). A estrutura deste vidros foram investigadas usando espectroscopia Raman e infravermelho [13]. Vidros binários de gálio e chumbo e gálio e bismuto foram preparados e a análise destes resultados espectrais resultou no seguinte modelo estrutural [13]:

- íons de Ga^{3+} estão largamente presentes, em tetraedros de GaO_4 ;
- a intensidade das ligações Ga-O aumenta com a concentração de gálio;
- a fração de oxigênios “não ligados” no tetraedro decresce com o acréscimo dos óxidos de bismuto ou chumbo e

- íons de Pb^{2+} e Bi^{3+} comportam-se como formadores de rede, com Pb^{2+} presente em pirâmides trigonais de PbO_3 ou quadradas de PbO_4 e Bi^{3+} em octaedros distorcidos de BiO_6 .

Bishay e Maghrabi [9] prepararam vidros claros de Bi_2O_3 , fundidos em cadinhos de sílica por resfriamento rápido, obtendo lâminas vítreas. As estruturas destas amostras foram comparadas com estruturas já conhecidas de óxido de bismuto fundido, e os picos corresponderam à fase $\gamma - Bi_2O_3$. Este tipo de cristal possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado no qual cada átomo de bismuto tem seis oxigênios vizinhos (2.4 Å) localizado em seis dos oito vértices, sendo que dois vértices diagonalmente opostos encontram-se vazios. Se cada átomo de bismuto na cela unitária e três de oxigênios estiverem distorcidos para o centro do cubo, a estrutura torna-se similar à do As_4O_6 e P_4O_6 (figura 1.2), contendo moléculas discretas. Neste caso, a estrutura do óxido de bismuto consiste de quatro unidades piramidais (BiO_3), nessa unidade cada oxigênio é compartilhado por dois átomos de bismuto. Estudos de absorção na região do infravermelho em sistemas binários de óxidos de bismuto (Bi_2O_3) e de boro (B_2O_3) realizados por Bishay e Maghrabi (1969), mostraram que o bismuto pode afetar a estrutura de três diferentes formas:

- ele “doa” oxigênios ao boro para criar sítios coordenados;
- participa da estrutura formando grupos BiO_3 e
- introduz “oxigênios não ligados” na estrutura.

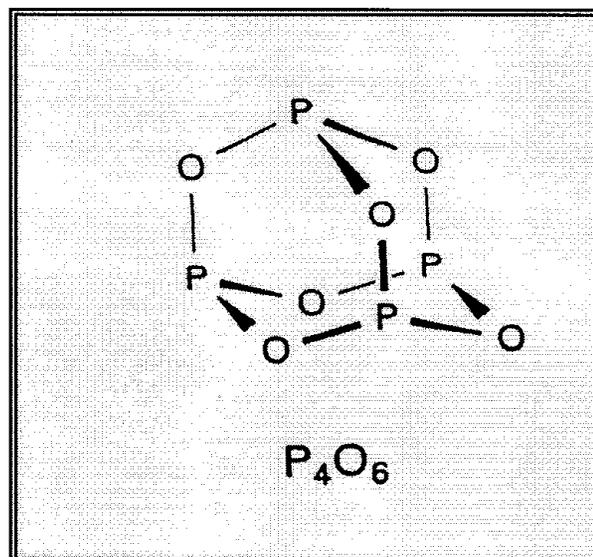


Figura 1.2 – Estrutura de uma molécula de P_4O_6 [14]

Estas conclusões foram assumidas também por Gerth e Rüssel (1997) [15] num estudo realizado em sistemas vítreos de óxidos de bismuto, boro e titânio, em que obtiveram uma região de formação vítrea relativamente grande comparada com outros sistemas ternários, a partir da adição de óxido de titânio ao sistema binário $Bi_2O_3 - B_2O_3$. Mediante tratamento térmico, para determinar o efeito da temperatura de cristalização e o tempo de formação de fases cristalinas, uma fase, ferroelétrica, foi observada ($Bi_4Ti_3O_{12}$).

Ainda, Josef Lapp [11] estudou sistemas vítreos com óxidos de bismuto e gálio e alguns cátions alcalinos e reportou que as composições por ele estudadas eram compostas largamente por tetraedros de GaO_4 e octaedros de BiO_6 . Na

tabela 1.1 apresentamos alguns sistemas binários e ternários com óxido de bismuto, suas regiões de formação e algumas das propriedades observadas.

Tabela 1.1- Características de alguns sistemas binários e ternários de compostos com Bi_2O_3

Binários	Região de formação	Observações
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$	25 a 50 mol % de K_2O	O grau de cristalinidade decresce com a fusão seguida de resfriamento rápido [9]
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$	22.5 a 68 mol % de Bi_2O_3	O óxido de bismuto acima de 45 mol % afeta a estrutura [9]
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2$	50 a 60 mol % de $\text{BiO}_{1.5}$	Não há variação composicional entre o material de partida e a amostra vítrea [16]
Ternários	Observações	
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	A cristalização não ocorre em vidros contendo mais que 45 % de $\text{SbO}_{1.5}$ [17]	
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2$	O aumento da concentração de gálio propicia maior região vítrea [18]	
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{PbO}$	Vidros binários de $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{PbO}$ são formados se um terceiro componente (estabilizador) for adicionado, neste caso o gálio [13,19]	
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	O Bi_2O_3 afeta a estrutura de diferentes modos (obtenção de materiais ferroelétricos) [15]	
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BaTiO}_3$	O Bi_2O_3 não afeta a estrutura do BaTiO_3 em cerâmicas com propriedades dielétricas [20]	
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BaO} + \text{Li}_2\text{O}$	A região vítrea aumenta com o acréscimo de Li_2O (aplicações em baterias e sensores) [21]	

Nassau e Chadwick [16, 17, 22] em uma série de artigos apresentaram dados pertinentes aos resultados de análises térmicas, às quais os sistemas por eles estudados foram submetidos. Experimentos em sistemas binários de óxido de germânio associado com óxido de tálio ou de bismuto ou ainda de chumbo

mostraram que a presença predominante destes outros óxidos levam a um decréscimo nas temperaturas características (transição vítrea e de fusão). Por outro lado, em composições ternárias de GeO_2 , Bi_2O_3 e Sb_2O_3 ; GeO_2 , Bi_2O_3 e PbO ; GeO_2 , Sb_2O_3 e PbO ; GeO_2 , PbO e TiO_2 , a presença majoritária do óxido de germânio leva a um acréscimo significativo nestas temperaturas. Na tabela 1.2 resumimos as informações sobre as fases cristalizadas em diferentes sistemas contendo óxido de bismuto.

Tabela 1.2- Fases cristalizadas em sistemas binários e ternários contendo Bi_2O_3 .

Sistemas	Fases cristalizadas
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2$	GeO_2 cristaliza a 590°C ; $\text{Bi}(\text{GeO}_4)$ cristaliza a 620°C [17]
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{PbO}$	PbGa_2O_5 após 20 min e PbO_2 após 45 min sob 475°C (lâminas com $\approx 0.5\text{mm}$ de espessura) [19]
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BaTiO}_3$	$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$; $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ e BaB_2O_4 [20]
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (lâminas com 1.0mm de espessura) [15]
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2$	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ a 840°C ; Bi_2GeO_5 a 868°C ; $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ a 916°C (lâminas com $\approx 0.5\text{mm}$ de espessura) [23]
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{PbO} + \text{CdO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	Após 6h a 420°C não há modificações nas fases formadas (lâminas vítreas) [19]

Esta breve revisão tem a finalidade de situar apenas o trabalho por nós desenvolvido. Apesar da literatura apresentar resultados pertinentes à cristalização de fases da família sillenita [24] ou eulitita [23] em sistemas vítreos, não foi

notificada a obtenção de amostras estáveis com espessuras apreciáveis para aplicabilidade prática, não sendo também conhecido por nós, qualquer estudo fundamentado na adição de óxido de boro, com a finalidade de estudar as fases cristalinas sillenita ou eulitita a base de óxidos de bismuto e germânio.

Motivação e objetivos

Os materiais que cristalizam com estrutura sillenita têm atraído grande interesse científico e tecnológico, por exibirem importantes propriedades eletro e magnetoópticas, fotocondutivas e piezelétricas [25]. Os cristais eulitita, $\text{Bi}_4\text{M}_3\text{O}_{12}$ ($M = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}, \text{etc.}$), são usados como cintiladores ou, quando dopados com terras-raras, como materiais lasers [26]. $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ é um cristal sintético que tem a mesma estrutura do mineral $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (eulitita). Esses cristais são estudados desde 1950 por suas propriedades eletroópticas, eletro-mecânicas e luminescente. Em 1980, estes cristais receberam uma maior atenção por possuírem propriedades físicas apropriadas para substituir os cintiladores tradicionais, tais como $\text{NaI}(\text{Tl})$ e $\text{CsI}(\text{Na})$. Entre as aplicações do $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ as mais importantes estão na medicina (tomógrafos), na pesquisa fundamental (telescópio para raios X e γ na astrofísica e física nuclear), e na indústria [23]. Os germanatos, também são candidatos para

guias de onda, porque apresentam uma boa transmissão na região do infravermelho [27].

Sistemas vítreos com propriedades similares a dos cristais da família sillenita, $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ou da família eulitita $\text{Bi}_4\text{M}_3\text{O}_{12}$, são de grande interesse tecnológico devido ao baixo custo e facilidade na preparação dos vidros em relação aos monocristais. Muitos estudos de suas propriedades estruturais, ópticas e vibracionais vem sendo realizados [25, 27].

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito de adição de óxidos de boro (B_2O_3) e gálio (Ga_2O_3) ao sistema binário $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$, a fim de obtermos a cristalização da família sillenita ou eulitita em meio amorfo. É importante ressaltar que a escolha destes vidros óxidos deve-se à vasta experiência do Grupo de Crescimento de Cristais (GCC) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC – USP), no que diz respeito à preparação de monocristais sillenita puros, dopados e soluções sólidas. A introdução do óxido de boro proporcionou-nos um sistema ternário com uma grande região vítrea, comparado ao sistema com Ga_2O_3 , devido ao seu caráter formador.

Iniciamos nosso trabalho com algumas considerações teóricas, posteriormente apresentamos o processo de síntese das amostras, os métodos de caracterização utilizados: análise térmica diferencial (DTA), calorimetria de varredura diferencial (DSC), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IR) e microscopia óptica e eletrônica (MEV), os resultados

alcançados e, finalmente, um estudo de devitrificação. Para este estudo escolhemos dentre nossas amostras, um vidro ternário de composição simples, por apresentar maior estabilidade térmica frente a cristalização e reprodutibilidade .

Capítulo 2

*Formação vítrea em sistemas
óxidos: uma revisão*

Formação vítrea em sistemas óxidos: uma revisão.

Formação vítrea é um fenômeno cinético; qualquer líquido, em princípio, pode ser transformado em vidro se resfriado suficientemente rápido. Um bom material formador de vidro, portanto, é aquele cuja taxa de cristalização é mais lenta em relação ao resfriamento. Assim, alguns materiais fundidos produzem vidros mais facilmente do que outros. Este fato levou alguns pesquisadores a postularem diferentes hipóteses atomísticas correlacionando a natureza das ligações químicas e a forma geométrica dos grupos envolvidos com a facilidade de formar vidros[6].

Apresentamos aqui, alguns princípios teóricos sobre os fatores que influenciam a formação vítrea, enfatizando os sistemas óxidos.

1 - Teoria estrutural

A teoria estrutural descrita neste capítulo foi baseada no livro Inorganic Glass-Forming Systems [28].

1.1 - Estrutura cristalina

Estas teorias apresentam informações pertinentes à condição de formação vítrea baseando-se no arranjo geométrico, formador da estrutura.

1.1.1 – Critério da razão dos raios

Algumas idéias sobre a estrutura dos vidros inorgânicos partiram das observações de V.M. Goldschmidt (1926), que afirmou que havia uma relação entre a habilidade de formação vítrea com o tamanho do ânion e do cátion.

A razão dos raios é importante na estrutura de cristais iônicos, uma vez que ela determina o número de ânions que podem ser empacotados ao redor de um dado cátion. A maioria dos cristais que tem a razão dos raios iônicos ($R_{\text{cátion}} / R_{\text{ânion}}$) entre 0.2 e 0.4 possui quatro ânions ao redor de um cátion, sendo que os ânions ocupam os vértices de um tetraedro. Essa constatação levou Goldschmidt a crer que um arranjo tetraédrico de oxigênio em volta de um cátion A seria necessário para formação vítrea. No entanto, suas observações foram empíricas e não houve explicações sobre o por que da formação vítrea estar relacionada a esta característica estrutural.

É necessário lembrar que as ligações interatômicas nos óxidos não são puramente iônicas. Nos óxidos, o número de coordenação é determinado tanto pelas propriedades direcionais das ligações covalentes ($A - O$) como pelas

considerações de empacotamento das esferas, como sugerido por Goldschmidt. Além disso, nem todos os óxidos que tenham uma razão de raios na região especificada (0.2 a 0.4) são formadores vítreos, como por exemplo os óxidos de enxofre e vanádio que não constituem formadores de estrutura vítrea e possuem razão de raios iônicos iguais a 0.26 e 0.30 respectivamente. Por outro lado, o óxido de boro é um formador vítreo que não possui razão de raios na região determinada ($R_{\text{cátion}}/R_{\text{ânion}} = 0.15$). Portanto, não é estritamente correto fazer uso somente de conceitos apropriados a compostos puramente iônicos para estudo de compostos óxidos.

1.1.2 – Estrutura aleatória

Em 1932, um significativo passo foi dado por W.H. Zachariasen perante a teoria estrutural de formação vítrea. Como o critério de Goldschmidt não era satisfatório, por ser empírico, então Zachariasen analisou o problema da seguinte forma:

- as forças interatômicas em um vidro óxido devem ser similares àquelas no cristal correspondente;
- como nos cristais, os átomos no vidro devem formar extensas estruturas tridimensionais, sendo que nos vidros não há periodicidade e simetria;

- a energia interna de um material depende de sua estrutura. A estrutura de um óxido pode ser convenientemente considerada em termos da natureza do poliedro dos oxigênios e esta depende do número de oxigênios que circundam o cátion.

Zachariasen acreditava que cristal e forma vítrea continham poliedros do mesmo tipo. Desta forma, a sílica cristalina contém tetraedros de SiO_4 ligados pelos seus vértices, e a sílica vítrea também deveria ter. A diferença entre as formas vítreas e cristalinas é que em sílica vítrea a orientação relativa dos tetraedros adjacentes é variável ao passo que na forma cristalina ela é constante por toda estrutura.

Através de suas considerações, Zachariasen formulou um número de regras que um óxido deveria obedecer para ser considerado um formador vítreo:

1. nenhum dos oxigênios pode ser compartilhado por mais de dois cátions;
2. o número de átomos de oxigênio que circundam um átomo A deve ser reduzido;
3. os poliedros devem ser ligados pelos vértices, não por arestas ou faces e
4. pelo menos 3 vértices em cada poliedro devem ser compartilhados (estrutura tridimensional).

Óxidos do tipo A_2O e AO não satisfazem essas regras e não devem formar vidros (grupos I e II da tabela periódica). As regras 1, 3 e 4 são satisfeitas para:

- óxidos A_2O_3 se os oxigênios formam triângulos em torno de A

- óxidos AO_2 e A_2O_5 se os oxigênios formam tetraedros
- óxidos AO_3 , A_2O_7 e AO_4 se os oxigênios formam octaedros.

Por não conhecer qualquer óxido do último grupo, que fosse formador, ele concluiu que só arranjos triangulares e tetraédricos satisfaziam a regra 2. Então esta poderia ser reescrita da seguinte maneira:

2. o número de oxigênios em torno de A deve ser 3 ou 4

Os óxidos formadores SiO_2 , GeO_2 e P_2O_5 têm estruturas baseadas em tetraedros AO_4 , enquanto B_2O_3 e As_2O_3 em triângulos AO_3 . A figura 2.1 mostra uma representação de um óxido A_2O_3 na forma cristalina (a) e vítrea (b), em que se tem um átomo A circundado por 3 oxigênios.

Quando se discute estrutura vítrea em termos do modelo de Zachariasen é usual falarmos em “óxidos formadores”, para óxidos que formam poliedros e levam a uma estrutura vítrea, e em “óxidos modificadores”, que não formam poliedros e “rompem” a estrutura. Zachariasen sugeriu que os cátions modificadores ocupam as “vacâncias” que se formam na estrutura.

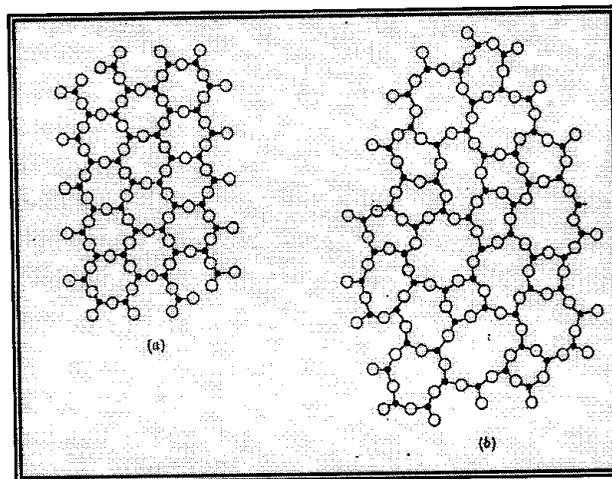


Figura 2.1- Óxido A_2O_3 na forma cristalina e vítrea. Ambos construídos por triângulos AO_3 (símbolos preenchidos, átomo A; símbolos vazios, oxigênios).

1.2 – Intensidade das ligações

1.2.1 – Critério de Sun

Considerando que o processo de rearranjo atômico ocorre durante a cristalização de um material e pode envolver a quebra e, ou, a junção de ligações interatômicas, é razoável supor uma relação entre a intensidade destas ligações e a habilidade do material formar vidro. Esta sugestão foi primeiro estudada por K.H. Sun (1947) que mostrou que a intensidade de ligação em óxidos formadores de vidros são particularmente altas. Ele calculou a intensidade de ligação $A - O$ em um óxido AO_x , usando os valores E_d (energia de dissociação do

óxido), obtidos por Huggins e Sun (1947). E_d dividido pelo número de coordenação fornece a intensidade média de ligações simples $A - O$. Os valores obtidos estão listados na tabela 2.1 para alguns óxidos. Da tabela, podemos notar que os óxidos formadores de vidros têm uma intensidade de ligação simples maior que 90 kcal/mol.

Tabela 2.1- Intensidade de ligações calculadas para alguns óxidos (Sun, 1947)[28].

A em AO_x	Valência	Energia de dissociação (E_d) (Kcal mol ⁻¹)	Número de coordenação (N)	Intensidade das ligações simples (E_d/N) (Kcal mol ⁻¹)
B	3	356	3	119
			4	89
Si	4	424	4	106
Ge	4	431	4	108
P	5	442	4	111
V	5	449	4	112
As	5	349	4	87
Sb	5	339	4	85
Zr	4	485	6	81
Zn	2	114	2	72
Pb	2	145	2	73
Al	3	317-402	6	53-67
Na	1	120	6	20
K	1	115	9	13
Ca	2	257	8	32

Sun observou que embora as intensidades de ligações V – O, As – O e Sb-O sejam relativamente altas, os óxidos não são bons formadores vítreos. De fato, V_2O_5 não forma vidro quando fundido sozinho. A sugestão de Sun é que durante a fusão do material ocorra formação de pequenos anéis do composto, ocasionando uma fácil cristalização.

1.2.2 – Modificações do critério de Sun

H. Rawson (1956) sugeriu que um importante fator foi ignorado por Sun em sua abordagem sobre o assunto. Se estamos relacionando formação vítrea com a facilidade com que uma ligação primária pode ser “quebrada”, é aceitável que não consideremos somente as intensidades de ligações, mas também a quantidade de energia térmica necessária para realizar esta ruptura. Rawson considerou a temperatura absoluta de fusão, no caso de uma substância simples ou composta, ou a temperatura absoluta do “liquidus”, para um sistema multicomponente, como uma medida da quantidade de energia necessária para esta ruptura. Ele propôs que, ao invés de usarmos apenas a intensidade de ligação, usássemos a razão da intensidade pela temperatura de fusão como o critério de formação vítrea, mostrado na tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Razão das intensidades de ligações pela temperatura de fusão (K) para óxidos (Rawson,1956) [28].

Óxidos	Intensidade das ligações simples E_d/N (kcal mol ⁻¹)	Ponto de fusão T_m (K)	$E_d/N / T_m$
B ₂ O ₃	119 ou 89	723	0.164 ou 0.122
SiO ₂	106	1993	0.053
GeO ₂	108	1388	0.078
P ₂ O ₅	88 – 111	843	0.104 – 0.131
V ₂ O ₅	90 – 112	943	0.095 – 0.119
TiO ₂	73	2123	0.034
ZrO ₂	81	2923	0.023
MoO ₃	92	1068	0.086
WO ₃	103	1748	0.059
TeO ₂	68	1006	0.067
MgO	37	2913	0.013
CaO	32	2773	0.011
BaO	33	2193	0.015

Rawson estudou sistemas onde nenhum dos componentes formam vidros quando fundidos sozinhos, mas, que em uma certa região de composição dos sistemas binários, vidros podem ser obtidos. Ele averiguou que muitas vezes esta região se encontra em uma faixa onde a temperatura do liquidus é baixa. Por conveniência, este fenômeno é referido como “efeito de temperatura do liquidus”. O “efeito temperatura do liquidus” sugere a existência de formadores condicionais, que são incapazes de formar vidros a menos que sejam fundidos

com um segundo óxido. Eles têm a potencialidade de se comportar como formadores sob condições específicas e favoráveis. Em muitos casos o segundo óxido tem a função de abaixar a temperatura do liquidus, reduzindo assim a quantidade de energia térmica necessária para a quebra (ruptura) das ligações. É claro que este segundo óxido pode ter outros efeitos de igual importância, como modificar a estrutura do material fundido e das fases que se cristalizam, de tal forma que a formação vítrea ocorra mais facilmente. Um exemplo é o diagrama de fases da figura 2.2(a). Devemos assumir que as ligações $A - A$ e $B - B$ nos sólidos e a ligação $A - B$ no líquido tenham aproximadamente a mesma intensidade e que os pontos de fusão sejam praticamente os mesmos.

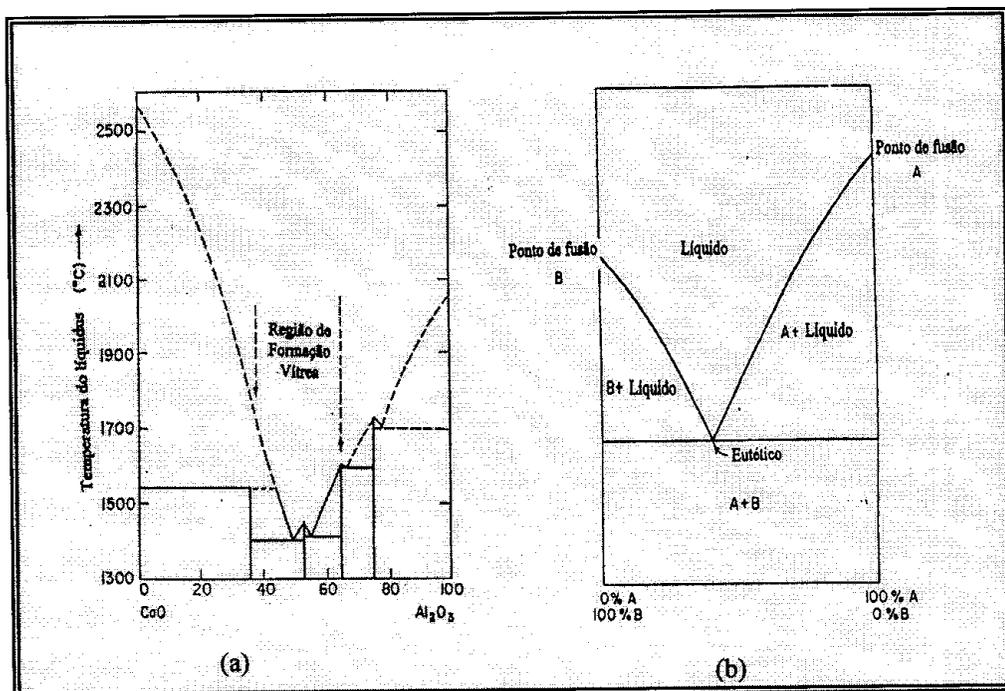


Figura 2.2 – (a) Região de formação vítrea em um diagrama de fase para o sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (Rawson, 1956) ; (b) Diagrama de fase para um sistema binário simples (eutético).

O diagrama de fase de um sistema pode ser do tipo de um eutético simples (figura 2.2 - b). Fica claro que a razão intensidade de ligação e temperatura do liquidus será maior para toda composição binária do que para um ou outro componente puro, e a formação vítrea ocorrerá mais facilmente.

Nenhuma das hipóteses vistas aqui são realmente capazes de explicar a formação vítrea. No estudo da estrutura vítrea geralmente é necessário empregar além da teoria mais de uma técnica de espectroscopia, como exemplo; infravermelho, Raman, estrutura fina de absorção de raios-X estendidas (EXAFS), ressonância nuclear magnética, espectroscopia Mössbauer entre outras [8].

2 - Teoria cinética de formação vítrea

A teoria cinética de formação vítrea considera o processo de nucleação e crescimento dos cristais. A base desta teoria foi formulada por Staveley (Staveley e Thomas,1952; Staveley,1955) e uma apresentação mais completa pode ser encontrada na série de artigos de Turnbull e Cohen (1958, 1960, 1961) [28].

2.1 - Transformações de fase em vidros

Os seguintes tipos de transformações são usualmente observados em vidros:

Cristalização: O crescimento de uma(s) fase cristalina que pode, ou não, ter a mesma composição que o líquido original.

Cristalização superficial: crescimento de cristais a partir da interface vidro-atmosfera, usualmente perpendicular a esta interface.

Cristalização volumétrica: aqui o crescimento dos cristais inicia-se a partir de “sítios de nucleação” dentro do corpo do material. O início do sítio de cristalização pode ser devido a uma substância estranha ao volume do material, quando isto ocorre a nucleação é chamada de “heterogênea”, mas se o núcleo é formado do mesmo material do volume ela é chamada de “homogênea”. Mais detalhes sobre nucleação e crescimento de cristais, podem ser encontrados na referência [6].

3 - A equação de Johnson – Mehl – Avrami

A teoria descrita neste item foi baseada no livro *The Theory of Transformation in Metals and Alloys* [29].

Em uma reação homogênea a probabilidade de ocorrer uma transformação, em um dado intervalo de tempo, deve ser a mesma em todas as partes do volume. O volume transformado em um curto intervalo de tempo deve ser proporcional ao volume remanescente que permaneceu inalterado desde o início desse intervalo. Supondo que o volume total é V e que o volume transformado de α (região inalterada) para β (região cristalizada) em qualquer instante é V^β , então,

$$\frac{dV^\beta}{dt} = K(V - V^\beta)$$

ou

$$\frac{V^\beta}{V} = 1 - \exp(-kt) \quad (2.1)$$

onde k é a constante de reação. A taxa de transformação decresce continuamente com o tempo (figura 2.3)

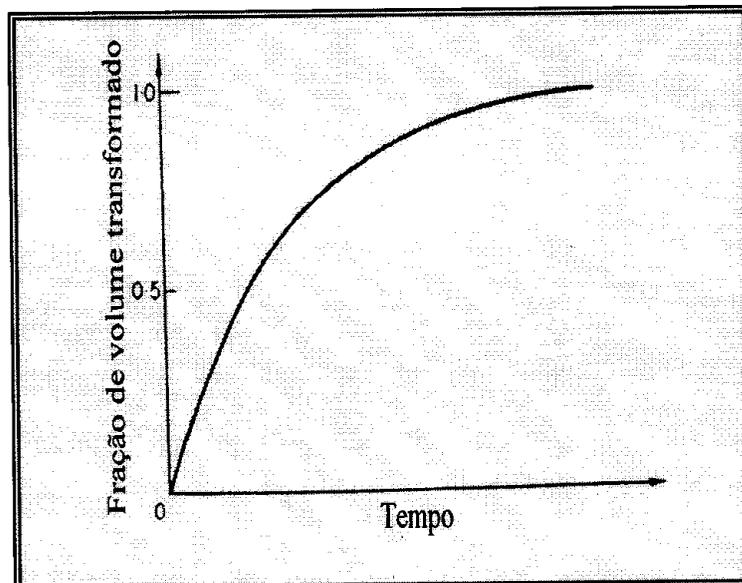


Figura 2.3 – Curva de reação para uma transformação homogênea

Para reações que envolvem nucleação e crescimento, a situação é mais complexa. Consideremos primeiro o tamanho de uma região transformada individualmente. A região é formada em um tempo $t = \tau$ (τ pode ser chamado de período de indução: tempo necessário para a formação do grão com raio igual ou superior ao raio crítico), e depois disso seu tamanho aumenta continuamente. Isto está esquematizado na figura 2.4. A redução da velocidade de crescimento quando t se torna grande, é devido à colisões mútuas de regiões transformadas geradas por núcleos separados, que interferem no crescimento uma das outras. O período de indução é obtido pela extrapolação da porção linear da curva até o eixo do tempo.

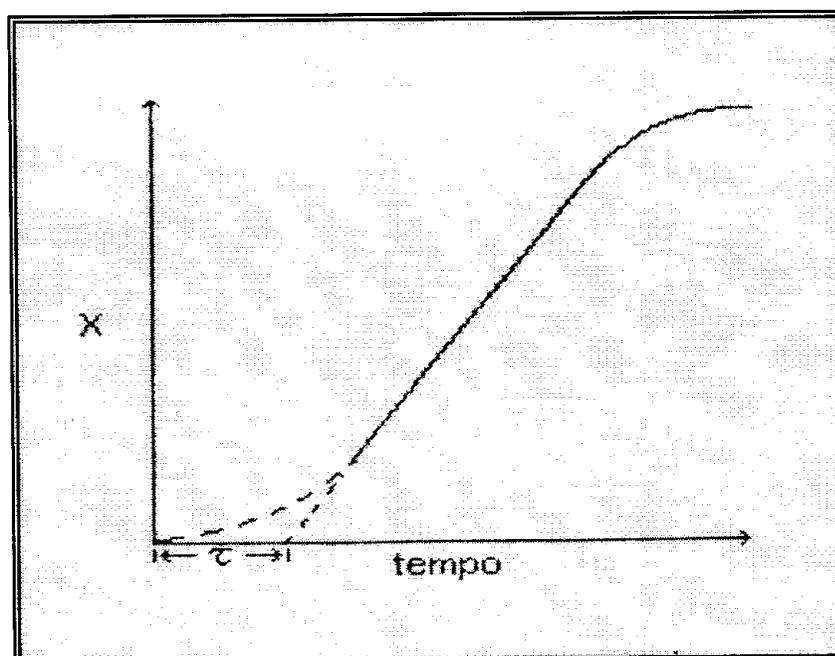


Figura 2.4 - Curva esquemática de crescimento de uma nova região. X é a fração volumétrica transformada.

Uma interpolação da curva a partir do tempo zero indica que núcleos estáveis da nova fase já estão disponíveis no início da transformação, e que a velocidade inicial de crescimento é uma função crescente do tempo.

Designando por I o número de núcleos formados por unidade de tempo e de volume e supondo que no instante $t = \tau$ o volume não transformado seja V^α , teremos que entre $t = \tau$ e $t = \tau + \delta\tau$ haverá a formação de $IV^\alpha\delta\tau$ novos núcleos.

Consideremos para as regiões transformadas uma forma esférica (raio Γ) e crescimento isotrópico. O volume de uma região β que teve origem em $t = \tau$ é dado por:

$$v_r = \frac{4\pi}{3} \Gamma^3 (t - \tau)^3 \quad \text{se } t > \tau$$

ou

$$v_r = 0 \quad \text{se } t < \tau$$

(2.2)

Durante os estágios iniciais de transformação, quando $V^\beta \ll V^\alpha$, os núcleos estão separados e não há interferência entre os núcleos vizinhos. Sob estas condições, o volume no tempo t resultante de regiões nucleadas entre τ e $\tau + d\tau$ é:

$$dV^\beta = v_r IV^\alpha d\tau$$

Se V^α é efetivamente constante e igual a V ($V^\beta \ll V^\alpha$), o volume total transformado no tempo t é

$$V^\beta = \frac{4\pi}{3} V \int_{\tau=0}^t \Gamma^3 (t - \tau)^3 d\tau$$

Esta equação pode ser integrada somente se fizermos algumas suposições sobre a variação de I com o tempo. Se I for constante:

$$X = \frac{V^\beta}{V} = \frac{\pi}{3} \Gamma^3 t^4 \quad (2.3)$$

onde X é a fração volumétrica transformada no tempo t .

Num tratamento mais exato, devemos considerar a interferência mútua entre regiões crescendo a partir de núcleos separados. Quando duas regiões se chocam, três conseqüências são possíveis:

- as regiões se unem para formar uma região simples, como ocorre com gotas de líquido formados na fase gasosa;
- as regiões se separam, continuando a crescer como se não houvesse ocorrido o choque. Isso ocorre se a fase primária é fluida ou gasosa;

- as regiões desenvolvem uma interface comum, sobre a qual o crescimento cessa, embora o crescimento continue normalmente em outra parte.

Este último processo deve ocorrer em todas as transformações sólidas, e é este caso que vamos considerar. O problema é geométrico e foi primeiramente tratado por *Johnson e Mehl* (1939) e *Avrami* (1939, 1940 e 1941).

Durante um intervalo de tempo $d\tau$, quando novas regiões são nucleadas ($IV^\alpha d\tau$), devemos também considerar quais regiões poderiam ter nucleado na porção transformada. Avrami descreveu isso como “núcleos fantasmas”, e os definiu como “volume estendido” do material transformado, V_e^β , pela relação,

$$dV_e^\beta = v_\tau I(V^\alpha + V^\beta) d\tau$$

ou

(2.4)

$$V_e^\beta = \frac{4\pi}{3} V \int_0^t \Gamma^3 I(t-\tau)^3 d\tau$$

V_e^β difere do volume real do material transformado em dois aspectos. Primeiro, as regiões fantasmas, nucleadas em material já transformado, são levadas em conta e, segundo, tratamos todas as regiões como tendo crescimento contínuo independente dos outros núcleos. O volume estendido pode ser visualizado como

uma série de elementos de volume tendo a mesma superfície limite do volume transformado mas crescendo umas “através” das outras. Alguns elementos do volume transformado são contados duas vezes, outros três e assim por diante a fim de se obter o volume estendido. Portanto, o volume estendido pode ser maior que o volume real, V .

Vamos agora relacionar V_e^β e V^β . Considera-se qualquer região pequena, na qual uma fração $(1 - V^\beta/V)$ permaneça inalterada no tempo t . Durante um tempo adicional dt , o volume estendido de β na região deve aumentar de dV_e^β , e o volume real de dV^β . Se dV_e^β pode ser tratado como um elemento de volume aleatório, os “núcleos fantasmas” devem ser incluídos em V_e^β .

Estes argumentos estão baseados na hipótese de que a nucleação é aleatória, e que se dividirmos o sistema em elementos de volume igualmente pequenos, a probabilidade de formação do núcleo é a mesma para todos esses elementos. Este tratamento não impede a possibilidade de que o núcleo seja formado preferencialmente em certos sítios da fase β . Na prática, a nucleação pode ocorrer preferencialmente ao longo de superfícies macroscópicas (contorno de grãos) do sistema, desta forma, elementos de volume em diferentes regiões podem ter probabilidade de nucleação completamente diferentes. Podemos escrever a relação entre V^β , V_e^β como

$$dV^\beta = \left(1 - \frac{V^\beta}{V}\right) dV_e^\beta$$

ou (2.5)

$$V_e^\beta = -V \ln\left(1 - \frac{V^\beta}{V}\right)$$

Substituindo em (2.4)

$$-\ln(1 - X) = \frac{4\pi}{3} \Gamma^3 \int_0^t I(t - \tau)^3 d\tau \quad (2.6)$$

Se considerarmos I constante no tempo

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} \Gamma^3 I t^4\right) \quad (2.7)$$

Em geral I não é constante, ele deve diminuir ou aumentar com o tempo. Assim, Avrami propôs que a nucleação ocorra apenas em certos sítios preferenciais no material, os quais são gradativamente saturados. Se existem N_0 sítios por unidade de volume da fase inicial α , e N sítios remanescentes após um tempo t, o número de sítios que se transformam em núcleos em um intervalo de tempo posterior, dt, será:

$$dN = N v dt$$

onde a frequência ν indica a velocidade com que um sítio individual se torna um núcleo. Assim, $N = N_0 \exp(-\nu t)$ e a velocidade de nucleação por unidade de volume é :

$$I = -\frac{dN}{dt} = N_0 \nu \exp(-\nu t) \quad (2.8)$$

Substituindo $I = I(t = \tau)$ na equação (2.6) e integrando por partes,

$$X = 1 - \exp\left\{\left(8\pi N_0 \frac{\Gamma^3}{\nu^3}\right) \left[\exp(-\nu t) - 1 + \nu t - \frac{(\nu t)^2}{2} + \frac{(\nu t)^3}{6}\right]\right\} \quad (2.9)$$

Há duas formas para esta equação, que correspondem a valores muito pequeno ou muito grande de νt . Pequenos valores de νt implicam que I (equação 2.8) é efetivamente constante, e a expressão para a fração volumétrica transformada no tempo t é idêntica à equação (2.7). Grandes valores de νt , significam que N torna-se zero rapidamente, quando todos os sítios de nucleação são saturados nos primeiros estágios da reação. O valor limite da equação (2.9) é:

$$X = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{4\pi}{3} N_0\right) \Gamma^3 t^3\right\} \quad (2.10)$$

Avrami propôs que para um processo de nucleação e crescimento, nós podemos usar a relação geral

$$X = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.11)$$

A equação 2.11 é, então, conhecida como a equação de *Johnson – Mehl – Avrami (JMA)*.

Tabela 2.3 – Valores de n na lei cinética $X = 1 - \exp(-kt^n)$

Crescimento controlado pela interface	
Condições	<i>n</i>
Velocidade de nucleação aumentando	>4
Velocidade de nucleação constante	4
Velocidade de nucleação diminuindo	3 – 4
Velocidade de nucleação zero (saturação)	3
Nucleação na aresta após saturação	2
Nucleação no contorno de grãos após saturação	1
Crescimento controlado por difusão	
Condições	<i>n</i>
Velocidade de nucleação aumentando	> 2.5
Velocidade de nucleação constante	2.5
Velocidade de nucleação diminuindo	1.5 – 2.5
Velocidade de nucleação zero (saturação)	1.5
Crescimento de partículas de volume inicial apreciável	1-1.5

A tabela 2.3 resume os valores de n que podem ser obtidos em várias situações experimentais. Considerações acerca da região onde ocorre a nucleação, por exemplo na superfície plana entre dois grãos, em arestas ou em vértices (onde três ou mais grãos se encontrem) assim como os fatores que controlam o crescimento dos cristais (interface ou difusão) levam a diferentes valores de n . O desenvolvimento desta teoria e os diversos valores de n foram detalhados por Christian [29].

4 - Estudo não isotérmico

Na expressão de JMA, equação 2.11, K pode ser definido como uma taxa de reação efetiva, usualmente designado com um comportamento Arrheniano

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.12)$$

onde T é a temperatura absoluta, E_a é a energia de ativação efetiva que descreve o processo total de cristalização, k_0 é um termo pré-exponencial apropriado, e R é a constante dos gases.

Essa dependência com a temperatura pode ser usada como uma maneira de se estudar a fração cristalizada. Análises de resultados de DTA ou DSC, em que amostras vítreas são cristalizadas não isotermicamente, podem fornecer-nos informações sobre a energia de ativação, E_a , e do processo de cristalização.

Assumindo-se uma taxa de aquecimento constante, α , em experimentos de DTA ou DSC, do tipo

$$T = T_0 + \alpha t \quad (2.13)$$

onde T_0 é a temperatura inicial, a variação da taxa de aquecimento provoca uma mudança na posição do pico de cristalização. Utilizando-se dos métodos desenvolvidos por Chen e Ozawa podemos determinar a energia de ativação e o coeficiente de Avrami (n) [30].

O método proposto por Ozawa é utilizado para se obter a ordem da reação de cristalização, n. A equação 2.11 combinada com a equação 2.13 pode ser escrita da forma

$$X = 1 - \exp \left[-k \left(\frac{T - T_0}{\alpha} \right)^n \right] \quad (2.14)$$

tomando-se duas vezes o logaritmo neperiano da equação (2.14) obtemos

$$\ln[-\ln(1-X)] = n \ln[k(T-T_0)] - n \ln \alpha \quad (2.15)$$

desta forma obtemos através de (2.18),

$$\left. \frac{d\{\ln[-\ln(1-X)]\}}{d \ln \alpha} \right|_T = -n \quad (2.16)$$

Assim, analisando os gráficos de $\ln[-\ln(1-X)]$ versus $\ln \alpha$ devemos obter uma reta, cuja inclinação fornece o valor de n [31]. O valor de X é obtido, a uma mesma temperatura, através da análise dos diferentes picos exotérmicos de cristalização. Similarmente ao método de Ozawa, o de Chen fornece-nos a energia de ativação, resumidamente, temos:

Método de Ozawa:

$$\left| \frac{d[\ln(-\ln(1-X))]}{d(\ln \alpha)} \right| = -n$$

e

$$\left| \frac{d(\ln \alpha)}{d(1/T)} \right| = -\frac{E_a}{R}$$

Método de Chen:

$$\left| \frac{d(\ln T_p^2 / \alpha)}{d(1/T)} \right| = \frac{E_a}{R}$$

5 -Viscosidade dos vidros

Um fator que é indubitavelmente importante na formação vítrea é a viscosidade do líquido acima de seu ponto de fusão, e sua variação com a temperatura é um parâmetro importante na manufatura dos vidros [6]. Os óxidos formadores de vidros formam líquidos muito viscosos [10].

Acima da região de transformação (T_g), os vidros comportam-se como líquidos Newtonianos, isto é, quando deformados por força externa, a tensão de cisalhamento τ , é proporcional ao gradiente da velocidade local v :

$$\tau_{yx} = -\eta \frac{dv_x}{dy}$$

A constante η na equação é chamada coeficiente de viscosidade. Sua unidade no sistema SI é Pa s (1 poise (g / cm.s) = 0.1 Pa s = 1 dPa s).

Interpretações da reação de dependência da temperatura com a viscosidade são usualmente baseadas na relação exponencial

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right)$$

onde A é um fator de frequência, E_η é a energia de ativação para um fluxo viscoso, R é a constante dos gases, e T é a temperatura em K. Esta relação foi derivada da idéia de superar uma barreira de potencial envolvendo trocas mútuas de átomos ou moléculas, similares ao processo de difusão e movimento de íons no campo elétrico. E_η pode ser convenientemente avaliado usando a forma logarítmica da equação acima:

$$\log \eta = A + \frac{E_\eta}{2.303RT}$$

O gráfico de $\log \eta$ versus $1/T$ fornece uma linha reta com inclinação igual a

$$\tan \alpha = \frac{E_\eta}{2.303R}$$

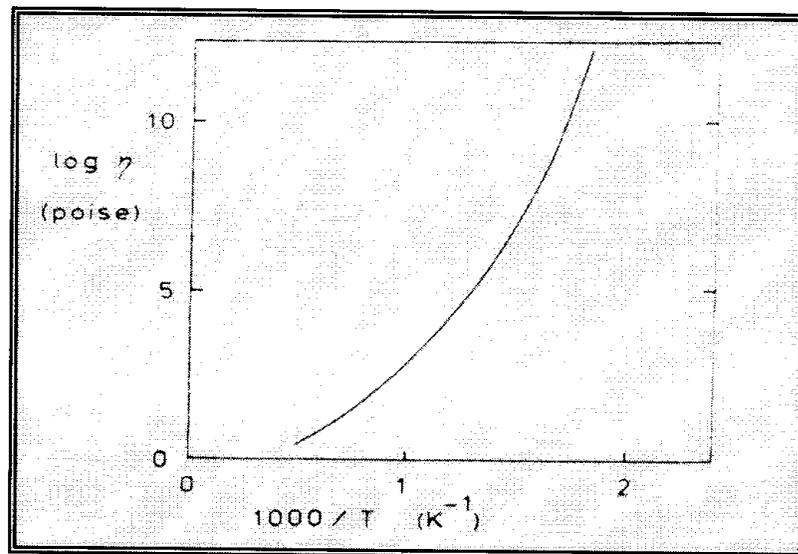


Figura 2.5 - Viscosidade do B_2O_3 acima da temperatura de transição vítrea.

No entanto, em gráficos de $\log \eta$ versus $1/T$, especialmente em líquidos multicomponentes, a dependência da viscosidade com a temperatura, não segue a equação do tipo Arrhenius. Desta forma, equações empíricas foram sugeridas e a relação de Fulcher-Tammann é a que melhor se adapta a estas situações, por proporcionar um melhor ajuste aos dados:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

onde A, B e T_0 são constantes.

A viscosidade do B_2O_3 (líquido super-resfriado), acima de T_g é mostrada na figura 2.5 na forma de um gráfico de $\log \eta$ versus $1/T$. A curva não se ajusta a uma equação do tipo Arrhenius ($\eta = \eta_0 e^{-E/kT}$) [32].

Capítulo 3

Materiais e Métodos

MATERIAIS E MÉTODOS

1 - Materiais

A tabela 3.1 apresenta algumas características dos elementos constituintes dos óxidos utilizados na realização deste trabalho.

Tabela 3.1- Características dos elementos [33]

Elemento	Símbolo	Massa atômica (g/mol)	Nº atômico	Valência	Raio iônico (nm)
Bismuto	Bi	208.98	83	3 ou 5	0.120
Boro	B	10.81	5	3	0.02
Gálio	Ga	69.72	31	2 ou 3	0.062
Germânio	Ge	72.61	32	2 ou 4	0.044

As características dos óxidos usados na preparação das amostras vítreas estão detalhadas na tabela 3.2. Todos os compostos foram importados e com

elevado grau de pureza, indicado pelo número de noves na tabela 3.2 (exemplo: 4N=99.99%).

Tabela 3.2 – Características dos compostos óxidos usados.

Composto	Procedência	Lote	Grau de Pureza	Ponto de Fusão(°C)	Densidade (g/cm ³)
B ₂ O ₃	Merck Suprapur®	1201014	3N	450	1.84
Bi ₂ O ₃	Alfa AESAR® Puratronic®	22068	5N	825	8.9
Ga ₂ O ₃	PPM pure metals GMBH®	3153	4N	1900	6.44
GeO ₂	Preussaug Metall-Goslar		4N	1115	4.7

2 - Técnicas de análises e caracterizações

2.1 - Métodos Térmicos

Mackenzie propõe uma definição para análises térmicas: “uma série de técnicas nas quais as propriedades físicas ou químicas de uma substância são medidas como função da temperatura, enquanto esta é submetida a um programa de temperatura controlada”[34]. Discutiremos os dois métodos mais utilizados para análise de materiais, bem como para o estudo da cinética de cristalização em

vidros. São eles, análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC).

2.1.1- Princípios básicos de DTA e DSC

Análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material termicamente inerte (referência) é registrada como função da temperatura do sistema, quando este é aquecido (ou resfriado) a uma velocidade uniforme. Usualmente, o programa de temperatura envolve aquecimento (ou resfriamento) da amostra e da referência, de tal forma que a temperatura da amostra T_a , aumente (ou diminua) linearmente com o tempo. A diferença de temperatura ΔT , entre a amostra e a referência T_r , ($\Delta T = T_r - T_a$) é então monitorada e graficada contra a temperatura do sistema [35].

As mudanças de temperaturas nas amostras ocorrem devido a transformações endotérmicas ou exotérmicas, tais como: fusão, inversão da estrutura cristalina, ebulição, sublimação, vaporização, reações de desidratação, decomposição, oxidação, redução etc [35]. Estas mudanças de temperaturas são detectadas durante as variações físicas ou químicas pelo método diferencial.

Calorimetria de varredura diferencial (DSC) é uma técnica térmica na qual a diferença em fluxo de calor em uma substância e uma referência são mantidas como uma função da temperatura da amostra no qual as duas são submetidas a

um programa de temperatura controlada. A diferença básica entre calorimetria diferencial de varredura e análise térmica diferencial é que o primeiro é um método calorimétrico no qual as diferenças em *energia* são medidas. Em contraste, em análise térmica diferencial, diferenças em temperaturas são registradas. Os programas de temperatura para os dois métodos são similares. Calorimetria de varredura diferencial tornou-se o mais amplamente usado de todos os métodos térmicos[35].

2.1.2 - Instrumentação

A figura 3.1 é um esquema do compartimento de um forno de um sistema térmico diferencial (DTA). Alguns miligramas de amostra S e de uma

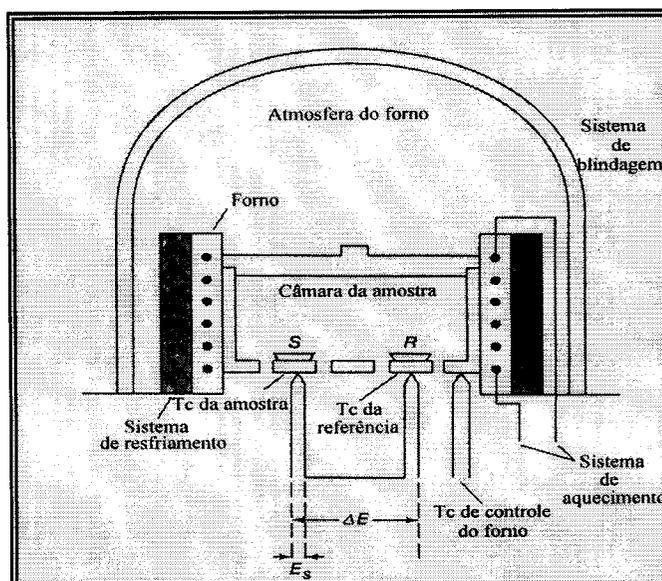


Figura 3.1 - Esquema típico de um instrumento para análise térmica diferencial (Tc = termopar, S= amostra e R= referência).

substância inerte (referência) **R** são contidos em pequenos cadinhos localizados acima dos termopares, em um forno de aquecimento elétrico. O sinal do termopar é convertido em temperatura e registrado como a abscissa do termograma diferencial. Geralmente, a câmara da amostra e referência permite a circulação de um gás, como nitrogênio ou ar. Alguns sistemas também têm capacidade de operação em alta e baixa pressão [36].

Dois tipos de métodos são usados para obter dados de calorimetria diferencial de varredura. Em DSC de *potência compensada* a amostra e o material referência são aquecidos separadamente de modo que suas temperaturas sejam mantidas iguais enquanto estas temperaturas são aumentadas ou diminuídas linearmente. Neste caso, a amostra e a referência são mantidas isotérmicas através de aquecimentos individuais e o parâmetro registrado é a diferença de potência fornecida aos aquecedores, $d(\Delta Q)/dt$ ou dH/dt . Em DSC de *fluxo de calor*, a amostra e a referência são mantidas à mesma temperatura por aplicação adequada de energia elétrica, enquanto são aquecidas ou resfriadas a uma velocidade linear. A curva obtida é um registro do fluxo de calor (dH/dt em cal/seg) em função da temperatura [34]. Embora os dois forneçam a mesma informação, a instrumentação é fundamentalmente diferente.[36]

2.1.3 - A curva de DTA/DSC

Uma curva típica de DTA é mostrada na figura 3.2. Este termograma diferencial foi obtido pelo aquecimento de um polímero. O decréscimo inicial em ΔT é devido a transição vítrea, na qual a mudança horizontal na linha de base é detectada. A temperatura de transição vítrea T_g , é a temperatura característica na qual polímeros ou vidros tornam-se flexíveis e viabilizam um movimento conjunto de moléculas. Este ponto é isoviscoso de aproximadamente $10^{12}P$. Tal transição não envolve absorção ou emissão de calor, assim não há variação na entalpia resultante ($\Delta H = 0$). Portanto, a capacidade calorífica do material “líquido” é diferente do material sólido, e isso resulta num abaixamento da linha de base, como mostra a figura 3.2 [34]. Dois máximos e um mínimo são observados na figura. Os picos de máximo são resultados de processos exotérmicos no qual o calor é emitido da amostra, por conseqüência sua temperatura aumenta; o mínimo, chamado fusão, é conseqüência de um processo endotérmico no qual o calor é absorvido. A formação de microcristais é responsável pelo primeiro pico exotérmico mostrado na figura 3.2. A área sob tal pico torna-se maior se a taxa de aquecimento for mais lenta, isso porque mais microcristais terão tempo para se formar e crescer sob estas circunstâncias. O segundo pico na figura 3.2, é endotérmico e envolve fusão dos microcristais

formados no processo exotérmico. O terceiro pico é exotérmico e só ocorre quando o aquecimento do polímero é feito no ar. Este pico é resultado da oxidação do polímero. A variação negativa no final resulta da decomposição endotérmica do polímero [34].

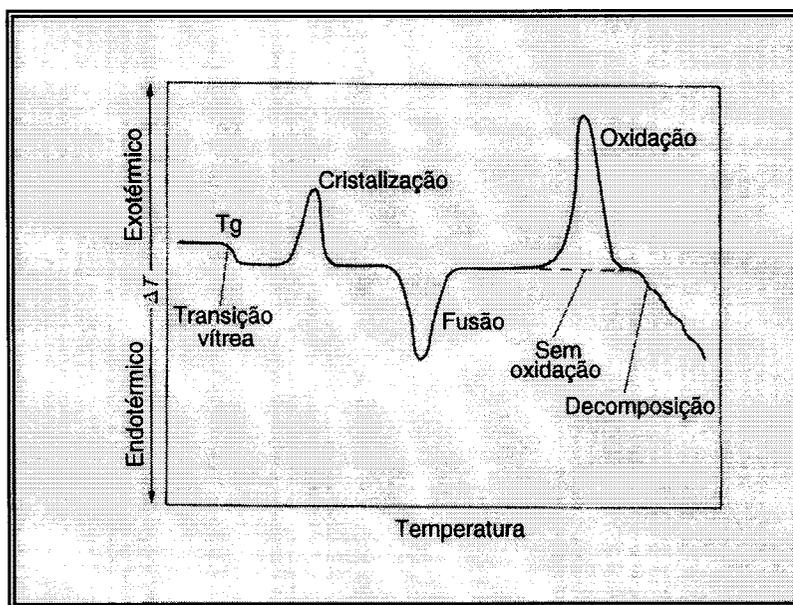


Figura 3.2 – Curva típica de análise térmica evidenciando a transição vítrea, a cristalização, a fusão, oxidação e decomposição (material polimérico)[34].

Como sugere a figura 3.2, picos de análise térmica diferencial resultam de variações físicas e reações químicas induzidas pela mudança de temperatura na amostra. Processos físicos que são endotérmicos incluem fusão, vaporização, sublimação, absorção. Adsorção e cristalização são geralmente exotérmicos. Reações químicas podem ser exotérmicas ou endotérmicas. As endotérmicas são

compostas por desidratação, redução em atmosfera inerte e decomposição. Reações exotérmicas incluem oxidações e polimerização [34].

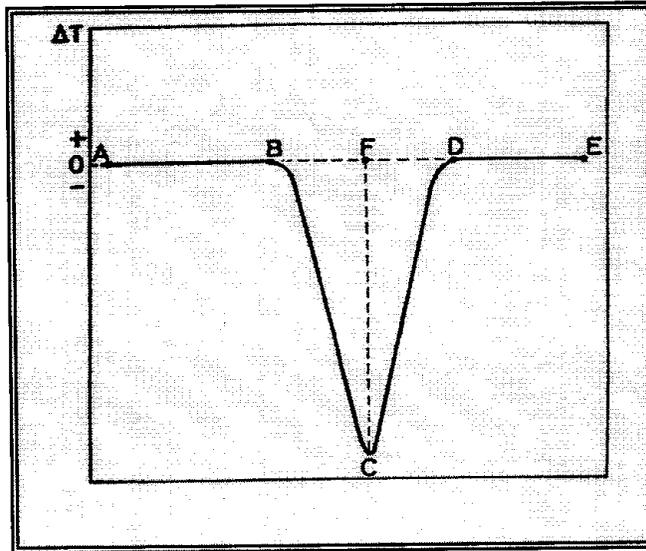


Figura 3.3 - Formalização da curva apresentando os vários atributos de um pico (comentários no texto).

Podemos ainda fazer uma análise simplificada e formalizada sob uma curva de DTA para um material sofrendo uma simples reação endotérmica, na qual a amostra se torna mais fria do que a referência e o ΔT é negativo (figura 3.3). Como dissemos anteriormente, do ponto **A** a **B** e de **D** a **E** não ocorrem reações ($\Delta T = 0$). **AB** e **DE** são chamados de linha de base e **BCD** é o pico. O ponto **B** é comumente chamado de início do pico e o ponto **D** fim do pico. **CF** é a altura ou amplitude do pico, **BD** a largura. Quando uma reação ocorre em uma amostra, uma mudança no calor específico é inevitável e a linha de base **DE** é usualmente deslocada com respeito a **AB**, a não ser que, como ocasionalmente acontece, ocorra uma variação compensando em condutividade térmica[36].

2.1.4 – Fatores que afetam a curva de DTA/DSC

Há um grande número de fatores que afetam o resultado da curva experimental. A forma, a posição e o número de picos, endotérmicos e exotérmicos, são importantes em análises qualitativas. Uma simples mudança de condição, como taxa de aquecimento ou atmosfera do forno, causa mudança na posição e no número de picos. Para estudos quantitativos, a área sob o pico é de extremo interesse, e os efeitos de parâmetros experimentais na área devem ser conhecidos.

As curvas dependem de duas categorias gerais de variáveis: fatores instrumentais e características da amostra, a saber [35]:

A – Fatores instrumentais: atmosfera do forno, tamanho e forma do forno, material do porta amostra, geometria do porta amostra, junção do termopar, taxa de aquecimento, velocidade de resposta do equipamento, localização do termopar na amostra

B – Características da amostra : tamanho da partícula, condutividade térmica, capacidade calorífica, densidade, dilatação ou contração da amostra, quantidade da amostra, efeito do diluente, grau de cristalinidade.

2.2- Microscopia Eletrônica

O *microscópio eletrônico de varredura* (MEV) apresenta vários modos de análise, cada um dos quais emprega como sinal uma diferente forma de energia proveniente da interação do feixe eletrônico com a amostra. Esta interação pode produzir elétrons secundários, elétrons retro-espalhados, elétrons Auger, radiação característica e fótons de diversas energias [37].

2.2.1 - Instrumentação:

Este instrumento pode ser dividido em três seções principais; coluna eletrônica, sistema de vácuo e sistema eletrônico.

A coluna eletrônica é onde o feixe de elétrons é gerado e focado em um pequeno ponto, variando através da amostra para gerar os sinais que controlam a intensidade local no monitor de vídeo. O feixe é produzido no canhão de elétrons e os elétrons são emitidos de um filamento de tungstênio. Existem três partes eletricamente separadas no canhão de elétrons: o filamento de tungstênio, o cilindro Wehnelt que controla o número de elétrons que deixa o canhão, e o ânodo que acelera os elétrons. Próximo ao canhão, existem duas lentes eletrônicas que são chamadas lentes condensadoras, usadas para diminuir o

diâmetro do feixe de elétrons. Existem ainda lentes que são chamadas finas ou objetivas, cuja função é mover a menor seção transversal do feixe para cima e para baixo, até focalizar a superfície da amostra. Dentro das lentes objetivas estão localizadas as bobinas de varredura utilizadas para defletir o feixe através da amostra. A imagem é formada pela varredura dentro do tubo de raios catódicos do monitor de vídeo. Existe ainda um disco de platina com um pequeno furo, cuja função é limitar a largura angular do feixe de elétrons para reduzir os efeitos indesejáveis e para melhorar a profundidade de campo da imagem. Abaixo das lentes objetivas está o carro de amostras com todos os seus movimentos, os detetores de sinal de elétrons e os detetores de raios-X [37].

2.2.2 - Microanálise por raios X:

Microanálise eletrônica é baseada na medida de raios-x característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra e os seus comprimentos de onda (ou sua energia) podem identificar o elemento que está emitindo a radiação. Em um diagrama de transições eletrônicas existe uma produção de várias linhas características de raios-X. Estas linhas são produzidas quando elétrons são arrancados das camadas da amostra e são substituídas por elétrons de uma camada de maior energia. Se a ionização inicial é

da camada mais interna (camada K) , a emissão resultante é identificada como radiação K. Além da emissão das linhas características, o espectro de raios-X apresenta um ruído de fundo contínuo produzido por colisões inelásticas dos elétrons com os átomos da amostra. Este ruído de fundo, sempre presente, limita a detecção de sinais fracos característicos e, conseqüentemente, a determinação de baixas concentrações dos elementos. As intensidades de raios-X, emitidos de vários elementos de uma amostra, são aproximadamente proporcionais as frações em peso de cada elemento emitindo radiação. Entretanto, a razão de intensidade da amostra, em relação a um padrão de composição conhecida, não necessariamente reflete a razão de concentração com precisão suficiente, sendo necessária a utilização de fatores de correção [38].

O espectrômetro EDX trabalha a partir do princípio de que a energia de um fóton, E , está relacionada com a frequência da onda eletromagnética ν , pela relação $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes ao espectro de raios-X atingem o detetor EDX quase que simultaneamente e o processo de medida deve ser rápido possibilitando analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo. O detetor é isolado da coluna eletrônica por uma janela de berílio com espessura de 8 μm . Esta janela é suficientemente espessa para absorver praticamente todo raio-X abaixo de 0.75 KeV, o que impossibilita a análise de elementos leves ($Z < 10$). Para identificar os picos característicos de raios-X utiliza-se um sistema de computação baseado

em dados padrões, em que se pode identificar e classificar os picos automaticamente. Somente a área da amostra em que o feixe de elétrons incide é analisada.

2.2.3 - Preparação das amostras:

Nossas amostras (materiais vítreos) podem ser incluídas entre as mais fáceis de preparar para um exame no MEV. A consideração primordial é assegurar que a superfície da amostra esteja limpa e não danificada. As amostras são afixadas no porta amostra com cola para vácuo, e um traço de tinta condutiva (prata) é passado da amostra até o porta amostra para assegurar um bom contato elétrico. A amostra é seca em uma estufa em baixa temperatura e recoberta com uma fina camada condutiva. O carbono é uma boa escolha, uma vez que é um elemento leve [38].

2.3- Espectrofotometria IR

A radiação no infravermelho em frequência menor do que aproximadamente 100cm^{-1} , quando absorvida por uma molécula orgânica

converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas.

A radiação infravermelha na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm^{-1} , quando absorvida se converte em energia de vibração molecular. O processo é também quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, ao invés de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de nível de energia rotacional: as linhas sobrepõem-se dando lugar às bandas.

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é:

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um conjunto de átomos, seja deste

grupo de átomos em relação à molécula como um todo. Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética resultando em absorção da energia radiante.

Pode-se estimar a frequência aproximada das deformações axiais pela aplicação da lei de Hooke. Neste caso, os dois átomos e a ligação entre eles são tratados como um oscilador harmônico composto por duas massas ligadas por uma mola. A equação abaixo, derivada da lei de Hooke, estabelece a relação entre a frequência de oscilação, as massas atômicas e a constante de força da ligação.

$$\nu = 2\pi \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$

onde ν é a frequência vibracional, κ é a constante de força, μ é a massa reduzida dos íons dada por:

$$\frac{m_c m_o}{m_c + m_o}$$

Fenômenos não considerados na dedução da fórmula, principalmente as interações entre as vibrações dos átomos em questão e o resto da molécula

analisada, são prováveis fatores que contribuem para uma imprecisão no cálculo da frequência [39].

2.4 – Difração de Raios-X

Desde 1913, quando W.L. Bragg resolveu a estrutura do cloreto de sódio, NaCl, a estrutura cristalina de inúmeros materiais orgânicos e inorgânicos tem sido determinada. É importante salientar que a estrutura de uma substância determina o seu padrão de difração de raios-X ou, mais especificamente, a forma e o tamanho da cela unitária determina as posições angulares, linhas de difração e o arranjo dos átomos na cela determinam as intensidades destas.

Raio-X é uma forma de radiação eletromagnética que tem alta energia e curto comprimento de onda (da ordem de espaçamento atômico para sólidos). Quando um feixe de raios-x colide com um sólido, uma porção deste feixe deve ser espalhada em todas as direções pelos elétrons associados com cada átomo ou íon. Quando uma amostra cristalina é colocada na trajetória de um feixe de raios-X, alguns cristais estarão orientados de modo a satisfazer a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

onde n é a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda dos raios-x monocromáticos, d_{hkl} é o espaçamento interplanar do cristal, hkl são os índices de Miller do plano, e θ é o ângulo de difração de Bragg.

Experimentalmente, num difratograma obtemos 2θ e conhecemos λ , portanto, podemos calcular as distâncias interplanares do material cristalino em estudo, que dependem somente das dimensões da cela unitária. As intensidades dos raios difratados são função da localização dos átomos da cela unitária [40].

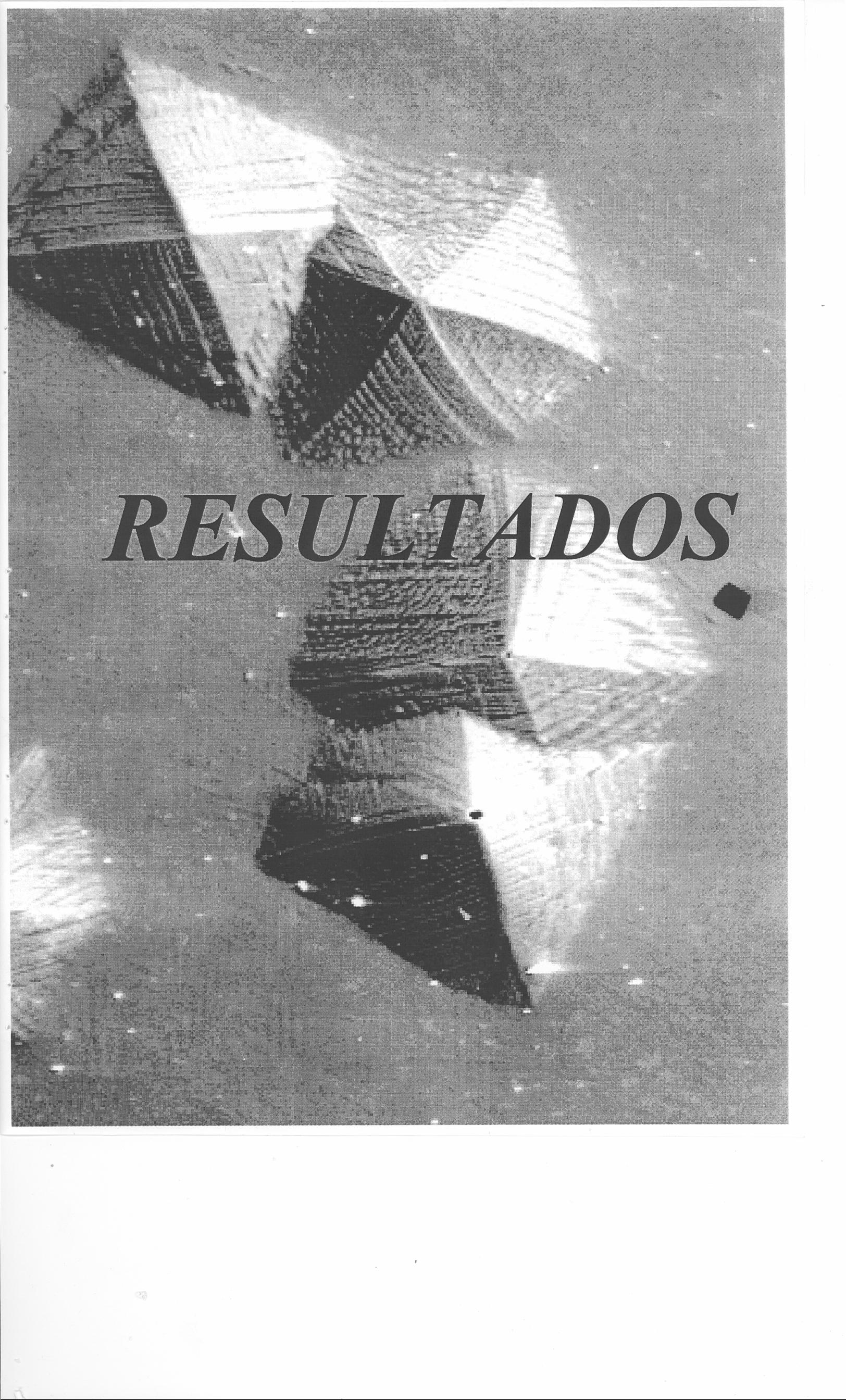
2.5 - Medidas de densidade

A densidade de uma substância é o quociente entre a massa e o seu volume

$$\rho = \frac{m}{V}$$

e é, geralmente, expressa em unidades do sistema CGS: g/cm^3 .

O volume de um sólido pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido por ele quando mergulhado em um líquido de densidade conhecida, por exemplo a água. Dois tipos de balança são comumente utilizados nessa análise: aquelas sobre as quais atua uma força de tração e aquelas sobre as quais atua uma “força normal”. Em algumas balanças deste segundo tipo pode-se “tarar” a balança com



RESULTADOS

Domínios vítreos

-  Amostras cristalizadas (cerâmicas)
-  Amostras estáveis (espessura maior que 2mm)
-  Amostras resfriadas rapidamente (espessura menor que 1 mm)

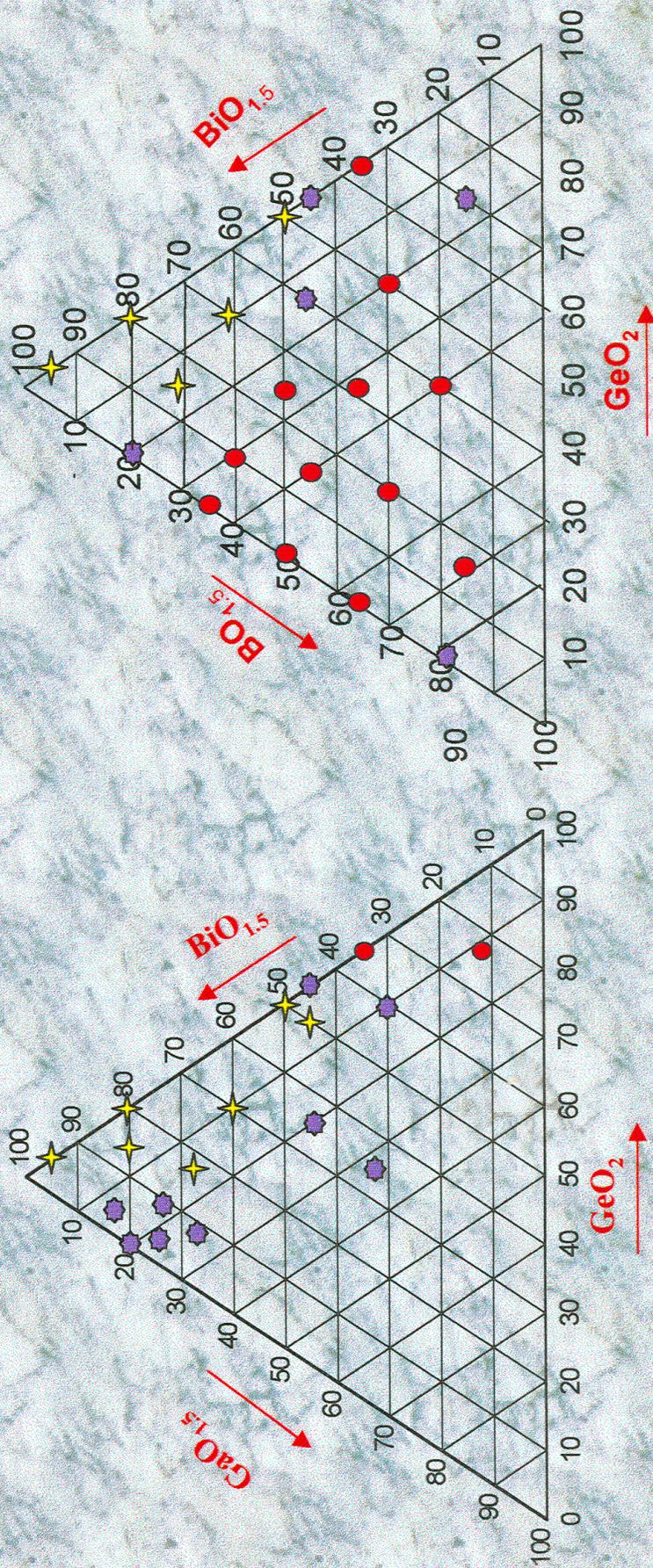


Figura 4.1 - Diagrama de composição dos sistemas BGG e BGG em percentagem catiónica.

minimização de perdas por evaporação. O tempo de fusão foi de aproximadamente 2 horas.

Para garantir uma melhor qualidade das amostras, o material fundido foi submetido a um processo de refino, ou seja, foi mantido numa temperatura de aproximadamente 100°C acima do ponto de fusão em um intervalo de tempo variando de 15 a 120 minutos, de acordo com a viscosidade aparente do material no cadinho. Além disso, o refino foi usado para remoção de bolhas de gases, melhorar a homogeneidade e diminuir a viscosidade. A taxa de resfriamento necessária para evitar a cristalização no sistema com Ga₂O₃, na maioria das vezes foi alcançada por resfriamento rápido (“quenching”) do material fundido em placas de inox, obtendo amostras com aproximadamente 0.4 mm de espessura. Já no sistema com boro foram obtidas amostras retangulares com espessuras de até 2mm, após serem vertidas em moldes de latão. Subseqüentemente aos estágios de fusão, refinamento e moldagem, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico próximo à temperatura de transição vítrea (T_g), para minimizar as tensões mecânicas geradas durante os processo de moldagem e resfriamento.

Análises preliminares:

Análises visuais preliminares foram usadas como uma maneira de identificar as principais dificuldades encontradas e a qualidade das amostras

preparadas.

Na tabela 4.1, mostramos sinteticamente as informações experimentais importantes, bem como os resultados alcançados. Detalhes dos experimentos discutiremos abaixo.

Tabela 4.1 – Informações experimentais e resultados alcançados para amostras do sistema BGG e BBG. Composições sem obtenção de amostras devido a elevada temperatura necessária para fusão (> que 1400°C), são indicadas com *.

<i>Composição</i>	<i>Temperatura de refino (°C)</i>	<i>Tempo de refino (min)</i>	<i>Amostras</i>	<i>Coloração das amostras</i>	<i>Espessura (mm)</i>
50Bi:50Ge	1000	15	vítrea	Amarela	< 1
35Bi:65Ge	1100	15	vítrea	Rosa	< 1
45Bi:55Ge	1100	15	vítrea	Marrom	< 1
50Ga:50Ge*	–	–	–	–	–
30Bi:20Ge:50Ga*	–	–	–	–	–
72Bi:18Ge:10Ga	870	15	vítrea	Laranja (fig.4.2)	< 2
30Bi:60Ge:10Ga	1100	15	vítrea	Vinho (fig.4.2)	> 2
45Bi:30Ge:25Ga	1050	15	vitro-cerâmica	rosa/amarela	> 2
33Bi:33Ge:33Ga	1100	15	vítrea	Amarela	> 2
33Bi:33B:33Ge	950	15	vítrea	rosa/amarela (fig. 4.4)	> 2
33Bi:33B:33Ge	1050	15	vítrea	rosa/amarela (fig. 4.5)	> 2

33Bi:33B:33Ge	1150	15	vítrea	Marrom claro e escuro	> 2
50Bi:25B:25Ge	1100	15	vítrea	Verde/marrom	> 2
50Bi:25B:25Ge	1150	15	vítrea	Marrom claro e escuro (fig.4.7)	> 2
50Bi:25B:25Ge	1150	120	cerâmica	Marrom (fig.4.7)	> 2
30Bi:50B:20Ge	1000	15	vítrea	rosa/amarela	> 2
30Bi:20B:50Ge	1000	15	vítrea	rosa/amarela	> 2
70Bi:15B:15Ge	1000	15	cerâmica	Amarela	< 1
60Bi:30B:10Ge	1000	15	Vitro-cerâmica	Amarela	> 2
15Bi:70B:15Ge	1000	15	vítrea	Rosa	< 1
15Bi:15B:70Ge	1350	15	Fibras vítreas	Marrom	< 1
20Bi:40B:40Ge	1100	15	vítrea	Vinho	< 1
45Bi:15B:40Ge	1100	15	Vitro-cerâmica	Marrom	< 1
45Bi:40B:15Ge	1050	15	vítrea	Amarela	< 1
50B:50Ge*	–	–	–	–	–
50Bi:50B	750	15	vítrea	Amarela	> 2
65Bi:35B	670	15	vítrea	Amarela	> 2
80Bi:20B	750	15	cerâmica	Laranja	> 2
35Bi:65B	800	15	vítrea	Amarela	> 2

- *Sistema $\text{BiO}_{1.5} - \text{GeO}_2 + \text{GaO}_{1.5}$ (BGG)*

Verificamos que o sistema $\text{BiO}_{1.5} - \text{GeO}_2 + \text{GaO}_{1.5}$ foi menos estável. Como indicado na tabela 4.1, algumas tentativas realizadas para se obter amostras com maior quantidade de gálio, não foram bem sucedidas, uma vez que a temperatura necessária para fusão do material excedia o limite de trabalho do nosso forno (1400°C). Notamos uma variação neste sistema com relação às porcentagens catiônicas do óxido de bismuto, no que diz respeito a obtenção de amostras com “nuvens” de cristalização (figura 4.2), e outras completamente

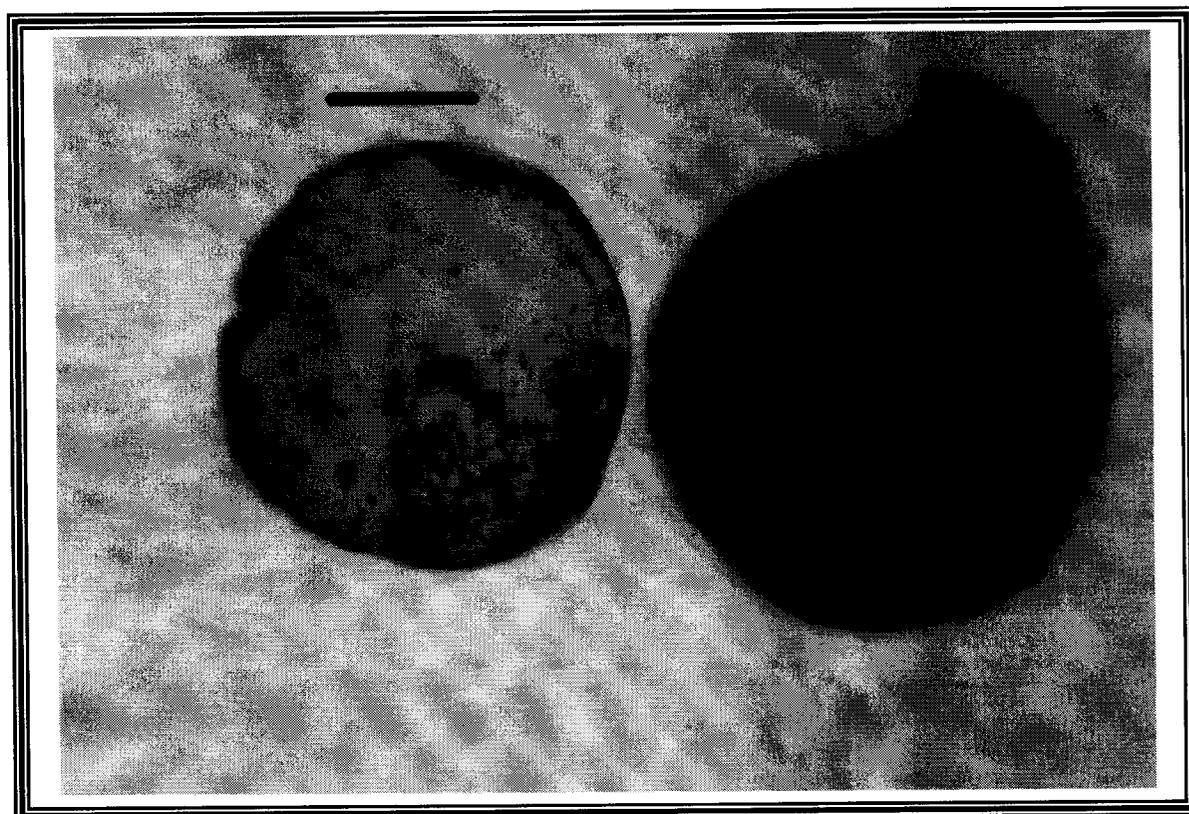


Figura 4.2 – Amostra de composição $72\text{BiO}_{1.5} : 18 \text{GaO}_{1.5} : 10 \text{GeO}_2$ (BGG-17) evidenciando a presença de nuvens de cristalização, e amostra de composição $30\text{BiO}_{1.5} : 10 \text{GaO}_{1.5} : 60 \text{GeO}_2$ (BGG-20) com tonalidades de marrom avermelhado característico da presença do óxido de germânio neste sistema. A escala corresponde a 5mm.

cristalizadas. Um bom exemplo para ilustrar este fato consistiu na diferença entre as amostras de composição $80 \text{ BiO}_{1.5} + 20 \text{ GaO}_{1.5}$ (*BGa-1*) e $80 \text{ BiO}_{1.5} + 15 \text{ GaO}_{1.5} + 5 \text{ GeO}_2$ (*BGG-7*). A amostra binária apresentou regiões vítreas (figura 4.3), enquanto que a ternária tornou-se completamente cerâmica (cristalizada). A adição do óxido de germânio e o decréscimo em óxido de gálio na composição ternária, deveria apresentar resultados, no mínimo, semelhantes à composição binária, isto é, amostras vítreas com algumas regiões cristalizadas. Uma

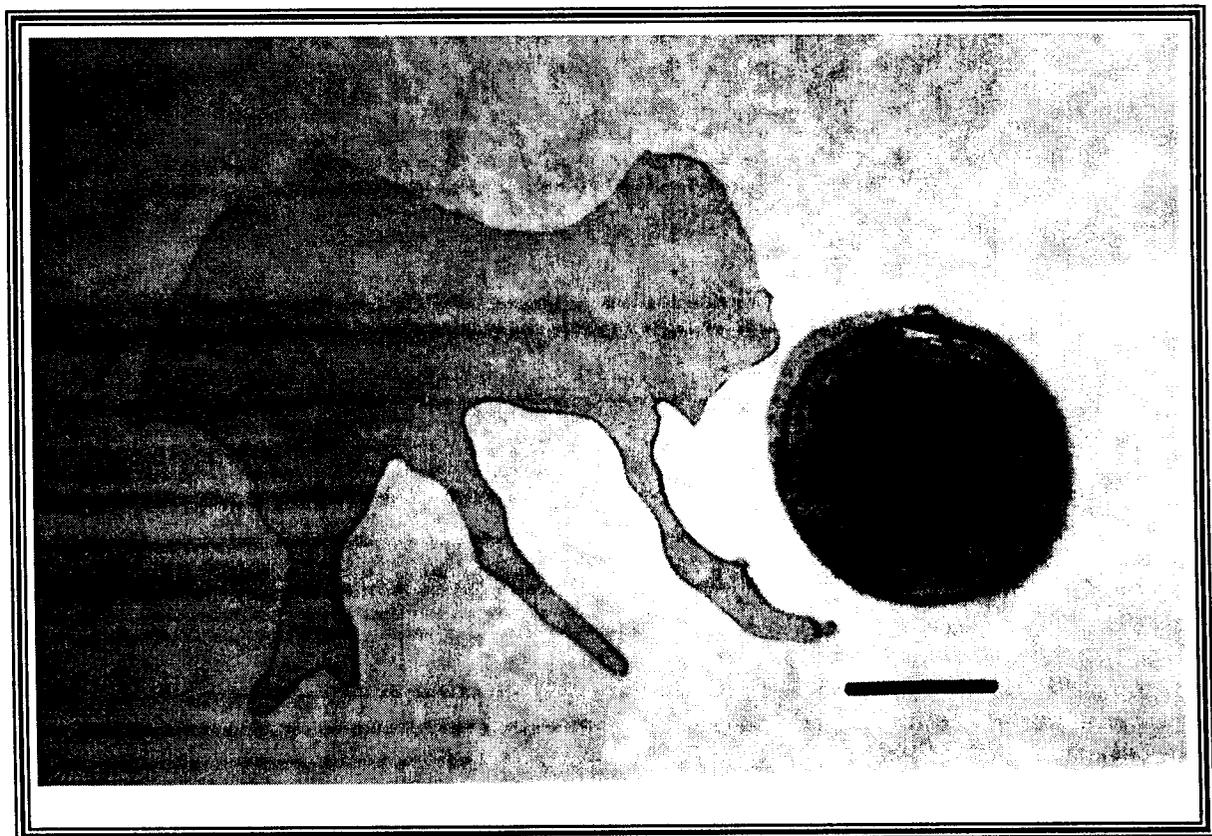


Figura 4.3 – Amostra de composição binária $80 \text{ BiO}_{1.5} : 20 \text{ GaO}_{1.5}$ (*Bga-1*), lâmina e volumétrica. Em resfriamento rápido não ocorre cristalização; amostra fina (0.4mm de espessura). Na amostra volumétrica verificamos regiões de cristalização (região mais escura na fotografia). A escala corresponde a 5mm.

provável explicação para tal fato, foi a metodologia de resfriamento das amostras. Por ser um processo totalmente manual, não foi possível garantir uma taxa de resfriamento constante. O material começa a sofrer perdas de calor a partir do momento em que o forno foi aberto. O cadinho foi retirado com auxílio de pinças e o material fundido foi resfriado em placas de inox. A velocidade de resfriamento foi inevitavelmente variável, prejudicando uma comparação direta deste sistema com o estudado por Dzhalaladdinov [18], que obteve vidros a partir

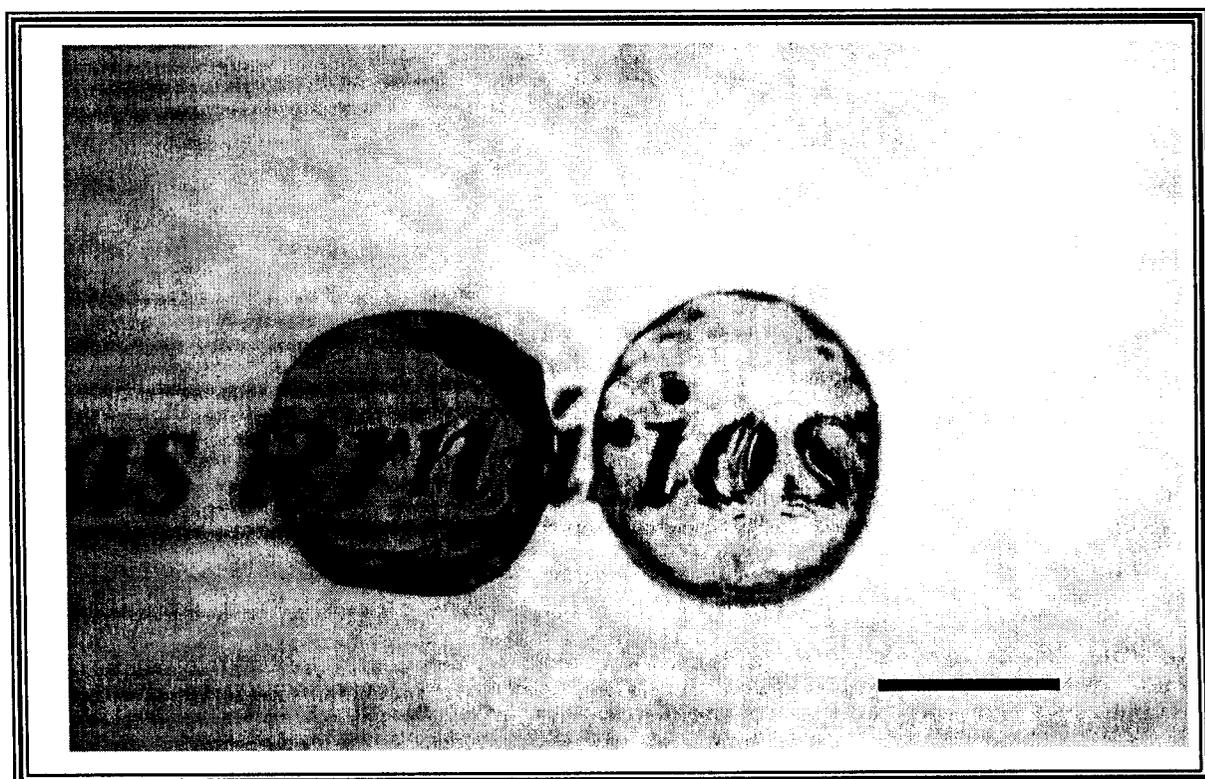


Figura 4.4 – Resultado de amostra de composição $33 \text{ BiO}_{1.5} : 33 \text{ BO}_{1.5} : 33 \text{ GeO}_2$ (BBG-1), vertida a 950°C em molde de inox (sem resfriamento rápido). A separação de cores entre as amostras, vertida consecutivamente, é perfeitamente visível. A escala corresponde a 5mm.

de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$, via resfriamento mecânico (800 graus/min). Ele obteve vidros transparentes, insolúveis em água e que não apresentavam variações de suas propriedades com o tempo. A grande dificuldade encontrada neste sistema foi alcançar uma taxa de resfriamento suficientemente rápida para obtenção de amostras vítreas.

- *Sistema $\text{BiO}_{1.5} : \text{BO}_{1.5} : \text{GeO}_2$ (BBG)*

A composição 33 $\text{BiO}_{1.5} : 33 \text{BO}_{1.5} : 33 \text{GeO}_2$ (BBG – 1) sob 15 minutos de refinamento a 950°C fornece amostras vítreas (figura 4.4) com nítidas diferenças de cor (rosa e amarela). A composição foi refeita a 1050°C considerando que este efeito de variação de cores pudesse ser proveniente de uma possível não homogeneização do líquido. O líquido foi vertido em placas de latão e a amostra apresentou uma menor quantidade de amarelo e a presença de inúmeras “cordas” (regiões com diferentes tonalidades na amostra), provavelmente devido à variação de viscosidade (figura 4.5) ou a uma variação de temperatura existente no material fundido, visto que a regiões mais claras (amarela) corresponde à parte final da carga do cadinho. Um terceiro aumento na temperatura (1150°C), visando à homogeneização do material mediante o decréscimo da viscosidade, levou à obtenção de amostra com tons de marrom.



Figura 4.5 – Resultado de amostra de composição 33 BiO_{1.5} : 33 BO_{1.5} : 33 GeO₂ (BBG-1) vertida a 1050°C em molde de latão evidenciando as diferenças de cores, sendo que as regiões mais claras da figura representam a parte da carga que foi vertida por último e as chamadas “cordas” na amostra. Em medidas de composição (EDX) regiões rosa apresentaram maior quantidade de óxido de germânio, enquanto em regiões amarela verificamos maior quantidade de óxido de bismuto A escala corresponde a 5mm.

Uma análise semi – quantitativa efetivada via microscopia eletrônica (EDX) revelou que há uma correlação de composição entre as regiões amarelas da amostra a 1050°C e as regiões mais claras da amostra marrom obtida a 1150°C, bem como em regiões rosa comparadas à parte mais escura da amostra a 1150°C. Em regiões amarelas verificamos uma maior quantidade de bismuto enquanto o

germânio aparecia nas regiões rosa. Embora houvesse uma variação de cores entre as amostras a 1150 e 1050⁰ C.

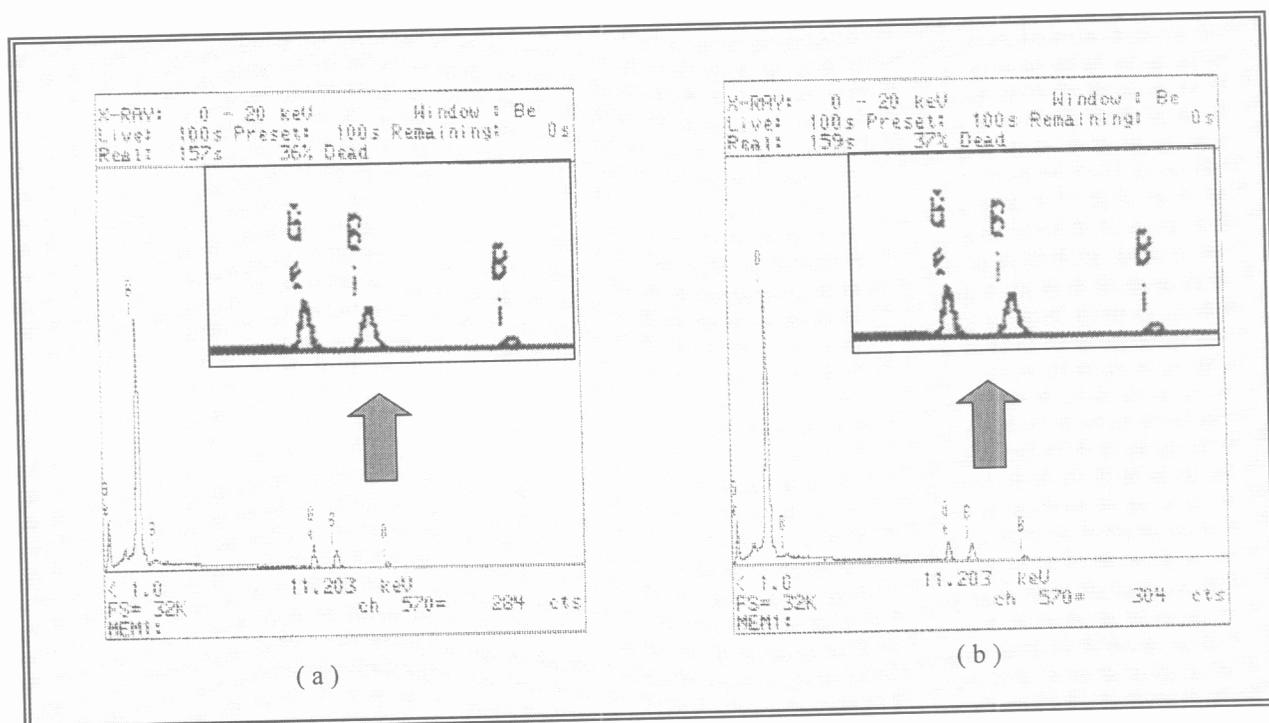


Figura 4.6 - Comparação entre dois espectros de EDX constatando uma mesma relação composicional entre amostras diferentes e cores também diferentes. Espectro (a) referente a amostra vertida a 1050⁰C. A seta indica a região ampliada do espectro.

Uma mesma relação de composição foi mantida, dentro do erro calculado (porcentagem atômica). Esta constatação é evidente nas figuras 4.6 (a) e 4.6 (b), onde apresentamos os espectros de EDX correspondentes a parte mais amarela na amostra a 1050⁰ C comparada à região mais clara da amostra a 1150⁰ C . Esta mesma relação foi verificada nas regiões mais escuras da amostra marrom com a parte rosa da amostra a 1050⁰ C.

Podemos atribuir o efeito de mudança de cor a uma pequena variação de composição, ou alteração de valência de alguns dos íons.

O efeito de “cordas” também está presente em composições como 60 $\text{BiO}_{1.5}$: 30 $\text{BO}_{1.5}$: 10 GeO_2 , *BBG – 19*, tanto em amostras obtidas a 900°C como a 1000°C . Estas diferenças de cores também ocorreram em amostras com 30 $\text{BiO}_{1.5}$: 20 $\text{BO}_{1.5}$: 50 GeO_2 , *BBG – 15*; 30 $\text{BiO}_{1.5}$: 50 $\text{BO}_{1.5}$: 20 GeO_2 , *BBG – 13*, obtidas a 900°C e 1000°C e 50 $\text{BiO}_{1.5}$: 25 $\text{BO}_{1.5}$: 25 GeO_2 , *BBG – 16*.

Uma outra variação de cor foi verificada em amostras *BBG – 16* , obtidas a 1100°C com 15 minutos de refinamento, com tonalidades de cores do verde ao marrom. Aumentando a temperatura para 1150°C e mantendo o mesmo tempo de refinamento (15 minutos), a amostra obtida apresentou uma coloração marrom com presença de várias cordas (figura 4.7-a). Decidimos, então, manter a temperatura em 1150°C e variamos o tempo de refinamento de 15 minutos para 2 horas, neste caso não obtivemos amostra vítrea (figura 4.7 -b).

Poderíamos supor que a variação de amostra vítrea para amostra cerâmica estivesse relacionada com uma provável perda de material por sublimação. No entanto, a fusão foi realizada com o cadinho fechado com tampa de platina e não houve indícios de que tal perda tivesse ocorrido. Desta forma, uma possibilidade razoável foi a variação de temperatura existente nos fornos utilizados (EDG F-1700°C). Na região de tratamento térmico destas amostras (entre 350 e 400°C) medimos com termopar próximo ao molde de latão uma diferença entre a

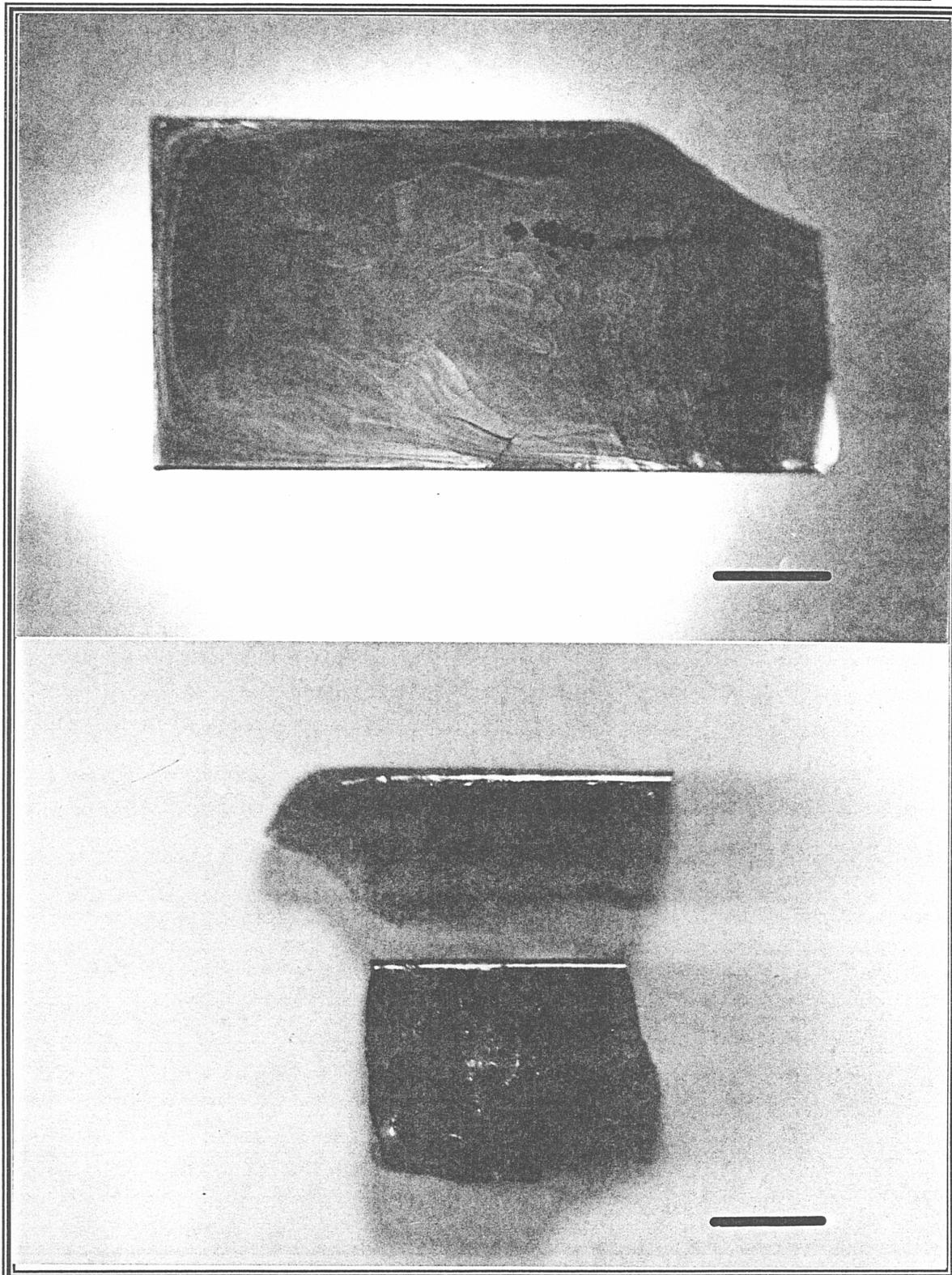


Figura 4.7 - Fotografias referentes a amostra de composição $50 \text{ BiO}_{1.5}:25 \text{ BO}_{1.5}:25 \text{ GeO}_2$ (BBG-16) obtida a 1150°C . A primeira fotografia corresponde a uma tempo igual a 15 minutos de refinamento; presença de "cordas". A segunda fotografia representa uma amostra de mesma composição após 2 horas de refinamento; amostra cristalizada. As escalas correspondem a 5mm.

temperatura do controlador do forno e a temperatura próxima ao molde de aproximadamente 50°C. Mesmo com um controle feito via termopar, uma provável variação referente à temperatura de tratamento térmico (próximo a T_g) acarreta problemas refletidos na devitrificação da amostra. O mais provável é que a amostra tenha cristalizado durante o tratamento térmico de recozimento, isto porque a “língua” de material remanescente no cadinho era aparentemente vítrea.

4.2 - Medidas de densidade

Primeiramente as densidades foram medidas utilizando uma balança que sofre ação de força normal e permite “tarar” (ou zerar) a balança com o recipiente mais líquido. Neste caso, fizemos a medida da massa no ar e na água e obtivemos a densidade da amostra como o quociente destas duas medidas multiplicados pela densidade do líquido (densidade da água é 1g/cm^3).

$$D = \frac{m_{ar}}{m_{\text{água}}} d_{\text{água}}$$

Os resultados estão nas tabelas seguintes para amostras dos sistemas *BGG* e *BBG*.

Tabela 4.2 – Densidade (na água) das amostras obtidas no sistema $\text{BiO}_{1.5} + \text{GaO}_{1.5} + \text{GeO}_2$.

Composição Bi : Ga : Ge	Massa no ar (g) ± 0.005	Massa na água (g) ± 0.005	Densidade ± 0.3 (g/cm³)
33 : 33 : 33	0.623	0.096	6.5
33 : 33 : 33	0.935	0.149	6.3
30 : 10 : 60	2.996	0.528	5.7
72 : 10 : 18	1.446	0.177	8.2
45 : 30 : 25	1.161	0.162	7.2
80 : 20	1.606	0.190	8.4
35 : : 65	0.933	0.152	6.1

Tabela 4.3 – Densidade (na água) das amostras obtidas nos sistema $\text{BiO}_{1.5} + \text{BO}_{1.5} + \text{GeO}_2$.

<i>Composição</i> <i>Bi : B : Ge</i>	<i>Massa no ar</i> <i>(g) ± 0.005</i>	<i>Massa na</i> <i>água (g) \pm</i> <i>0.005</i>	<i>Densidade</i> <i>$\pm 0.3(\text{g}/\text{cm}^3)$</i>
33 : 33 : 33	1.950	0.315	6.2
30 : 50 : 20	4.100	0.679	6.1
60 : 30 : 10	6.465	0.837	7.7
30 : 20 : 50	2.704	0.474	5.7
50 : 25 : 25	3.805	0.540	7.1
45 : 40 : 15	8.129	1.162	6.9
20 : 40 : 40	1.139	0.228	4.9
35 : 65	2.431	0.375	6.5

As amostras do sistema $\text{BiO}_{1.5} + \text{BO}_{1.5} + \text{GeO}_2$ foram submetidas a novas medidas de densidades, desta vez fazendo-se uso de uma balança que sofre ação de “força de tração” e de um outro meio líquido, o tetracloreto de carbono. O CCl_4 é geralmente usado como líquido em medidas de densidade. Nosso objetivo foi verificar se haveria uma grande dispersão do valor da densidade em nossas amostras. A metodologia de medida, neste caso, consiste na determinação do volume do sólido em cm^3 através da diferença entre as leituras da balança (em gramas) feitas com o corpo no ar e no líquido, dividido pela densidade do líquido utilizado.

A densidade do líquido foi obtida através da equação[43].

$$d_{\text{CCl}_4} = 1.5940 - 1.9 \times 10^{-3}(T - 20),$$

e a temperatura da medida foi de 23°C. Os resultados são mostrados na tabela 4.3.

Tabela 4.4 – Cálculo da densidade (no CCl₄) das amostras obtidas nos sistema BiO_{1.5} + BO_{1.5} + GeO₂, para formação do diagrama de densidades.

<i>Composição</i> <i>Bi : B : Ge</i>	<i>Massa no ar (g)</i>	<i>Massa na</i> <i>CCl₄ (g)</i>	<i>Densidade</i> <i>± 0.05 (g/cm³)</i>
33 : 33 : 33	1.9318	1.4210	5.99
30 : 50 : 20	4.1025	3.0182	6.01
60 : 30 : 10	6.4650	5.1331	7.71
30 : 20 : 50	2.7025	1.9460	5.67
50 : 25 : 25	3.8043	2.9495	7.07
45 : 40 : 15	7.5976	5.8575	6.94
20 : 40 : 40	1.1396	0.7685	4.88
35 : 65	2.4307	1.8455	6.59

Considerando-se o diagrama de composições (figura 4.1), as regiões com mais alto valor de densidade nos dois sistemas estudados, correspondem a uma maior quantidade de bismuto, na maioria das vezes este valor é próximo ao valor da densidade do óxido de bismuto puro (8.9 g/cm³).

4.3 - Medidas de Composição - Análise no MEV

Estas análises foram realizadas no laboratório de Microscopia e Análise do Instituto de Física de São Carlos (IFSC/DFCM – USP) utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV – ZEISS-DSM960) acoplado a um sistema de análise Link Systems QX 2000.

Amostras do sistema Bi-Ge-Ga, foram analisadas quantificando as linhas M do bismuto, K para o gálio e o germânio. Sabe-se que diferentes linhas de raios-X de um mesmo elemento têm diferentes intensidades relativas, como podemos ver na figura 4.8. A interferência de linhas pode ser tão grande a ponto de introduzir grande incerteza, inviabilizando análise por EDX. Este

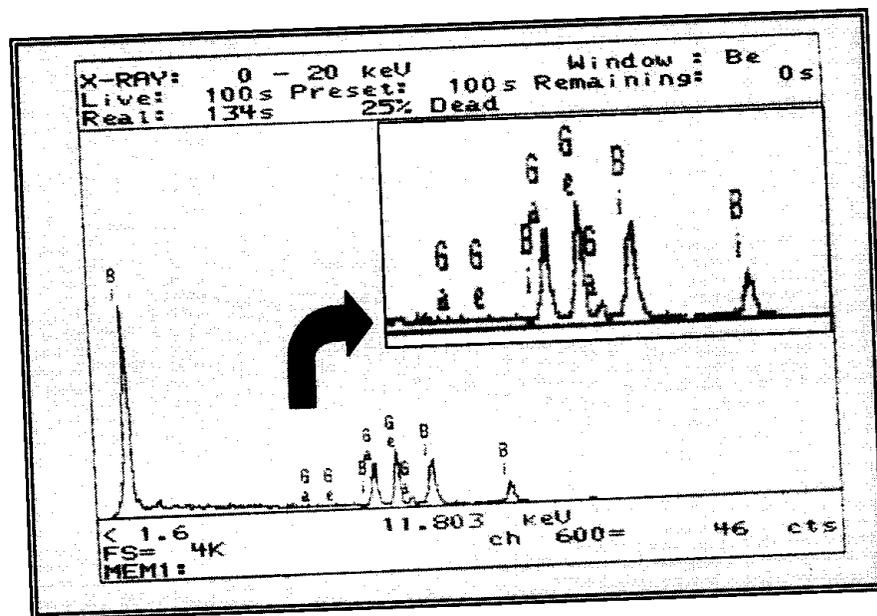


Figura 4.8 - Espectro de EDX mostrando a interferência de linhas dos elementos analisados.

sistema apresentou problemas relacionados a interferência das linhas dos elementos gálio e germânio. Aumentando a energia do feixe para 30 KeV, aumentamos as intensidades das linhas, porém sem nenhuma variação significativa nos resultados.

As medidas de EDX realizadas nos vidros contendo B_2O_3 , foram feitas a 20 KeV, quantificando as camadas M do bismuto e K do germânio. Visto que o boro possui energia na faixa de 0.185 KeV, não é possível a sua quantificação [37].

4.4 - Estabilidade térmica

Em um equipamento de DTA (TA Instruments DTA 1600), amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento constante, $\alpha = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As tabelas 4.5 e 4.6 relacionam as temperaturas características (transição vítrea, T_g ; início da cristalização, T_x , e o máximo do pico de cristalização, T_p), obtidas através de determinação gráfica nas curvas, como apresentado na figura 4.9. Estas temperaturas são obtidas pela intersecção das linhas extrapoladas. O erro em cada temperatura foi de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

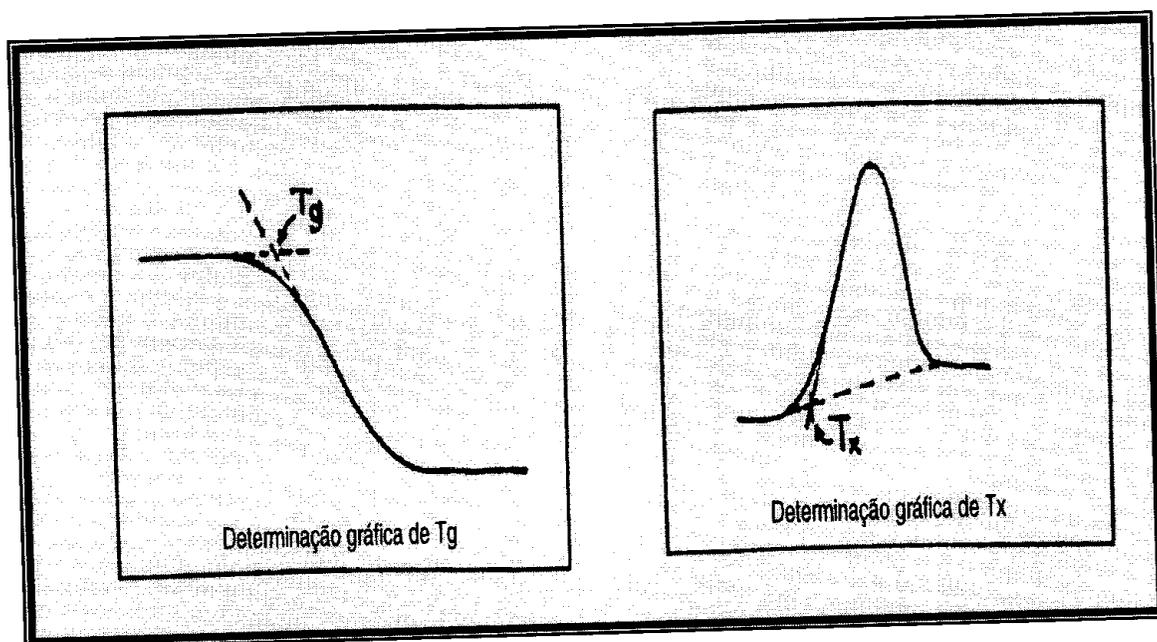


Figura 4.9 - Determinação gráfica das transformações vítreas e cristalina em uma curva DTA/DSC.

A diferença entre as temperaturas de início de cristalização (T_x) e transição vítrea (T_g) refletem a estabilidade do vidro frente a devitrificação (cristalização do vidro): quanto maior esta diferença ($\Delta T = T_x - T_g$), maior a região de temperatura em que se pode trabalhar com o vidro sem que haja cristalização espontânea. Além deste parâmetro, existem outros para avaliação da estabilidade vítrea, como o fator de Hruby (H_r) e o fator de Saad (S), definidos a seguir:

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_g}$$

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

Tabela 4.5 - Temperaturas características obtidas para vidros do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ (composição em porcentagem catiônica) determinadas por análise térmica (DTA/DSC). Taxa de aquecimento igual a 10^0 C.min^{-1}

Composição (Bi : Ga : Ge)	T_g ($^0 \text{ C}$)	T_x ($^0 \text{ C}$)	T_p ($^0 \text{ C}$)
33 : 33 : 33 (BGG-1)	490	646	664
45 : 25 : 30 (BGG-7)	437	604	635
72 : 18 : 10 (BGG-9)	385	456	492
80 : 20 (Bga-1)	348	403	435
45 : : 55 (Bge-2)	487	542	621
50 : : 50 (Bge-3)	465	522	583
35 : : 65 (Bge-1)	493	581	697

Tabela 4.6 – Temperaturas características, obtidas para vidros do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ (composição em porcentagem catiônica) determinadas por análise térmica (DTA/DSC). Taxa de aquecimento igual a 10^0 C.min^{-1} .

Composição (Bi : B : Ge)	Tg (° C)	Tx (° C)	Tp (° C)
65 : 35 (BB-3)	319	385	403
35 : 65 (BB-4)	404	490	519
30 : 20 : 50 (BBG-15)	448	631	703
50 : 25 : 25 (BBG-16)	409	501	543
33 : 33 : 33 (BBG-1)	426	607	633
45 : 40 : 15 (BBG-8)	385	517	595

As tabelas 4.7 e 4.8 mostram os resultados quantitativos destes parâmetros de estabilidade térmica.

Tabela 4.7 – Parâmetros de estabilidade vítrea para o sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ (composição em porcentagem catiônica)

Composição (Bi : Ga : Ge)	ΔT	H_r	S
33 : 33 : 33 (BGG-1)	156	0.32	5.7
45 : 25 : 30 (BGG-7)	167	0.38	11.8
72 : 18 : 10 (BGG-9)	71	0.18	6.6
80 : 20 (Bga-1)	55	0.16	5.1
45 : : 55 (Bge-2)	55	0.11	8.9
50 : : 50 (Bge-3)	57	0.12	7.1
35: :65 (Bge-1)	88	0.18	20.7

Tabela 4.8 – Parâmetros de estabilidade vítrea para o sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ (composição em percentagem catiônica)

Composição (Bi : B : Ge)	ΔT	H_r	S
65 : 35 (BB-3)	66	0.21	3.72
35 : 65 (BB-4)	86	0.21	6.16
30 : 20 : 50 (BBG-15)	183	0.41	29.41
50 : 25 : 25 (BBG-16)	92	0.22	9.45
33 : 33 : 33 (BBG-1)	181	0.42	11.05
45 : 40 : 15 (BBG-8)	132	0.34	26.74

No sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$, o óxido de bismuto provoca uma diminuição na Tg. Verificamos que a estabilidade térmica aumenta quando o óxido de bismuto é substituído por Ga_2O_3 ou GeO_2 (a incorporação do GeO_2 mostra-se mais estabilizante). A estabilidade devido ao óxido de germânio é consequência de sua característica de óxido formador (capaz de formar vidro quando fundido sozinho). Devido ao elevado ponto de fusão ($\text{GeO}_2 = 1115^0 \text{ C}$ e $\text{Ga}_2\text{O}_3 = 1900^0 \text{ C}$) estes óxidos elevam o valor da temperatura de transição.

Através destes parâmetros de estabilidade concluímos que entre as composições submetidas a análises térmicas, que propiciaram a determinação das temperaturas características, as mais estáveis são: $45\text{BiO}_{1.5} : 25\text{GaO}_{1.5} : 30\text{GeO}_2$ (BGG - 10), $45\text{BiO}_{1.5} : 40\text{BO}_{1.5} : 15\text{GeO}_2$ (BBG - 8), $30\text{BiO}_{1.5} : 20\text{BO}_{1.5} : 50\text{GeO}_2$ (BBG - 15).

Apesar da amostra $30\text{BiO}_{1.5} : 20\text{BO}_{1.5} : 50\text{GeO}_2$ (*BBG - 15*) apresentar maior estabilidade, segundo os parâmetros de avaliação térmica, a escolha da amostra para estudo de cristalização foi fundamentada na reprodutibilidade conseguida na preparação da amostra *BBG - 8* ($45\text{BiO}_{1.5} : 40\text{BO}_{1.5} : 15\text{GeO}_2$), que segundo nossa avaliação visual, foi entre as três (*BGG - 10*, *BBG - 8* e *BBG - 15*) a única que apresentou homogeneidade em cor (figura 4.10).

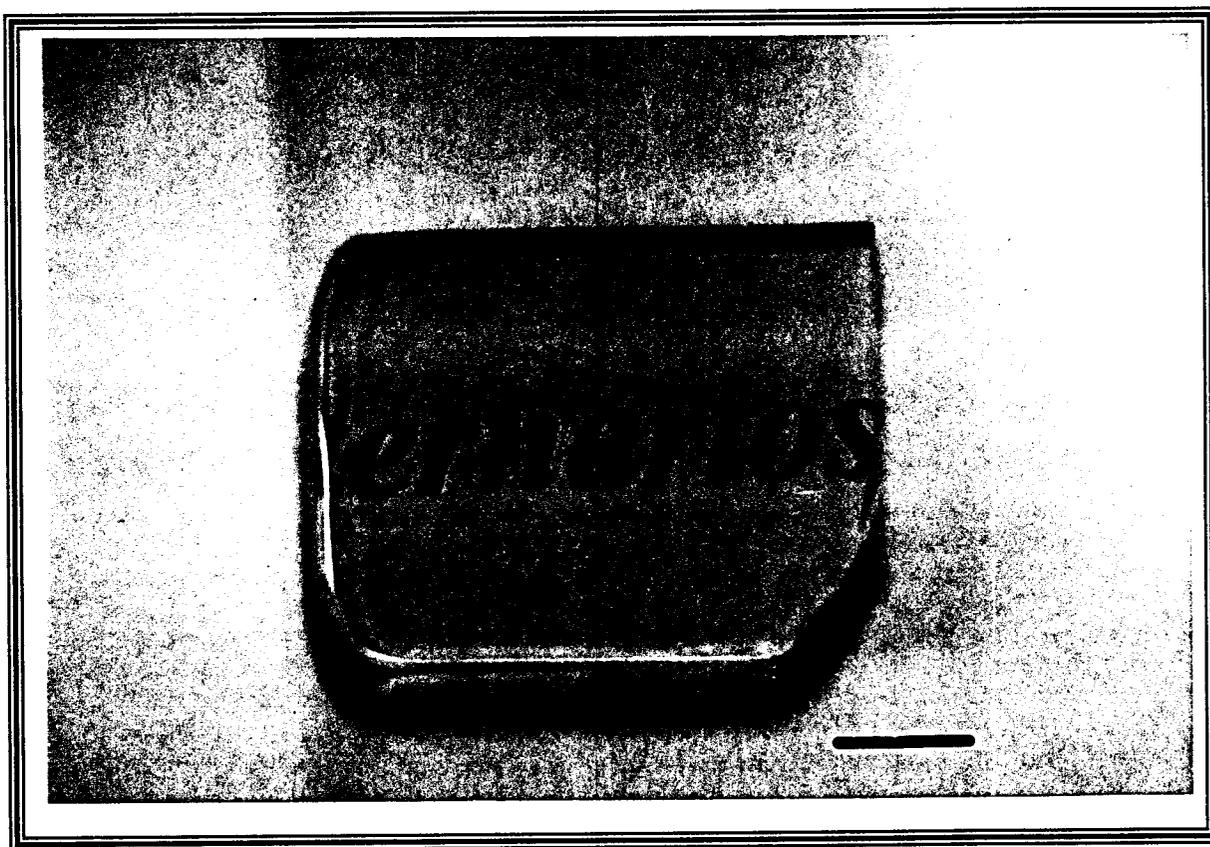


Figura 4.10 - A amostra $45\text{BiO}_{1.5} : 40\text{BO}_{1.5} : 15\text{GeO}_2$ (*BBG - 8*) escolhida para estudo da cristalização.

4.5 – Análise no infravermelho

Definida a amostra a ser utilizada para o estudo de cristalização, determinamos o seu intervalo de transmissão óptica, à temperatura ambiente. Para isso, utilizamos um espectrofotômetro Cary-17 de duplo feixe, que pode ser operado no intervalo espectral de 190 a 2500 nm, e um espectrofotômetro Nicolet 850 FTIR, utilizado de 1.7 μ m a 25 μ m.

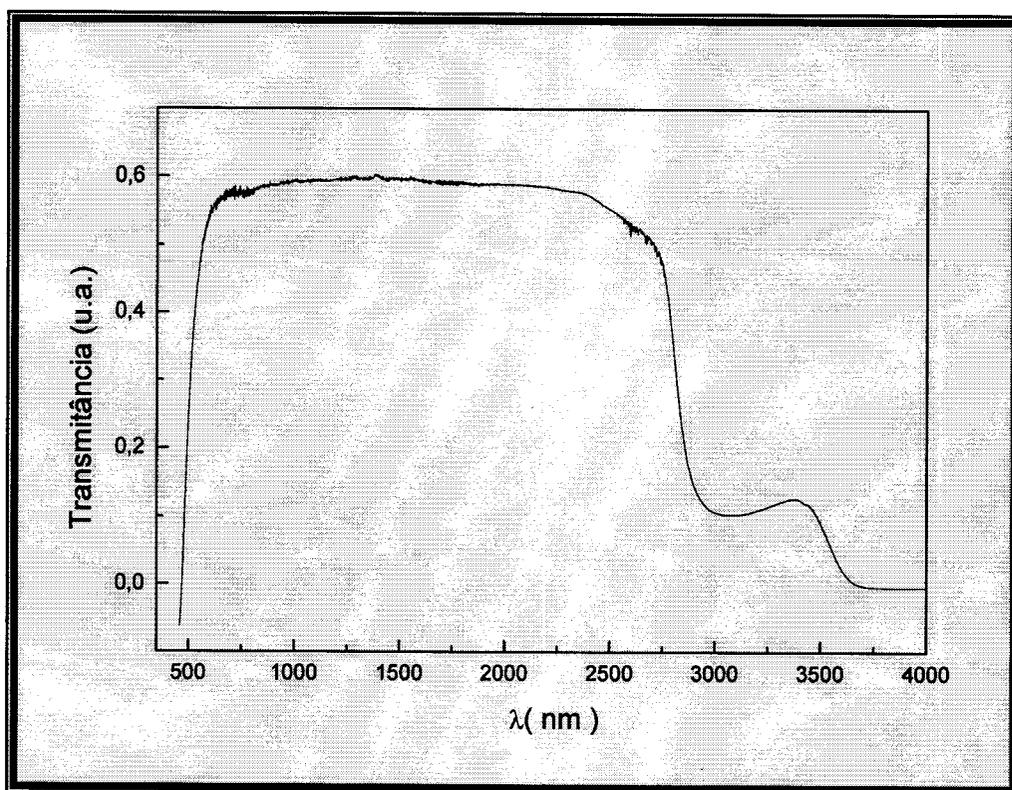


Figura 4.11 - Janela de transmissão da amostra BBG – 8.

A borda de absorção a aproximadamente 500nm pode ser atribuída à transições de energia, relacionada aos íons de bismuto (Bi^{3+} e Bi^{5+}). A amostra vítrea (BBG-8) apresenta uma transmissão de aproximadamente 60% (figura 4.11) de 625nm até 2740nm. Vidros a base de Bi_2O_3 possuem um elevado índice de refração (> 2.0), o que contribui para a diminuição da transmissão devido a perda por reflexão. A banda centrada em aproximadamente 3000 nm pode ser atribuída à vibração do agrupamento OH. Esta banda pode ser minimizada ou eliminada se durante o processo de preparação da amostra a atmosfera for controlada.

Estudo da cristalização

O conhecimento da taxa de nucleação como função da temperatura é essencial para prever a formação de fases e microestruturas em desenvolvimento de materiais vítreos[44]. Um dos mais comuns e, talvez, um dos menos inconvenientes métodos experimentais para se obter parâmetros cinéticos são os chamados métodos térmicos: Análise Térmica Diferencial (DTA) ou Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Estas técnicas vem sendo extensivamente usadas para estudar a cristalização dos vidros[45], pois são métodos que proporcionam rápidas observações de transformação de fase[44]. Através destes estudos é possível quantificar a estabilidade dos vidros, verificando o efeito de concentração de núcleos, energia de ativação, e direcionalidade do crescimento de cristais (coeficiente de Avrami) [46].

4.6 – Obtenção e interpretação dos parâmetros cinéticos

O estudo da cinética de cristalização não isotérmica em líquidos formadores de vidros através de medidas DTA/DSC tem sido alvo de vários trabalhos[47]. A

principal condição experimental na aplicação de DTA e DSC na caracterização de transformações de fases é que a temperatura da amostra deve mudar a uma velocidade constante em relação ao tempo ($dT/dt = \alpha = \text{constante}$). Inicialmente, realizamos uma análise preliminar da cinética de cristalização da amostra BBG-8. Submetemos as amostras a uma varredura DSC com quatro velocidades de aquecimento, $\alpha = 1, 5, 10$ e $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (figura 4.12). Verificamos a presença de dois picos de cristalização seguidos por dois picos de fusão (o que sugere o aparecimento de duas fases cristalinas) em amostras aquecidas a $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e $5^\circ\text{C}/\text{min}$, enquanto que a taxas mais elevadas só se notam a presença de “ombros” no pico de cristalização.

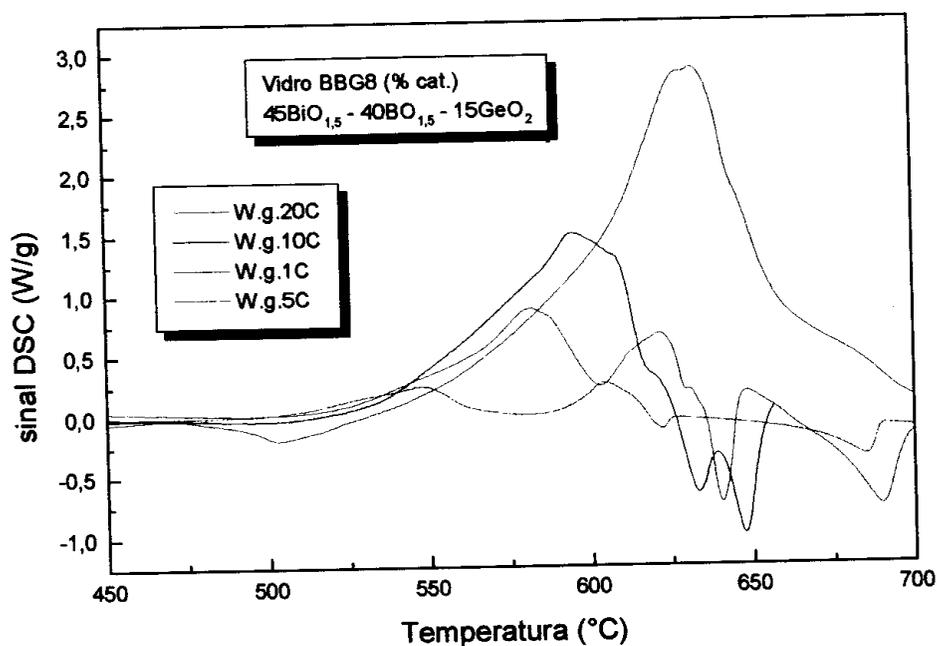


Figura 4.12 – Picos da amostra $45\text{BiO}_{1,5} : 40\text{BO}_{1,5} : 15\text{GeO}_2$ (BBG-8) obtidos por DSC a várias velocidades de aquecimento ($\alpha = 1, 5, 10, 20^\circ\text{C}/\text{min}$).

Para um estudo detalhado, novas amostras foram cortadas (3mm x 3mm x 0.7mm), polidas e levadas a tratamento não isotérmico via DSC, com taxas de aquecimento variando entre 1 e 10°C/min, temperaturas estas escolhidas devido à análise das curvas anteriores que apresentam uma perfeita deconvolução dos picos a taxas menos elevadas. Os resultados estão na figura 4.13.

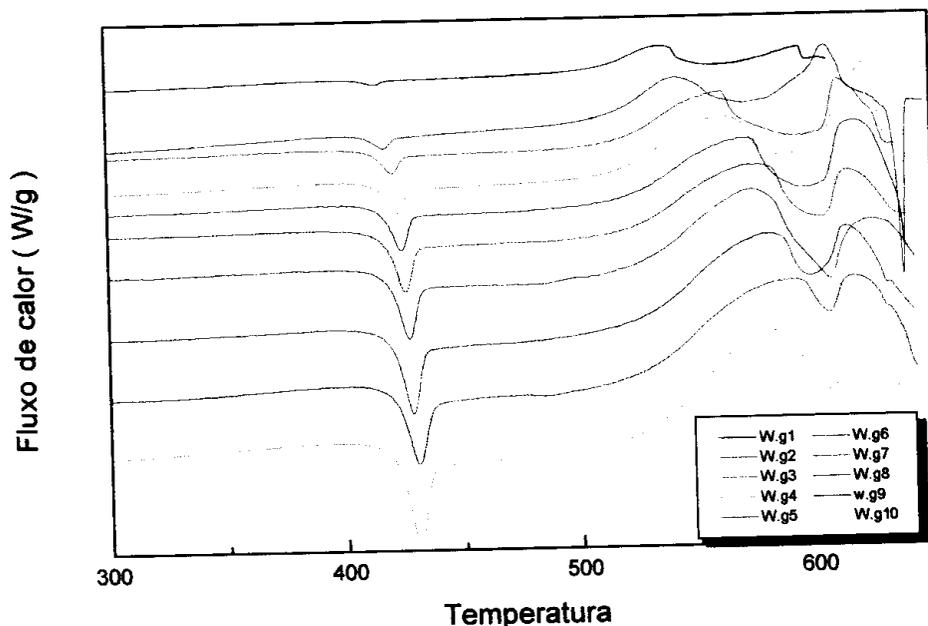


Figura 4.13- Picos da amostra $45\text{BiO}_{1.5} : 40\text{BO}_{1.5} : 15\text{GeO}_2$ obtidos por DSC a várias velocidades de aquecimento ($\alpha = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ e $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

O estudo foi realizado utilizando as curvas correspondentes às seis primeiras taxas de aquecimento que apresentaram uma melhor separação dos picos. Os valores de X (fração cristalizada) para uma dada temperatura, $X(T)$, foram obtidos através das medidas da área sob o pico da temperatura inicial da cristalização (T_x) até a temperatura escolhida, e da área total do pico. Estas áreas estão listadas na tabela 4.9. A relação *área parcial / área total* fornece o valor de $X(T)$, considerando-se

que o dH/dt (fluxo de calor envolvido na reação da amostra por unidade de tempo) é proporcional a dX/dt (similarmente para o caso do DTA, ΔT é proporcional a dX/dt) uma vez que nossa amostra era relativamente pequena e um bom contato térmico foi mantido entre a amostra e o resto do sistema.

Tabela 4.9- Áreas calculadas sobre as curvas DSC para estudo cinético de cristalização.

<i>Taxa de aquecimento (°C/min)</i>	<i>Área total (u.a.)</i>	<i>Área a 530°C (u.a.)</i>	<i>Área a 535°C (u.a.)</i>	<i>Área a 540°C (u.a.)</i>
1	1.55	0.25	0.35	0.45
2	4.92	0.08	0.12	0.17
3	7.87	0.06	0.09	0.12
4	6.76	0.05	0.07	0.09
5	7.06	0.04	0.06	0.09
6	6.72	0.16	0.19	0.25

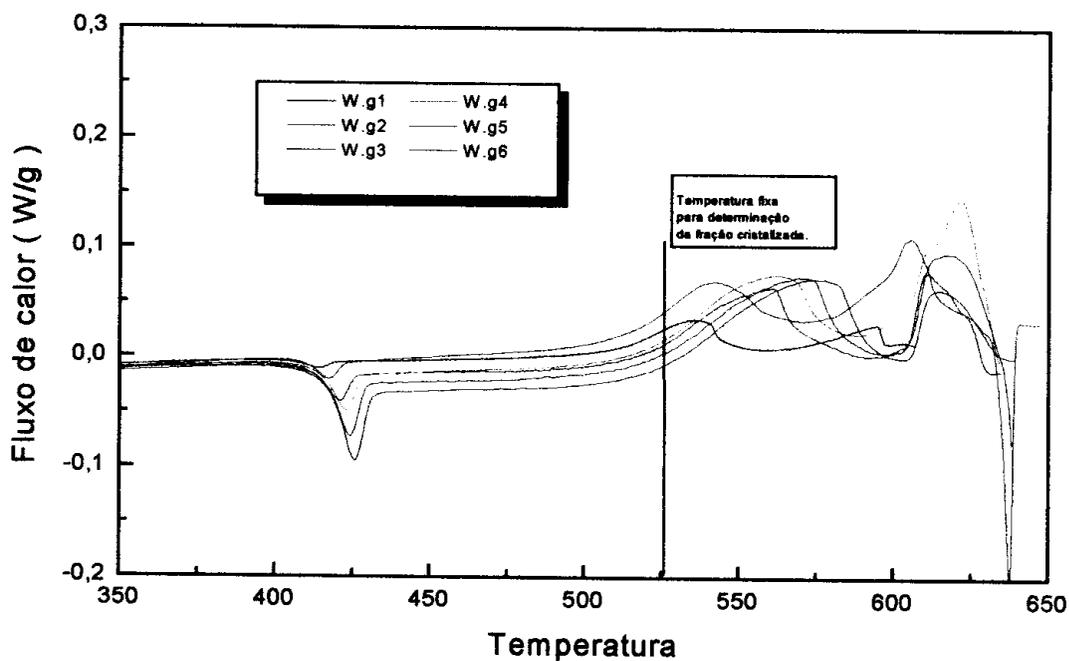


Figura 4.14 – Picos de cristalização para a amostra de composição $45\text{BiO}_{1.5} : 40\text{BO}_{1.5} : 15\text{GeO}_2$ obtidos por DSC a várias velocidades de aquecimento. A linha pontilhada mostra uma temperatura fixa para se obter o valor de $X(T)$.

Aplicamos o método de Ozawa para três temperaturas diferentes: 530, 535 e 540°C, todas dentro do primeiro pico de cristalização. Na figura 4.14, a linha pontilhada indica uma temperatura escolhida para obtenção de X(T=530°C).

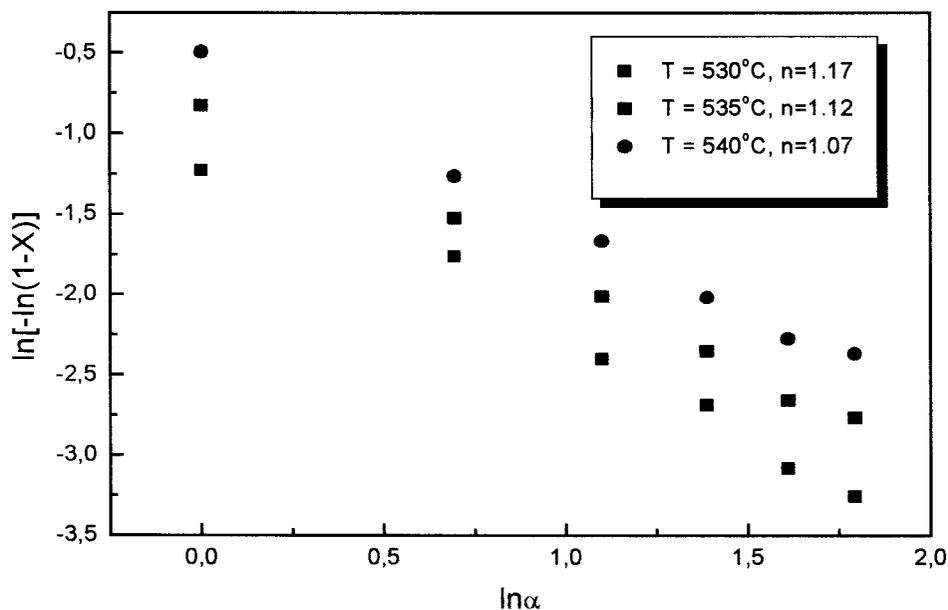


Figura 4.15 – Obtenção de n em três temperaturas diferentes: 530, 535 e 540°C. Resultados experimentais obtidos utilizando curvas DSC e aplicação do método de Ozawa.

Os valores de n obtidos para as três temperaturas escolhidas foram de 1.17, 1.12 e 1.07, com n médio igual a 1.12, de acordo com o ajuste da figura 4.15. Segundo uma interpretação convencional (tabela 2.3 do capítulo 2), estes valores propõem que o mecanismo de cristalização seja controlado por difusão, se considerarmos que o valor médio de 1.12 aproxima-se do valor tabelado n=1.5, válido para um processo de crescimento controlado por difusão, com velocidade de nucleação igual a zero (saturação), ou o crescimento de partículas de volume inicial

apreciável. Ou ainda controlado pela interface com nucleação no contorno dos grãos após saturação.

Para a determinação da energia de ativação efetiva da cristalização utilizamos os métodos de Chen e Ozawa que relacionam a temperatura do máximo de cristalização (T_p), com a velocidade de aquecimento [48]. Obtém-se o valor de E_a/R , onde R é a constante dos gases, ao determinarmos a inclinação da reta obtida através do gráfico de $10^3/T_p \times \ln\alpha$ (Ozawa) ou $10^3/T_p \times \ln(T_p^2/\alpha)$ (Chen) (figuras 4.16(a) e 4.16(b)). Na tabela 4.10, apresentamos os valores da temperatura referentes ao máximo do pico de cristalização e os valores de E_a determinados. Os valores de E_a indicam baixa resistência à devitrificação.

Tabela 4.10 - Taxas de aquecimento utilizadas e as respectivas temperaturas para o máximo do pico de cristalização obtidas a partir da curvas DSC. Energia de ativação para o 1º pico de cristalização.

<i>Taxa de aquecimento (°C/min)</i>	<i>$T_{p1}(K)$</i>	<i>$T_{p2}(K)$</i>
1	809	867
2	815	878
3	834	884
4	835	895
5	842	890
6	849	887
<i>Energia de ativação</i>	<i>E_a/R (inclinação da reta)</i>	<i>$E_a(Kcal/mol)$</i>
<i>Ozawa</i>	-28.3152	56.2
<i>Chen</i>	26.65952	52.9

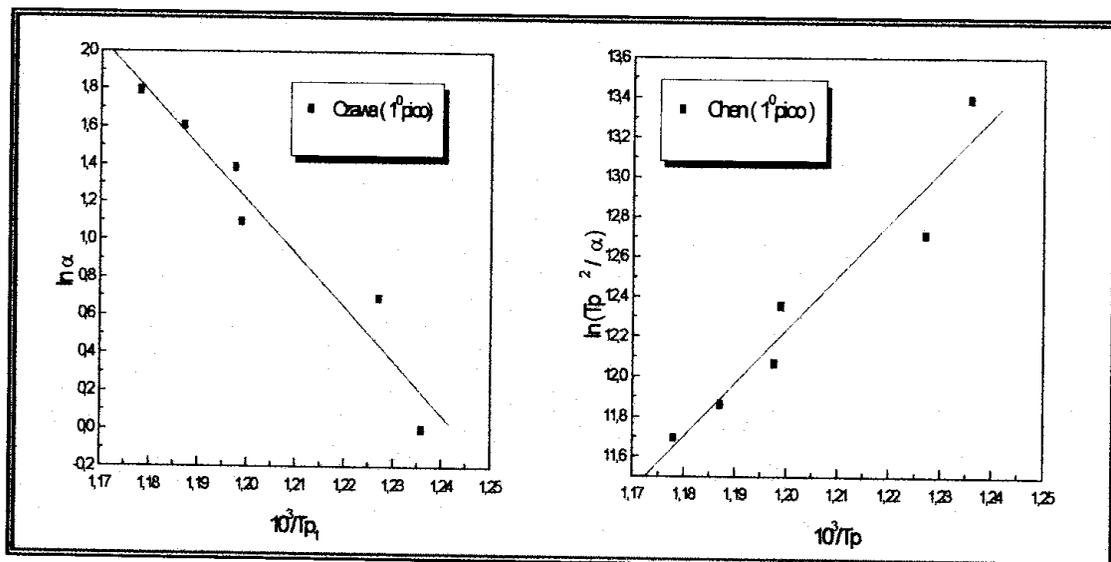


Figura 4.16 - (a) Gráfico de Ozawa para obtenção da energia de ativação efetiva, para o primeiro pico de cristalização, (b) gráfico de Chen para obtenção da energia de ativação efetiva, para o primeiro pico de cristalização.

A figura 4.17, mostra o estudo realizado para o segundo pico de cristalização. Verifica-se que neste caso não podemos adotar a metodologia anterior. A explicação para esta dificuldade pode ser o aparecimento de uma outra fase ou um rearranjo da primeira em outra fase mais estável. Além disso, não há uma

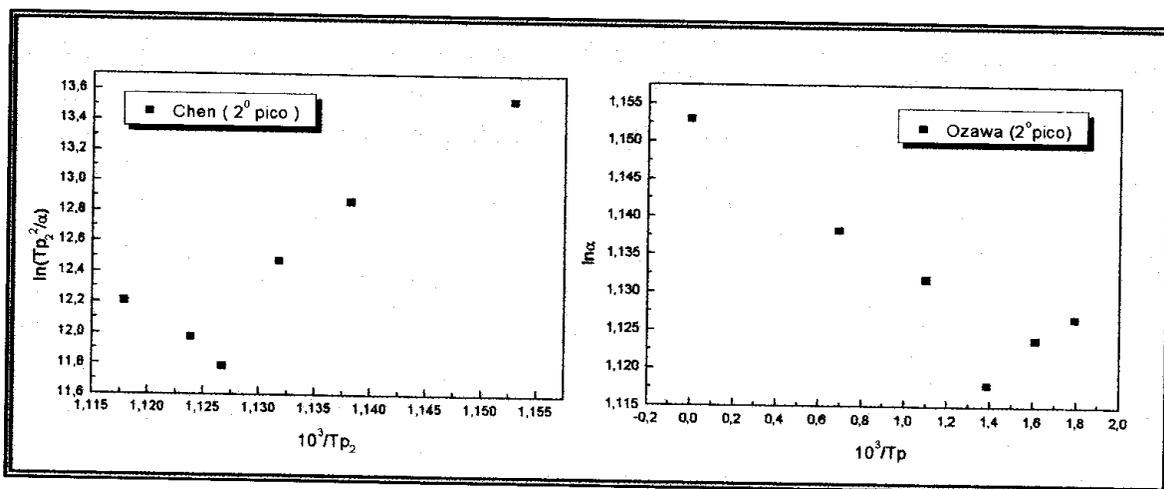


Figura 4.17- Energia de ativação para o segundo pico de cristalização.

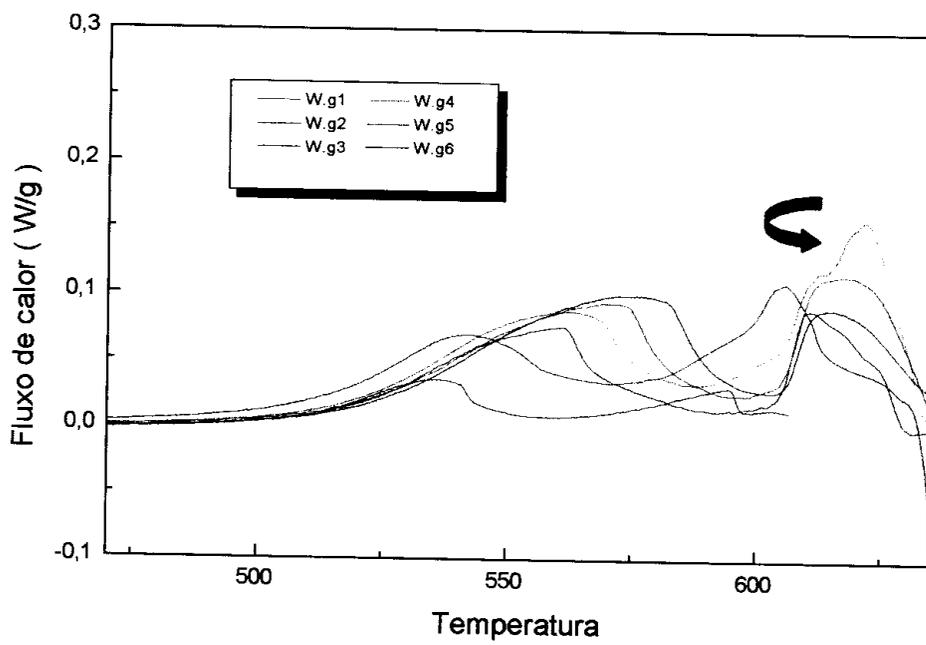


Figura 4.18 – Detalhe das curvas DSC mostrando a presença de um ombro no segundo pico de cristalização.

evolução dos picos referentes a segunda fase cristalizada, como ocorre nos primeiros picos. Como dissemos anteriormente, a presença de um ombro no pico de cristalização dificulta o estudo cinético. A figura 4.18 mostra com maior detalhe os picos de cristalização e o aparecimento do “ombro”.

4.7 - Difração de raios-X:

Após a cristalização das amostras no tratamento térmico (DSC) os blocos foram submetidos a uma análise de DRX, utilizando-se um difratômetro com ânodo rotatório, no modo de varredura por passos de 0.02° (Rigaku Rotaflex – Ru 200B, Goniômetro horizontal). As primeiras amostras submetidas à análise de difração de raios-X correspondem às amostras obtidas com taxas de aquecimento igual a 5 e $20^\circ\text{C}/\text{min}$ referentes às curvas da figura 4.12. Os difratogramas estão apresentados na figura 4.19, juntamente com os picos de Bragg do $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

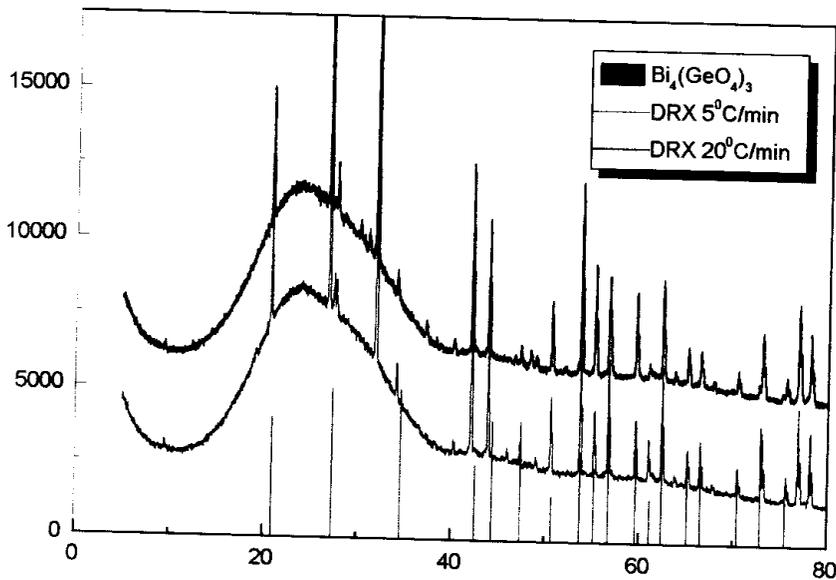


Figura 4.19– Difratograma para amostras cristalizadas a 5 e 20°C . Padrão cristalino referente a $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS 17-809).

Da figura 4.19 verificamos o aparecimento de 2 fases cristalinas, em concordância com os resultados de DSC. Repetimos a análise, mas com amostras cristalizadas a uma menor taxa, 3°C/min. O difratograma está na figura 4.20.

Para determinação da segunda fase cristalizada uma busca foi realizada nos cartões JCPDS junto aos prováveis compostos que poderiam se formar durante o aquecimento da amostra. Os picos remanescentes da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ apresentam grandes possibilidades de corresponderem à fase $\text{Bi}_6\text{B}_{10}\text{O}_{24}$.

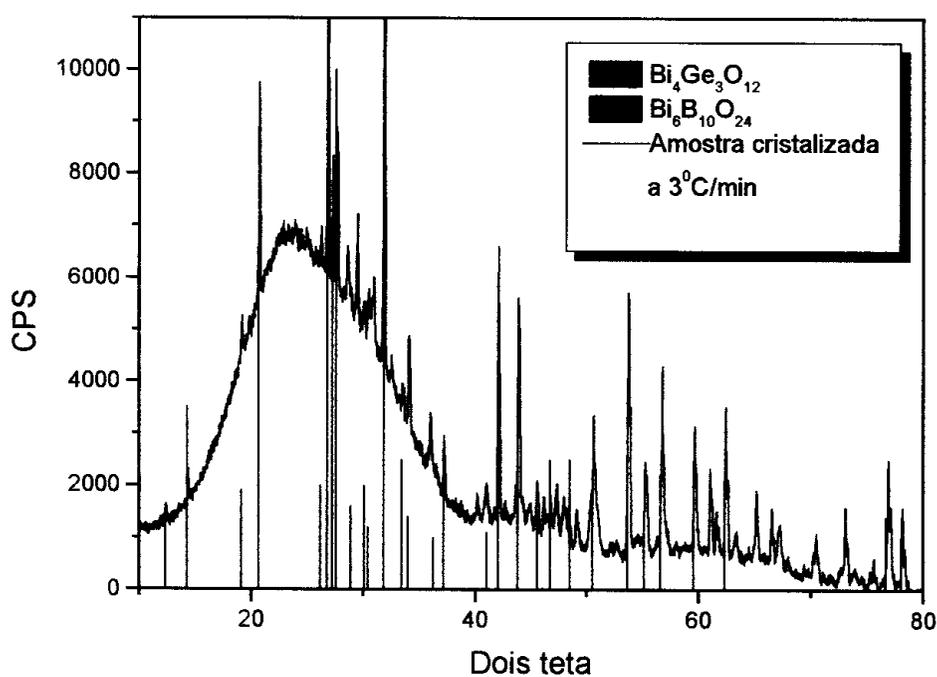


Figura 4.20- Difratograma de raios-X referente a amostra cristalizada a uma taxa de aquecimento igual a 3°C/min, juntamente com os padrões cristalinos $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_6\text{B}_{10}\text{O}_{24}$ (JCPDS= 17-809 e 29-228, respectivamente).

4.8 - Análise isotérmica:

Determinada as fases cristalinas, realizamos um estudo isotérmico para averiguação da evolução do tamanho e do número de microcristais formados na amostra vítrea (BBG-8), escolhida para este estudo de cristalização. A metodologia utilizada consistiu no aquecimento do vidro a uma temperatura determinada durante selecionados períodos de tempo, para investigação do desenvolvimento do(s) microcristal (is) no volume da amostra. Um forno resistivo (EDG 7000, modificado) com controle de temperatura via microcomputador foi usado para a realização do experimento. A temperatura da amostra foi monitorada com um termopar de *Cr-Al*, posicionado próximo a um de seus lados. A flutuação de temperatura em 520°C foi menor do que 1°C.

Uma amostra vítrea (3 x 3 x 3 mm) foi submetida a um rápido aquecimento à temperatura igual a 520 °C, que corresponde a região do início do pico de cristalização, determinado por DTA a 10°C/min num curto espaço de tempo (1minuto) e, posteriormente, foi realizado o polimento em suas superfícies para averiguação no microscópio óptico. Este procedimento foi repetido diversas vezes na mesma amostra, alterando apenas o tempo. Os resultados alcançados

apresentados na figura 4.21 evidenciam que a densidade de núcleos passa por um máximo e depois decresce, devido ao crescimento dos cristais.

O aumento da permanência da amostra sob temperatura constante, leva a um aumento do tamanho dos microcristais e conseqüentemente, a densidade de microcristais por mm^2 diminui. Isto é evidenciado no conjunto de fotos da figura 4.22. Com o acréscimo do tamanho dos microcristais ocorre uma sobreposição destes, provocando uma junção de alguns microcristais menores que contribuem para a formação de um cristal maior.

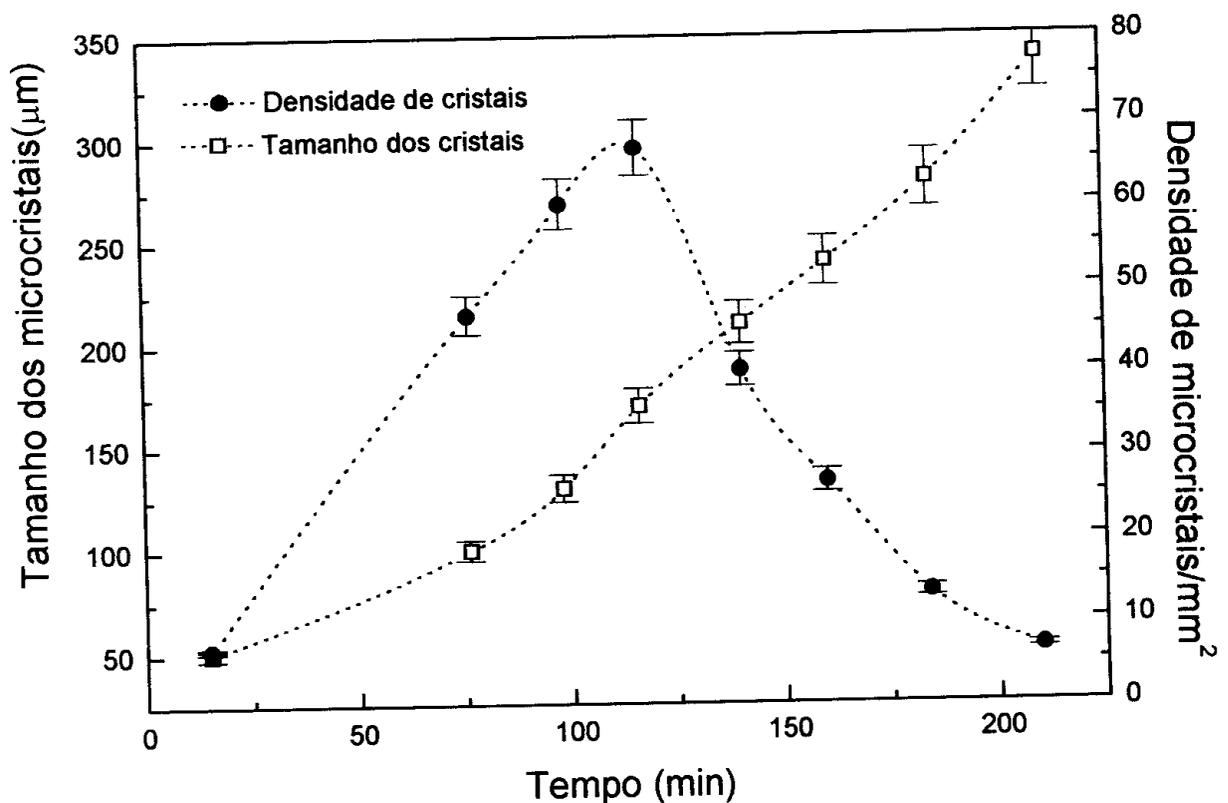


Figura 4.21 - Variação da quantidade e da densidade de microcristais com o tempo a uma temperatura constante de $520\text{ }^{\circ}\text{C}$.

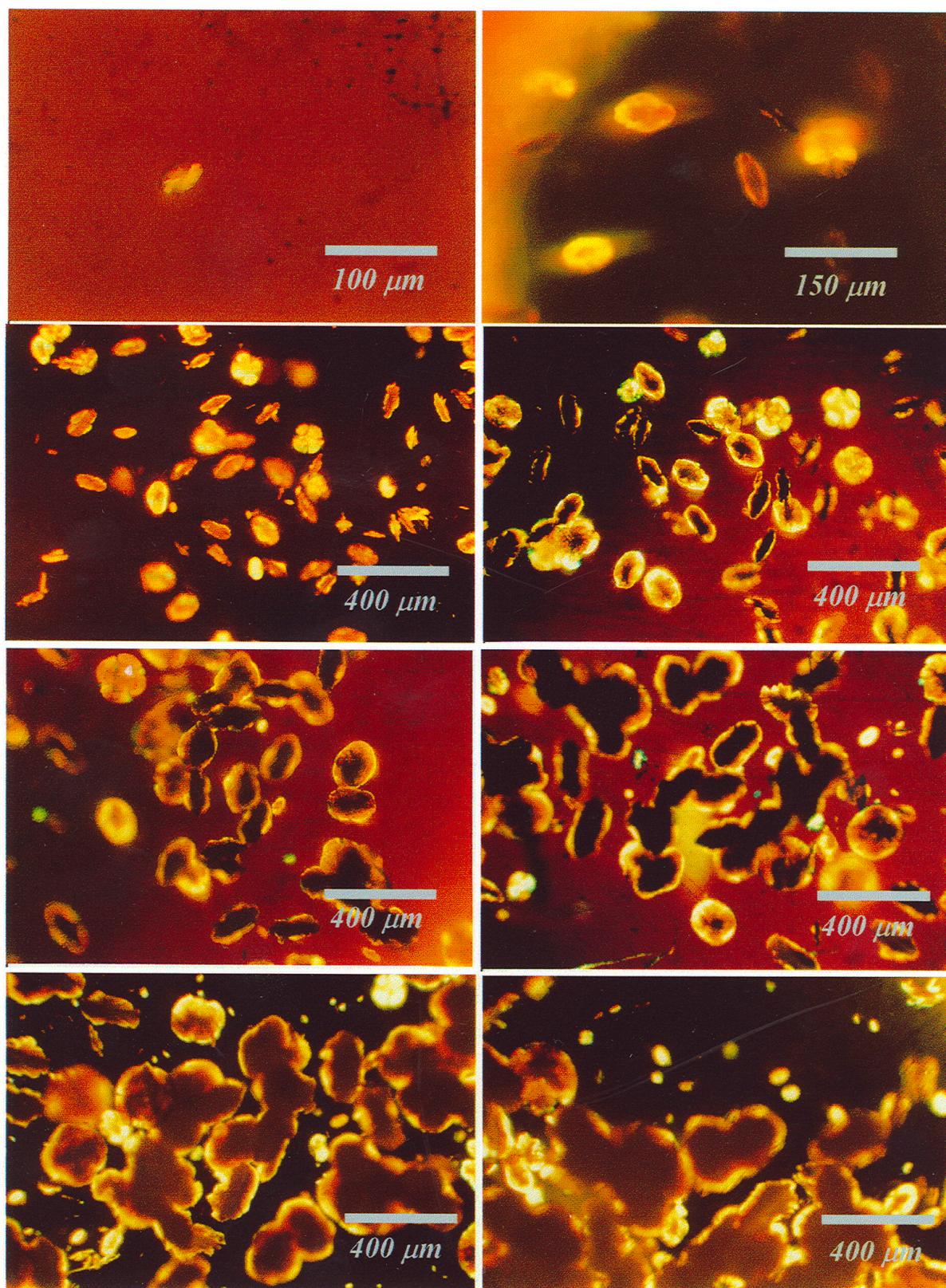


Figura 4.22 – Evolução do crescimento e da densidade dos cristais no volume da amostra BBG-8. As fotografias correspondem aos pontos da curva da figura 4.21

4.9 - Microscopia eletrônica

A fim de obtermos mais informações a respeito do mecanismo de cristalização e da fase cristalina, as amostras foram submetidas a análises no microscópio eletrônico. Medidas semiquantitativas foram realizadas para verificação composicional (EDX). A micrografia abaixo (figura 4.23) é uma visão geral da superfície da amostra cristalizada a 6°C/min.

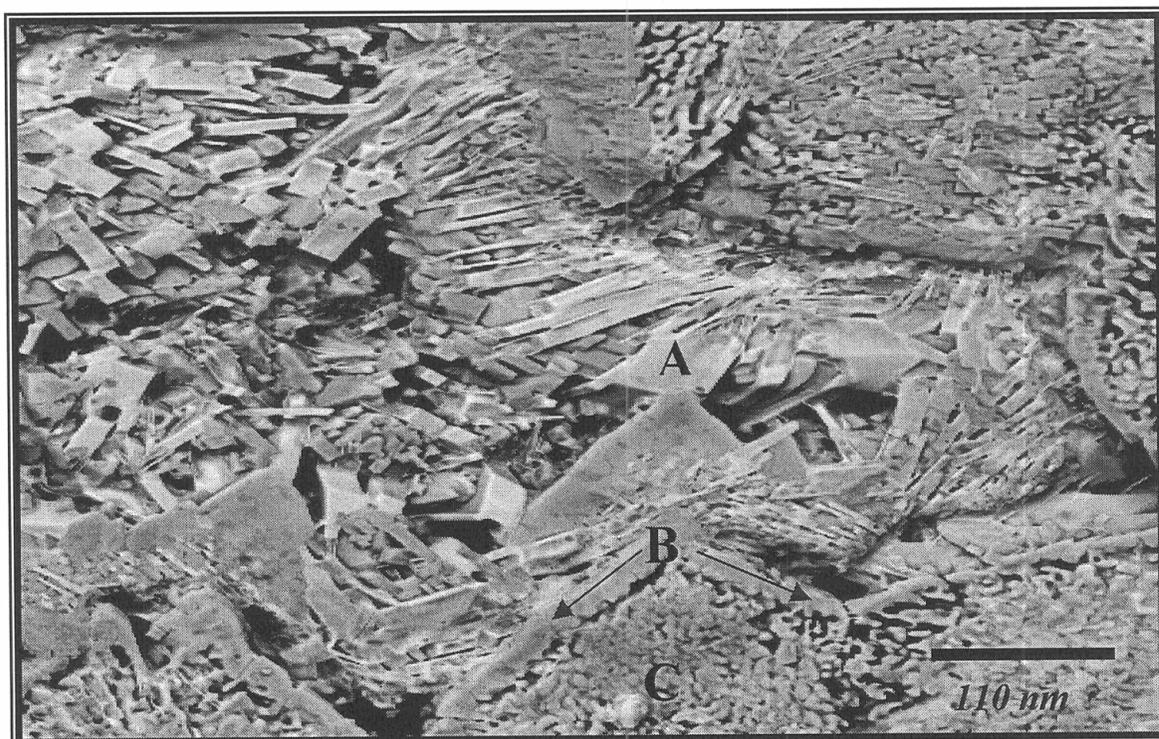


Figura 4.23 – Micrografia da superfície cristalizada (a 6°C/min), evidenciando todas as regiões visíveis na superfície.

As regiões A e C estão detalhadas nas figuras 4.24 e 4.25. Resumimos os resultados obtidos da análise composicional na tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Composições de partida e as medidas por EDX.

Regiões analisadas	Composição de partida			Composição medida (EDX)	
	BiO _{1.5}	GeO ₂	BO _{1.5}	BiO _{1.5}	GeO ₂
A	45	15	40	97.9 ± 0.6	2.1 ± 0.9
B	45	15	40	48.7 ± 0.5	51.3 ± 0.5
C	45	15	40	82.7 ± 0.3	17.3 ± 0.7

Os cristais formados na superfície da amostra com morfologia prismática (figura 4.24) provavelmente são de óxido de bismuto e boro, como evidenciado por

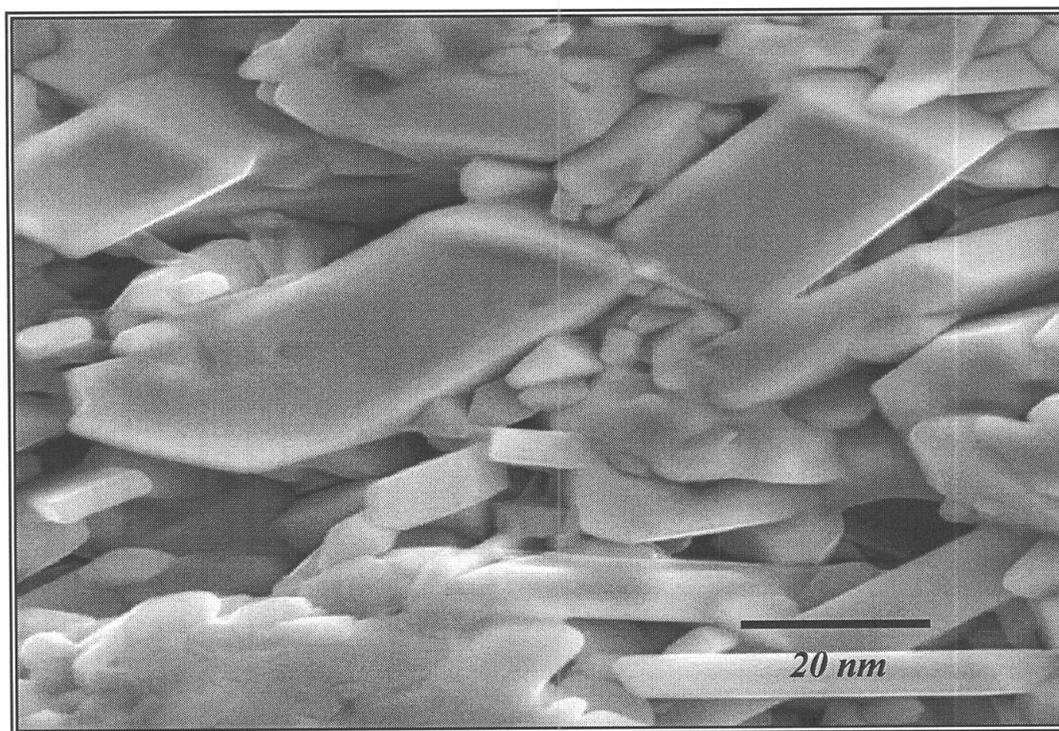


Figura 4.24- Regiões cristalinas (A) com formas de agulhas e/ou retângulos formadas na superfície da amostra. Provavelmente o composto Bi₆B₁₀O₂₄.

DRX. A pequena quantidade de germânio detectada nesta região pode ser devida à região imediatamente embaixo do cristal, uma vez que o feixe de elétrons atinge uma profundidade entre 2 e 3 μm .

As regiões que apresentam maior quantidade de óxido de bismuto assumem uma característica granular, como visto na figura 4.25. O fato é que as análises de DRX mostraram a presença da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, não detectada até este estágio nas análises de EDX. Isto levou-nos a crer que a formação da fase ocorria no interior da amostra.

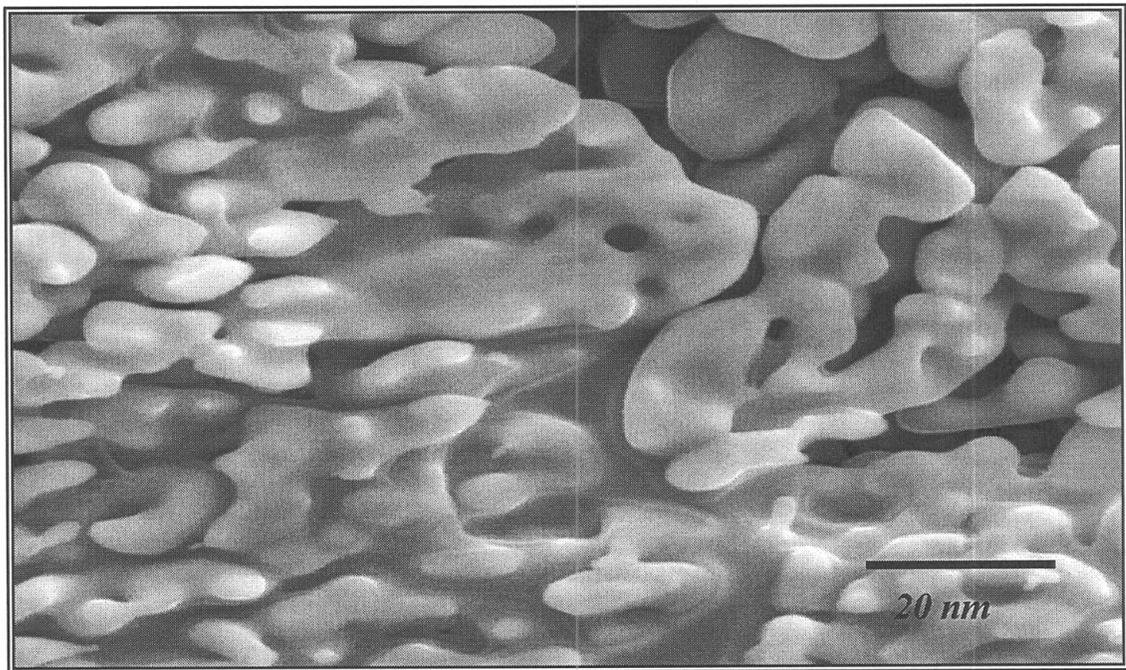


Figura 4.25 – Característica granular das regiões C com maior quantidade de óxido de bismuto.

Para verificarmos esta hipótese fraturamos a amostra. A figura 4.26 mostra uma micrografia obtida sob as condições descritas, evidenciando a presença de

crístais com morfologia piramidal. A composição medida por EDX, nesta região, forneceu a porcentagem atômica necessária para a formação da fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, como mostrado na tabela 4.12.



Figura 4.26 - Micrografia no interior da fratura da amostra cristalizada a $6^\circ\text{C}/\text{min}$ evidenciando a presenç de cristais piramidais.

Tabela 4.12 - Discriminação da composição de partida e da composição medida por EDX na amostra fraturada.

<i>Composição de partida</i>			<i>Composição medida (EDX)</i>	
<i>$\text{BiO}_{1.5}$</i>	<i>GeO_2</i>	<i>$\text{BO}_{1.5}$</i>	<i>$\text{BiO}_{1.5}$</i>	<i>GeO_2</i>
45	15	40	58.5 ± 0.7	41.5 ± 1.1

Os nossos resultados foram comparados com resultados publicados por Dimesso et al. [23], que realizaram um estudo de cristalização de vidros à base de óxidos de bismuto e germânio. Eles verificaram a presença da fase cristalina $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, após tratamento térmico (DSC) em lâminas vítreas obtidas no sistema binário $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ através de resfriamento mecânico (melt-spinning) com alta taxa de resfriamento (10^6K/min). O valor médio de n calculado por eles é igual a 1.10 ± 0.03 , e a energia de ativação obtida através de métodos isotérmicos de 47.1 Kcal/mol . Nossos resultados, obtidos em um sistema ternário, estão em bom acordo com o da referência, que propõe um mecanismo de cristalização controlado por difusão.

4.10 - Sistema binário: Bi_2O_3 - GeO_2

A literatura [7] sugere uma região de formação vítrea para este sistema binário (Bi_2O_3 - GeO_2), em que vidros podem ser obtidos a partir do óxido de bismuto e do óxido de germânio numa relação composicional no intervalo de 100 a 66 mol% de GeO_2 . Para o nosso estudo, o conjunto de amostras binárias definidas foram: $35\text{BiO}_{1.5} : 65\text{GeO}_2$; $45\text{BiO}_{1.5} : 55\text{GeO}_2$; $50\text{BiO}_{1.5} : 50\text{GeO}_2$. A primeira composição encontrou-se no limite da região de formação de vidros. Como era de se esperar, obtivemos para essa composição amostras vítreas vertidas, em moldes de inox, com grande estabilidade frente à devitrificação. Amostras contendo menor quantidade de germânio, somente foram obtidas através de resfriamento rápido em moldes de inox (lâminas com espessura aproximadas de 0.3mm). Algumas delas apresentaram cristalização espontânea. Uma verificação morfológica da fase cristalizada foi realizada utilizando-se microscopia óptica (Olympus Tokyo – BH). Microcristais formando pirâmides irregulares foram observados nas lâminas (figuras 4.27 e 4.28). Também em pontos cristalizados na superfície da amostra de composição $35\text{BiO}_{1.5} : 65\text{GeO}_2$, houve o aparecimento destas formas piramidais (figuras 4.29 e 4.30), características dos cristais $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [23, 49].

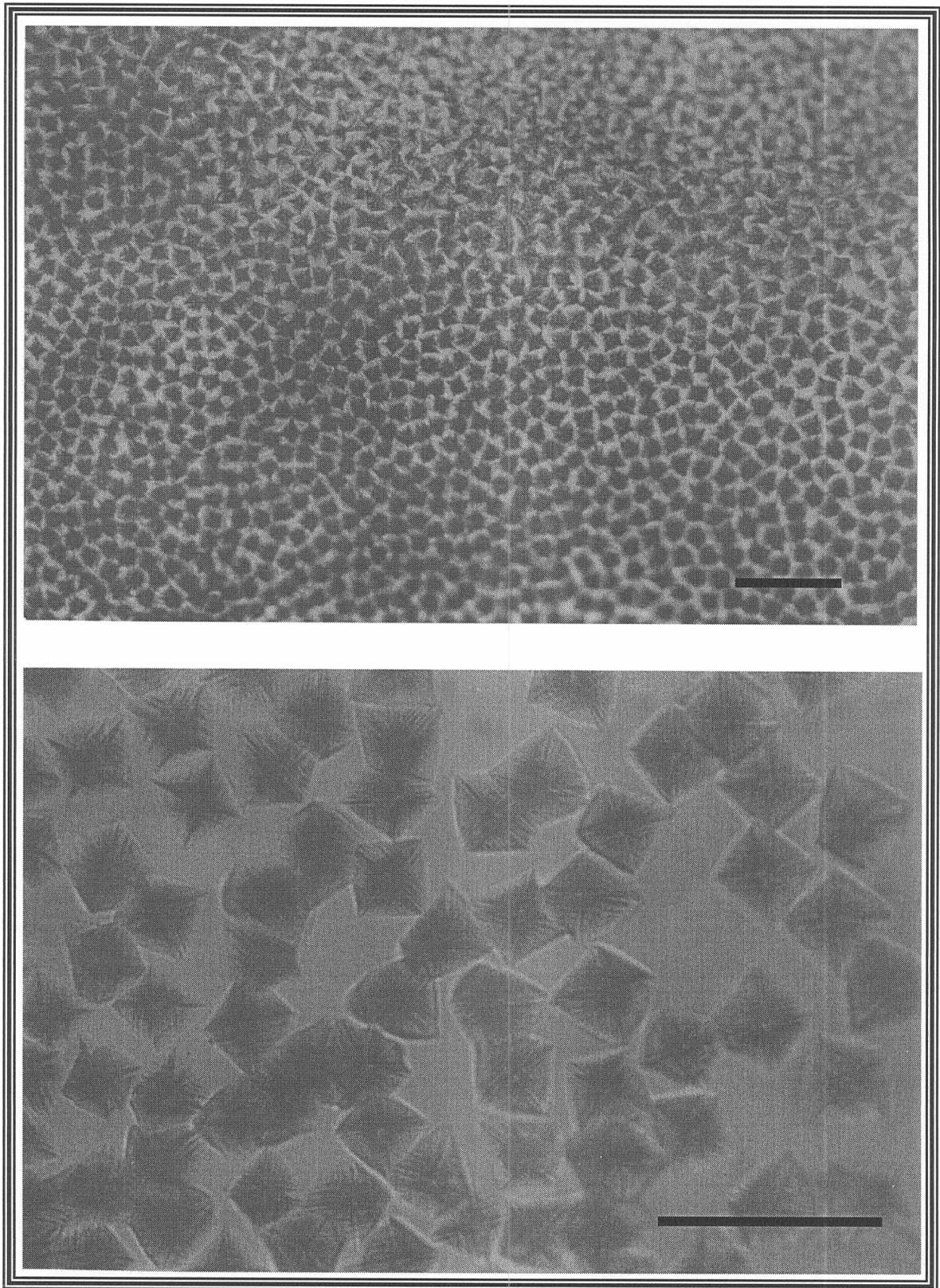


Figura 4.27 - Regiões cristalizadas em lâmina de composição $45\text{BiO}_{1,5} : 55\text{GeO}_2$, evidenciando uma grande quantidade de cristais (no volume) com formas piramidais. As escalas indicadas correspondem a $50\mu\text{m}$.



Figura 4.28 - Região cristalizada em lâminas de composição $50\text{BiO}_{1,5}:50\text{GeO}_2$. A escala corresponde a $100\mu\text{m}$.

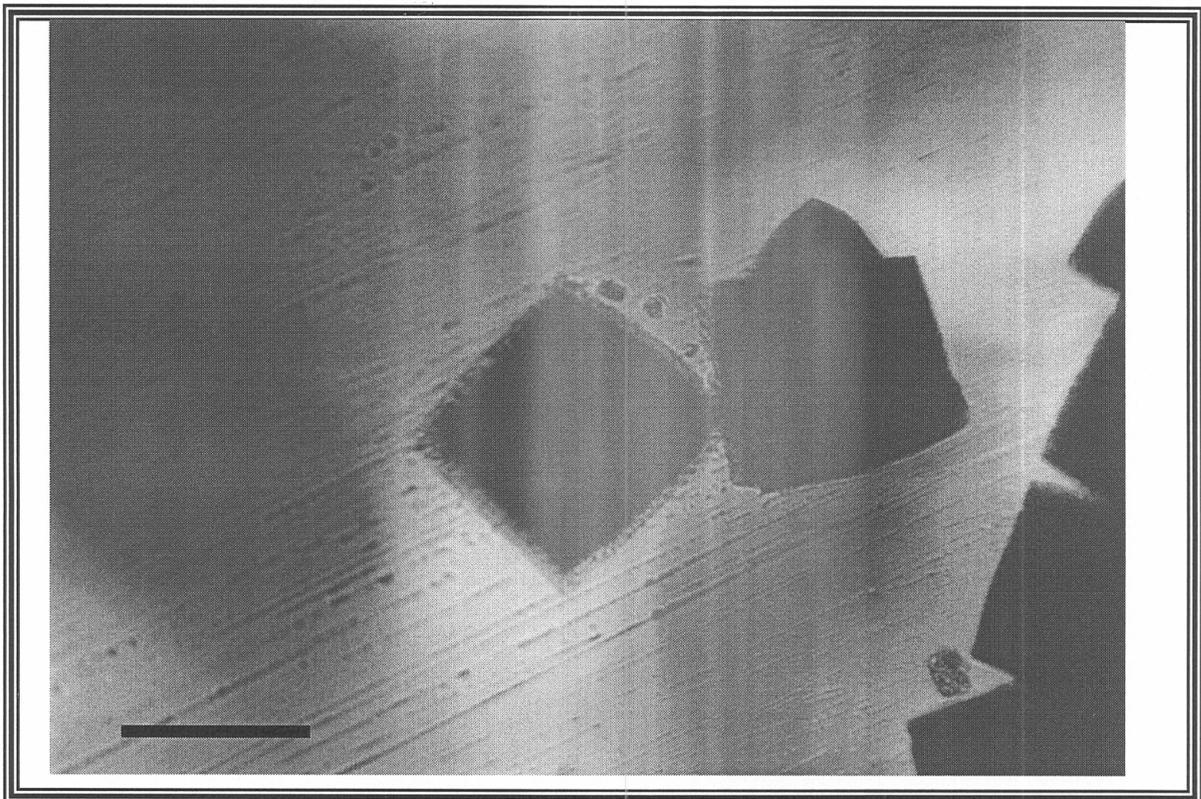


Figura 4.29 - Imagem da superfície de uma amostra de composição $35\text{BiO}_{1,5}:65\text{GeO}_2$. A escala corresponde a $100\mu\text{m}$.

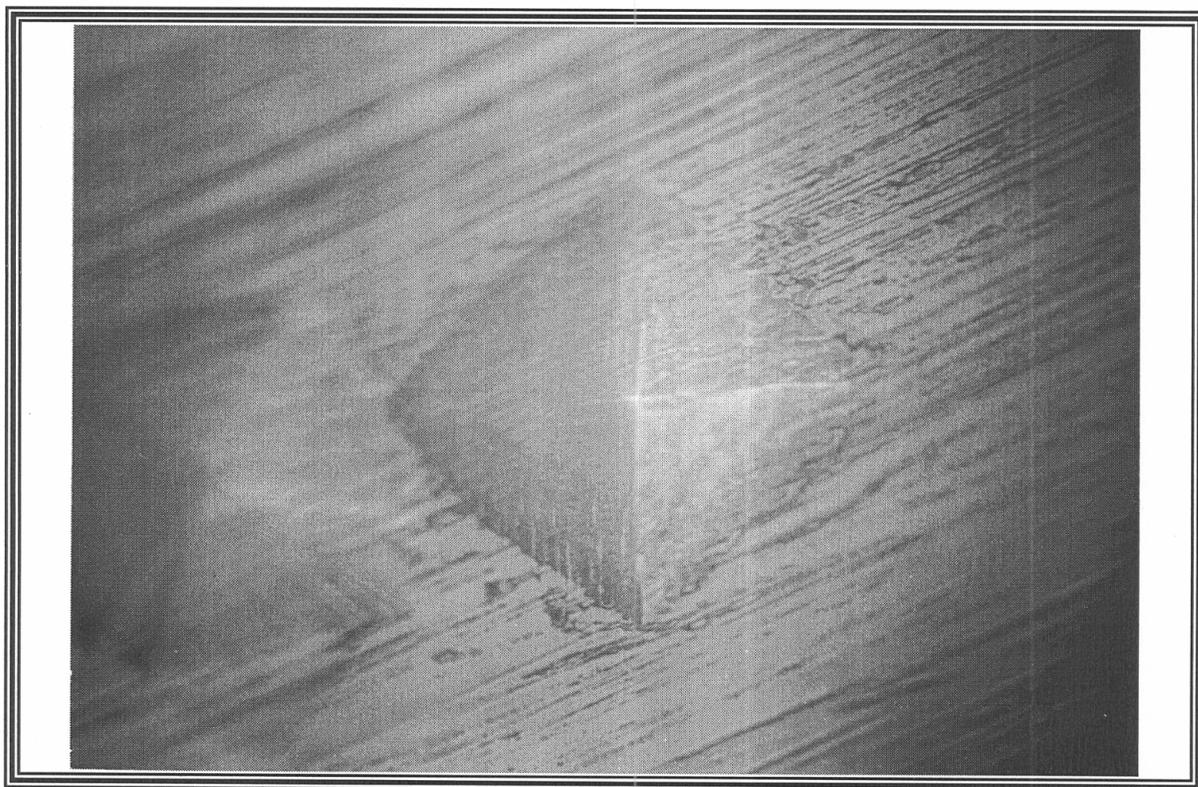


Figura 4.30 - Imagem obtida na superfície da amostra de composição $35\text{BiO}_{1,5} : 65\text{GeO}_2$. A escala corresponde a $50\mu\text{m}$.

Para obtermos mais informações sobre a fase cristalizada, efetuamos uma caracterização por microscopia eletrônica (MEV) e difração de raios-X (DRX), nestas amostras.

Através da técnica de MEV foi possível a confirmação morfológica e uma verificação composicional do sistema binário. A figura 4.31 apresenta as micrografias obtidas para estas amostras, enquanto na figura 4.32 mostramos um detalhe da região superior do cristal. A microestrutura da superfície do cristal,

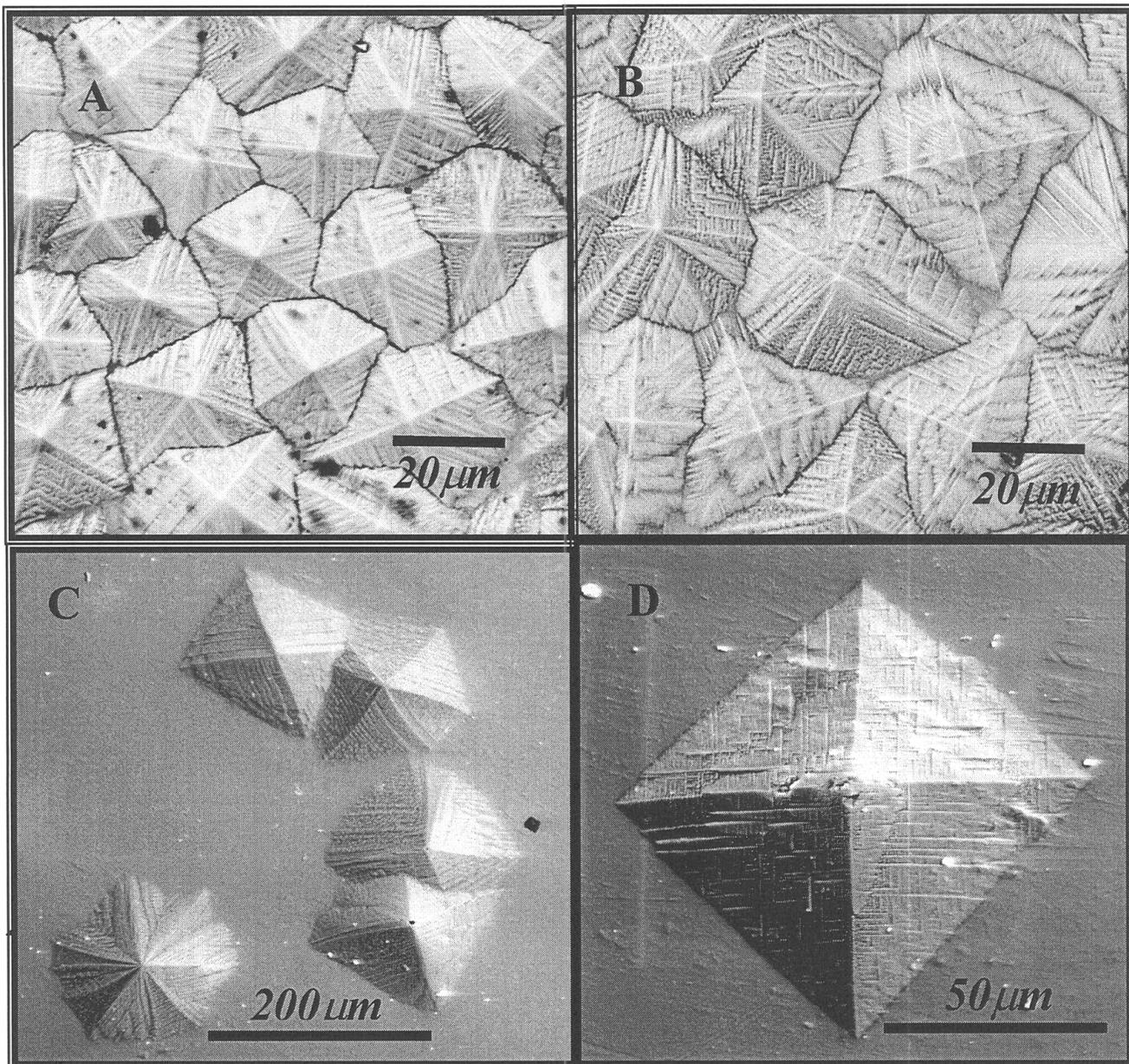


Figura 4.31 - A, micrografia correspondente à lâmina de amostra com composição nominal de $45\text{BiO}_{1.5} : 55\text{GeO}_2$; B, micrografia correspondente à lâmina de amostra composição nominal de $50\text{BiO}_{1.5} : 50\text{GeO}_2$, ambas obtidas por elétrons retroespalhados, com um aumento de 1000x. C, corresponde à imagem da amostra de composição $35\text{BiO}_{1.5} : 65\text{GeO}_2$ obtida com elétrons secundários e um aumento de 180x. D, imagem obtida com um aumento de 700x e elétrons secundários na amostra anterior, (C), focalizando apenas um cristal com forma piramidal.

do tipo degraus, favorece o seu crescimento, devido ao grande número de posições favoráveis à incorporação dos átomos ou íons.

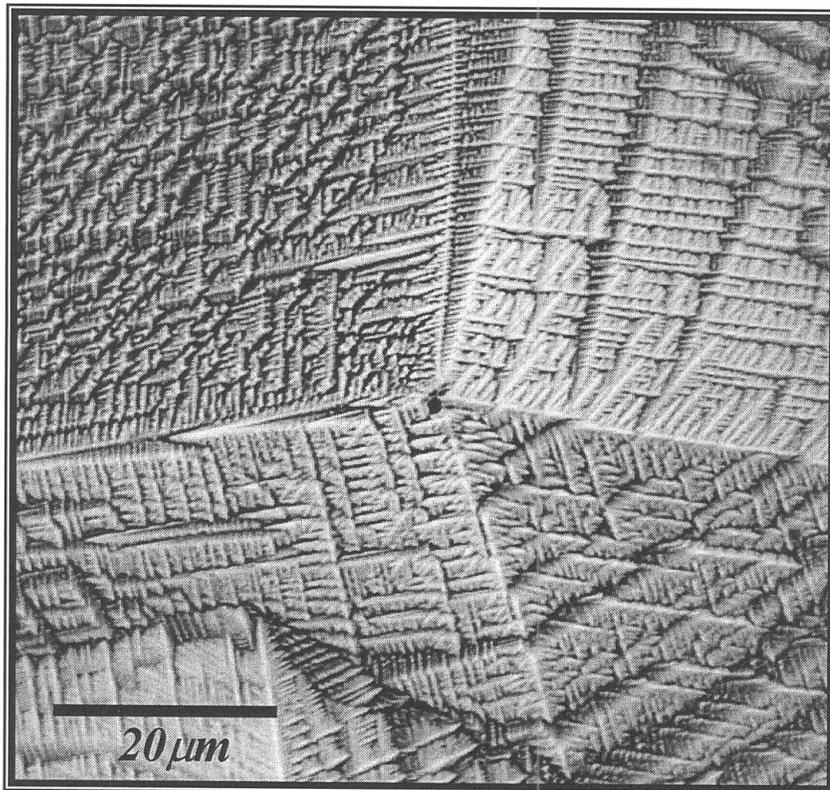


Figura 4.32 - Imagem obtida a partir de elétrons retroespalhados na região superior de uma das pirâmides formadas na amostra $35\text{BiO}_{1.5} : 65\text{GeO}_2$.

Tabela 4.13 - Composições de partida e o resultado medido por EDX, nas amostras do sistema binário.

Composição de Partida		Composição medida (EDX)	
$\text{BiO}_{1.5}$	GeO_2	$\text{BiO}_{1.5}$	GeO_2
35	65	37.6 ± 0.5	$62.4 \pm 0.1.2$
45	55	52.6 ± 0.6	47.4 ± 1.2
50	50	50.03 ± 0.62	49.96 ± 1.15

Os resultados de análise composicional (EDX) estão listados na tabela 4.13. Vale ressaltar que as composições medidas (EDX) não representam apenas a composição da fase cristalizada. Isto porque, como dissemos antes, contribui também para as medidas um pouco da fase vítrea, uma vez que as áreas analisadas, cristalizadas e vítreas, foram de 2mm^2 .

As lâminas de composição $45\text{BiO}_{1.5} : 55 \text{GeO}_2$ e $50\text{BiO}_{1.5} : 50 \text{GeO}_2$ foram submetidas à análise de DRX. Os espectros de difração de raios-X e a fase observada estão apresentados nas figuras 4.33 e 4.34.

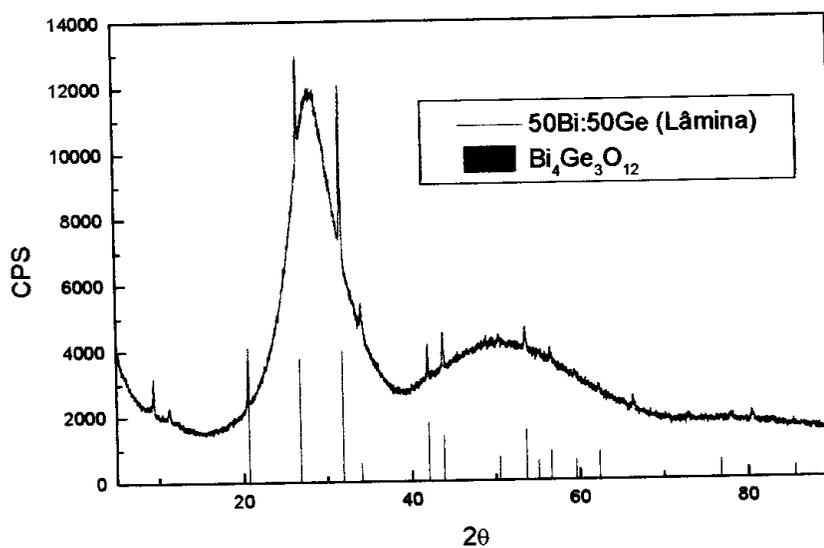


Figura 4.33 - Espectro de difração de raios-X para amostra de composição $50\text{BiO}_{1.5} : 50 \text{GeO}_2$. Padrão cristalino referente a $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (JCPDS 17-809).

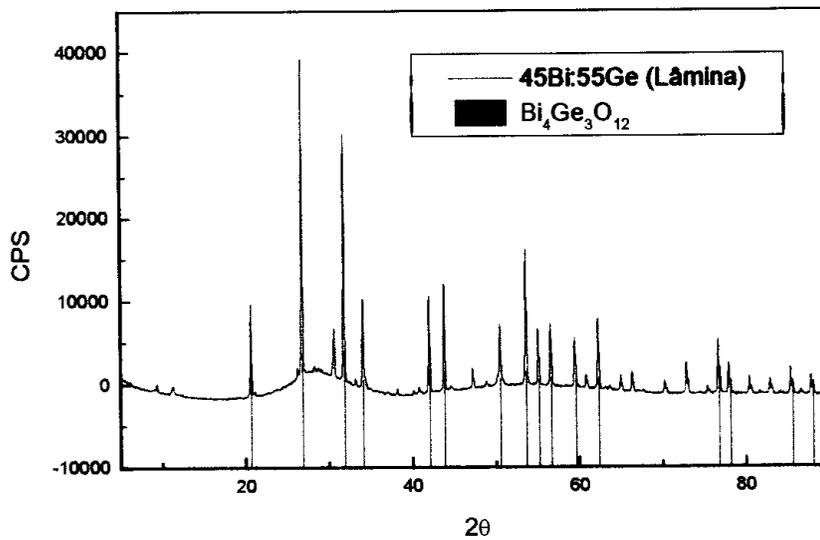


Figura 4.34 - Espectro de difração de raios-X para amostra de composição 45BiO_{1.5} : 55 GeO₂. Padrão cristalino referente a Bi₄Ge₃O₁₂ (JCPDS 17-809).

Os difratogramas sugerem o aparecimento de outra(s) fase(s) cristalina(s) de acordo com o resultado verificado também por análise térmica (DTA), onde foi possível a verificação de “ombro(s)” no pico de cristalização, seguidos pelos picos correspondentes à fusão (indicados pela seta, na figura 4.35).

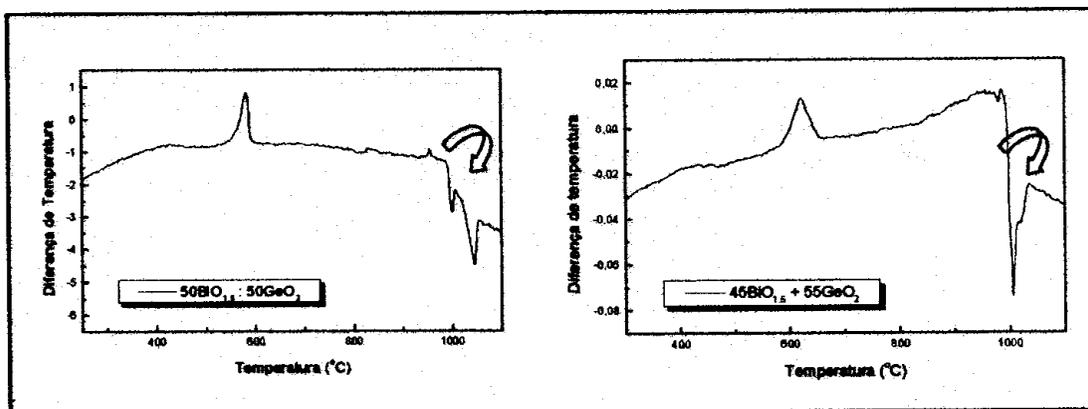


Figura 4.35 - Representação das curvas DTA referente às amostras binárias. A seta indica o aparecimento de duas fusões, o que sugere a presença de duas fases.

No estudo realizado por Dimesso [23] também foi verificado a presença de outra fase cristalina, Bi_2GeO_5 , juntamente com a fase eulitita ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$). Apesar da cristalização da fase desejada ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) também em sistemas binários, o que nos levou a um estudo mais sistematizado do sistema ternário é a maior facilidade que temos em obter amostras mais estáveis, com espessuras de até 3mm, permitindo desta forma, um maior controle da cristalização, já que em amostras binárias a cristalização é espontânea, e a espessura das amostras é limitada, ocasionando também uma maior dificuldade em aplicações tecnológicas.

*Conclusões e
trabalhos
futuros*

Conclusões e trabalhos futuros

Amostras contendo Bi_2O_3 , GeO_2 , B_2O_3 , e Bi_2O_3 , GeO_2 , Ga_2O_3 , foram preparadas com diferentes composições para a realização de estudo de cristalização. A fase de interesse cristalizada, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, foi analisada por várias técnicas, comprovando-nos a sua formação e obtenção em matriz vítrea com composições ternárias.

A adição do óxido de boro ao sistema binário $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{GeO}_2$ possibilitou-nos obter vidros mais estáveis frente à devitrificação (amostras com aproximadamente 3mm de espessura), enquanto que em amostras vítreas binárias a cristalização foi espontânea, com baixa estabilidade térmica, propiciando apenas algumas lâminas de espessura de 0.3mm após resfriamento rápido.

A energia de ativação do processo de cristalização da amostra BBG-8 foi medida usando métodos não isotérmicos, e o valor obtido foi de aproximadamente 54 Kcal/mol, e a ordem da reação (coeficiente de Avrami) tem um valor médio igual a 1.12. O ponto de fusão determinado por DTA foi de 680°C, que difere do valor encontrado na literatura para o composto $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (1050°C). Isto pode ocorrer

devido ao “efeito de temperatura do liquidus” (descrito no capítulo 2), uma vez que o óxido de boro funde a 450°C e há uma grande percentagem molar destes elementos na amostra.

Nós conseguimos cristalizar a fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ no interior da amostra vítrea de composição ternária $45\text{BiO}_{1.5}:40\text{BO}_{1.5}:15\text{GeO}_2$, e detectamos a presença de uma outra fase ($\text{Bi}_6\text{B}_{10}\text{O}_{24}$) na superfície da amostra. Esta fase cristalizada na superfície pode ser eliminada após um processo de polimento, restando apenas a fase $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

A partir dos resultados alcançados neste trabalho, podemos sugerir alguns trabalhos para determinação das propriedades físicas e aplicações tecnológicas do composto estudado:

- estudo estrutural via espectroscopia Raman e infravermelho;
- cristalização das fases eulitita, $\text{Bi}_4\text{M}_3\text{O}_{12}$ ($M = \text{Ti}$ ou Si), ou sillenita $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ em sistemas binários ou ternários;
- introdução de cristais, com tamanhos de grão controlados, na fase vítrea para verificar e induzir a cristalização e
- estudo das propriedades ópticas e elétricas do material.

Do ponto de vista tecnológico são de grande interesse os dois últimos itens, que sem dúvida contribuirão com resultados importantes, para o desenvolvimento de cintiladores e outros dispositivos opto-eletrônico.

Referências

Referências

- [1] Cahn, R.W. , *Materials Science and Technology-Glasses and amorphous materials*, vol 9, VCH.
- [2] Doremus, R.H., *Glass Science*, John Wiley & Sons Inc. New York, 1994.
- [3] Mazurim, O.V., *Phase Separation in Glass*, Elsevier Science Publishers, New York, 1984.
- [4] Zanotto, E.D. Proceeding *Latin Vidro* , Brasil,1991
- [5] Beneventi, P., Bersani, D., Capalleti, R., Kovács, L., Lottici, P.P, *INFM Meeting*, Napoli (1995)
- [6] Van Vlack, L.H., *Princípios de Ciência dos Materiais* , Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 1970

- [7] Paul, A. *Chemistry of Glasses*, Chapman and Hall, London, 1990
- [8] Araujo, E.B. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **19** (3), 325 (1997)
- [9] Bishay, A., Magharabi, C., *Physics and Chemistry of glasses*, **10** (1), 1 (1969)
- [10] West, A.R., *Solids State Chemistry and its application*, John Wiley, 1984
- [11] Lapp, J.C., *American Ceramic Bulletin*, **71** (10), 1543 (1992) e referências inclusas.
- [12] Dumbaugh, W.H., *Physics and Chemistry of glasses*, **27** (3), 119 (1986)
- [13] Heo, J., Kim, C. G., Kim, Y.S., *Journal of the American Ceramic Society*, **78** (5), 1285, (1995)
- [14] Shriver, D.F., et al., *Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Oxford, New York, 1994
- [15]. Gerth, K, Rüssel, C., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **221**, 10 (1997)

- [16] Nassau, K., Chadwick, D.L., *Journal of the American Ceramic Society*, **65** (4), 197 (1982)
- [17] Nassau, K., Chadwick, D.L., *Journal of the American Ceramic Society*, **66** (5), 332 (1983)
- [18] Dzhahalaladdinov, F.F., Skorikov, V.M., Kargin, Yu.F., Asadov, M.M., Mamedov, A.N., Kulieva, S.A., *Inorganic Materials*, **26** (8), 1532 (1990)
- [19] Dumbaugh, W.H., *Physics and Chemistry of Glasses*, **27** (3), 1986
- [20] Kuromitsu, Y., Wang, S.F., Yoshikawa, S., Newnham, R.E., *Journal of the American Ceramic Society*, **77** (2), 493 (1994)
- [21] Fu, J., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **194**, 207 (1996)
- [22] K. Nassau, D.L. Chadwick, *Journal of the American Ceramic Society*, **65** (10), 486 (1982)
- [23] L. Dimesso, G. Gnappi, A. Montenero, P. Fabeni, G.P. Pazzi, *Journal of Material Science*, **26**, 4215 (1991)

- [24] P.Beneventi, D. Bersani, R. Capalleti, L.Kovács, P.P Lottici, *INFM Meeting*,
Napoli (1995)
- [25] P.Beneventi, D. Bersani, P.P Lottici, *Solid State Communications*, **93** (2),
143 (1995)
- [26] I. Manzini, P. P. Lottici, G. Antonioli, *Journal of Non-Crystalline Solids*,
224, 23 (1998)
- [27] P.Beneventi, D. Bersani, P.P Lottici, L. Kovács, F. Cordioli, A. Montenero,
G. Gnappi, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **192 & 193**, 258 (1995)
- [28] Rawson, H., *Inorganic Glass-Forming Systems*, Academic Press Inc., New
York, 1967
- [29] Christian, J.W., *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, 2nd ed.
Pergamon, Oxford
- [30] Silva, M.A.P., *Dissertação de Mestrado*, UNESP/IQ, 1996

- [31] Yinnon, H., Uhlmann, D.R., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **54**, 253
(1983)
- [32] Hlavác, J., *Glass science and technology*, vol. 4, Elsevier Science
Publishing Company Inc., New York, 1983.
- [33] Weast, R.C., *CRC Handbook of Chemistry and Physics: a ready reference
book of Chemical and Physical data*, Cleveland, Chemical Rubber
- [34] Skoog, D., *Principles of Instrumental Analysis*, Sanders College Publishing,
New York, 1992
- [35] Wendlandt, W.W., *Thermal Analysis*, John Wiley & Sons Inc., New York,
1986
- [36] Mackenzie, R.C., *Differential Thermal Analysis*, academic Press Inc.,
London, 1978
- [37] Goldstein, J.I. et al., *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis:
a text for biologist, materials scientists, and geologist*, 2nd ed. Plenum
Press, New York, 1992

- [38] Júnior, E.M., Silva, M.A.P., *Microscopia eletrônica*, IFSC/USP, São Carlos, 1997.
- [39] Silverstein, R. M. et al , *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, Guanabara Koogan, São Paulo, 1994
- [40] Hernandez, A.C., *Métodos Experimentais*, vol. 1, IFSC/USP, São Carlos, 1996.
- [41] *Laboratório de Ensino*, IFSC/USP, São Carlos, 1997.
- [42] Sibilía, J.P., *A guide to materials characterization and chemical analysis*, VCH Publishers Inc. 1988.
- [43] Lebullenger, R.M., Thési de Doctorat de Lúnivertité de Rennes 1, 1994.
- [44] C.S. Ray, D.E. Day, *Journal of the American Ceramic Society*, 73 (2), 439 (1990)
- [45] K.F. Kelton, *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (9), 2449 (1992)

[46] J. Zhu, Z. Bo, D. Dong, *Physics and Chemistry of glasses*, **38** (4), 193 (1997)

[47] Ma, H.L., Matecki, M., Zhang, X.H., Rogard, S., *Journal of Materials Science Letters*, **16**, 21 (1997).

[48] Soufiane, A., Poulain, M., *Proceeding 9th International Symposium on Non-Oxide Glasses*, China, 1994.

[49] Smet, F.M., Tese de Doutorado, 1989