

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

# Caracterização de Superfícies de Vidros Expostas a Vapores de $\text{KNO}_3$

Bruno Zaniboni Saggioro

**Orientador:** Ervino Carlos Ziemath

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, como requisito para obtenção do título de Mestre na Área de Concentração em Física Aplicada.**

Rio Claro (SP)  
2005

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Caracterização de Superfícies de Vidros Expostas a Vapores de  $\text{KNO}_3$**

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath

Instituição: IGCE – UNESP, Rio Claro - SP

Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet

Instituição: IGCE – UNESP, Rio Claro - SP

Dr. Eduardo Bellini Ferreira

Instituição: LaMaV – UFSCar, São Carlos - SP

Bruno Zaniboni Saggioro

**-Aluno-**

Rio Claro, 01 de Março de 2005

**Resultado:** Aprovado

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva da vida.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath, por me incentivar e auxiliar durante todo tempo, pela paciência e atenção durante o trabalho e pela compreensão e confiança nos momentos mais difíceis.

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro e incentivo ao trabalho desenvolvido.

Aos amigos do laboratório de vidros da UNESP / Rio Claro: Vinícius, Gabriel, Milan, Sergio, Gislaíne e em particular ao João Sergio Fossa, um verdadeiro irmão.

Aos amigos do programa de Pós-Graduação da UNESP / Rio Claro: Fabiano, Fabio, Marcos, Fabrício, Tatiani, e em especial aos que comigo compartilharam a sala, Wadley e Thiago.

Aos professores do Departamento de Física da UNESP de Rio Claro pela minha formação acadêmica e em particular aos Professores Dr. Dario A. Donatti, pelas medidas de dilatométrica, de absorção ótica e principalmente pela compreensão e confiança nos momentos necessários, ao Professor Dr. Dimas R. Vollet, membro da banca examinadora, pelas dicas e sugestões durante o trabalho.

Ao pesquisador Eduardo B. Ferreira do LaMaV - UFSCar – São Carlos-SP, membro da banca examinadora, pelas valiosas sugestões e correções do trabalho.

À Professora Dra. Sandra M. M. Franchetti do Departamento de Bioquímica e Microbiologia da UNESP de Rio Claro, pelo auxílio nas medidas de espectroscopia no infravermelho.

Ao Professor Dr. Elliot W. Kitajima do NAP/MEPA – ESALQ/USP – Piracicaba - SP pela possibilidade de utilizar o Microscópio Eletrônico de Varredura e Energia Dispersiva de Raios-X (EDS). Aos colegas que lá fiz: Renato e Paulo pela ajuda durante as medidas.

Ao Professor Edson R. Leite do LIEC-UFSCar, São Carlos – SP, pela doação do SnO<sub>2</sub>, e à Vidraçaria Santana – Rio Claro – SP, pela doação de uma placa de vidro plano comercial para a realização da pesquisa.

À Professora Dra. Lucila Cescato do Laboratório de Óptica da UNICAMP em Campinas/SP, por nos disponibilizar os equipamentos para realização das medidas de

índice de refração pelo Método de Brewster; ao técnico Fábio Henrique Almeida e ao aluno de Doutorado e colega Edson José de Carvalho, pela ajuda durante as medidas.

Ao Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro do LAMF – IQ da UNESP de Araraquara / SP, por disponibilizar o equipamento para medidas de confinamento de luz, juntamente com a Profa. Dra. Rogéria R. Gonçalves, que não mediu esforços em nos auxiliar nas medidas.

Às secretarias do Departamento de Física, Rosana e Maristela, sempre prestativas e simpáticas, e às bibliotecárias Meire, Mônica e Moema, pela ajuda e atenção.

Aos técnicos Bocaiúva e Claudinho, pela ajuda nas confecções de peças durante o desenvolver desta pesquisa, e ao Geraldo, pela ajuda nos concertos do computador.

Agradeço principalmente a minha família e amigos que me ajudaram a enfrentar todos os problemas. Sem o auxílio de vocês nosso trabalho seria muito mais difícil.

Enfim, a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta na realização deste trabalho.

“Não se tem valor nenhum  
se não se é útil a alguém”.

Descartes

# SUMÁRIO

Índice .....	i
Índice de Tabelas .....	iii
Índice de Figuras .....	iv
Resumo .....	x
Abstract .....	xi
1 – Introdução .....	1
2 – Revisão Bibliográfica .....	6
3 – Técnicas Experimentais .....	34
4 – Procedimento Experimental .....	61
5 – Resultados e Discussão .....	73
6 – Conclusões .....	127
Trabalhos Futuros .....	128

# ÍNDICE

<b>1. Introdução</b> .....	1
Referências do capítulo 1 .....	3
<b>2. Revisão Bibliográfica</b> .....	6
2.1. Vidros .....	6
2.1.1. Histórico .....	6
2.1.2. Estrutura Vítrea .....	8
2.1.3. Condições de Vitrificação .....	10
2.1.4. Função dos Principais Óxidos .....	16
2.2. Vidro Float .....	16
2.3. Difusão Iônica .....	20
2.3.1. Solução Para uma Fonte Finita .....	22
2.3.2. Solução Para uma Fonte Constante .....	22
2.3.3. Interdifusão .....	23
2.3.3.1. Análise Boltzmann-Matano .....	24
2.4. Troca Iônica .....	26
2.5. Guias de Onda Ópticas .....	27
Referências do Capítulo 2 .....	31
<b>3. Técnicas Experimentais</b> .....	34
3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	35
3.2. Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDS) .....	37
3.3. Espectroscopia de Reflexão no Infravermelho (DRIFT) .....	38
3.4. Microdureza Vickers .....	40
3.5. Índice de Refração .....	42
3.5.1. Método de Refratometria .....	47
3.5.2. Método de Brewster .....	50
3.6. Dilatometria .....	51
3.7. Espectroscopia de Absorção Ótica .....	53
3.8. Densitometria .....	55
3.9. Acoplamento de Prisma .....	57
Referências do Capítulo 3 .....	59
<b>4. Procedimento Experimental</b> .....	61
4.1. Caracterização das Amostras .....	61
4.1.1. Vidro Plano Comercial (VPC) .....	61
4.1.2. Vidros Sintetizados no Laboratório (VSL) .....	63
4.2. Disposição das Amostras e Temperatura de Exposição .....	66
4.3. Análise dos Resultados .....	67
Referências do Capítulo 4 .....	71

<b>5. Resultados e Discussões</b> .....	73
5.1. Espectroscopia de Reflexão no Infravermelho .....	73
5.1.1. Vidro Plano Comercial (VPC) .....	73
5.1.2. Vidros Sintetizados no Laboratório (VSL) .....	80
5.2. Espectroscopia Dispersiva de Raios-X .....	87
5.2.1. Vidro Plano Comercial (VPC) .....	87
5.2.2. Vidros Sintetizados no Laboratório (VSL) .....	88
5.3. Perfil de Concentração .....	90
5.3.1. Vidro Plano Comercial (VPC) .....	90
5.3.2. Vidros Sintetizados no Laboratório (VSL) .....	98
5.4. Microdureza Vickers .....	102
5.4.1. Vidro Plano Comercial (VPC) .....	102
5.4.2. Vidros Sintetizados no Laboratório (VSL) .....	106
5.5. Índice de Refração .....	110
5.5.1. Vidro Plano Comercial (VPC) .....	110
5.5.1.1. Método de Brewster .....	110
5.5.1.2. Método de Refratometria .....	112
5.5.2. Vidros Sintetizados no Laboratório (VSL) .....	113
5.5.2.1. Método de Brewster .....	113
5.5.2.2. Método de Refratometria .....	115
5.6. Acoplamento de Prisma .....	117
5.7. Densitometria .....	118
5.8. Expansão Térmica e Temperatura de Transição Vítrea .....	120
5.9. Absorção Óptica .....	123
Referências do Capítulo 5 .....	125
<b>6. Conclusões</b> .....	127
Trabalhos Futuros .....	128



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1.</b> Classificação dos óxidos segundo Zachariasen .....	13
<b>Tabela 2.2.</b> Classificação dos óxidos segundo Stanworth. A eletronegatividade do oxigênio é $x_o = 3.5$ .....	14
<b>Tabela 2.3.</b> Classificação dos óxidos segundo Sun .....	15
<b>Tabela 2.4.</b> Variação da concentração de Sn em função da profundidade num vidro plano comercial (float) com 6 mm de espessura .....	19
<b>Tabela 3.1.</b> Fatores necessários para calcular o índice de refração $n_{d,i}$ , através de alguns dos componentes constituintes dos vidros Os valores entre parenteses são aplicados em vidros binários $R_2O-SiO_2$ . (a) $n_{SiO_2} = 1,5085 - 0,0005c_{SiO_2}$ para $100 \geq c_{SiO_2} \geq 67$ ; $n_{SiO_2} = 1,475$ para $\leq 67\%$ wt .....	46
<b>Tabela 3.2.</b> Fatores necessários para calcular o coeficiente de expansão térmica, $\alpha_i$ , através de alguns dos componentes constituintes dos vidros. (a) $\alpha_{SiO_2} = 10,5 - 0,1c_{SiO_2}$ para $100 \geq c_{SiO_2} \geq 67$ ; $\alpha_{SiO_2} = 3,8$ para $\leq 67\%$ wt .....	53
<b>Tabela 3.3.</b> Fatores necessários para calcular a densidade dos vidros baseados na sua composição. O valor de $\rho_0$ é 2,2118 .....	57
<b>Tabela 4.1.</b> Composição dos vidros sintetizados (em wt%) .....	64
<b>Tabela 5.1.</b> Resultados semiquantitativo dos elementos do VPC. (a) referentes a linha $K_\alpha$ . (b) referente a linha $L_\alpha$ .....	87
<b>Tabela 5.2.</b> Resultados semiquantitativos dos elementos correspondente do VSL. (a) referentes a linha $K_\alpha$ . (b) referente a linha $L_\alpha$ , (c) referente à Tabela 4.1 .....	88
<b>Tabela 5.3.</b> Coeficientes de difusão, $D$ , do $K^+$ obtidos na literatura em vidros com composições semelhantes ao do presente trabalho, submetidos a troca iônica $Na^+ - K^+$ por. (a) imersão, (b) exposição aos vapores .....	102
<b>Tabela 5.4.</b> Valores de $H_v$ para profundidades diferentes da superfície sem Sn, exposta aos vapores resultantes da decomposição do $KNO_3$ , a $565^\circ C$ , durante 32 h. Empregou-se cargas de 80 e 120 g, e o ajuste da reta foi feito considerando-se a origem (0,0) como sendo um ponto do gráfico de $d^2 \times P$ .....	105
<b>Tabela 5.5.</b> Índice de refração, $n$ , (Brewster) obtidos na literatura em vidros com composições semelhantes, submetidos a troca iônica $Na^+ - K^+$ . (a) imersão, (b) exposição aos vapores .....	116
<b>Tabela 5.6.</b> Valores das densidades dos VSL originais medidos pelo método de Arquimedes .....	119
<b>Tabela 5.7.</b> Valor do campo ligante de alguns elementos do VSL .....	119
<b>Tabela 5.8.</b> Valores dos coeficientes de expansão térmica, $\alpha$ , e da temperatura de transição vítrea, $T_g$ dos VSL e do VPC .....	121
<b>Tabela 5.9.</b> Comparação entre os coeficientes de expansão térmica dos VSL, calculado teoricamente e medido experimentalmente .....	122

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Esquema representativo do método do sopro .....	7
<b>Figura 2.2.</b> Representação bidimensional esquemática da estrutura de: (a) um composto cristalino, (b) a forma vítrea do mesmo composto .....	8
<b>Figura 2.3.</b> Relação entre os volumes específicos dos estados líquido, vítreo e cristalino, em função da temperatura .....	9
<b>Figura 2.4.</b> Ruptura de uma ponte Si–O–Si pelo óxido modificador Na <sub>2</sub> O; (a) estrutura de SiO <sub>2</sub> intacta: (b) formação de um par de oxigênios não-ponteantes .....	12
<b>Figura 2.5.</b> Representação bidimensional esquemática de uma estrutura desordenada (modelo de Zachariasen Warren) .....	13
<b>Figura 2.6.</b> Estimativa do grau de ionicidade de ligações A-O a partir das diferenças de eletronegatividade, X <sub>A</sub> -X <sub>O</sub> .....	14
<b>Figura 2.7.</b> Funções relativas dos óxidos usados na fabricação de vidros .....	16
<b>Figura 2.8.</b> Diagrama do processo de fabricação do vidro float .....	17
<b>Figura 2.9.</b> Esquema do perfil de concentração do Sn difundido para o vidro durante o processo de flotagem. Este perfil varia de acordo com a espessura do vidro .....	18
<b>Figura 2.10</b> Experimentos típicos de difusão e seus correspondentes perfis de concentração ( $t_1 < t_2 < t_3$ ): (a) fonte finita, (b) fonte constante, (c) interdifusão, $I_M$ indica a posição da superfície de Matano .....	23
<b>Figura 2.11.</b> Esquema representando as condições iniciais em termos de: (a) $x$ , (b) $\eta = x / \sqrt{t}$ .....	25
<b>Figura 2.12.</b> A interface de Matano é posicionada de modo que as duas áreas manchadas sejam iguais. Esta situação indica a origem a partir da qual é medido $x$ , ou seja, o plano $x$ .....	26
<b>Figura 2.13.</b> Distribuição dos íons Na <sup>+</sup> do vidro e K <sup>+</sup> do sal fundido, durante o processo de troca iônica .....	27
<b>Figura 2.14.</b> Distribuições de tensões num vidro reforçado quimicamente, ou seja, submetido a uma troca iônica .....	27
<b>Figura 2.15.</b> Princípio físico de um confinamento de luz, sendo $n_2 > n_1, n_3$ .....	28
<b>Figura 2.16.</b> Diferentes formas de propagação de um raio luminoso em um guia de onda. (a) modo de radiação; (b) modo do substrato; (c) modo guiado .....	29
<b>Figura 3.1.</b> Esquema da liberação de um elétron da camada K, produzindo elétrons secundários .....	35
<b>Figura 3.2.</b> Esquema de uma lente magnética gerada por um solenóide excitado por uma corrente elétrica .....	36
<b>Figura 3.3.</b> Esquema da liberação de um elétron da camada K. A vacância criada pode ser ocupada por um elétron vindo da camada L ou da camada M, com a emissão de raios-X com energias K <sub><math>\alpha</math></sub> ou K <sub><math>\beta</math></sub> .....	37
<b>Figura 3.4.</b> Esquema da geometria das radiações incidente e refletida numa amostra usando a técnica de reflexão difusa. Neste caso, a radiação atinge a superfície da amostra em ângulos entre ~20 e ~70° em relação à normal .....	38
<b>Figura 3.5.</b> A radiação infravermelha incidente na amostra sobre absorção se a frequência incidente for absorvida pela amostra. Durante a reflexão a radiação sofre, portanto, uma redução na sua intensidade .....	39

<b>Figura 3.6.</b> Ilustração do indentedor e da impressão produzida na amostra em uma análise de microdureza Vickers .....	41
<b>Figura 3.7.</b> Índice de refração em função do comprimento de onda para vários materiais vítreos na região visível do espectro .....	43
<b>Figura 3.8.</b> (a) Índice de refração em função do comprimento de onda da luz incidente para dois vidros ópticos diferentes. (b) Curvas de dispersão, $dn/d\lambda$ , dos mesmos vidros .....	43
<b>Figura 3.9.</b> Curva da dilatação térmica de um vidro Schott BK 7 aquecido a uma taxa de 2 K/min .....	45
<b>Figura 3.10.</b> Índice de refração em função da concentração molar para vidros binários alcalino-silicatos .....	46
<b>Figura 3.11.</b> Esquema com três raios incidentes com ângulos de incidência diferentes. No ângulo crítico, $\theta_c$ , o raio refratado tangencia a superfície. N é a normal ao plano de incidência .....	47
<b>Figura 3.12.</b> Refratômetro comercial tipo Abbe (Carl Zeiss/Jena) .....	48
<b>Figura 3.13.</b> (a) Reflexão total em um prisma. (b) Pelo princípio da reversibilidade da luz o raio com um ângulo incidente rasante na superfície AB será refratado com um ângulo $\theta_{ID}$ .....	49
<b>Figura 3.14.</b> Vários raios incidentes próximos ao ângulo limite .....	49
<b>Figura 3.15.</b> Sistema automatizado para medição do índice de refração através do método de Brewster .....	50
<b>Figura 3.16.</b> Esquema de uma curva dilatométrica de um vidro .....	52
<b>Figura 3.17.</b> Níveis energéticos de um átomo ou molécula .....	54
<b>Figura 3.18.</b> Esquema utilizado pelo princípio de Arquimedes .....	56
<b>Figura 3.19.</b> Configuração para o acoplamento via prisma .....	57
<b>Figura 3.20.</b> Gráfico característico obtido pela técnica de acoplamento de prisma .....	58
<b>Figura 4.1.</b> Amostra de vidro plano comercial tratada termicamente durante 24 h a 700°C. (a) sem chanfro, (b) com chanfro. As manchas maiores e mais escuras são artefatos do microscópio ótico .....	63
<b>Figura 4.2.</b> Procedimento de aquecimento dos vidros sintetizados no laboratório .....	64
<b>Figura 4.3.</b> Um vidro prestes a ser vertido sobre chapa de aço inox .....	65
<b>Figura 4.4.</b> Coloração dos vidros sintetizados no laboratório, com diferentes concentrações de SnO <sub>2</sub> (% massa): (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4, (f) 5 .....	65
<b>Figura 4.5.</b> Preparação das amostras dos vidros sintetizados no laboratório: (a) corte a partir de uma peça maior, (b) corte de pequenas amostras, (c) embutimento das amostras na mistura de cera de abelha, breu e gesso .....	66
<b>Figura 4.6.</b> Esquema do porta-amostras (cuba de aço inox) e a disposição das amostras para a exposição aos vapores de KNO <sub>3</sub> . Os chanfros feitos nas amostras estão representados pelas linhas tracejadas. (a) VPC; (b) VSL .....	66
<b>Figura 4.7.</b> Micrografia da superfície do vidro plano comercial (com Sn), expostas aos vapores de KNO <sub>3</sub> a uma temperatura de 565°C, durante 24 h .....	68
<b>Figura 4.8.</b> Intensidade de alguns elementos em função do tempo de irradiação (pontual) em uma mesma amostra (VPC sem Sn): (a) Na <sub>2</sub> O, (b) SiO <sub>2</sub> , (c) CaO. As linhas tracejadas são apenas um guia visual .....	69

<b>Figura 4.9.</b> (a) preparação da amostra para obtenção do perfil de alguns elementos dos vidros estudados do K; (b) feixe de elétrons se deslocando ao longo da linha entre os X	70
<b>Figura 5.1.</b> Espectros de reflexão difusa no infravermelho das superfícies com e sem Sn de um VPC (3mm de espessura)	73
<b>Figura 5.2.</b> Esquema representando o movimento vibracional dos átomos de oxigênio (escuro) ligados aos átomos de silício (claro). (a, b) $780\text{ cm}^{-1}$ , (c, d) $1070\text{ cm}^{-1}$ e $1200\text{ cm}^{-1}$ , (e, f) $470\text{ cm}^{-1}$	74
<b>Figura 5.3.</b> Espectros de reflexão difusa no infravermelho das amostras originais de VPC	75
<b>Figura 5.4.</b> Espectros de reflexão das superfícies expostas aos vapores de $\text{KNO}_3$ a uma temperatura de $565^\circ\text{C}$ , durante intervalos de tempos diferentes. Os espectros foram normalizados e deslocados verticalmente para melhor visualização: (a) <i>antes</i> da remoção do sal, superfície <i>com Sn</i> ; (b) <i>antes</i> da remoção do sal, superfície <i>sem Sn</i>	76
<b>Figura 5.4. (continuação)</b> Espectros de reflexão das superfícies expostas aos vapores de $\text{KNO}_3$ a uma temperatura de $565^\circ\text{C}$ , durante intervalos de tempos diferentes. Os espectros foram normalizados e deslocados verticalmente para melhor visualização: (c) <i>após</i> a remoção do sal, superfície <i>com Sn</i> ; (d) <i>após</i> a remoção do sal, superfície <i>sem Sn</i>	77
<b>Figura 5.5.</b> (a) espectros de reflexão difusa de $\text{KNO}_3$ fundido sobre uma amostra de VPC, e de uma amostra monolítica do sal. (b) espectros de reflexão difusa do pó de $\text{KNO}_3$	78
<b>Figura 5.5. (continuação)</b> Espectro de Absorção em pastilha de KBr, obtido por transmissão do: (c) $\text{KNO}_3$ , (d) $\text{NaNO}_3$ , (e) $\text{AgNO}_3$	78
<b>Figura 5.6.</b> Espectros de absorção de vidros contendo inicialmente $\text{SiO}_2$ e adicionando íons modificadores ( $\text{NaO}_2$ ) a esses vidros	79
<b>Figura 5.7.</b> Espectros no infravermelho de reflexão difusa dos vidros sintetizados no laboratório	80
<b>Figura 5.8.</b> Espectros de reflexão no infravermelho das amostras dos VSL (com diferentes concentrações de $\text{SnO}_2$ ), expostas aos vapores de $\text{KNO}_3$ , antes da remoção da camada do sal depositada a $500^\circ\text{C}$ . Os espectros foram normalizados e deslocados verticalmente para melhor visualização. O tempo de exposição foi (a) 4 h, (b) 8 h, (c) 12 h, (d) 16 h, (e) 32 h	82
<b>Figura 5.9.</b> Espectros de reflexão no infravermelho das amostras dos VSL (com $x\%$ de $\text{SnO}_2$ ), expostas aos vapores de $\text{KNO}_3$ durante diversos intervalos de tempo a $500^\circ\text{C}$ , <i>após</i> a remoção da camada do sal depositada. Os espectros foram normalizados e deslocados verticalmente para melhor visualização. $x =$ (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4, (f) 5	84
<b>Figura 5.10.</b> Espectros de reflexão no infravermelho das superfícies dos vidros sintetizados no laboratório, contendo diversas concentrações de $\text{SnO}_2$ : (a) superfícies originais, (b) superfícies expostas aos vapores de $\text{KNO}_3$ a uma temperatura de $500^\circ\text{C}$ durante 32 h	85
<b>Figura 5.11.</b> Desdobramento dos picos nos espectro da sílica vítrea e quartzo moído	86
<b>Figura 5.12.</b> Difratoograma da superfície de VSL (0% Sn) exposta aos vapores $\text{KNO}_3$ a uma temperatura de $500^\circ\text{C}$ por 16 h	86

<b>Figura 5.13.</b> Concentração de íons $K^+$ nas superfícies de amostras de VPC (sem e com estanho) em função do tempo de exposição aos vapores ao $KNO_3$ a uma temperatura de $565^\circ C$ . As retas tracejas são apenas para guia visual	88
<b>Figura 5.14.</b> Concentração de $SnO_2$ medida por EDS em função da concentração de $SnO_2$ corrigida.	89
<b>Figura 5.15.</b> Concentração de $K^+$ em função da concentração de $SnO_2$ na superfície do VSL expostos aos vapores de $KNO_3$ a $500^\circ C$ por 8 e 12 h	89
<b>Figura 5.16.</b> Concentração de íons $K^+$ na superfície das amostras dos VSL em função do tempo de exposição aos vapores ao $KNO_3$ a uma temperatura de $500^\circ C$	90
<b>Figura 5.17.</b> Perfil de concentração dos íons $K^+$ e $Na^+$ em função da profundidade. Esta superfície ( <b>VPC s\ Sn</b> ) foi exposta aos vapores de $KNO_3$ durante <b>16 h</b> a $565^\circ C$ . (a) K, (b) Na e (c) perfil corrigido para a concentração na superfície e no volume	91
<b>Figura 5.18.</b> Perfil de concentração dos íons em função da profundidade. Esta superfície ( <b>VPC c\ Sn</b> ) foi exposta aos vapores de $KNO_3$ durante <b>16 h</b> a $565^\circ C$	91
<b>Figura 5.19.</b> Perfil de concentração dos íons $K^+$ e $Na^+$ em função da profundidade. Esta superfície ( <b>VPC s\ Sn</b> ) foi exposta aos vapores de $KNO_3$ durante <b>24 h</b> a $565^\circ C$ . (a) K, (b) Na e (c) perfil corrigido para a concentração na superfície e no volume	92
<b>Figura 5.20.</b> Perfil de concentração dos íons em função da profundidade. Esta superfície ( <b>VPC c\ Sn</b> ) foi exposta aos vapores de $KNO_3$ durante <b>24 h</b> a $565^\circ C$	92
<b>Figura 5.21.</b> Perfil de concentração dos íons $K^+$ e $Na^+$ em função da profundidade. Esta superfície ( <b>VPC s\ Sn</b> ) foi exposta aos vapores de $KNO_3$ durante <b>32 h</b> a $565^\circ C$ . (a) K, (b) Na e (c) perfil corrigido para a concentração na superfície e no volume	93
<b>Figura 5.22.</b> Perfil de concentração dos íons em função da profundidade. Esta superfície ( <b>VPC c\ Sn</b> ) foi exposta aos vapores de $KNO_3$ durante <b>32 h</b> a $565^\circ C$ . (a) K, (b) Na e (c) perfil corrigido para a concentração na superfície e no volume	94
<b>Figura 5.23.</b> Mapeamento simultâneo dos íons da amostra sem Sn exposta aos vapores de $KNO_3$ por 32 h a uma temperatura de $565^\circ C$ . (a) $K^+$ , (b) Na	95
<b>Figura 5.24.</b> Gráficos do coeficiente de difusão do íon $K^+$ , $D(\rho')$ , em função da concentração de $K^+$ , nas amostras de VPC (com e sem Sn) exposta aos vapores de $KNO_3$ a $565^\circ C$	97
<b>Figura 5.25.</b> Gráficos do coeficiente de difusão do íon $Na^+$ , $D(\rho')$ , em função da concentração $Na^+$ , nas amostras de VPC (sem Sn) exposta aos vapores de $KNO_3$ a $565^\circ C$	97
<b>Figura 5.26.</b> Valores do coeficiente de expansão térmica em função da concentração de íons modificadores em vidros binários alcalino-silicatos	98
<b>Figura 5.27.</b> (a) Perfil de concentração dos íons em função da profundidade. Esta superfície ( <b>VSL 0% <math>SnO_2</math></b> ) foi exposta aos vapores de $KNO_3$ durante <b>12 h</b> a $500^\circ C$ . (b) perfil corrigido para a concentração na superfície e no volume. (c) coeficiente de difusão em função da concentração, calculado pela equação (2.17)	99
<b>Figura 5.28.</b> (a) Perfil de concentração dos íons em função da profundidade. Esta superfície ( <b>VSL 2% <math>SnO_2</math></b> ) foi exposta aos vapores de $KNO_3$ durante <b>12 h</b> a $500^\circ C$ . (b) perfil corrigido para a concentração na superfície e no volume. (c) coeficiente de difusão em função da concentração calculado pela equação (2.17)	100

<b>Figura 5.29.</b> (a) Perfil de concentração dos íons em função da profundidade. Esta superfície (VSL 5% SnO <sub>2</sub> ) foi exposta aos vapores de KNO <sub>3</sub> durante 12 h a 500°C. (b) perfil corrigido para a concentração na superfície e no volume. (c) coeficiente de difusão em função da concentração, calculado pela equação (2.17)	100
<b>Figura 5.30.</b> Gráficos do coeficiente de difusão do íon K <sup>+</sup> , $D(\rho')$ , em função da concentração de K <sup>+</sup> , nas amostras de VSL (0, 2, 5% Sn) exposta aos vapores de KNO <sub>3</sub> a 500°C durante 12 h	101
<b>Figura 5.31.</b> Microdureza das superfícies do vidro plano comercial obtido através do coeficiente angular do gráfico de $d^2$ por P. (a) sem Sn, $H_v = (501 \pm 24) \text{ kg/mm}^2 = (4,9 \pm 0,2) \text{ GPa}$ , (b) com Sn, $H_v = (501 \pm 23) \text{ kg/mm}^2 = (4,9 \pm 0,2) \text{ Gpa}$	103
<b>Figura 5.32.</b> Microdureza Vickers de superfícies sem e com Sn, de amostras de VPC, expostas a vapores resultantes da decomposição de KNO <sub>3</sub> , a 565°C, durante tempos diferentes (a camada de material adsorvida foi previamente removida com água corrente)	104
<b>Figura 5.33.</b> Gráfico de $H_v$ em função da profundidade (camada removida), $h$ , empregando os valores da Tabela 5.3	105
<b>Figura 5.34.</b> Microdureza Vickers em função da concentração de K, com base no perfil de concentração de K mostrado na Fig. 5.21 (c), e no gráfico da Fig. 5.33	106
<b>Figura 5.35.</b> Gráfico de $d^2 \times P$ dos VSL com diferentes concentrações de SnO <sub>2</sub> : (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4, (f) 5	107
<b>Figura 5.36.</b> Valor da microdureza em função da concentração de SnO <sub>2</sub> das amostras originais dos VSL	108
<b>Figura 5.37.</b> Valores da microdureza Vickers em função da concentração de íons modificadores em vidros binários alcali-sílica	108
<b>Figura 5.38.</b> Gráfico do comprimento da diagonal da indentação $d$ em função do tempo de exposição aos vapores de KNO <sub>3</sub> a 500°C dos VSL com, (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4%, (f) 5% de SnO <sub>2</sub>	109
<b>Figura 5.39.</b> Índice de refração das superfícies originais de uma amostra de VPC: Superfície sem Sn; $n = (1,493 \pm 0,002)$ , com Sn; $n = (1,512 \pm 0,002)$	110
<b>Figura 5.40.</b> Variação do valor do índice de refração (Brewster) dos VPC em função do tempo exposição aos vapores de KNO <sub>3</sub> a 565°C durante diversos intervalos de tempo	111
<b>Figura 5.41.</b> Gráfico do índice de refração (Brewster) em função da profundidade (camada removida) de amostra de VPC (sem Sn) expostas aos vapores de KNO <sub>3</sub> a uma temperatura de 565°C durante 32 h	144
<b>Figura 5.42.</b> Índice de refração (Brewster) em função da concentração de K, da amostra (VPC, s/Sn) exposta aos vapores de KNO <sub>3</sub> durante 32 h a 565°C, com base no perfil de concentração de K, mostrado na Figura 5.21, e no gráfico da Figura 5.41	112
<b>Figura 5.43.</b> Variação do valor do índice de refração (Abbe) dos VPC em função do tempo de exposição ao vapores de KNO <sub>3</sub> a 565°C durante diversos intervalos de tempos	112
<b>Figura 5.44.</b> Índice de refração das amostras de VSL originais medidas por Brewster. A incerteza destas medidas é de $\Delta n = \pm 0,002$	114
<b>Figura 5.45.</b> Variação do valor do índice de refração (Brewster) dos VSL em função da concentração de Sn para diferentes tempos de exposição ao vapores de KNO <sub>3</sub> a 500°C. A incerteza destas medidas é de $\Delta n = \pm 0,002$	114

<b>Figura 5.46.</b> Índice de refração das amostras de VSL originais medidas por Abbe: A incerteza nas medidas é $\Delta n = \pm 0,0005$ .....	115
<b>Figura 5.47.</b> Variação do valor do índice de refração (Abbe) dos VSL em função da concentração de Sn para diferentes tempos de exposição ao vapores de $\text{KNO}_3$ a uma temperatura de $500^\circ\text{C}$ . A incerteza destas medidas é de $\Delta n = \pm 0,0005$ .....	115
<b>Figura 5.48.</b> Curva de intensidade da luz em função do ângulo de incidência da luz no prisma da amostra VPC (sem Sn) exposta por 32 h a $565^\circ\text{C}$ . (a) TE, (b) TM.....	117
<b>Figura 5.49.</b> Gráfico característico de formação dos modos guiados, obtido em uma amostra de VPC imersa em $\text{KNO}_3$ fundido a uma temperatura de $500^\circ\text{C}$ durante 2 h .....	118
<b>Figura 5.50.</b> Densidade dos VSL em função da concentração de $\text{SnO}_2$ . Estas medidas foram obtidas pelo método de Arquimedes. As retas tracejas são apenas para guia visual .....	119
<b>Figura 5.51.</b> Curvas de dilatométrica do VPC e dos VSL com diferentes concentrações de Sn, com seus coeficientes de expansão térmica, $\alpha$ ( $150\text{-}500^\circ\text{C}$ ), e temperatura de transição vítrea, $T_g$ : (a) 0%; (b) 1%; (c) 2%; (d) 3% .....	120
<b>Figura 5.51. (continuação)</b> Curvas de dilatométrica do VPC e dos VSL com diferentes concentrações de Sn, com seus coeficientes de expansão térmica, $\alpha$ ( $150\text{-}500^\circ\text{C}$ ), e temperatura de transição vítrea, $T_g$ (e) 4%; (f) 5% $\text{SnO}_2$ ; (g) VPC; (h) superposição das curvas de dilatométrica de todas as amostras .....	121
<b>Figura 5.52.</b> (a) coeficiente de expansão térmica, $\alpha$ , em função da concentração de $\text{SnO}_2$ nos VSL; (b) temperatura de transição vítrea, $T_g$ , em função da concentração de $\text{SnO}_2$ , nos VSL. As retas tracejas são apenas para guia visual .....	122
<b>Figura 5.53.</b> Espectro de absorção óptica, na região do visível dos vidros sintetizados com diferentes concentrações de $\text{SnO}_2$ , após realizar um tratamento térmico de 2h a $500^\circ\text{C}$ e resfriadas dentro do forno: (a) densidade ótica em função do comprimento de onda (b) espectros transformados para os coeficientes de absorção segundo eq. (3.26) .....	124

# Resumo

Superfícies de vidro plano comercial (flotado) e de vidros sintetizados no laboratório com diferentes concentrações em massa de  $\text{SnO}_2$  foram expostos aos “vapores” resultantes da decomposição de  $\text{KNO}_3$  fundido a uma temperatura um pouco abaixo da temperatura de transição vítrea. Medidas de EDS mostram um aumento da concentração dos íons  $\text{K}^+$  na superfície com o aumento do tempo de exposição aos vapores. Alguns destes íons migraram para o interior dos vidros, conforme mostram as medidas do perfil de concentração. Os coeficientes de difusão foram determinados utilizando a técnica de Boltzman-Matano. Esta mudança na concentração de  $\text{K}^+$  provocou modificações estruturais na superfície, alterando algumas de suas propriedades físico-químicas. Espectros de reflexão no infravermelho foram realizadas nestas amostras e mostraram que as alterações mais pronunciadas ocorreram na banda em torno de  $950\text{ cm}^{-1}$ . A dureza Vickers aumenta com o tempo de exposição. O índice de refração foi determinado pelos métodos de Brewster e refratometria Abbe. Constatou-se que quanto maior o tempo de exposição aos vapores, maior o valor do índice de refração das amostras. Foi verificado se esta nova técnica de troca iônica, isto é, por exposição a vapores, é propícia na preparação de dispositivos baseados em guias de ondas planares, utilizando a técnica de acoplamento de prisma. Vidros sintetizados também foram submetidos a testes de dilatometria com o intuito de determinar a temperatura de transição vítrea e calcular o coeficiente de expansão térmica. Medidas de densidade foram realizadas utilizando o princípio de Arquimedes. Há diversas evidências experimentais que o estanho incorporado à estrutura vítrea atua como cátion formador de vidros, e que inibe a difusão iônica.

## Palavras chave:

- Silicatos dopados com Sn
- Difusão iônica
- Técnica de Boltzmann-Matano
- Espectroscopia no infravermelho
- Guias de onda planar



# Abstract

Surfaces of commercial plane glass (floated) and glasses synthesized in laboratory with different concentrations of  $\text{SnO}_2$  were exposed to “vapors” resulting from the decomposition of molten  $\text{KNO}_3$  at temperatures somewhat below the glass transitions. EDS measurements show an increase of the  $\text{K}^+$  concentration at the surfaces during the time of exposition to the vapors. Some of these ions migrate into the near surface layers of the samples, according to the measured concentration profiles. Diffusion coefficients were determined using the Boltzman-Matano technique. The changes in concentration promote structural modifications at the surfaces, changing some of the physico-chemical properties of the glasses. Reflectance spectra in the infrared were carried out in these samples and one observe that the most pronounced change occurred around  $950 \text{ cm}^{-1}$ . The Vickers hardness increases with the exposition time. The refractive index was determined by Brewster method and by Abbe refractometry. The longer the time of exposition to the vapors, the higher was the refractive index of the samples. This new technique of ionic exchange, that is, the exposition to vapors, was tested to verify if it is appropriate to prepare planar waveguide devices, and the coupling prism method was employed. Synthesized glasses were also subjected to dilatometric tests in order to determine the glass transition temperature,  $T_g$ , and the average thermal expansion coefficient,  $\alpha$ . Density measurements were performed using Archimedes principle. There are several experimental evidences that tin is incorporated in the glass structure as a glass former cation, and it hinders ionic diffusion.

## Key words:

- Tin doped silicates
- Ionic diffusion
- Boltzmann-Matano technique
- Infrared spectroscopy
- Planar waveguides

# Capítulo 1

## Introdução

Superfícies de vidros expostas à atmosfera ambiente sofrem deterioração cuja intensidade depende da composição do vidro. Este é um dos problemas mais sérios que os restauradores de vitrais de catedrais medievais vêm encontrando [1.1-1.3]. É também uma dificuldade no caso de vidros que apresentam alguma propriedade interessante, mas que têm baixa resistência química e/ou mecânica, como por exemplo, os vidros de fluoretos usados para preparar fibras óticas e vidros a base de fosfatos. Mesmo utensílios domésticos de vidros ou outros artigos de vidros comerciais também sofrem deterioração devido ao contato diário das suas superfícies com a atmosfera ambiente e com produtos de limpeza [1.4-1.6]. Hench e colaboradores [1.7-1.10] realizaram estudos sistemáticos das alterações químicas e estruturais de superfícies de diversos vidros, inclusive comerciais, recém fraturados ou não, expostas à atmosfera do laboratório, à umidade controlada, e à água. Em suas análises utilizaram especialmente a espectroscopia de reflexão no infravermelho.

Vakhula [1.11,1.12] apresentou resultados do efeito de meios gasosos sobre a cristalização superficial de vidros. A atmosfera do forno durante o tratamento térmico realmente pode influir acentuadamente nas propriedades e características finais de vidros,

como mostrado por Díaz-Mora [1.13] em relação a cristalização superficial em vidros de cordierita, e quando se utiliza o processo de desalcalinização de superfícies internas de alguns recipientes de vidros para aumentar a sua resistência química e mecânica [1.14,1.15].

Um procedimento muito utilizado há alguns anos para aumentar a resistência mecânica dos vidros é a troca iônica [1.16,1.17]. Mais recentemente, a troca iônica tem sido empregada na preparação de dispositivos baseados em guias de ondas planares, visando à aplicação em comunicações óticas [1.18-1.20]. Como exemplos de tais dispositivos pode-se citar separadores de feixes, chaves óticas e sensores.

A técnica de troca iônica consiste em colocar a peça de vidro em um sal fundido, geralmente um nitrato, em temperaturas próximas a 400-500°C, ou seja abaixo da transição vítrea,  $T_g$ . Durante o processo, íons  $\text{Na}^+$  do vidro são deslocados para o sal fundido que, por sua vez, fornece íons  $\text{K}^+$  que difundem para o interior da superfície do vidro [1.21,1.22].

As primeiras trocas iônicas realizadas em nosso laboratório foram feitas utilizando amostras de vidro plano comercial. A motivação para este estudo era, inicialmente, realizar medidas de ângulo de contato em gotas de água em superfícies de vidros modificadas.

As amostras eram mantidas na vertical e parcialmente imersas em  $\text{KNO}_3$  fundido. Após 6 h a 565°C verificou-se a ocorrência de um esbranquiçamento nas superfícies não imersa, que ficaram em contato com a atmosfera do forno. Ao microscópio ótico, este esbranquiçamento era devido a uma camada de material adsorvido e à cristalização superficial. As superfícies acima do sal fundido apresentaram uma densidade de cristais muito maior que as superfícies submersas. Adicionalmente, foi observado que a densidade de cristais em uma das superfícies era maior que na oposta, provavelmente devido, à presença de estanho numa das superfícies [1.23].

A presença de estanho numa das superfícies do vidro plano comercial (flotado) e a sua influência sobre diversas propriedades físico-químicas do vidro tem sido motivo de diversas publicações recentes [1.23-1.25].

Em função do exposto acima, observamos a necessidade de efetuar um estudo mais sistemático da influência dos *vapores* resultantes da decomposição de  $\text{KNO}_3$  sobre as propriedades físico-químicas de ambas superfícies do vidro plano comercial.

Paralelamente, foi estudado a influência do Sn na migração iônica, em vidros soda-cal-sílica sintetizados em laboratório, com composições próximas a de vidros comerciais, mas dopados com diferentes concentrações de SnO<sub>2</sub> (0 a 5% em massa).

Caso algum íon constituinte do vapor se difundir para o interior das amostras, as superfícies das mesmas deverão ter um índice de refração diferente do volume da amostra maciça, ou das superfícies originais. Se isso ocorrer, há possibilidade das superfícies das amostras serem utilizadas na preparação de dispositivos baseados em guia de onda ótica.

Entretanto, todas as publicações descrevem a preparação destes dispositivos através da troca iônica obtidas pela colocação do substrato (vidro) em contato direto com sal fundido, e em alguns casos também são aplicados campos elétricos para acelerar o processo [1.26,1.27]. Portanto, neste trabalho, estudamos a possibilidade de preparar dispositivos óticos usando vapores resultantes da decomposição de KNO<sub>3</sub> fundido. Não se tem conhecimento deste estudo realizado anteriormente, o que classifica o trabalho aqui proposto como sendo inédito.

Portanto, de forma sucinta, os principais objetivos deste trabalho são:

- 1) Realizar um estudo sistemático da influência dos vapores provenientes do KNO<sub>3</sub> em superfícies de vidros;
- 2) Verificar se esta nova técnica de troca iônica, isto é, por exposição vapores do sal fundido, é propícia na preparação de dispositivos baseados em guias de onda;
- 3) Verificar o efeito do Sn na migração iônica.

## Referências do Capítulo 1

- [1.1] SCHREINER, M. Glass of the past – The degradation and deterioration of medieval glass artifacts. **Mikrochim. Acta**, v. 2, n 1-6, p.255-264, 1991.
- [1.2] GREINER-WRONOWA, E.; STOCH, L. Influence of environment on surface of the ancient glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 196, p.118-127, 1996.
- [1.3] GREINER-WRONOWA, E.; PALUSZKIEWICZ, C.; STOCH, L. APPLYING FTIR spectroscopy in the study of archeometric sensor glasses. **J. Molec. Struct.**, v.512, p.199-204, 1999.
- [1.4] BUCHMEIER W.; JESCHE, P.; SORG, R. Mashine dishwashing of glass in private households – Research results on glass damage. **Glastech. Ber.- Glass Sci. Technol.**, v. 69, n.6, p.159-166, 1996.

- [1.5] AHMED, A.A.; YOUSSEF, I.M. Attack on soda-lime-silica glass bottles by acetic, citric and oxalic acids. **Glastech. Ber - Glass Sci.Technol.**, v.70, n.3, p.76-85, 1997.
- [1.6] CHATURVEDI, R.K.; KUMAR, D. The action of some organic compounds on the corrosion of window glass in sodium chloride solution. **Anti-Corros. Meth. Mater.**, v. 44, n. 1, p. 37, 1997.
- [1.7] SANDERS, D.M.; HENCH, L.L. Environmental effects on glass corrosion kinetics. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 52, n. 9, p. 662, 1973.
- [1.8] SANDERS, D.M.; PERSON, W.B.; HENCH, L.L. Quantitative-analysis of glass structure with the use of infrared reflection spectra. **Appl. Spectrosc.**, v. 28, n. 3, p. 247-255, 1974.
- [1.9] CLARK, D.E.; DILMORE, M.F.; ETHRIDGE, E.C.; HENCH, L.L. Aqueous corrosion of soda-silica and soda-lime-silica glass. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 59, n. 1-2, p. 62-65, 1976.
- [1.10] CLARK, D.E.; ETHRIDGE, E.C.; DILMORE, M.F.; HENCH, L.L. Quantitative analysis of corroded glass using infrared frequency-shifts. **Glass Technol.**, v. 18, n. 4, p. 121-124, 1977.
- [1.11] VAKHULA, Y.I. The effect of gas medium on glass surface crystallization (a review). **Glass Ceram.**, v. 56, n. 5-6, p. 141-143, 1999.
- [1.12] VAKHULA, Y.I. Surface crystallization of Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glass in oxygen and atmospheric air. **Glass Phys. Chem.**, v. 26, n. 5, p. 431-434, 2000.
- [1.13] DÍAZ-MORA, N. **Cristalização superficial em vidros de cordierita: Morfologia e cinética**. 1994. 217f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1994.
- [1.14] DOUGLAS, R.W.; ISARD, J.O. The action of water and sulphur dioxide on glass surfaces. **J. Soc. Glass Technol.**, v. 33, n. 154, p.289-335, 1949.
- [1.15] DOREMUS, R. "Glass Science", 2<sup>nd</sup> ed, John Wiley, New York, 1994, p. 208-9.
- [1.16] BARTHOLOMEW, R.F.; GARFINKEL, H.M. Chemical strengthening of glass. In: "Glass: Science and Technology", (eds: D.R. Uhlmann and N.J. Kreidl) **Academic Press**, New York, v. 5, p. 217-270, 1980.
- [1.17] RAWSON, H. Properties and Applications of Glass (Glass Science and Technology, Vol. 3), **Elsevier**, Amsterdam, p.134-138, 1980.
- [1.18] ROß, L. Integrated optical components in substrate glasses. **Glastech Ber**, v.62, n. 8, p. 285, 1989.
- [1.19] NIKONOROV, N.V.; PETROVSKI, G.T. Ion-exchanged glasses in integrated optics: The current state of research and prospects (a review). **Glass Phys. Chem.**, v. 25, n. 1, p. 16-55, 1998.
- [1.20] NIKONOROV, N.V. Influence of ion exchanges treatment on the physico-chemical properties of glass and wave-guides surfaces. **Glass Phys. Chem.**, v. 25, n. 3, p. 207-232, 1999.

- [1.21] NORBERG, M. E.; MOCHEL, E. L.; GARFINKEL, H.M.; OLCOTT, J. S. Strengthening by ion exchange. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 47. n. 5, p. 215-219, 1964.
- [1.22] OLCOTT, J. S. Chemical strengthening of glass. **Science**, v. 140, p.1189-1193, 1963.
- [1.23] WILLIAMS, K.F.E.; THOMAS, M.F.; GREENGRASS, J.; BRADSHAW, J.M. The effect of tin on the physical properties of the bottom surface of float glass and the origin of bloom. **Glass Technol.**, v. 40, n. 4, p.103-107, 1999.
- [1.24] HAYASHI, Y.; MATSUMOTO, K.; KUDO, M. The diffusion mechanism of tin into glass governed by redox reactions during the float process. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 282, p. 188-196, 2001.
- [1.25] HAYASHI, Y.; MATSUMOTO, K. Mechanisms and chemical effects of surface tin enrichment on float glass. **Glass Technol.**, v. 45, n. 4-5, p. 130-133, 2001.
- [1.26] KOSIKOVÁ, J.; SCHROFEL, J. Planar wave guides prepared by  $K^+$ - $Na^+$  field-assisted ion exchange in different types of silicate glass. **J. Mater. Res.**, v. 14, n. 7, p. 3112-3129, 1999.
- [1.27] BATCHELOR, S.; OVEN, R.; ASHWORTH, D. G. The effect of field reversals on refractive index profiles and stress in electric field assisted  $K^+$ - $Na^+$  ion-exchanged soda-lime glass. **J. Phys. D. Appl. Phys.**, v. 31, p. 390-401, 1998.
- [1.28] MAZZOLDI, P. Ion-beam modification of glass-surface properties. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 120, n. 1-3, p. 223-133, 1990.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1. Vidros

As informações sobre vidros (histórico, estrutura vítrea, condições de vitrificação e funções dos principais óxidos) foram baseadas nas referências [2.1-2.5].

##### 2.1.1. Histórico

O vidro, do latim *vitrum*, refere-se a um material dos mais antigos conhecidos da humanidade. Sua descoberta tem sido objeto de muitas controvérsias, pois os historiadores não dispõem de dados precisos sobre sua origem. Os primeiros vidros usados pelos homens foram às obsidianas, produtos naturais provenientes do esfriamento rápido das lavas vulcânicas. As obsidianas foram usadas principalmente como material de corte, lâminas, pontas de flechas, e os de superfície polida até como espelhos.

Alguns autores apontam os fenícios como sendo os precursores da indústria do vidro. Foram também responsáveis pela comercialização de vidros com outros povos. Também é certo que através de suas relações com os Egípcios, os romanos aperfeiçoaram essa

arte e se tornaram exímios nela, chegando a dominar adiantados processos de lapidação, pintura, coloração, gravura e mesmo moldagem.

Por volta de 300 a.C., uma grande descoberta revolucionou a indústria do vidro: o sopro, que consiste em colher uma pequena porção do material em fusão com a ponta de um tubo (~1,5 m de comprimento) e soprar pela outra extremidade, de maneira a se produzir uma bolha no interior da massa, que passará a ser a parte interna da embalagem, conforme ilustra a Figura 2.1. A partir daí ficou mais fácil à obtenção de frascos e recipientes em geral.



**Figura 2.1.** Esquema representativo do método do sopro.

Também a partir de gotas, colhidas nas pontas de tubos e sopradas, passou-se a produzir vidro plano. Depois que a bolha estava suficientemente grande, se cortava uma extremidade, preservando a parte que estava presa no tubo e com a rotação deste se produzia um vidro plano, que era utilizado para fazer vidraças e vitrais.

No século XII da era cristã, talvez como consequência das Cruzadas, a indústria do vidro desenvolveu-se rapidamente em Veneza, que se tornou o centro da indústria do vidro na Europa, cujo monopólio foi por quatro séculos. Em 1289, todas as oficinas e fábricas foram transferidas para ilha de Murano e os vidreiros foram confinados para que não se espalhassem os conhecimentos vidreiros passados de pai para filho. O operário que trabalhava na indústria não podia mais sair da ilha.

Em 1612, o livro *Arte Vetraria* de Antonio Néri, publicado em Pisa, Itália, forneceu um resumo do conhecimento sobre vidros até aquela época e foi traduzido em muitas línguas. A partir desta data, as indústrias de vidro multiplicaram-se na Europa.



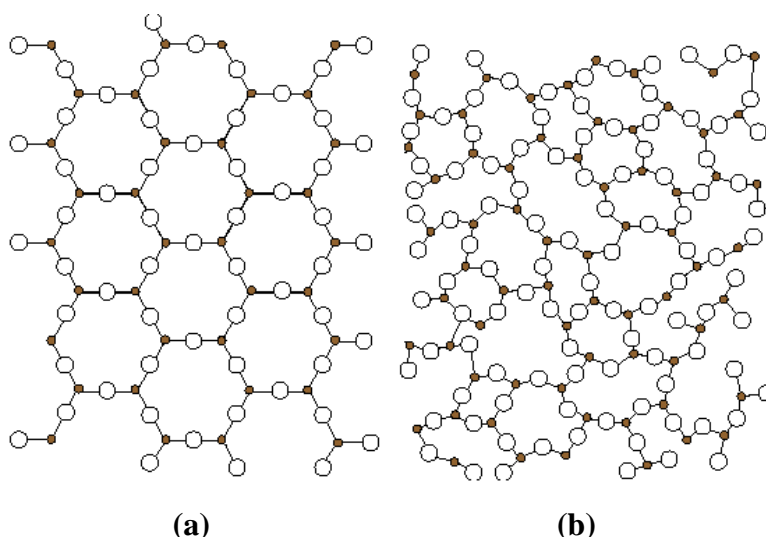
Em 1665, durante o reinado de Luiz XIV, foi fundada na França a companhia que viria a ser a atual “Saint Gobain”, com a finalidade de produzir vidros para espelhos e lutar contra o monopólio veneziano.

Em 1880 se inicia a produção mecânica de garrafas e em 1900 tem início a produção de vidro plano contínuo, através de estiramentos da folha na vertical, e em 1952 é inventado o processo *Float*, utilizado até hoje.

Apesar de todos estes avanços, ainda hoje é forte o apelo artístico do vidro e em Murano continua a tradição da produção de vidros manuais, decorativos e utilitários, nas mais diversas cores, apreciados em todo mundo. A Saint Gobain mantém uma fabrica na França que produz vidros em inúmeras cores, de forma manual, como a muitos séculos, para a produção de vitrais.

### 2.1.2. Estrutura Vítreá

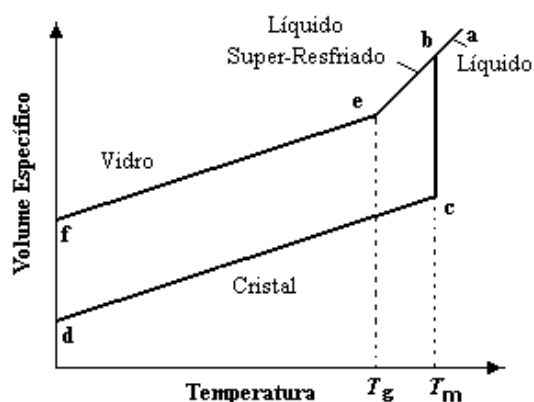
A U. S. National Research Council define vidro como sendo um material amorfo sob análise de raios-X e apresenta o fenômeno de transição vítrea. Como no caso dos líquidos, os vidros possuem uma estrutura desordenada, não apresentando uma ordem a longa distância, ao contrário do que ocorre com materiais cristalinos, conforme apresentado esquematicamente na Figura 2.2.



**Figura 2.2.** Representação bidimensional esquemática da estrutura de:  
(a) um composto cristalino; (b) a forma vítrea do mesmo composto.

A temperatura de transição vítrea é definida como sendo o fenômeno no qual uma fase amorfa sólida apresenta, com alterações da temperatura, uma mudança mais ou menos brusca nas suas propriedades, tais como o calor específico, volume específico, coeficiente de expansão térmica, etc, passando de valores característicos de cristais para valores de líquidos.

Na Figura 2.3 está representada a variação do volume específico,  $V_e$  (volume por unidade de massa), com o resfriamento de um líquido.



**Figura 2.3.** Relação entre os volumes específicos dos estados líquido, vítreo e cristalino, em função da temperatura.

Resfriando-se o líquido ao longo da linha *ab*, podem ocorrer dois fenômenos distintos no ponto *b*, que corresponde à temperatura de fusão ( $T_m$ ). Um deles é a cristalização do líquido, com uma brusca redução do seu volume específico até o ponto *c*. O outro é que o líquido pode evitar a cristalização em  $T_m$  passando a um estado super-resfriado. Este estado se mantém até o ponto *e*, sendo que a linha *be* é um prolongamento de *ab*. No primeiro caso, o sólido cristalino continua a contrair com a diminuição da temperatura, sendo que a inclinação da linha *cd* é menor que da linha *ab*. No segundo caso, a linha *be* do líquido super-resfriado sofre uma mudança na sua inclinação no ponto *e*, que corresponde à temperatura de transição vítrea,  $T_g$ .

O comportamento destas curvas pode ser explicado a partir da viscosidade e das vibrações atômicas ou moleculares. Na fase líquida, os átomos podem se deslocar com relativa facilidade devido à baixa viscosidade. Em  $T_m$ , a viscosidade é mais elevada, e a contração volumétrica até esta temperatura está relacionada com a diminuição das distâncias interatômicas, o que possibilita aos átomos se arranjam de modo a atingir o seu menor estado energético, que é o estado cristalino.

No estado líquido super-resfriado a viscosidade ainda não é muito elevada, de modo que os átomos com energia térmica ainda suficiente, podem-se difundir com relativa facilidade. Em  $T_g$  os átomos no líquido são resfriados em suas posições e equilíbrio. A desordem nestas posições caracteriza o material vítreo.

### 2.1.3. Condições de Vitrificação

As numerosas tentativas de explicar a formação ou não de sólidos não cristalinos podem ser classificadas de duas maneiras: uma é baseada em considerações *estruturais*, isto é, referente à constituição geométrica das entidades constituintes dos vidros, força de ligação atômica, etc, e a outra se refere a considerações gerais da *cinética*, que em primeira aproximação desprezam a estrutura. No presente trabalho, foi tratado brevemente o primeiro tipo, lembrando que a maioria delas está principalmente relacionadas com a formação de vidros de óxidos.

#### 2.1.3.1. Teorias estruturais

##### (a) Critério de Goldschmidt

Buscando condições de vitrificação de óxidos simples com fórmula estequiométrica  $A_mO_n$ , Goldschmidt pensou que o critério poderia ser a razão dos raios iônicos  $r_c / r_a$  do cátion e do oxigênio. Para óxidos formadores de vidros, esta razão deveria estar entre 0,2 e 0,4. Seguindo considerações clássicas de química de cristais para estruturas iônicas, a razão  $r_c / r_a$  está diretamente relacionada com o número de coordenação do cátion central. Contudo um exame mais completo de diferentes casos, mostra que o critério de Goldschmidt é inadequado: o óxido BeO, por exemplo, satisfaz o critério, porém não pode se vitrificar.

##### (b) Regras de Zachariasen

A primeira tentativa de sucesso em caracterizar os materiais entre formadores e não formadores vítreos foi proposta por Zachariasen. Reconsiderando o trabalho de Goldschmidt, e por raciocínio empírico, estabeleceu um conjunto de regras que tiveram impacto substancial na pesquisa de vidros, pois era capaz de explicar porque, por exemplo a

$\text{SiO}_2$  era um formador e  $\text{Na}_2\text{O}$  não, e ainda porque quando adicionados formavam vidros em determinadas composições. Sua análise se baseou nas seguintes considerações:

- (i) As forças de ligações interatômicas em vidros e cristais devem ser similares, dadas as propriedades mecânicas similares dos dois tipos de sólidos.
- (ii) Assim como os cristais, os vidros constituem-se em uma estrutura tridimensional estendida, porém a característica difusa do espectro de difração de raios-X mostra que a estrutura não é simétrica e periódica como ocorrem em cristais, pelo menos para longo alcance.

Após estudo sistemático de estruturas formadas por diferentes poliedros de coordenação, Zachariasen mostrou que um óxido formador de vidros deve satisfazer as seguintes regras:

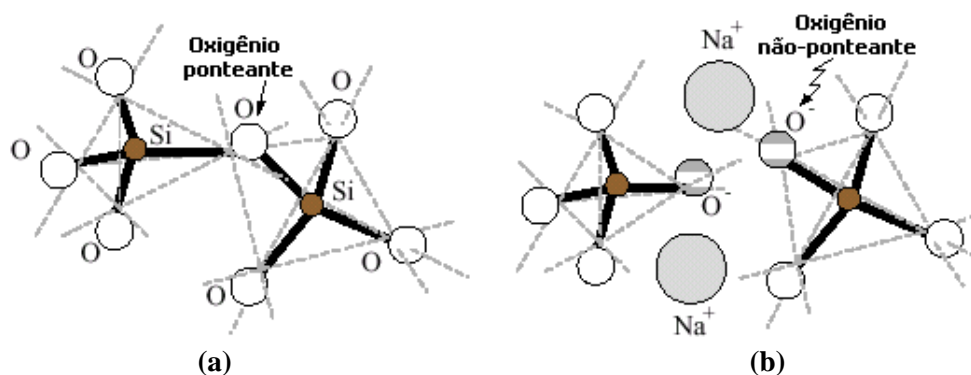
1. Nenhum oxigênio deve se unir a mais do que dois cátions A.
2. O número de oxigênios ao redor de um átomo A deve ser pequeno (3 ou 4).
3. O poliedro deve se unir pelos vértices e não pelas arestas e faces.
4. Ao menos três vértices de cada poliedro devem se unir a outros poliedros.

Alguns exemplos de óxidos formadores são  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$  e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Desta forma os óxidos  $\text{A}_2\text{O}$  e  $\text{AO}$  não são capazes de formar vidros. Estes, quando fundidos com um óxido formador, entram na composição e agem como modificadores do retículo.

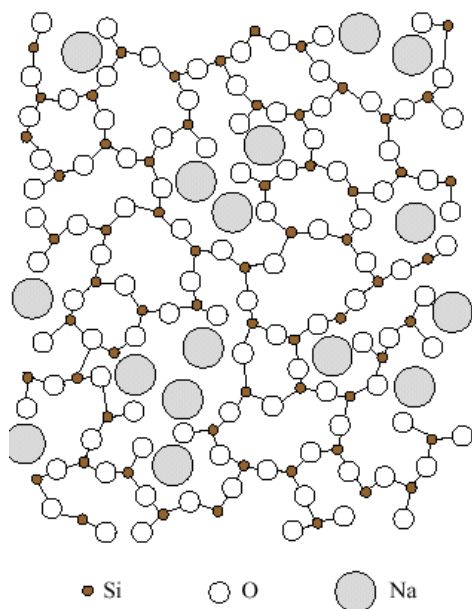
Quando um óxido não formador de vidros (ou modificador), tal como  $\text{Na}_2\text{O}$ , é adicionado ao  $\text{SiO}_2$ , os oxigênios adicionais participam da estrutura e causam a ruptura de um número específico de ligações. O processo representado na Figura 2.4 é produzido por cada molécula de  $\text{Na}_2\text{O}$  introduzida. Uma ligação  $\text{Si-O-Si}$  é quebrada e o oxigênio adicionado satura a ligação não-satisfeita de um Si com dois  $\text{Si-O}^-$  formados. As duas cargas negativas dos oxigênios são compensadas pela presença nas vizinhanças de um par de cátions  $\text{Na}^+$ , que assegura a neutralidade eletrostática da material. No curso da fusão, que leva à formação de um vidro, a estrutura primitiva de  $\text{SiO}_2$  é progressivamente quebrada (depolimerizada) e os cátions de metais alcalinos alojam-se nas vizinhanças das ligações rompidas. O mecanismo de *ruptura da ponte*  $\text{Si-O-Si}$  leva à estrutura desatada com dois oxigênios: um oxigênio ligado a dois Si é chamado de *oxigênio ponteante*

(*bridging oxygen*) e o oxigênio ligado apenas a um Si é chamado de *oxigênio não ponteante* (*non-bridging oxygen*). O mesmo mecanismo se aplica com a introdução de um óxido de um cátion divalente, por exemplo, o CaO. Neste caso, um simples cátion  $2+$  é suficiente para compensar as duas cargas negativas dos oxigênios não-ponteantes.



**Figura 2.4.** Ruptura de uma ponte Si–O–Si pelo óxido modificador Na<sub>2</sub>O; (a) estrutura de SiO<sub>2</sub> intacta; (b) formação de um par de oxigênios não-ponteantes.

Zachariasen sugeriu ainda que os cátions modificadores ocupam os “buracos” que se formam junto com a estrutura vítrea e que os cátions estão aleatoriamente distribuídos. Ele propôs seu modelo antes que tivessem sido feitos estudos por método de difração de raios-X. Pouco depois, Warren e seus colaboradores encarregaram-se de tais estudos e apoiaram fortemente as idéias de Zachariasen. O modelo de Zachariasen-Warren de uma estrutura contínua e desordenada, mostrada esquematicamente na Figura 2.5, dominou a ciência do vidro por várias décadas e ainda se mostra útil.



**Figura 2.5.** Representação bidimensional esquemática de uma estrutura desordenada (modelo de Zachariasen-Warren).

Certos óxidos podem funcionar tanto como formadores quanto modificadores de vidros, dependem apenas da composição a que estão envolvidos. Estes são chamados de óxidos intermediários ou formadores condicionais. A Tabela 2.1 classifica os principais óxidos e sua importância prática.

**Tabela 2.1.** Classificação dos óxidos segundo Zachariasen.

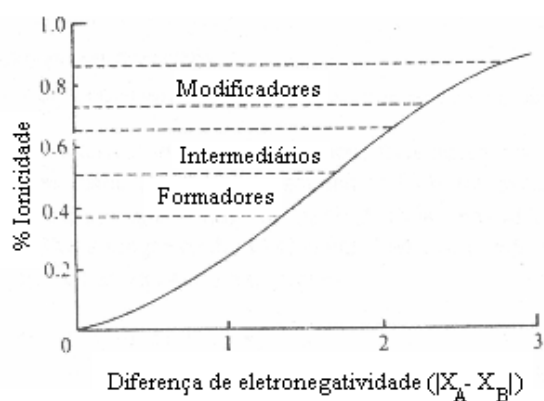
<b>Formadores de Vidros</b>	<b>Modificadores</b>	<b>Intermediários</b>
$B_2O_3$	$Li_2O$	$Al_2O_3$
$SiO_2$	$Na_2O$	$PbO$
$GeO_2$	$K_2O$	$ZnO$
$P_2O_5$	$CaO$	$CdO$
$As_2O_5$	$BaO$	$TiO_2$
$Sb_2O_3$		

Outro ponto que se deve ter em mente é que o modelo de Zachariasen foi desenvolvido especificamente para óxidos vítreos e não é aplicável a outros tipos de vidros, por exemplo, calcogenetos ou vidros formados a partir de moléculas (como soluções aquosas).

É fato que existem numerosas exceções ao modelo de Zachariassen; por exemplo, vidros óxidos baseados em coordenação octaédrica (vidros de titânio ou de telurídeos) são possíveis. Todavia, as hipóteses de Zachariassen prevaleceram por um longo tempo e atingiram um certo efeito restritivo em pesquisa por codificar as condições estruturais de vitrificação de uma maneira aparentemente definitiva.

(c) *Regra de Stanworth*

Os óxidos constituintes de vidros foram classificados com base no caráter iônico das ligações A-O de óxidos formadores, modificadores e intermediários: quanto maior a diferença entre as eletronegatividades dos átomos A,  $x_m$ , e do oxigênio,  $x_o$ , maior é o caráter iônico das ligações A-O. A relação entre a eletronegatividade, o caráter iônico da ligação e a classificação dos átomos A são apresentadas na Figura 2.6.



**Figura 2.6.** Estimativa do grau de ionicidade de ligações A-O a partir das diferenças de eletronegatividade,  $X_A - X_O$ .

A Tabela 2.2 mostra o valor da eletronegatividade de alguns óxidos e sua classificação segundo Stanworth.

**Tabela 2.2.** Classificação dos óxidos segundo Stanworth. A eletronegatividade do oxigênio é  $x_o = 3.5$ .

Formadores		Intermediários		Modificadores							
B	2.0	Ge	1.8	Be	1.5	Zr	1.6	Mg	1.2	Na	0.9
Si	1.8	As	2.0	Al	1.5	Sn	1.7	Ca	1.0	K	0.8
P	2.1	Sb	1.8	Ti	1.6			Li	1.0		

*(d) Regra de Sun*

Sun leva em consideração a força de ligação A-O do óxido  $MO_x$ , dividindo a energia de dissociação,  $E_d$ , do óxido cristalino no estado gasoso pelo número de coordenação,  $Z$ .

Os óxidos formadores apresentam valores da força de ligação acima de 90 kcal.mole<sup>-1</sup> e os modificadores abaixo de 60 kcal.mole<sup>-1</sup>. Os intermediários têm força entre 60-73 kcal.mole<sup>-1</sup>.

A Tabela 2.3 mostra os valores da força de ligação de alguns óxidos e sua classificação em formador, modificador e intermediário segundo Sun.

**Tabela 2.3.** Classificação dos óxidos segundo Sun.

A em $AO_x$	Valência	Energia de dissociação, $E_d$	Número de coordenação, $Z$	Força da ligação $B_{A-O} = E_d/Z$
Formador				
B	3	356	3	119
Si	4	424	4	106
Ge	4	431	4	108
Al	3	402-317	4	101-79
Zr	4	485	6	81
Intermediario				
Ti	4	435	6	73
Zn	2	144	“2”	72
Pb	2	145	“2”	73
Al	3	317-402	6	53-67
Modificador				
Sn	4	278	6	46
Mg	2	222	6	37
Li	1	144	4	36
Zn	2	144	4	36
Ca	2	257	8	32
Na	1	120	6	20
K	1	115	9	13

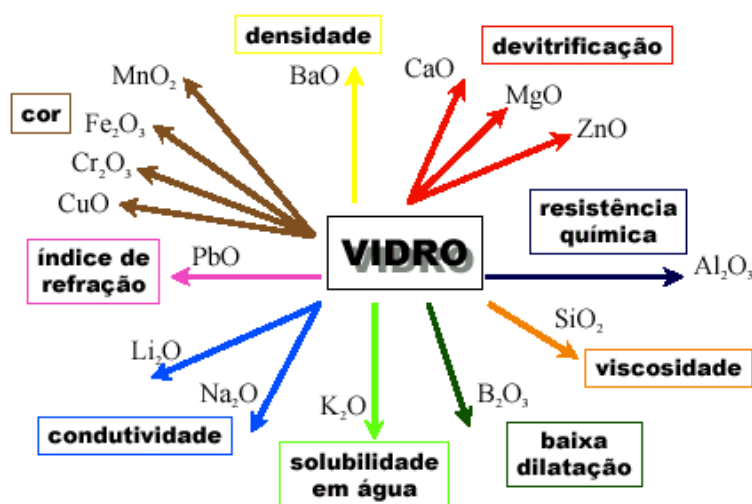


### 2.1.4. Função dos Principais Óxidos

Para o caso dos vidros comuns e produzidos em grande quantidade, a composição é simples e tende a satisfazer três características principais, consideradas indispensáveis para que o vidro possa ser viável industrial e comercialmente.

- i) O vidro deve ser estruturalmente estável: para não sofrer devitrificação ao longo de todos os tratamentos térmicos a que é submetido durante as operações de moldagem, recozimento e têmpera.
- ii) O vidro deve ser obtido em temperaturas tecnológica e economicamente viáveis: ou seja, entre 1400-1650°C.
- iii) O vidro deve ser quimicamente estável: devem ser suficientemente insolúvel e resistir ao ataque dos agentes atmosféricos, detergente, produtos químicos, etc.

O diagrama apresentado na Figura 2.7 resume esquematicamente as contribuições trazidas pelos principais óxidos para as propriedades físicas e químicas mais importantes do vidro tradicional.

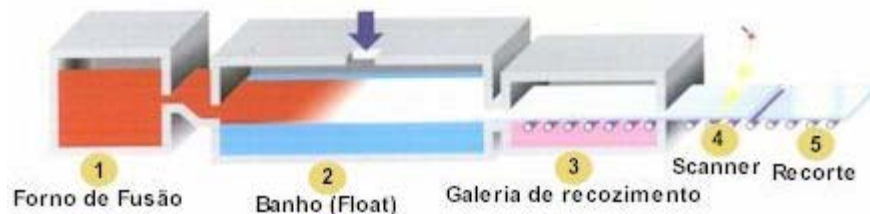


**Figura 2.7.** Algumas propriedades de vidros a base de óxidos.

## 2.2. Vidro Float

Em 1952, Pilkington, dono de uma das fábricas de vidro, na Inglaterra, iniciou as pesquisas sobre como fabricar um vidro que apresentasse um melhor paralelismo entre suas faces [2.6]. Passando pela pia da cozinha, vislumbrou que a água e o óleo não se

misturavam, mantendo cada um suas características próprias. Assim, em 1959, a empresa Pilkington desenvolveu um processo revolucionário para fabricação de vidro plano, o *float-glass* (*vidro float*). Este processo consistiu no vidro fundido flutuar de forma contínua num banho de estanho metálico, que assegura perfeita planicidade à face do vidro em contato com o metal. Pelo efeito do seu próprio peso e do calor, a face superior se torna perfeitamente plana, polida (atribuindo-lhe melhor transparência) e com espessura uniforme. Com a tecnologia patenteada pela empresa (única empresa com estrutura familiar entre as quatro líderes mundiais), a mesma não monopolizou seu acesso, mas acabou por licenciar sua utilização a um elevado custo. A Pilkington tornou-se a maior produtora de vidro float do mundo. O processo de fabricação do vidro float está representado na Figura 2.8, e segue as etapas descritas abaixo:



**Figura 2.8.** Diagrama do processo de fabricação do vidro float (reproduzido de [2.7]).

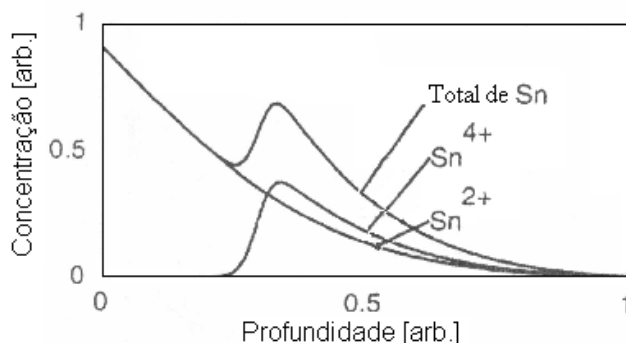
1. *Forno de Fusão:* A mistura de areia com os demais componentes do vidro é transportado até o forno de fusão através de correias. Com temperaturas de até 1600°C, a composição é fundida, afinada e condicionada termicamente, transformando-se numa massa homogênea.

2. *Banho (Float):* A massa é derramada em uma piscina de estanho líquido (1100°C), em um preceito contínuo chamado *Float Bath* (Banho Float). Devido à diferença entre os materiais, o vidro flutua sobre o estanho, ocorrendo um paralelismo entre as duas superfícies. Essa é a condição para que a qualidade óptica superior do vidro float seja atingida. A partir desse ponto, a espessura do vidro é determinada através da velocidade da linha. Quanto maior a velocidade menor a espessura resultante (variam de 2 a 25 mm). O tanque é selado e a atmosfera interior é alimentada com hidrogênio e nitrogênio para evitar a oxidação do estanho. A continuidade do processo mantém uma tira de vidro fluindo para dentro do banho, conduzindo-o para o galeria de recozimento (têmpera) a 600°C.

3. *Galeria de Recozimento*: Em seguida, a folha de vidro entra na galeria de recozimento, onde será esfriada controladamente até aproximadamente 120°C e, então, preparada para o recorte.

4. *Inspeção Automática e Recorte*: Antes de ser recortada, a folha de vidro é inspecionada por um equipamento chamado “scanner” que utiliza um feixe de raio laser para identificar eventuais falhas no produto. Todas as imperfeições observadas são registradas no computador e o setor concernente é cortado e descartado durante o processo de corte subsequente. O recorte é realizado em processo automático e em dimensões pré-programadas.

Estudos comprovam que o Sn se difunde para o interior do vidro no processo de flotagem [2.8,2.9]. Isto ocorre quando o vidro ainda fundido flutua sobre o banho de Sn metálico. A Figura 2.9 mostra o esquema do perfil de concentração do Sn em um vidro float.

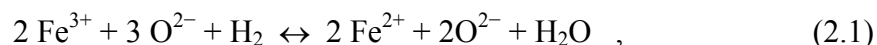


**Figura 2.9.** Esquema do perfil de concentração do Sn difundido para o vidro durante o processo de flotagem. Este perfil varia de acordo com a espessura do vidro (reproduzido de [2.8]).

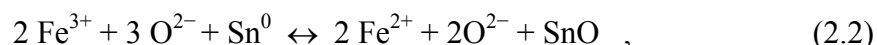
Essa elevação no perfil é chamada de “hump” e é formado devido a partículas de  $\text{Sn}^{4+}$  que segundo Frischat [2.8], se formam e param devido a uma redução na mobilidade.

No momento em que o vidro fundido passa na câmara float, ocorrem reações que mudam os estados de oxidação de alguns íons próximos à superfície de ambos os lados do vidro, como mostras as reações a seguir [2.8]:

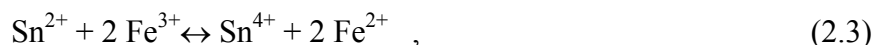
Na superfície do vidro em contato com a atmosfera do forno:



Na superfície do vidro que permaneceu em contato com o banho de Sn durante o processo *float*:



Esta última reação mostra que o  $\text{Sn}^0$ , vindo do banho, se oxida para  $\text{Sn}^{2+}$  na superfície do vidro. Este íon ( $\text{Sn}^{2+}$ ) é o que se difunde para o interior do vidro, conforme mostra seu perfil na Figura 2.9. É possível que ocorra a formação de íons  $\text{Sn}^{4+}$ , de acordo com a reação (2.3):



Como a concentração dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  diminuiu na superfície do vidro em virtude de sua redução para  $\text{Fe}^{2+}$ , segundo a reação (2.2), a formação de íons  $\text{Sn}^{4+}$  é mais acentuada no volume (regiões afastadas da superfície), onde a concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  é maior que na superfície.

Williams et al. [2.10] analisaram a variação da concentração de  $\text{Sn}^{2+}$  e  $\text{Sn}^{4+}$  num vidro plano comercial com espessura de 6 mm utilizando espectroscopia Mössbauer. Esta técnica possibilita determinar o estado de oxidação e a coordenação de alguns elementos do material, dentre eles o Sn. Os resultados que obtiveram estão reproduzidos na Tabela 2.4.

**Tabela 2.4.** Variação da concentração de Sn em função da profundidade num vidro plano comercial (“float”), com 6 mm de espessura (reproduzido de [2.10]).

Profundidade ( $\mu\text{m}$ )	Contagem de Sn	% $\text{Sn}^{4+}$ ( $\pm 1\%$ )	% $\text{Sn}^{2+}$ ( $\pm 1\%$ )
0-1,5	1110	8,8	91,2
1,5-3,5	1262	5,8	94,2
3,5-7,5	854	31,0	69,0
7,5-17	1412	36,3	63,7

Percebe-se que na região próxima da superfície, o estado de oxidação predominante é  $\text{Sn}^{2+}$ . Aproximando-se do volume, porcentagem dos íons  $\text{Sn}^{4+}$  aumenta, concordando com as reações apresentadas acima.

A presença do estanho em uma das superfícies do vidro provoca alterações de algumas propriedades físicas do vidro, como por exemplo, o módulo de Young, coeficiente de expansão térmica, dureza, índice de refração, e viscosidade. [2.11,2.12].

### 2.3. Difusão Iônica

Difusão é definida em geral como o processo onde a matéria é transportada de uma parte a outra, como resultado do movimento aleatório das partículas constituintes do sistema [2.13]. Existem basicamente dois tipos de difusão: interdifusão e autodifusão. A interdifusão, que é o processo mais comum, ocorre quando os átomos de um meio se difundem para o interior de outro, havendo uma variação na concentração destes meios. A autodifusão ocorre em cristais “puros”, onde átomos de um mesmo meio mudam de posição, sem que ocorra uma variação na concentração.

As primeiras medidas sistemáticas de um processo de difusão foram feitas pelo químico escocês Graham, que estudou difusão de gases e líquidos entre 1825 e 1850. Por exemplo, para estudar a difusão de substâncias na água, Graham encheu dois reservatórios com diferentes concentrações de ácidos ou sais, permitiu que os conteúdos dos dois reservatórios se comunicassem por vários dias, e então analisou os seus conteúdos. Graham observou que a quantidade de soluto transportada decrescia em função do tempo e que a quantidade de soluto que se difundia durante um período fixo de tempo de um recipiente cheio para um recipiente vazio era proporcional à quantidade de soluto inicialmente presente.

Adolf Fick (1829-1886), fisiologista alemão, propôs leis fenomenológicas para a teoria da difusão, publicada em 1855, sob o título “Uber Diffusion” [2.14]. Ele supôs que essa lei para a difusão de um sal no seu solvente deveria ser idêntica àquela que descreve a difusão de calor em um meio condutor (descoberta por Fourier) e da difusão de eletricidade em um condutor (descoberta por Ohm).

Estas leis são chamadas atualmente de 1ª e 2ª lei de Fick. A 1ª Lei de Fick diz que a taxa de transferência da substância a ser difundida, através de uma área unitária, é proporcional ao gradiente de concentração da substância, medida na mesma área unitária. Essa transferência, ou fluxo, de matéria ocorre no sentido contrário ao do aumento, ou gradiente, da concentração. A constante de proporcionalidade entre o fluxo e o gradiente é chamada de coeficiente de difusão,  $D$ , cuja unidade de medida é área por tempo. Esta lei de Fick se expressa matematicamente da seguinte forma:

$$j = -D\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right) \quad , \quad (2.4)$$

onde:

$j$ : fluxo de difusão: número de elementos atravessando, na unidade de tempo, a unidade de área normal à direção do fluxo ( $\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$ );

$D$ : coeficiente de difusão: é um indicativo da taxa segundo a qual íons se difundem ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );

$\rho$ : concentração das partículas ou moléculas difusoras ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

$\frac{\partial\rho}{\partial x}$ : gradiente de concentração ( $\text{g}/\text{cm}^4$ ).

$x$ : direção do fluxo da espécie difusora (cm)

O sinal negativo na eq. (2.4) indica que a difusão ocorre da região de maior concentração para a de menor concentração.

Dois características da 1ª lei de Fick devem ser notadas:

- 1) ela é linear: por maior que a diferença de concentração entre dois pontos  $A$  e  $B$  se torne, o fluxo permanece proporcional ao gradiente, ou seja, a lei não prevê um processo de saturação;
- 2) a lei implica uma interdependência de fluxos: o fluxo de um soluto  $S$  é independente do fluxo de outros solutos  $X$  e  $Y$ , ou seja, ela não considera um possível acoplamento entre os fluxos.

Quando existe conservação de massa, ou seja, quando não há criação ou destruição de partículas em qualquer ponto do espaço, existe uma outra relação geral entre o fluxo,  $j$ , e a concentração,  $\rho$ . Ela é chamada *equação da continuidade*, que é apenas uma expressão matemática para a conservação da matéria. A sua forma matemática é,

$$\nabla j = -\frac{\partial\rho}{\partial t} \quad , \quad (2.5)$$

A 2ª lei de Fick é obtida combinando à 1ª lei de Fick com a equação da continuidade:

$$\nabla j = \frac{\partial j}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(-D\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)\right) = -\frac{\partial D}{\partial x}\frac{\partial\rho}{\partial x} - D\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2}\right) \quad , \quad (2.6)$$

O desenvolvimento da eq. (2.6) depende do coeficiente de difusão,  $D$ . Pode-se assumir que o coeficiente de difusão seja independente de  $x$ , de maneira que  $\partial D/\partial x = 0$ .

Deste modo, a equação (2.6) se torna:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \right) \quad , \quad (2.7)$$

Diversas são as soluções matemáticas possíveis para as equações de Fick, isto é, dependem das condições de contorno (condições iniciais) usadas em cada problema.

### 2.3.1. Solução para uma fonte limitada

Este caso corresponde à aplicação de um filme fino depositado em uma superfície, cuja concentração da substância difusora neste filme é finita, como mostra a Figura 2.10 (a).

As condições de contorno para este problema são:

- a) em  $t = 0$  para qualquer valor de  $x \neq 0$ , temos  $\rho = 0$ ;
- b) em  $t = 0$  e para  $x = 0$  temos  $\rho = \infty$ .

A solução para estas condições de contorno é mostrada na eq. (2.8).

$$\rho = A / t^{1/2} \exp(-x^2 / 4Dt) \quad , \quad (2.8)$$

Onde  $A$  é uma constante que independe do tempo.

### 2.3.2. Solução para uma fonte constante

Isto corresponde à imersão de um sólido em um banho contendo substâncias difusoras, cuja concentração é sempre constante, (por exemplo, um banho de sal fundido) como mostra a Figura 2.10 (b).

As condições de contorno para este problema são:

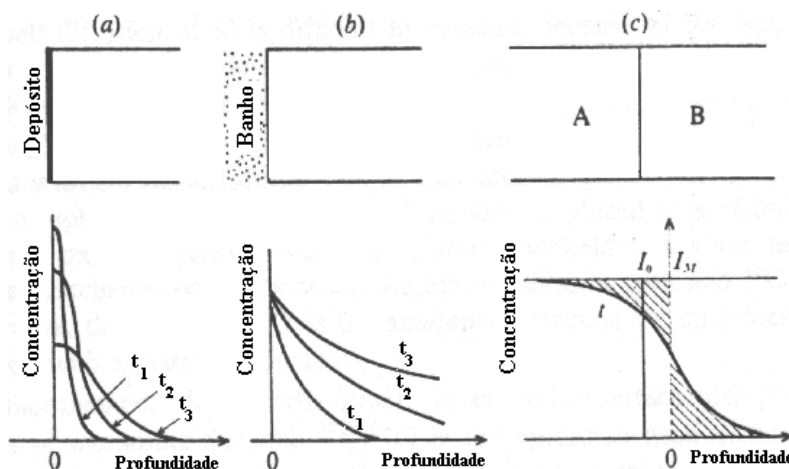
- a)  $\rho(x, t) = \rho_0$  para  $x = 0$  e  $t > 0$ ;
- b)  $\rho(x, t) = 0$  para  $x > 0$  e  $t = 0$ ;
- c)  $\partial \rho / \partial x = 0$  para  $x \rightarrow \infty$  e  $t > 0$ .

A solução para este problema é dada por:

$$\rho(x, t) = \rho_0 \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] , \quad (2.9)$$

Onde  $\operatorname{erfc}$  é a função erro complementar:

$$\operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-y^2) dy , \quad (2.10)$$



**Figura 2.10** Experimentos típicos de difusão e seus correspondentes perfis de concentração ( $t_1 < t_2 < t_3$ ): (a) fonte finita; (b) fonte constante; (c) interdifusão,  $I_M$  indica a posição da superfície de Matano (reproduzido de [2.15]).

### 2.3.3. Interdifusão

Porém, todas as afirmações até este ponto baseiam-se no conceito de um coeficiente de difusão,  $D$ , constante, isto é  $\partial D/\partial x = 0$ . Uma vez que existe um gradiente de concentração, isto significa que  $D$  varia conforme o ponto em questão da amostra, ou seja,  $D = D(x)$ , fazendo com que a 2ª lei de Fick deva ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( -D \frac{\partial \rho}{\partial x} \right) = -\frac{\partial D(x)}{\partial x} \frac{\partial \rho}{\partial x} - D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} , \quad (2.11)$$

A equação acima não é homogênea, o que implica em um certo grau de dificuldade na obtenção de sua solução, quando isto não é impossível [2.1]. Uma maneira de se trabalhar com a equação (2.11) de forma mais prática é transformá-la em uma equação diferencial ordinária, de modo a ter-se  $D = D(\rho)$ , ou seja uma expressão para  $D$  como



função da concentração de partículas ou moléculas difusoras dentro do material. Este caminho matemático não fornece uma solução para  $\rho(x, t)$  como antes, mas permite a determinação do coeficiente de difusão a partir de uma curva  $\rho(x)$  experimental [2.14,2.15].

### 2.3.3.1. Análise de Boltzmann-Matano

Criando-se uma variável  $\eta = x/\sqrt{t}$ ,  $\rho$  passa a ser função somente de  $\eta$ , o que permite que a equação (2.11) seja transformada em uma equação diferencial ordinária (método de Boltzmann).

Usando a definição de  $\eta$ , temos:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{d\rho}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{1}{2} \frac{x}{t^{3/2}} \frac{d\rho}{d\eta}, \quad (2.12-a)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = \frac{d\rho}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{t^{1/2}} \frac{d\rho}{d\eta}, \quad (2.12-b)$$

Substituindo as equações (2.12-a) e (2.12-b) na primeira parte da equação (2.11), temos:

$$-\frac{\eta}{2} \frac{d\rho}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left( D \frac{d\rho}{d\eta} \right), \quad (2.13)$$

A transformação das eqs. (2.12 -a) e (2.12 -b) na eq. (2.13) foi apresentada por Boltzmann [2.16], e o método foi utilizado pela primeira vez por Matano [2.17] para calcular  $D(\rho)$ .

Considere um par de difusão infinito (Figura 2.10. (c)), descrito pelas condições iniciais como seguem:

$$\rho = \rho_0 \quad \text{para } x < 0, t = 0$$

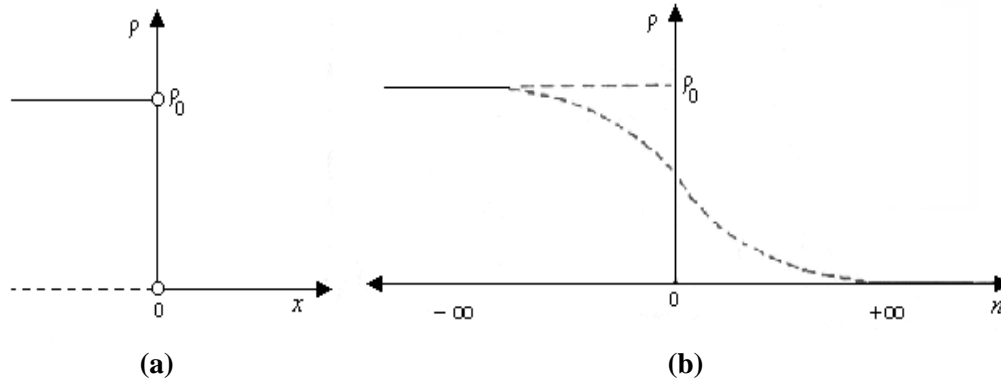
$$\rho = 0 \quad \text{para } x > 0, t = 0$$

e que estão esquematizadas na Figura 2.11 (a). Como  $x = 0$  é excluído em  $t = 0$  e a concentração inicial não é uma função da distância, exceto na descontinuidade em  $x = 0$ , as condições podem ser expressas em termos de  $\eta$  apenas como:

$$\rho = \rho_0 \quad \text{para } \eta = -\infty$$

$$\rho = 0 \quad \text{para} \quad \eta = \infty$$

Estas condições estão mostradas na Figura 2.11 (b)



**Figura 2.11.** Esquema representando as condições iniciais em termos de: (a)  $x$ ; (b)  $\eta = x / \sqrt{t}$ .

Como a eq. (2.13) contém apenas diferenciais totais, pode-se cancelar  $1/d\eta$  de cada membro e integrar de  $\rho = 0$  até  $\rho = \rho'$  onde  $\rho'$  é a concentração entre  $0 < \rho' < \rho_0$ .

$$-\frac{1}{2} \int_{\rho=0}^{\rho'=\rho'} \eta d\rho = \left[ D \frac{d\rho}{d\eta} \right]_{\rho=0}^{\rho'=\rho'} \quad , \quad (2.14)$$

substituindo a definição de  $\eta$  temos:

$$-\frac{1}{2} \int_0^{\rho'} x d\rho = D(\rho') t \left( \frac{d\rho}{dx} \right)_{\rho=\rho'} \quad , \quad (2.15)$$

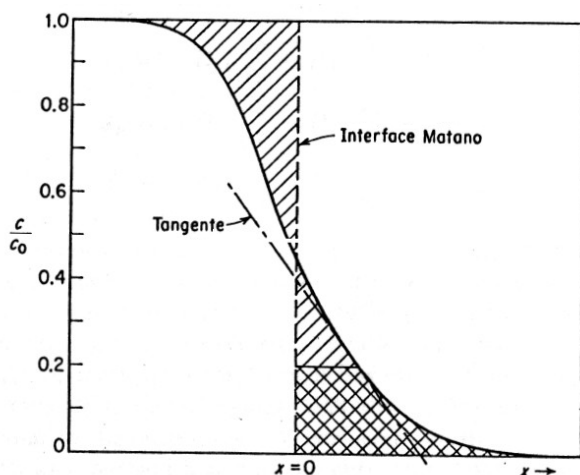
Esta última igualdade vem do fato de que neste sistema infinito,  $\partial\rho/\partial x = 0$  em  $\rho = 0$ . Adicionalmente, para  $\rho = \rho_0$  tem-se a igualmente  $\partial\rho/\partial x = 0$ , como se pode verificar na Figura (2.11-a). Tem-se então a condição:

$$\int_0^{\rho_0} x d\rho = 0 \quad , \quad (2.16)$$

de maneira que a equação (2.16) define o plano onde  $x = 0$ , como mostra a Figura 2.13. Com esta definição de  $x$ ,  $D(\rho')$  pode ser obtido por integração gráfica e derivando  $\rho(x)$  usando a equação:

$$D(\rho') = -\frac{1}{2t} \left( \frac{dx}{d\rho} \right)_{\rho=\rho'} \int_0^{\rho'} x d\rho \quad , \quad (2.17)$$

As quantidades necessárias para calcular o valor de  $D$  estão mostradas na Figura 2.12. A interface de Matano é o plano no qual  $x = 0$  na equação (2.17). Graficamente, é a linha que faz com que ambas áreas rachuradas, na Figura 2.12 sejam iguais. O valor de  $D$  em  $\rho = 0.2 \rho_0$  é calculado medindo-se a área rachurada transversalmente e determinando-se o inverso do coeficiente angular tangente a reta neste ponto. Os erros nos valores calculados de  $D(\rho')$  são maiores em  $\rho/\rho_0 = 1$  e  $\rho/\rho_0 = 0$ , pois nestas regiões a integral é muito pequena e  $dx/d\rho'$  é muito grande.



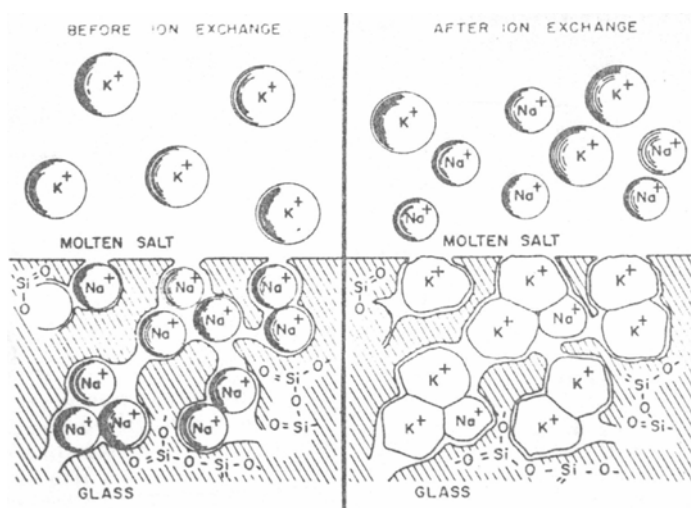
**Figura 2.12.** A interface de Matano é posicionada de modo que as duas áreas rachuradas sejam iguais. Esta situação indica a origem a partir da qual é medido  $x$ , ou seja, o plano  $x$  (reproduzida de [2.15]).

## 2.4. Troca Iônica

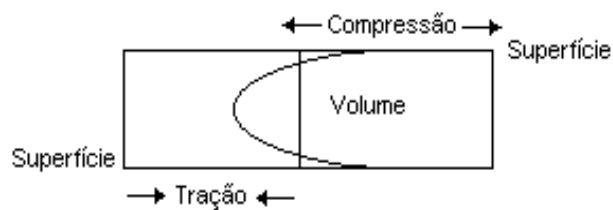
Um processo freqüentemente utilizado para aumentar a resistência mecânica de vidros de óxidos é a troca iônica [2.18,2.19]. Mais recentemente, a troca iônica tem sido empregada na preparação de dispositivos baseados em guias de ondas planares, visando a aplicação em comunicações óticas [2.20-2.22]. Como exemplos de tais dispositivos pode-se citar separadores de feixes, chaves óticas e sensores.

A técnica de troca iônica consiste em colocar amostras de vidro imersas num sal fundido, geralmente um nitrato. Podem ser promovidas trocas iônicas entre cátions do vidro (geralmente o  $\text{Na}^+$ ) com os íons  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  do sal fundido [2.23]. A força motriz principal neste caso é a diferença entre os potenciais químicos entre os cátions [2.22].

O princípio da troca iônica está esquematizado na Figura 2.13. Íons sódio,  $\text{Na}^+$ , do vidro são substituídos pelos íons de potássio,  $\text{K}^+$ , por exemplo, do  $\text{KNO}_3$  fundido. Os raios iônicos do  $\text{Na}^+$  e do  $\text{K}^+$  são, respectivamente, 0,95 e 1,33 Å [2.24]. Dessa forma, a incorporação de íons  $\text{K}^+$  tende a expandir a estrutura do vidro na camada superficial, o que é impedido pela região não modificada no volume. Depois de resfriada, a superfície encontra-se sob tensão de compressão, paralela à superfície, e o volume, abaixo da camada superficial, sob tensão de tração, conforme mostrada na Figura 2.14.



**Figura 2.13.** Esquema da distribuição dos íons  $\text{Na}^+$  do vidro e  $\text{K}^+$  do sal fundido, durante o processo de troca iônica (reproduzido de [2.25]).

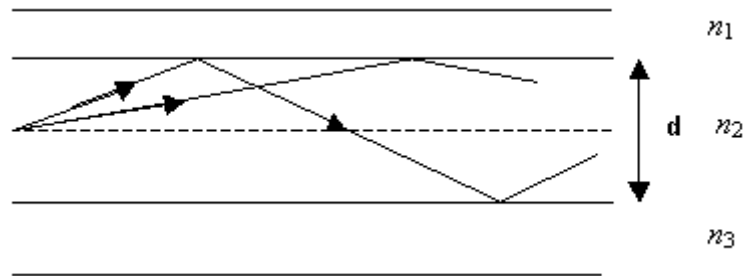


**Figura 2.14.** Distribuições de tensões num vidro reforçado quimicamente, ou seja, submetido a uma troca iônica [2.19,2.1].

## 2.5 Guias de Onda Ópticas

Os guias de onda são dispositivos que permitem a condução da luz de forma controlada. De forma geral, um guia de onda é formado sempre que o índice de refração de

uma determinada região do material é aumentado em relação ao restante [2.26]. O princípio físico de um guia de onda está representado na Figura 2.15.



**Figura 2.15.** Princípio físico de um confinamento de luz, sendo  $n_2 > n_1, n_3$  [2.21].

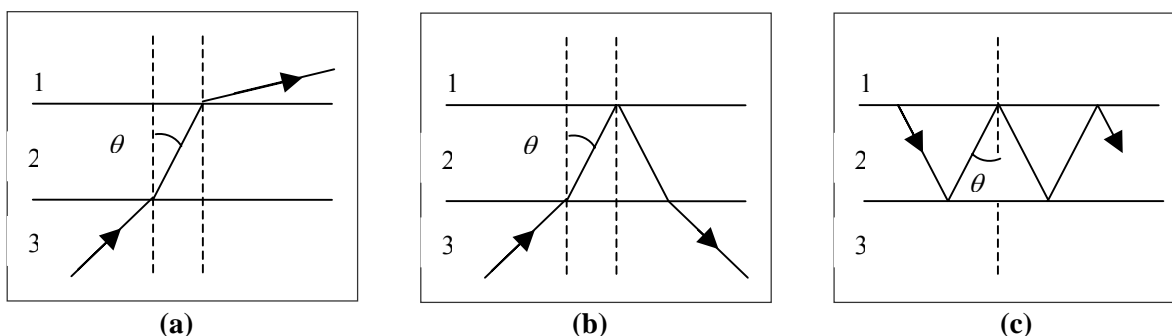
Para que haja um aumento no índice de refração na confecção de um guia de onda, várias técnicas são utilizadas, como por exemplo a troca iônica, troca iônica assistida por campo elétrico [2.27], recheio de íons [2.28], método sol-gel [2.29] e deposição química de vapor (CVD) [2.30]. Os primeiros guias de onda foram produzidos por Izawa e Nakagome [2.27-2.31] que realizaram troca iônica entre  $Tl^+ \leftrightarrow Na^+$  em um vidro de silicato.

Em geral, para que um vidro seja um substrato ideal para um guia de onda é necessário que se satisfaçam algumas especificações:

- Alta transparência para comprimentos de onda na região de 600 a 1600 nm;
- Baixo índice de refração ( $n < 1,5$ );
- Conter  $M^+ \geq 10\%$  mol;
- Alta durabilidade química em soluções aquosas e em sais fundidos;
- Não formação de camadas de bloqueio para a difusão e tensões durante o processo de troca iônica;
- Baixo nível de impurezas;
- Qualidade de vidros ópticos.

Um requisito importante para o entendimento da propagação de ondas eletromagnéticas em guias de onda é o conhecimento dos *modos guiados*. Estes modos são soluções das equações de onda obtidas através das equações de Maxwell ou baseadas na teoria clássica da óptica geométrica. Para simplificação dos cálculos, considera-se o gradiente de índice de refração como um filme fino, com um valor de índice de refração fixo  $n_2$  e espessura definida,  $d$ , conforme representado na Figura 2.15.

De acordo com a óptica geométrica o confinamento de luz no interior de um filme fino é descrito pela reflexão total nas duas interfaces. Uma das condições necessárias para a propagação dos modos normais é, portanto que  $n_2 > n_1$  e  $n_2 > n_3$ . No caso em que o superstrato é o ar, tem-se ainda que  $n_3 > n_1 = 1$ . Isto implica na existência de dois ângulos limite  $\theta_a$  e  $\theta_s$  para as reflexões totais nas interfaces 1-2 do gradiente com o ar e 2-3 do gradiente com o substrato, respectivamente. Tem-se, portanto três casos distintos, como representado na Figura 2.16.



**Figura 2.16.** Diferentes formas de propagação de um raio luminoso em um guia de onda. (a) modo de radiação; (b) modo do substrato; (c) modo guiado [2.32].

Para ângulos de incidência pequenos  $\theta < \theta_a$  e  $\theta_s$ , a luz incidente a partir do substrato é refratada de acordo com a Lei de Snell e sai do guia como representado na Figura 2.16 (a). Este modo não confinado da luz é chamado de *modo de radiação*. Quando  $\theta < \theta_a < \theta_s$  tem-se a situação descrita na Figura 2.16 (b) onde a luz é refratada na interface 3-2 e totalmente refletida na interface 2-1. Este é o *modo do substrato*. Finalmente quando  $\theta > \theta_a$  e  $\theta_s$  ocorre reflexão total nas duas interfaces, o que faz com que a luz seja confinada no gradiente, como representado na Figura 2.16 (c). Este é o *modo guiado*.

Portanto as condições para que ocorra reflexão total nas interfaces 1-2 e 2-3 serão:

$$n_2 \sin(\theta) \geq n_1 \quad \text{e} \quad (2.18.a)$$

$$n_2 \sin(\theta) \geq n_3 \quad (2.18.b)$$

A condição que segue para a existência de um modo normal no guia é que a soma das fases de ida e volta de uma interface a outra (considerando o modo transversal ao longo

do eixo  $x$ ) seja igual a um múltiplo de  $2\pi$ . Esta condição é conhecida como ressonância transversa.

Sejam  $\phi_{1-2}$  e  $\phi_{2-3}$  as defasagens que resultam das reflexões nas respectivas interfaces, esta condição de ressonância resulta em:

$$2dkn_2 \cos(\theta_m - \phi_{1-2} - \phi_{2-3}) = 2m\pi \quad , m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.19)$$

onde  $m$  é considerado a ordem do modo e  $k$  é o vetor de onda da luz incidente. As soluções desta equação fornecem, portanto apenas um determinado número de valores permitidos ( $\theta_m$ ) para o ângulo do modo  $\theta$  e ainda um certo número de valores permitidos ( $\beta_m$ ) para a constante de propagação definida por:

$$\beta = n_2 \sin(\theta) \quad , \quad (2.20)$$

Este parâmetro corresponde à projeção ao longo do eixo  $y$  (direção de propagação da luz no gradiente) do vetor de onda da radiação que se propaga no guia e, portanto assume valores discretos.

As defasagens  $\phi_{1-2}$  e  $\phi_{2-3}$  descritas na equação (2.19) podem ser calculadas de acordo com a lei de Fresnel e vão depender da polarização do feixe incidente.

A forma explícita da equação (2.19) introduzindo estas defasagens calculadas para a polarização TE (vetor campo elétrico paralelo ao plano do guia) será:

$$\frac{2d}{\lambda} (n_2^2 - n_m^2)^{1/2} - \frac{1}{\pi} \arctg \left( \frac{n_m^2 - n_3^2}{n_2^2 - n_m^2} \right) - \frac{1}{\pi} \arctg \left( \frac{n_m^2 - n_1^2}{n_2^2 - n_m^2} \right)^{1/2} = m \quad , \quad (2.21)$$

Uma expressão análoga à equação (2.21) é obtida para a polarização TM (vetor campo magnético paralelo ao plano do guia):

$$\frac{2d}{\lambda} (n_2^2 - n_m^2)^{1/2} - \frac{1}{\pi} \arctg \left[ \frac{n_2^2}{n_3^2} \left( \frac{n_m^2 - n_3^2}{n_2^2 - n_m^2} \right)^{1/2} \right] - \frac{1}{\pi} \arctg \left[ \frac{n_2^2}{n_1^2} \left( \frac{n_m^2 - n_1^2}{n_2^2 - n_m^2} \right)^{1/2} \right] = m \quad (2.22)$$

As considerações descritas anteriormente, onde  $n_2 > n_1$  e  $n_2 > n_3$  são necessárias, mas não suficientes para garantir a propagação de determinado número de modos normais no guia [2.32]. Em particular, na aproximação  $n_2 \gg n_3$  ( $n_1=1$ ) a expressão (2.23) deve ser

verificada para que se tenha a propagação dos  $m+1$  modos e também para que o modo de maior índice seja o  $m$ -ésimo:

$$d_{\min}^2 \geq \frac{(2m+1)^2 \lambda^2}{16(n_2^2 - n_3^2)}, \quad (2.23)$$

onde  $d_{\min}$  é a espessura mínima que permite a propagação dos  $m+1$  modos,  $m$  é a ordem do modo mais alto,  $n_2$  e  $n_3$  são os índices de refração do gradiente e do substrato e  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente.

Determinados os modos normais do guia resta saber como excitá-los. Não se pode excitar um modo do guia simplesmente incidindo uma luz monocromática na superfície gradiente-ar. Nestas condições a luz entrará no guia de acordo com as leis normais de refração e dificilmente estará em condição de reflexão total na interface gradiente-substrato como se pode observar, por exemplo, por simples análise do ângulo limite. A luz, portanto percorrerá um caminho análogo ao apresentado na Figura 2.17 (a).

Existem vários métodos para a propagação seletiva dos modos de guia (Figura 2.16 (c)), tais como acoplamento de prisma, focalização direta e acoplamento por meio de redes de difração.

## Referencias do Capitulo 2

- [2.1] ZARZYCKI, J. *Glasses and the Vitreous State*. Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- [2.2] SCHOLZE, H., *Glass: Nature , Structure and Properties*. Springer-Verlag, New York, 1990.
- [2.3] NASCIMENTO, M. L. F. **Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos**. 2000. Tese (Mestrado), Instituto de Física USP - São Paulo-SP, 2000.
- [2.4] <http://www.unac.org.br/Ervino.htm>
- [2.5] PAIÃO, J.R.B. **Vidros Soda-Cal com gradiente de índice de refração**. 2000. Tese (Mestrado), Instituto de Física, USP - São Paulo-SP, 2000.
- [2.6] PILKINGTON, L.A.B. The float glass process. **Proc. Roy. Soc. London**, v. 314, p. 1-25, 1969.
- [2.7] <http://www.abividro.org.br>



- [2.8] FRISCHAT, G.H. Tin ions in float glass cause anomalies. **Compt. Rend. Chim.**, v. 5, n. 11, p. 759-763, 2002.
- [2.9] WANG, T. J. Penetration of tin in the surface of float glass. **Glass technology**, v. 38 n. 3, p. 104-106, 1997.
- [2.10] WILLIAMS, K. F.E.; JOHNSON, C. E.; GREENGRASS, J.; TILLEY, B. P.; GELDER, D.; JOHNSON, J. A. Tin oxidation state, depth profiles of Sn<sup>+2</sup> and Sn<sup>+4</sup> and oxygen diffusivity in float glass by Mossbauer spectroscopy. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 211, p. 164-172, 1997.
- [2.11] LE BOURHIS. Tin influence on physical properties of silico-soda-lime glass. Proceeding of XVIII international Congress on Glass (1998).
- [2.12] WILLIAMS, K.F.E.; THOMAS, M.F.; GREENGRASS, J.; BRADSHAW, J.M. The effect of tin on the physical properties of the bottom surface of float glass and the origin of bloom. **Glass Technol.**, v. 40, n. 4, p. 103-107, 1999.
- [2.13] CALLISTER, W.D. *Ciências e Engenharia dos Materiais: uma introdução*. Quinta edição, 1999.
- [2.14] SHEWMON, P. G. *Diffusion in Solids*. McGraw-Hill Series in Materials Science and Engineering. 1. ed. New York; McGraw-Hill Book Company, 1963.
- [2.15] CRANK, J. *The mathematics of diffusion*, Oxford University Press, 1975.
- [2.16] BOLTZMANN, L. **Ann. Phys. Chem.**, v. 53, p. 959, 1894.
- [2.17] MATANO, C. On the relation between the diffusion-coefficients and concentrations of solid metals (the nickel-copper system). **Jpn J. Phys.**, v. 8, p. 109-113, 1933.
- [2.18] BARTHOLOMEW, R.F.; GARFINKEL, H.M. Chemical strengthening of glass. In: "Glass: Science and Technology", (eds: D.R. Uhlmann and N.J. Kreidl) **Academic Press**, New York, 5, 217-270 (1980).
- [2.19] RAWSON, H. Properties and Applications of Glass (Glass Science and Technology, Vol. 3), **Elsevier**, Amsterdam, 134-138 (1980).
- [2.20] ROß, L. Integrated optical components in substrate glasses. **Glastech Ber**, v. 62, n. 8, p. 285, 1989.
- [2.21] NIKONOROV, N.V.; PETROVSKI, G.T. Ion-exchanged glasses in integrated optics: The current state of research and prospects (a review). **Glass Phys. Chem.**, v. 25, n. 1, p. 16-55, 1998.
- [2.22] NIKONOROV, N.V. Influence of ion exchanges treatment on the physico-chemical properties of glass and wave-guides surfaces. **Glass Phys. Chem.**, v. 25, n. 3, p. 207-232, 1999.
- [2.23] PAIAO, J. R. B.; PEREIRA, F.; WATANABE, S. Soda-lime glass with gradient of refraction index (GRIN). **Brazilian Journal of Physics**, v. 31, n. 1, 2001.
- [2.24] FINDAKLY, T. Glass waveguides by ion exchange: a review. **Optical Engineering**, v. 24, n. 2, 1985.

- [2.25] NORBERG, M. E.; MOCHEL, E. L.; GARFINKEL, H.M.; OLCOTT, J. S. Strengthening by ion exchange. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 47, n. 5, p. 215-219, 1964.
- [2.26] SILVA, H. F. Estudo da transmissão e reflexão de campo elétrico através de uma interface formada por dois guias de onda planares. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 21, n. 3, p. 314-320, 1999.
- [2.27] KOSIKOVÁ, J.; SCHROFEL, J. Planar wave guides prepared by  $K^+$ - $Na^+$  field-assisted ion exchange in different types of silicate glass. **J. Mater. Res.**, v. 14, n. 7, p. 3112-3129, 1999.
- [2.28] OHMI, S.; SAKAI, H.; ASAHARA, Y.; NAKAYAMA, S.; YONEDA, Y.; IZUMITANI, T. Gradient index rod lens made by a double ion exchange process. **Applied Optics**, v. 27, n. 3, p. 496-499, 1988.
- [2.29] YAMANE, M.; NODA, S. GRIN Elements with large geometry. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 101, n. 1, p. 11-21, 1993.
- [2.30] MOORE, D. T. Gradient index optics: a review. **Applied Optics**, v. 19, n. 7, p. 1035-1038, 1980.
- [2.31] RAMASWAMY, R. V.; SRIVASTAVA, R. Ion-exchanged glass waveguides: a review. **Journal of Lightwave Technology**. v. 6, n. 6, p. 984-1002, 1988.
- [2.32] GONÇALVES, R. R. **Preparação e caracterização de filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos**. 2001, Tese (Doutorado), UNESP – Araraquara-SP, 2001.

## Capítulo 3

### Técnicas Experimentais

As técnicas experimentais utilizadas para analisar as amostras foram:

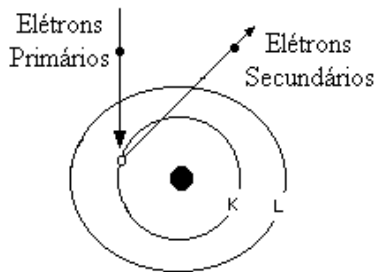
- a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
- b) Espectroscopia Dispersiva de Energia de Raios-X (EDS)
- c) Espectroscopia de Reflexão Difusa no Infravermelho (DRIFT)
- d) Microdureza Vickers
- e) Índice de Refração
- f) Dilatometria
- g) Espectroscopia de Absorção Ótica
- h) Densitometria
- i) Acoplamento de Prisma

### 3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Este equipamento é utilizado para visualizar a microestrutura de materiais através de elevadas ampliações (acima de 1000X, o que não se consegue com um microscópio óptico).

O MEV destina-se basicamente ao exame de superfície das amostras, utilizando-se principalmente de elétrons secundários.

Um feixe de elétrons de alta energia (elétrons primários), geralmente acima de 10 keV, incide sobre a amostra em estudo. Estes elétrons ejetam elétrons de níveis eletrônicos mais internos dos átomos do material, nomeados de elétrons secundários, conforme apresentado na Figura 3.1.

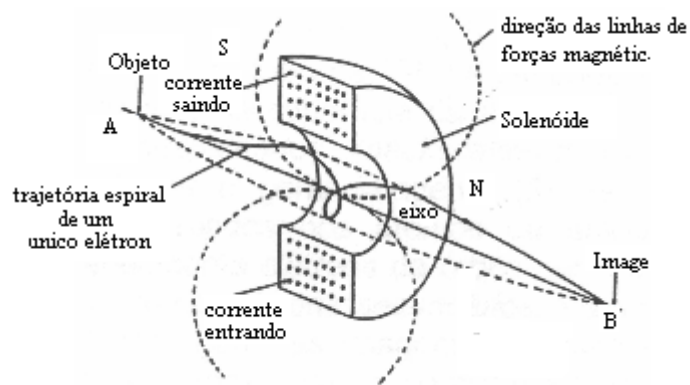


**Figura 3.1.** Esquema da liberação de um elétron da camada K, produzindo elétrons secundários.

Para obter imagens empregando elétrons secundários, o MEV acha-se assim constituído.

a) *Canhão Eletrônico*: é o dispositivo que gera o feixe de elétrons. O mais comum utiliza-se de um filamento de tungstênio em forma de V. O filamento é aquecido com uma corrente auxiliar resultando na excitação dos átomos de tungstênio que liberam seus elétrons, em um processo conhecido como emissão termoiônica. Isto, porém, não confere aos elétrons energia suficiente para gerar um feixe, o que é obtido aplicando-se ao filamento uma voltagem negativa elevada (entre 1 a 40 kV).

b) *Lentes Magnéticas*: O feixe de elétrons gerado pelo canhão eletrônico se propaga ao longo do eixo de um solenóide (um cilindro oco, no qual se enrolam fios e ao se passar uma corrente elétrica nos fios, cria-se um campo magnético simétrico em torno do eixo). Este campo magnético desvia este feixe produzindo um pincel extremamente delgado que bombardeia a superfície da amostra que, por sua vez, entre outros fenômenos, emite elétrons secundários, como mostrado na Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Esquema de uma lente magnética gerada por um solenóide excitado por uma corrente elétrica (reproduzido de [3.1]).

c) *Circuito de Varredura*: o feixe de elétrons primário não incide fixamente em uma área da superfície da amostra. Através de um circuito auxiliar conhecido como varredura, um campo magnético pulsátil, o feixe é obrigado a fazer uma varredura em zig-zag sobre a amostra, de maneira intermitente.

d) *Coletor e Amplificador de Sinais*: os elétrons secundários emitidos pela superfície da amostra são a seguir capturados pelo coletor, e incide a seguir no cintilador, uma pequena placa de plástico coberta com substância fluorescente. Cada elétron que incide sobre o coletor produz um sinal luminoso que é amplificado e convertido em um sinal eletrônico.

e) *Tubos de Raios Catódicos (TRC)*: os sinais produzidos pelos elétrons secundários, por sua vez, vêm modular um TRC (um tubo de TV que funciona como monitor para visualização da imagem), cuja superfície é varrida de modo sincronizado com a varredura da superfície da amostra. A emissão de elétrons secundários pela superfície da amostra é função de sua topografia que será fielmente reproduzida, ponto-a-ponto no TRC, como se reproduzíssemos uma figura feita em um papel quadriculado, ditando as características de cada ponto sucessivamente em um outro papel quadriculado.

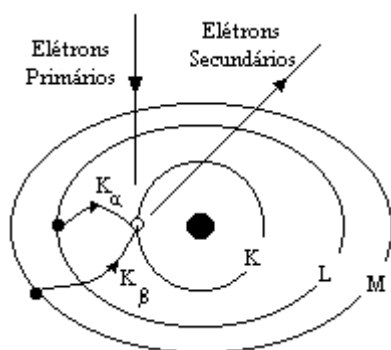
f) *Controles*: a variação de aumento é feita simplesmente reduzindo-se a área varrida na superfície da amostra. A qualidade da imagem pode ser controlada variando-se o contraste/brilho, a velocidade de varredura, além da focalização e da correção do astigmatismo da lente, e centragem do sistema óptico, e voltagem de aceleração.

Foi utilizado o equipamento da Zeiss DSM 940A, instalado no NAP/MEPA ESALQ/USP, Piracicaba – SP.

### 3.2. Espectroscopia Dispersiva de Energia de Raios-X (EDS)

Geralmente acoplado a um microscópio eletrônico de varredura, este equipamento possibilita determinar quais são os elementos que constituem um determinado material.

Quando há emissão de elétrons secundários (Figura 3.1), ocorre no átomo que os gerou, lacunas que são preenchidas por elétrons de níveis mais externos, como mostra a Figura 3.3. Esta transição eletrônica entre níveis mais internos dos átomos gera raios-X característicos, permitem identificar os elementos que emitiram os raios detectados. Dessa forma, é possível determinar os elementos químicos constituintes do material em estudo [3.2].



**Figura 3.3.** Esquema da liberação de um elétron da camada K. A vacância criada pode ser ocupada por um elétron vindo da camada L ou da camada M, com a emissão de raios-X com energias  $K_{\alpha}$  ou  $K_{\beta}$ .

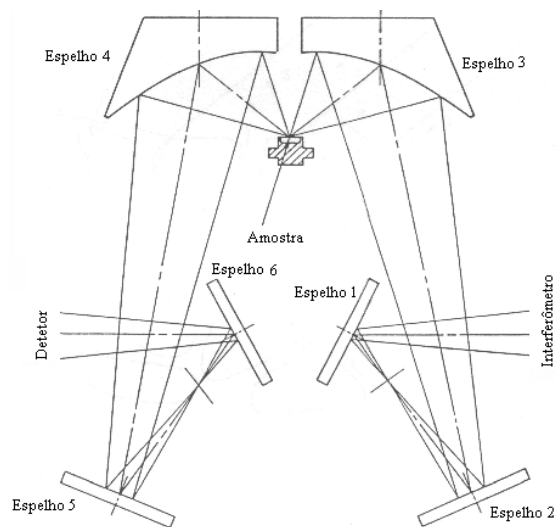
Elementos mais leves são mais dificilmente detectados, devido ao seu baixo número atômico. Por exemplo, o carbono ( $Z = 6$ ) consiste de dois elétrons na camada K ( $1s^2$ ) e quatro na camada L ( $2s^2$  e  $2p^2$ ). Tal estrutura possibilita apenas a criação de raios-X  $K_{\alpha}$ . Para o sódio ( $Z = 11$ ) existe um elétron na camada M, de modo que tanto o pico  $K_{\alpha}$  como o pico  $K_{\beta}$  pode ser produzido, apesar da intensidade do pico  $K_{\beta}$  ser muito menor que do pico  $K_{\alpha}$ .

O microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM 940A, instalado no NAP/MEPA - ESALQ/USP, Piracicaba – SP tem acoplado um sistema (Link Isis- Oxford) para realizar estas medidas. Para a análise dos espectros EDS neste equipamento, as amostras são recobertas previamente com uma película de ouro, empregando uma evaporadora Balzers, mod. MDE 010. Esta camada de ouro não interfere nas medidas EDS, pois as energias dos raios-X emitidos pelo ouro não coincidem com as energias dos elementos constituintes das amostras.

### 3.3. Espectroscopia de Reflexão Difusa no Infravermelho (DRIFT)

A espectroscopia no infravermelho é uma das várias técnicas experimentais que permite obter informações sobre a estrutura molecular, níveis de energia vibracionais e tipos de ligações químicas em materiais. A técnica começou a ser aplicada na década de 1930, e teve diversos avanços até chegar à espectrometria por transformada de Fourier, FTIR. Atualmente o microscópio ótico é o mais recente aliado nas investigações científicas usando este tipo de espectroscopia [3.3].

Esta técnica permite verificar alterações estruturais nos vidros submetidos a trocas iônicas. Como as amostras são macroscópicas e as alterações mais importantes ocorrem nas superfícies dos vidros, optou-se por medidas de espectroscopia de reflexão difusa: DRIFTS (“diffuse reflectance infrared Fourier-transform spectroscopy”). Na Figura 3.4 está mostrado um esquema do caminho ótico empregando o acessório de reflexão difusa.



**Figura 3.4.** Esquema da geometria das radiações incidente e refletida numa amostra usando a técnica de reflexão difusa. Neste caso, a radiação atinge a superfície da amostra em ângulos entre  $\sim 20^\circ$  e  $\sim 70^\circ$  em relação à normal.

No acessório de reflexão difusa, tem-se a reflexão especular no infravermelho, mas com a radiação incidindo na superfície da amostra sob ângulos variando entre aproximadamente  $20^\circ$  e  $70^\circ$ . Este elevado intervalo de ângulos de incidência permite a

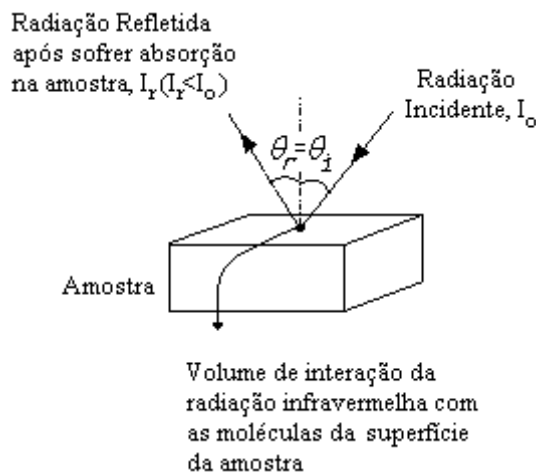
deteção de modos vibracionais óticos longitudinais (LO), pois com incidência próxima da normal são ativados apenas os modos óticos transversais (TO) [3.4].

A profundidade de penetração da radiação infravermelha em vidros de silicatos é da ordem de  $1\ \mu\text{m}$  [3.5], o que torna esta técnica apropriada para analisar os modos vibracionais nas superfícies de amostras.

Foi empregado um espectrômetro da Shimadzu, mod. FTIR-8300, ao qual foi acoplado um acessório de reflexão difusa (DRIFT), da Spectra Tech. O equipamento está instalado no Departamento de Bioquímica, do Instituto de Biociências, da UNESP, em Rio Claro.

Os espectros podem ser obtidos nos modos de transmitância ( $T$ ) ou absorbância ( $A$ ). No caso da reflexão difusa, os espectros são obtidos no modo de transmitância, sendo que a linha de base é obtida utilizando-se um espelho de alumínio. O software do espectrômetro transforma o espectro de transmissão em espectro de absorção. Nos espectros, os picos correspondem às frequências de vibração das moléculas no material, ou seja, são bandas de absorção.

Com o espelho a absorção é nula. Substituindo o espelho pela amostra teremos bandas nas frequências em que ocorre a absorção da radiação infravermelha pela amostra. Esta situação está esquematizada na Figura 3.5.



**Figura 3.5.** A radiação infravermelha incidente na amostra sofre absorção se a frequência incidente for absorvida pela amostra. Durante a reflexão a radiação sofre, portanto, uma redução na sua intensidade.

A absorbância,  $A$ , é definida por [3.6]:



$$A = - \text{Ln} \left( \frac{I}{I_0} \right), \quad (3.1)$$

Onde  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente e  $I$  é a intensidade da radiação que atravessou a amostra, no caso de um experimento de transmissão pura (a transmitância é definida por  $T = I/I_0$ ). Num experimento de reflexão,  $I = I_r$ , segundo a Figura 3.5. Se  $I_r < I_0$ , então para determinada frequência a amostra absorveu parte da intensidade da radiação incidente:

$$I_a = I_0 - I_r, \quad (3.2)$$

Temos, portanto:

$$I_r = I_0 - I_a = I, \quad (3.3)$$

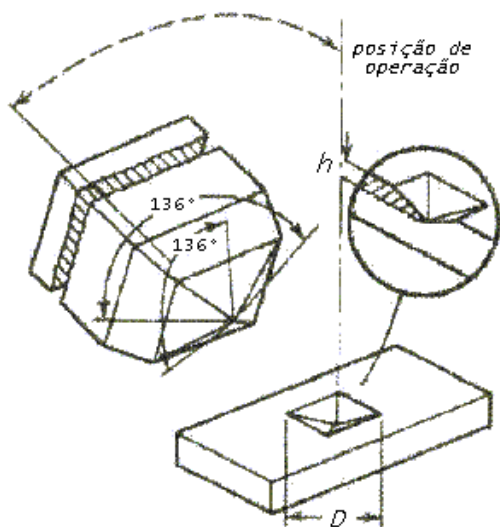
A equação (3.1) pode então ser reescrita:

$$A = - \text{Ln} \left( 1 - \frac{I_a}{I_0} \right), \quad (3.4)$$

A intensidade da radiação absorvida depende do número de moléculas absorvedoras numa determinada frequência e da espessura da amostra. Como não se tem um valor fixo para a espessura da camada que interage com a radiação infravermelha, também não se tem como precisar a quantidade de moléculas que interagem com a radiação. Também se deve levar em consideração que na reflexão difusa, a radiação que incide na amostra com elevados ângulos interage essencialmente com moléculas na superfície, enquanto que para ângulos próximos da normal, a interação ocorre em profundidades maiores.

### 3.4. Microdureza Vickers

Este é um ensaio feito por penetração, onde se mede a deformação causada na superfície de amostras, pela pressão de uma ferramenta chamada indentador. O método Vickers emprega um diamante piramidal com base quadrada com um ângulo de  $136^\circ$  entre suas faces opostas como esquematizado na Figura 3.6.



**Figura 3.6.** Ilustração do indetador e da impressão produzida na amostra em uma análise de microdureza Vickers.

As medidas de microdureza fornecem informações quantitativas sobre a resistência que um material oferece à penetração do indetador [3.7]. A dureza de um material qualquer é definida como sendo a razão entre uma carga ( $P$ ) aplicada na amostra e a área ( $A$ ).

$$H_v = \frac{P}{A} \quad , \quad (3.5)$$

Para os ensaios de microdureza Vickers é utilizado um dispositivo microesclerométrico MPH-160 acoplado ao microscópio ótico Jenavert (Carl Zeiss/Jena). Para cada carga aplicada é produzida uma indentação, cuja diagonal  $d$ , é medida utilizando-se um dispositivo micrométrico acoplado à ocular do microscópio.

A área da impressão causada por uma carga (em g) é dada por:

$$A = \frac{d^2}{2 \operatorname{sen}\left(\frac{136}{2}\right)} = \frac{d^2}{1,8544} (\mu\text{m}^2) \quad , \quad (3.6)$$

Desta forma, a dureza do material em  $\text{kg}/\text{mm}^2$  pode ser medida em função da carga e da diagonal da indentação:

$$H_v = 1854,4 \times \frac{P}{d^2} \quad , \quad (3.7)$$

Para transformar esta unidade de medida em GPa, multiplica-se o resultado por  $9,81 \times 10^{-3}$ .

Valores mais precisos de dureza são obtidos de gráficos de  $d^2$  ( $\text{mm}^2$ ) versus  $P$  (g), considerando-se que a dureza seja independente da carga aplicada. Determina-se o coeficiente angular,  $m$ , do gráfico  $d^2 \times P$ , pelo método dos mínimos quadrados, e calcula-se a dureza:

$$H_v = \frac{1854,4}{m} \text{ (em kg/mm}^2\text{)} , \quad (3.8)$$

Porém podem-se realizar medidas menos precisas de medida da microdureza, utilizando uma carga fixa (acima de 80 g) e medindo somente os valores da diagonal da indentação. O valor da diagonal é inversamente proporcional à microdureza, conforme mostra a equação (3.7).

### 3.5. Índice de Refração

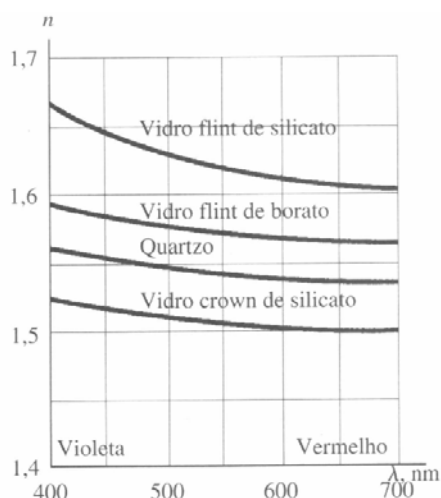
O índice de refração é definido como a relação entre a velocidade da luz no vácuo,  $c$ , e a velocidade da luz no meio,  $v$ :

$$n = \frac{c}{v} , \quad (3.9)$$

Se o comprimento de onda de uma onda luminosa no meio incidente é  $\lambda$ , o comprimento de onda  $\lambda'$  desta mesma onda em um meio de índice de refração  $n$  será:

$$\lambda' = \frac{v}{f} = \frac{c/n}{f} = \frac{\lambda}{n} , \quad (3.10)$$

Onde  $f$  é a frequência. Portanto, de acordo com a equação (3.10) o índice de refração é uma função que depende do comprimento de onda da luz incidente. Para comprimentos de onda da ordem do amarelo ( $\lambda = 590 \text{ nm}$ ) o índice de refração de vidros varia de 1,43 a 2,1 [3.8]. A Figura 3.7 apresenta a variação do índice de refração em função do comprimento de onda para vários materiais vítreos.



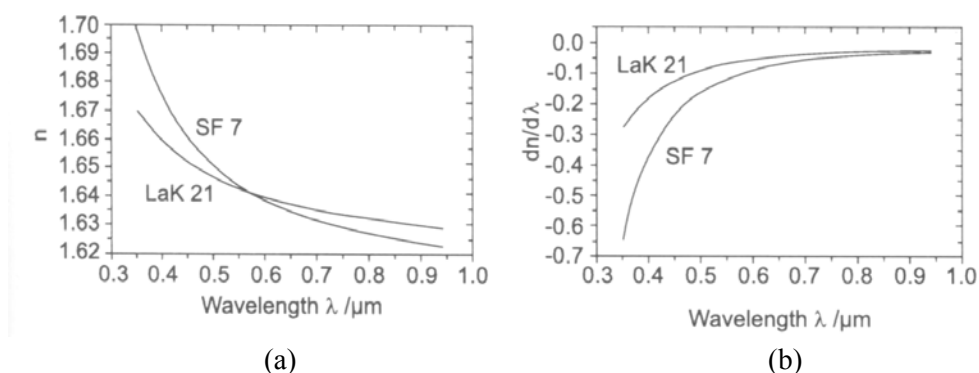
**Figura 3.7.** Índice de refração em função do comprimento de onda para vários materiais vítreos na região visível do espectro (reproduzido de [3.9]).

A variação do índice de refração com o comprimento de onda,  $dn/d\lambda$ , e conseqüentemente com a freqüência é chamado de *dispersão*.

Um dos pioneiros no estudo de curvas de dispersão foi Cauchy. Em 1830 descreveu algebricamente, com precisão da ordem de  $10^{-4}$  para a região do espectro visível a seguinte equação para a dispersão:

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} \quad , \quad (3.11)$$

Onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  são constantes. Na Figura 3.8 (a) estão apresentadas as curvas da variação do índice de refração com o comprimento de onda para dois vidros diferentes com valores similares de índice de refração e na Figura 3.8 (b) estão as respectivas curvas de dispersão.



**Figura 3.8.** (a) índice de refração em função do comprimento de onda da luz incidente para dois vidros ópticos diferentes; (b) curvas de dispersão,  $dn/d\lambda$ , dos mesmos vidros (reproduzido de [3.10]).

O valor do índice de refração,  $n$ , também é dependente da densidade,  $\rho$ , do vidro. A equação (3.12), também conhecida por equação de Lorentz-Lorenz, define a refração específica,  $\mathfrak{R}$ , como sendo [3.7]:

$$\mathfrak{R} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{\rho} \quad , \quad (3.12)$$

Multiplicando-se a equação (3.12) pelo peso molar  $\bar{M}$ , temos a refração molar descrita por :

$$\mathfrak{R}_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{\bar{M}}{\rho} \quad , \quad (3.13)$$

onde a quantidade  $\mathfrak{R}_M$  tem unidade de volume. O termo  $\bar{M}/\rho$  representa o volume molar e o termo  $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$  representa o grau óptico de eficiência [3.7].

A refração molar é uma propriedade essencial, pois pode servir para analisar as contribuições individuais dos íons na composição do vidro. Desta forma pode-se também determinar o índice de refração do vidro quando a densidade for conhecida.

Além disso, a refração molar é diretamente proporcional a polarizabilidade,  $\alpha$ , através da seguinte equação:

$$\mathfrak{R}_M = (4\pi N_A/3)\alpha \quad , \quad (3.14)$$

Onde  $N_A$  é o número de Avogadro. Deste modo, a maior polarizabilidade de um íon tem uma maior contribuição para a refração molar, que ao mesmo tempo significa uma maior contribuição para o índice de refração. Como os ânions têm uma polarizabilidade substancialmente maior que os cátions, os determinadores do índice de refração no vidro são os ânions. Em vidros óxidos, o íon oxigênio tem papel dominante neste processo [3.7].

Combinando as equações (3.13) e (3.14) obtém-se:

$$n^2 = \frac{1 + 2Y}{1 - 2Y} \quad \text{com} \quad Y = \frac{4\pi N_A}{3} \cdot \frac{\alpha \rho}{\bar{M}} \quad , \quad (3.15)$$

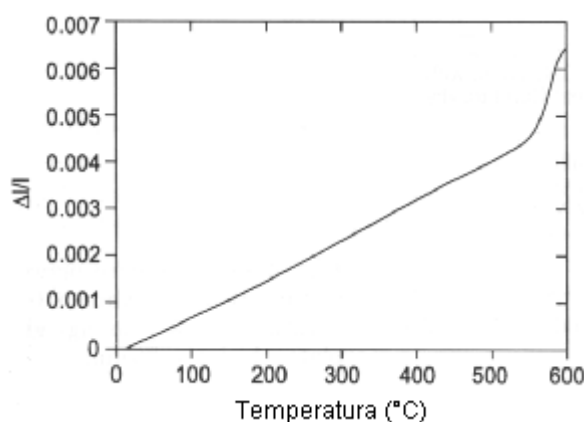
Através da equação (3.15) nota-se que quanto maior a polarizabilidade  $\alpha$  e quanto menor o volume molar  $\bar{M}/\rho$ , mais alto é o índice de refração [3.7].

A equação (3.12) indica uma dependência do índice de refração em função da densidade do vidro. Entretanto a densidade pode ser escrita em termos da temperatura,  $T$ , através da seguinte relação:

$$\rho = \frac{9\alpha^2 KT}{c_p - c_v}, \quad (3.16)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica,  $K$  o módulo de compressão e  $c_v$  e  $c_p$  os calores específicos a volume e pressão constantes [3.10].

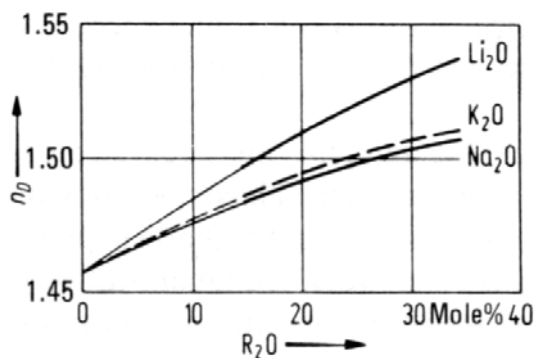
A Figura 3.9 mostra a curva de dilatação em função da temperatura de um vidro Schott BK 7 aquecido a uma taxa de 2 K/min. O aumento da temperatura causa uma dilatação volumétrica no vidro, a qual por sua vez proporcionará uma diminuição na densidade do vidro que de acordo com a equação (3.15) acarreta uma diminuição no índice de refração.



**Figura 3.9.** Curva da dilatação térmica de um vidro Schott BK 7 aquecido a uma taxa de 2 K/min (reproduzido de [3.10]).

De acordo com a equação (3.15), a composição molar do vidro influencia diretamente o índice de refração através das polarizabilidades dos seus íons componentes. Na sílica vítrea ( $\text{SiO}_2$ ), por exemplo, onde há somente ligações com oxigênio, a polarizabilidade é baixa, o que resulta em um índice de refração baixo, ou seja,  $n = 1,4589$  [3.7].

A variação na concentração molar também altera o índice de refração. Em vidros de silicatos-alcálicos binários, a presença de íons com alta polarizabilidade eletrônica resulta em um incremento no índice de refração, como mostra a Figura 3.10.



**Figura 3.10.** Índice de refração em função da concentração molar para vidros binários alcalino-silicatos (Reproduzido de [3.7]).

Vários métodos de se calcular o índice de refração de um vidro óptico são propostos baseados no conhecimento dos seus componentes e suas respectivas concentrações. Um método simples, mas eficiente de se calcular o índice de refração,  $n_d$ , consiste na aplicação da seguinte equação:

$$n_d = \frac{\sum_{i=1}^n n_{d,i} c_i}{100} \quad , \quad (3.17)$$

onde  $n_{d,i}$  é o fator referente ao índice de refração para um vidro óxido e  $c_i$  é a concentração do óxido em moles% [3.7, 3.10].

Os valores  $n_{d,i}$  para alguns componentes estão apresentadas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1.** Fatores necessários para calcular o índice de refração  $n_{d,i}$ , através de alguns dos componentes constituintes dos vidros [3.7]. Os valores entre parentes são aplicados em vidros binários  $R_2O-SiO_2$ . (a)  $n_{SiO_2} = 1,5085 - 0,0005 c_{SiO_2}$  para  $100 \geq c_{SiO_2} \geq 67$  %wt;  $n_{SiO_2} = 1,475$  para  $c_{SiO_2} \leq 67$  %wt.

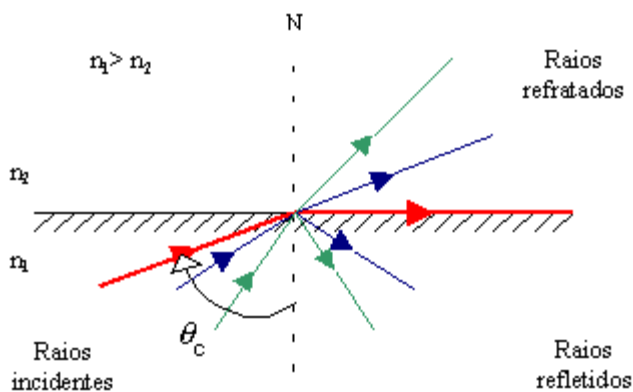
Componente	$n_{d,i}$	Componente	$n_{d,i}$
SiO <sub>2</sub>	1,4585-1,475 <sup>(a)</sup>	CaO	1,730
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,470-1,710	SrO	1,770
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,520	BrO	1,710
Na <sub>2</sub> O	1,695 (1,6555)	ZnO	2,08-2,23
Li <sub>2</sub> O	1,590 (1,575)	TiO <sub>2</sub>	2,08-2,23
K <sub>2</sub> O	1,575 (1,595)	PbO	2,5-2,35
MgO	1,610 (1,570)		

Experimentalmente existem várias técnicas de se medir o valor do índice de refração de vidros, tais como a refratometria, elipsometria, espectrofotometria, métodos de

acoplamento de prisma (m-line), de Brewster e de Abelés. [3.11,3.12]. Tais métodos são muito importantes, pois permitem o estudo do índice de refração em amostras experimentalmente modificadas em relação à sua composição original. As técnicas utilizadas para medir o valor do índice de refração neste trabalho foram a de refratometria e de Brewster

### 3.5.1. Método de Refratometria

A técnica de medida de índice de refração por refratometria tem seu princípio de funcionamento baseado na medição do ângulo de reflexão total ou ângulo crítico, ou seja, ângulo em que a luz é refratada tangenciando à superfície, como representado na Figura 3.11.



**Figura 3.11.** Esquema com três raios incidentes com ângulos de incidência diferentes. No ângulo crítico,  $\theta_c$ , o raio refratado tangencia a superfície.  $N$  é a normal ao plano de incidência.

Uma importante equação que relaciona os índices de refração com os respectivos ângulos dos meios de propagação é dada pela Lei de Snell, conforme apresentado na equação (3.18).

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad , \quad (3.18)$$

Como o feixe de luz para o ângulo de incidência crítico,  $\theta_c$ , é refratado a um ângulo de  $90^\circ$ , o termo  $\sin \theta_c$  na expressão (3.18) é igual a 1. Nesta situação é observada a seguinte relação:

$$\sin \theta_c = \frac{n_2}{n_1} \quad , \quad (3.19)$$

Conhecendo o índice de refração do meio refratado e o ângulo crítico  $\theta_c$ , facilmente se encontra o índice de refração do material. Aparelhos que utilizam esta técnica para a medida do índice de refração são denominados refratômetros.



Instrumento muito utilizado em medições industriais, o refratômetro foi desenvolvido pelo físico alemão Ernest Abbe juntamente com Carl Zeiss em 1875 e é aplicado tanto para medidas de índice de refração de sólidos quanto para líquidos transparentes [3.13].

Para as medidas de índice de refração pelo método de refratometria foi utilizado um refratômetro do tipo Abbe (Carl Zeiss/Jena), no laboratório de vidros, localizado nas dependências do Departamento de Física da UNESP - Rio Claro, apresentado na Figura 3.12.

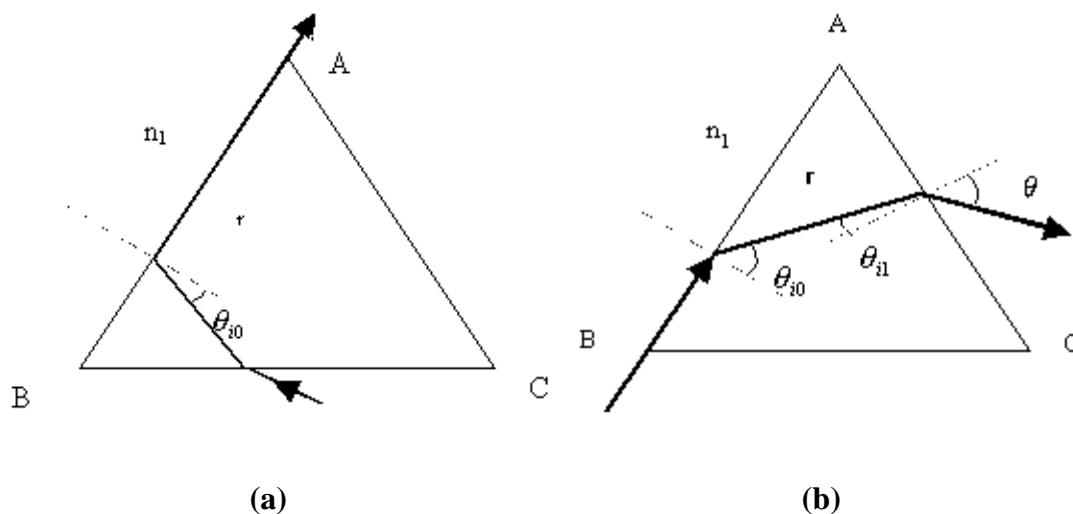


**Figura 3.12.** Refratômetro comercial tipo Abbe (Carl Zeiss/Jena).

Entretanto ao invés de uma única superfície plana, o refratômetro possui dois prismas, denominados prismas de Abbe, além de um prisma adicional para compensação.

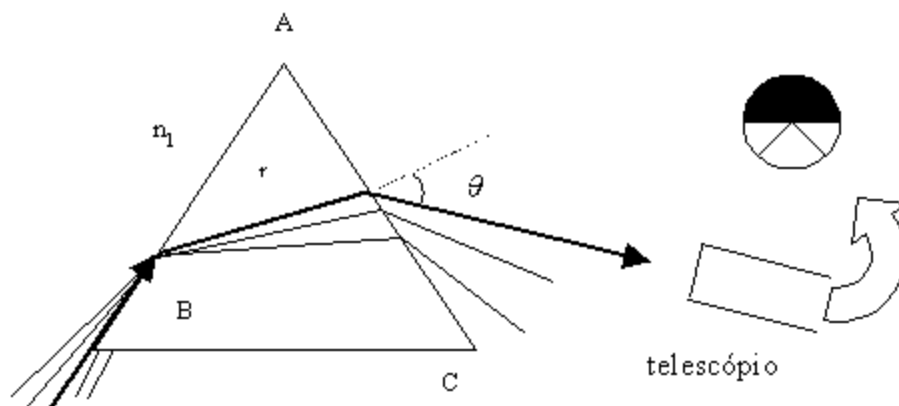
A Figura 3.13 (a) representa de forma ilustrativa a reflexão total em um prisma após incidir com um ângulo  $\theta_{ID}$  com relação à normal da superfície AB. O feixe incidente ao encontrar a interface AB sofre refração tangenciando a superfície (limite para reflexão total).

Na Figura 3.13 (b) os raios de luz incidem na face AB em incidência rasante. Pelo princípio da reversibilidade da luz, a refração ocorrerá em um ângulo  $\theta_{ID}$ . O feixe de luz refratado incide na superfície AC onde haverá outra refração saindo com um ângulo  $\theta$  em relação à respectiva normal.



**Figura 3.13.** (a) reflexão total em um prisma; (b) pelo princípio da reversibilidade da luz o raio com um ângulo incidente rasante na superfície AB será refratado com um ângulo  $\theta_{ID}$ .

Porém, como mostrado na Figura 3.14, próximo ao vértice B ocorre à incidência de vários raios de luz não rasantes. Para que estes raios não cheguem na superfície AC, a superfície BC não é polida e ainda é coberta por um anteparo.



**Figura 3.14.** Vários raios incidentes próximos ao ângulo limite.

Os raios refratados pela superfície AC são visíveis com o auxílio de um telescópio localizado na ocular esquerda do refratômetro, a qual registra uma interface claro/escuro. O ajuste desta interface no centro do telescópio fornece diretamente o valor do índice de refração do vidro através de uma escala graduada presente na ocular direita do aparelho.

A calibração do refratômetro é feita através de um vidro BK 7 de índice de refração,  $n = 1,5167$  medido na linha D do sódio ( $\lambda_D = 5895,5 \text{ \AA}$ ). Isso justifica o fato da dependência de uma lâmpada de vapor de sódio para a realização das medidas.

Os vidros são acopladas opticamente por capilaridade ao prisma do refratômetro com  $\alpha$ -bromonaftaleno. Este líquido é utilizado para acoplamentos devido ao seu índice de refração ( $n = 1,657$ ) ser muito próximo ao índice de refração do vidro que constitui o prisma.

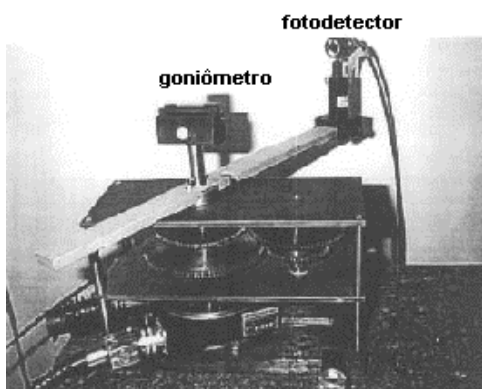
Apesar da incerteza ser da ordem de  $\Delta n = 0,0005$ , as medidas são realizadas nas superfícies dos vidros, tornando o processo extremamente viável para medidas em vidros que apresentam um gradiente de índice de refração ao longo da espesura [3.12].

### 3.5.2. Método de Brewster

Em 1812 David Brewster propôs um importante método para medida de índices de refração. Relativamente simples e direto, sua técnica de medida consiste em medir o ângulo de incidência,  $\theta_{\min}$ , para o qual a reflexão da luz polarizada na direção TM (campo elétrico paralelo ao plano de incidência) se anula ou passa por um mínimo [3.11,3.12,3.14]. Neste caso o índice de refração do material é dado por:

$$n = \tan \theta_{\min} \quad , \quad (3.20)$$

O sistema consiste de um goniômetro (Microcontrolador)  $\theta \times 2\theta$  acoplado a um motor de passo que controla a rotação da amostra (ângulo de incidência) com precisão de  $0,01^\circ$  por passo. A amostra é presa no centro do goniômetro enquanto o fotodetector é fixado no braço. O sistema está apresentado na Figura 3.15.



**Figura 3.15.** Sistema automatizado para medição do índice de refração através do método de Brewster.

Para a calibração inicial, um feixe de laser (He-Ne,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) é ajustado para incidir sobre o centro do goniômetro, estando sua direção paralela ao plano de rotação do goniômetro. Tal ajuste é feito com auxílio da reflexão da luz na própria amostra. A medida da intensidade da luz refletida é feita através de um fotodetector ligado a um amplificador lock-in (Microcontrole) cuja referência é dada por um “chopper” colocado na trajetória do feixe de laser. A aquisição dos dados e o controle dos motores são feitos por um microcomputador que utiliza um programa em linguagem Pascal. Através do ajuste de parâmetros iniciais do programa podem-se escolher os ângulos inicial e final da medida assim como o intervalo angular entre cada aquisição. Desta forma pode-se realizar medidas mais rápidas ou mais precisas. Em seguida é feito um ajuste polinomial das medidas experimentais nas proximidades da mínima intensidade da luz refletida utilizando um programa de computador apropriado.

As amostras medidas por este método devem estar com a superfície oposta despolida (opaca) a fim de evitar interferência devido às reflexões internas do vidro.

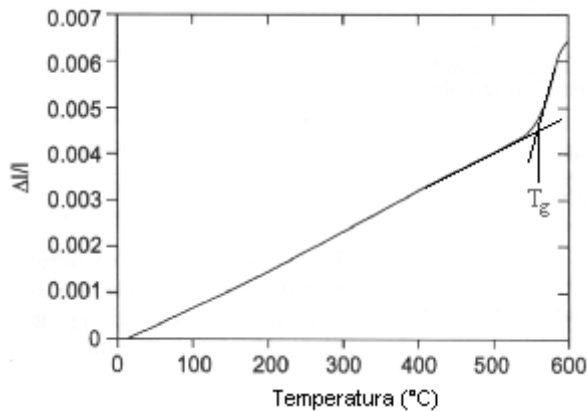
De acordo com a equação (3.20), a exatidão e a incerteza na medida do índice de refração dependem basicamente da determinação do ângulo de mínima intensidade, também conhecido como ângulo de Brewster. Como a exatidão do aparelho é de  $0,01^\circ$  por passo, a incerteza no índice de refração é da ordem de  $\Delta n = 0,0006$ . Entretanto um fator relevante para a determinação do ângulo de Brewster está no ajuste inicial do feixe sobre o centro do goniômetro. Ajustes errados podem gerar pequenas variações na medida do ângulo, contudo ocasionam grandes erros no índice de refração.

As medidas realizadas por este método foram obtidas no Laboratório de Óptica do IFGW da Unicamp, em Campinas /SP, através de um sistema automatizado.

### **3.6. Dilatometria**

A dilatometria consiste em medir a dilatação linear de uma amostra enquanto sua temperatura é aumentada. Num determinado intervalo de temperatura, a inclinação da curva aumenta de forma mais pronunciada. A intersecção dos prolongamentos das “retas” com

diferentes inclinações fornece a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , como mostrado esquematicamente na Figura 3.16.



**Figura 3.16.** Esquema de uma curva dilatométrica de um vidro.

As medidas de dilatométrica foram realizadas em um equipamento da BP Engenharia, no Laboratório de Novos Materiais localizado nas dependências do departamento de Física da UNESP - Rio Claro.

A maioria dos materiais sólidos se expande quando é submetida a um aquecimento e se contrai quando é submetida um resfriamento [3.15]. Como todas as substâncias sólidas, o vidro se expande com o calor. A expansão do vidro é expressa pelo coeficiente de expansão,  $\alpha$ .

O coeficiente de expansão linear,  $\alpha$ , é definido como a fração do comprimento de uma peça de vidro, que aumenta ou diminui pela elevação ou diminuição de um grau de temperatura. Como a expansão não é uniforme em todas as temperaturas, deve-se indicar em qual intervalo de temperatura foi realizada a medida de expansão. A expressão matemática do coeficiente de expansão é:

$$\frac{\Delta L}{L_o} = \frac{L(T) - L_o}{L_o} = \alpha \Delta T \quad (3.21)$$

$$\alpha = \frac{1}{L_o} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (3.22)$$

onde  $\Delta L$  é a variação no comprimento da amostra,  $L_o$ , é o comprimento inicial,  $L$ , é o comprimento da amostra na temperatura  $T$ , e  $\Delta L$  é a variação do comprimento no intervalo de temperatura  $\Delta T$ . A unidade de medida de  $\alpha$  é  $[T]^{-1}$ .

Em um gráfico de dilatométrica, tem-se um intervalo de temperatura (50-500°C) em que a curva dilatométrica pode ser aproximadamente ajustada por uma reta. O coeficiente angular da reta,  $\alpha = (\Delta L/L_0) / \Delta T$ , é o coeficiente de expansão térmica no intervalo de temperatura considerado.

Pode-se calcular o valor do coeficiente de expansão térmica baseado no conhecimento dos componentes e suas respectivas concentrações. Um método simples, mas eficiente de se calcular o coeficiente de expansão é [3.7]:

$$\alpha = \sum_{i=1}^n \alpha_i c_i \quad , \quad (3.23)$$

onde  $\alpha_i$  são valores característicos de cada óxido e  $c_i$  é a concentração do óxido em mol % [3.7].

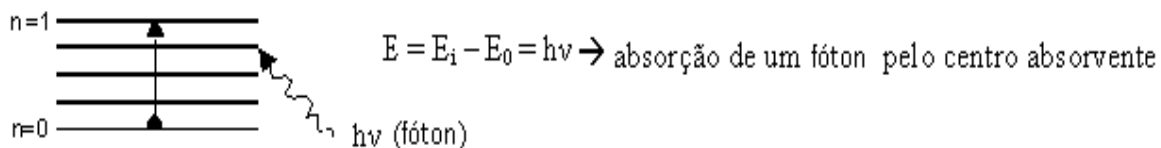
Os valores  $\alpha_i$  estão apresentadas para alguns componentes na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2.** Fatores necessários para calcular o coeficiente de expansão térmica,  $\alpha_i$ , através de alguns dos componentes constituintes dos vidros [3.7]. (a)  $\alpha_{\text{SiO}_2} = 10,5 - 0,1c_{\text{SiO}_2}$  para  $100 \geq c_{\text{SiO}_2} \geq 67\% \text{wt}$ ;  $\alpha_{\text{SiO}_2} = 3,8$  para  $c_{\text{SiO}_2} \leq 67$ .

Óxido	$\alpha_i \times 10^{-8} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ 20-300°C	Óxido	$\alpha_i \times 10^{-8} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ 20-300°C
SiO <sub>2</sub>	0,5-3,8 <sup>(a)</sup>	CaO	13,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-5,0	SnO <sub>2</sub>	-4,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-3,0	K <sub>2</sub> O	46,5
Na <sub>2</sub> O	39,5	MgO	6,0

### 3.7. Espectroscopia de Absorção Ótica

Os átomos ou moléculas possuem um número limitado de níveis energéticos quantizados, sendo o mais baixo denominado estado fundamental. Quando um feixe de radiação passa através de um meio material, pode ocorrer a absorção de uma parte desta radiação. O processo envolve uma transferência de energia para o sistema, com a conseqüente excitação dos átomos ou moléculas do sistema. A absorção ocorre se a energia do fóton excitador for igual à diferença de energia entre o estado fundamental e um estado excitado do centro absorvedor.



**Figura 3.17.** Níveis energéticos de um átomo ou molécula.

A espectroscopia de absorção óptica é um método baseado na propriedade que muitos materiais iônicos ou moleculares têm de absorver radiações de certos comprimentos de onda nas regiões ultravioleta e visível. É um processo específico, relacionado com a estrutura eletrônica da espécie iônica ou molecular envolvida. A absorção óptica apenas ocorre se determinados átomos ou moléculas constituintes do material possuírem dois níveis energéticos cuja diferença coincida com a energia de um determinado fóton incidente.

Do ponto de vista instrumental, definiu-se a faixa de comprimento de onda da região entre 180 nm e 850 nm, no ponto mais baixo, a absorção da radiação pelo ar torna-se excessiva. Comprimentos menores que 180 nm correspondem ao espectro ultravioleta no vácuo.

Os espectros atômicos vêm de transições eletrônicas entre os diferentes níveis. Os átomos na amostra absorvem energia radiante provocando excitação nos orbitais externos, cuja situação é instável, pelo que os elétrons voltam rapidamente ao estado fundamental. Simultaneamente, é emitido na forma de luz na região ultravioleta / visível o equivalente de energia recebido. A intensidade desta luz transmitida é governada pela fração de átomos excitados. Isto dependerá por sua vez, da energia radiante disponível na fonte de excitação e da diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental [3.15].

A absorção óptica de um determinado material está relacionada com a razão entre as intensidades de radiação incidente,  $I_0$ , e transmitida,  $I$ , através de uma espessura  $x$  do material, do coeficiente de extinção,  $a$ , e da concentração de centros absorvedores,  $c$ . Segundo a lei de Lambert Beer, estes parâmetros estão relacionados através da equação (3.24) [3.16]:

$$I = I_0 \cdot e^{-a \cdot c \cdot x} \quad , \quad (3.24)$$

O produto  $ac$  é conhecido como coeficiente de absorção linear,  $\alpha$ . Os espectrômetros geralmente medem a transmissão,  $(I/I_0)$  100, ou densidade ótica;

$$OD = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \alpha \cdot x \log_{10} e \quad , \quad (3.25)$$

Tendo-se o espectro da densidade ótica de um determinado material, é possível calcular o coeficiente de absorção linear:

$$a.c = \alpha = \text{Ln} \left( \frac{I_0}{I} \right) \cdot \frac{l}{d} = \frac{OD}{x \cdot \log_{10} e} \quad , \quad (3.26)$$

$$\alpha = \frac{2,303 \cdot OD}{x}$$

O espectrofotômetro utilizado foi um Varian Cary 50 (Ultravioleta – Visível), instalado no Laboratório de Novos Materiais, do Departamento de Física do IGCE – UNESP, em Rio Claro – SP.

### 3.8. Densitometria

A densidade de um material é definida como a massa de uma substância por unidade de volume, conforme apresentado na equação (3.27).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad , \quad (3.27)$$

Entretanto, a determinação do volume de um sólido irregular torna-se um obstáculo para utilizar a equação acima. Empregando-se o princípio de Arquimedes, este volume pode ser facilmente medido.

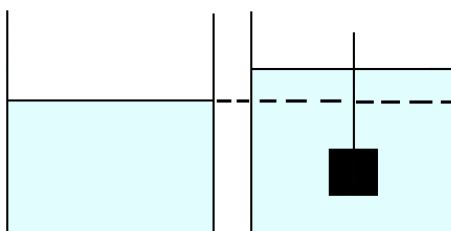
Segundo Arquimedes, um corpo total ou parcialmente imerso num fluido, sofre um empuxo, de baixo para cima, igual ao peso de fluido deslocado pelo corpo. Portanto, o empuxo é definido pela seguinte equação:

$$E = m_f \cdot g \quad (3.28)$$

onde  $m_f$  é a massa do fluido deslocado pelo corpo, e  $g$  é a aceleração da gravidade.



Para manter um corpo suspenso e em equilíbrio no fluido, deve-se aplicar uma força de igual intensidade e de sentido contrário ao peso aparente. Utilizando um fio de massa e volume desprezíveis para manter o corpo suspenso num fluido, a tração no fio será igual ao seu peso aparente como mostrado na Figura 3.18.



**Figura 3.18.** Esquema utilizado no princípio de Arquimedes.

Submergindo o sólido no fluido com massa específica  $\rho_s$ , pelo princípio de Arquimedes tem-se que o volume do fluido deslocado,  $V_f$ , é igual ao volume do sólido  $V_s$ . A massa específica do fluido deslocado é:

$$\rho_f = m_f / V_f \quad , \quad (3.29)$$

Como  $V_s = V_f$ , tem-se então:

$$\rho_s = (m_s / m_f) \cdot \rho_f \quad , \quad (3.30)$$

Onde  $m_f$  é a massa de fluido deslocado pelo sólido.

Neste experimento, foi utilizada uma balança Sartarius BL 2105, instalada no Laboratório de Vidros do Departamento de Física, IGCE – UNESP, em Rio Claro-SP. A resolução da balança é de 0,0001g.

Pode-se calcular o valor da densidade baseado no conhecimento dos componentes formadores do vidro e suas respectivas concentrações, conforme mostra a equação (3.31).

$$\rho = \rho_0 + \sum_{i=1}^n \rho_i c_i \quad , \quad (3.31)$$

onde  $\rho_0$  representa um valor constante,  $\rho_i$  são valores característicos de cada óxido exceto a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e  $c_i$  é a concentração do óxido em wt% [3.7].

Os valores  $\rho_i$  estão apresentados para alguns componentes na Tabela 3.3.

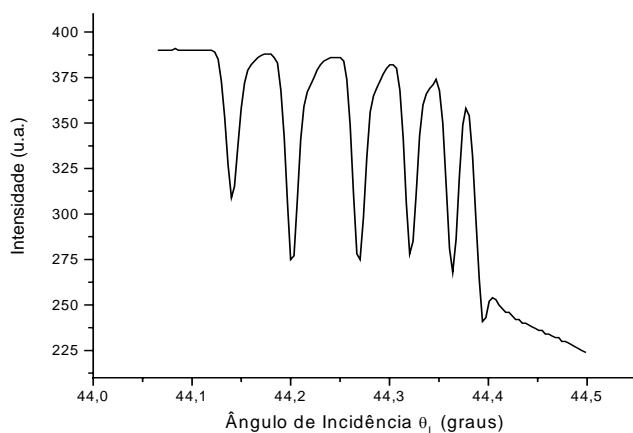


O feixe de luz refratado incide na superfície com  $n_2$ , podendo ser refletido quando  $\theta_p$  for maior que o ângulo crítico ou refratado quando menor. Se for refletido, o feixe de luz sai do prisma, seguindo o caminho (a) indicado na Figura 3.19. Se for refratado, o feixe se propaga no interior do material de índice de refração  $n_2$ , seguindo o caminho (b) na Figura 3.19. Este feixe refratado incide na interface  $n_2$ - $n_3$  e também poderá refratar ou refletir, dependendo basicamente da diferença entre os valores de  $n_2$  e  $n_3$ . Para valores muito próximos, ocorrerá a refração, de modo que o feixe de luz se propaga no interior do vidro, como mostrado no caso do percurso (c) mostrado na Figura 3.19. Para grandes diferenças de  $n_2$  e  $n_3$ , o feixe reflete na interface e criam-se os denominados modos guiados, pois os feixes ficam confinados na camada na superfície do substrato, como mostra o caminho (d) na Figura 3.19.

Foi utilizado o equipamento da Metricon mod. 2010 no Instituto de Química, UNESP, em Araraquara. O prisma utilizado foi um granada de gadolínio e gálio (GGG) com um índice de refração de  $n = 1,9644$ .

Os gráficos podem ser obtidos com polarizações TE e TM (transversal elétrica e magnética respectivamente) em função do ângulo de incidência no prisma.

Na Figura 3.20 estão mostrados gráficos da intensidade de luz que atravessa o sistema prisma-substrato, em função dos ângulos de incidência nos quais ocorrem os modos de guia, ou seja, onde a intensidade de luz transmitida apresenta redução acentuada da intensidade.



**Figura 3.20.** Gráfico característico obtido pela técnica de acoplamento de prisma.

### Referências do Capítulo 3

- [3.1] KITAJIMA, E. W., Leite, B. *Curso introdutório de microscopia eletrônica de varredura*. 2ª edição, NAP/MEPA ESALQ/USP, Piracicaba – SP. (1999).
- [3.2] GOLDSTEIN, J.I.; NEWBURY, D.E.; ECHLIN, P.; JOY, D.C.; ROMIG JR. A.D., LYMAN C.E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**, 2<sup>nd</sup> ed., Plenum Press, New York, 1992.
- [3.3] KANTON, J.E. Infrared microspectroscopy: A review of fundamentals and applications. **Micron**, v. 27, n. 5, p. 303-314, 1996.
- [3.4] ALMEIDA, R.M.; GUITON, T.A.; PANTANO, C.G. Detection of LO mode in v-SiO<sub>2</sub> by infrared diffuse reflectance spectroscopy. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 119, p. 238-241, 1990.
- [3.5] GEOTTI-BIANCHINI, F.; DE RIU, L.; GAGLIARDI, G.; GUGLIELMI, M.; PANTANO, C.G. New interpretation of the IR reflectance spectra of SiO<sub>2</sub>-rich films on soda-lime glass. **Glastech. Ber.**, v. 64, n. 8, p. 205-217, 1991.
- [3.6] VARSHNEYA, A. *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press, Boston, p. 456, 1994.
- [3.7] SCHOLZE, H. *Glass: Nature, Structure and Properties*. Springer-Verlag, New York, 1990.
- [3.8] FOSSA, J. S. **Medidas de Índice de Refração em Superfícies de Vidros**. Estágio de Iniciação Científica, IGCE – UNESP, Rio Claro-SP (2003).
- [3.9] TIPLER, P. A. *Física 2*. LTC, 4 ed., Rio de Janeiro (2000).
- [3.10] BACH, H., NEUROTH, N. *The Properties of Optical Glass* Springer 2 ed. 1998.
- [3.11] CORDEIRO, M. B. C.; SOUZA, D.R.; CESCATO, L. Sistema automatizado para medição do índice de refração de substratos e filmes dielétricos. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 14, n. 3, p. 72-78, 1999.
- [3.12] FOSSA, J. S. **Medida de índice de refração de superfície de vidros com gradiente de composição**. Relatório Científico N°1 FAPESP (Proc. N° 03/11918-7); IGCE – UNESP, Rio Claro-SP (2004).
- [3.13] Manual do Refratômetro de Abbe, Zeiss – Jena.
- [3.14] BEDRAN, M. L.; LESCHE, B. A origem física do ângulo de Brewster. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, n. 3, p. 308-310, 1997.
- [3.15] JUNIOR, W.D.C., **Materials Science and Engineering**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000.
- [3.16] BAMFORD, C.R., *Colour Generation and Control in Glass*, Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1984.

- [3.17] GONÇALVES, R. R. **Preparação e caracterização de filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos.** 2001. Tese (Doutorado), Instituto de Química, UNESP, Araraquara–SP, 2001.

## Capítulo 4

# Procedimento Experimental

### 4.1. Caracterização das Amostras

A pesquisa foi realizada empregando amostras de vidro plano comercial (VPC) e vidros sintetizados em nosso laboratório (VSL).

#### 4.1.1. Vidro Plano Comercial (VPC)

Os motivos que levaram a utilizar amostras de vidro plano comercial nesta pesquisa se devem aos seguintes fatores:

- Elevada planicidade e paralelismo das superfícies, característica do processo de fabricação por flotagem [4.1];
- Devido a este processo, uma das superfícies do vidro apresenta uma maior concentração de estanho [4.2-4.5];

Um dos métodos mais simples para identificar a superfície com maior concentração de estanho é através de tratamentos térmicos. Após manter a amostra numa temperatura acima da temperatura de transição vítrea, durante algumas horas, a superfície rica em estanho ficará rugosa, o que é mais facilmente observado ao microscópio ótico [4.2,4.6]. Esta rugosidade

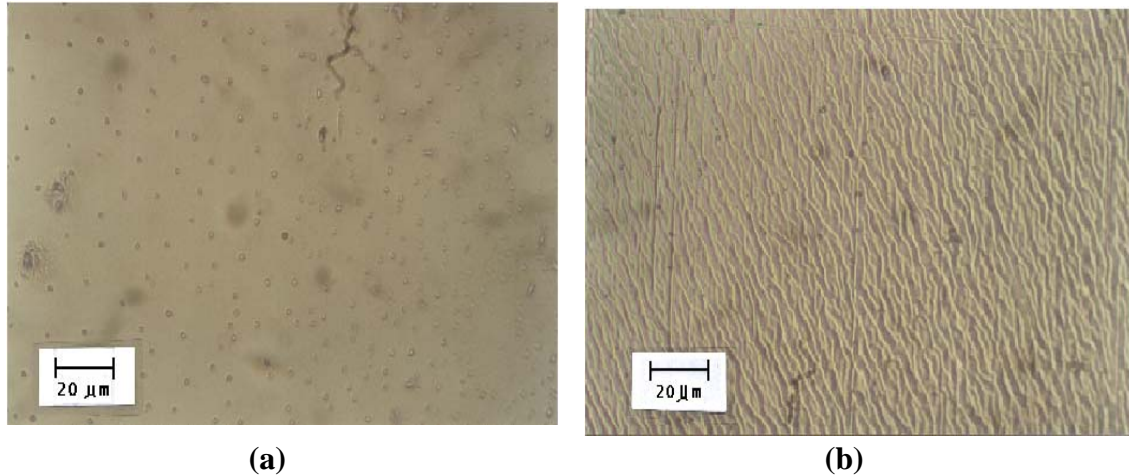
está relacionada com a oxidação do  $\text{Sn}^{2+}$  para  $\text{Sn}^{4+}$  na superfície do vidro durante seu reaquecimento. Segundo Frischat [4.2], o  $\text{Sn}^{4+}$  atua como formador de rede na estrutura do vidro, sendo responsável, portanto, pela alteração de algumas propriedades da superfície, como, por exemplo, a redução do coeficiente de expansão térmica e o aumento da viscosidade, do módulo de Young e da temperatura de transição vítrea.

Outra forma de diferenciar estas superfícies é que, após o tratamento térmico, a superfície deficiente em estanho apresenta um maior grau de cristalinidade, conforme estudos realizados por Deubener et al. [4.7].

Portanto, para iniciar os estudos com estas amostras, foi necessário identificar a superfície rica em estanho.

Antes de cortar uma chapa de vidro com espessura de  $(3,00 \pm 0,05)$  mm em peças menores, toda a superfície de um dos lados do vidro foi marcada com uma caneta para retroprojektor. Após cortar a chapa em peças menores, foram feitos chanfros nas quatro arestas das superfícies marcadas com a caneta utilizando uma lixadeira (Panambra/Struers DP9U). Dessa forma foi possível diferenciar as superfícies das amostras.

Destas peças menores, foram cortadas amostras utilizando um disco diamantado (0,4 mm de espessura) numa serra Buehler (Isomet), sempre usando água como agente lubrificante e refrigerador, tomando o cuidado para não perder os chanfros. Uma destas amostras foi limpa com álcool, seca com papel absorvente, acoplada em uma navícula com manta refratária (para melhor fixação) e levada a um forno de laboratório (Maitec, mod. FL-1300/7, ou EDG, mod 1800/3P-S) o qual foi aquecido a uma temperatura de  $700^\circ\text{C}$  durante 24 h. Após o resfriamento, dentro do forno, a amostra foi retirada e levada ao microscópio ótico (Jenavert, Carl Zeiss/Jena) para identificar o lado rico em estanho. Comparando os resultados com os obtidos por Williams et al [4.6], constatou-se um *enrugamento na superfície com chanfro* conforme mostra as micrografias da Figura 4.1, tiradas de uma câmera fotográfica acoplada ao microscópio ótico.



**Figura 4.1.** Amostra de vidro plano comercial tratada termicamente durante 24 h a 700°C. (a) sem chanfro; (b) com chanfro. As manchas maiores e mais escuras são artefatos do microscópio ótico.

Foram observados cristais na superfície sem chanfro, concordando com os resultados apresentados por Deubener et al. [4.7]. Comparando a morfologia destes cristais com os já conhecidos na literatura [4.7], percebe-se que eles são de cristobalita, que é uma das fases polimórficas da sílica,  $\text{SiO}_2$ .

#### 4.1.2. Vidros Sintetizados no Laboratório (VSL)

A finalidade de sintetizar vidros com diferentes porcentagens de estanho é estudar de forma sistemática a influência sobre a difusão dos íons no vidro.

Foram sintetizados vidros com as seguintes composições (mol%):  $22\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 70\text{SiO}_2 + x \text{SnO}_2$  (0 a 5% em massa). Utilizou-se como matéria prima o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Merck),  $\text{CaCO}_3$  (Mallinckrodt), quartzo moído (Mineração Jundu) e óxido de estanho (Cesbra). Esta composição foi escolhida por ser próxima a do vidro plano comercial variando apenas a composição de  $\text{SnO}_2$  (0 a 5 % em massa).

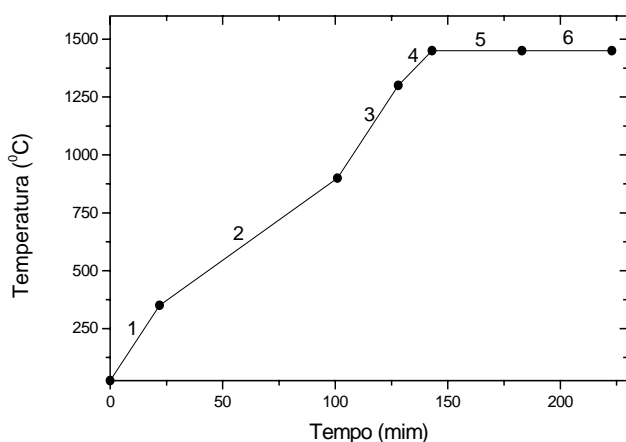
Na Tabela 4.1 estão apresentadas as composições (em %massa) dos vidros sintetizados.



**Tabela 4.1.** Composição nominal (calculada ) dos vidros sintetizados (em massa%)

Óxidos	Vidros					
	0	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	69,93	69,23	68,55	67,89	67,24	66,6
Na <sub>2</sub> O	22,40	22,18	21,96	21,74	21,54	21,33
CaO	7,67	7,59	7,52	7,44	7,37	7,30
SnO <sub>2</sub>	---	0,99	1,96	2,91	3,85	4,76

A fusão foi realizada em um cadinho de platina pura, num forno da Maitec (mod. FET-1600 Vertical) e seguindo o mesmo procedimento de aquecimento para todos os vidros, como representado na Figura 4.2. Ao atingir a temperatura de ~1400°C foi introduzido um homogeneizador, também de platina, no interior do vidro líquido. Este homogeneizador é colocado em rotação (~0,5 a 3 rpm) utilizando um motor elétrico acoplado acima do forno de fusão. Após aproximadamente 30-40 minutos, o homogeneizador é desligado, e o líquido fica em repouso por mais 30 a 40 minutos dentro do forno. Em seguida o vidro é vertido (Figura 4.3) em moldes de aço inox AISI 310 ou prensado entre chapas de aço inox AISI 304. As peças de vidro ainda quentes são levadas a um forno de laboratório, pré-aquecido até ~600°C, e depois de 5 a 30 minutos, este é desligado. Assim as amostras resfriam lentamente no interior do forno, de modo a minimizar as tensões mecânicas residuais, sendo estas verificadas através de polarizadores cruzados.



**Rampa 1.** 15°C/mim.

**Rampa 2.** 7°C/mim – intervalo de decomposição dos carbonatos.

**Rampa 3.** 15°C/mim.

**Rampa 4.** 10°C/mim.

**Rampa 5.** Homogenização do vidro

**Rampa 6.** Eliminação de bolhas.

**Temperatura de decomposição dos carbonatos:** Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 400°C,

CaCO<sub>3</sub>: 825°C, [4.8].

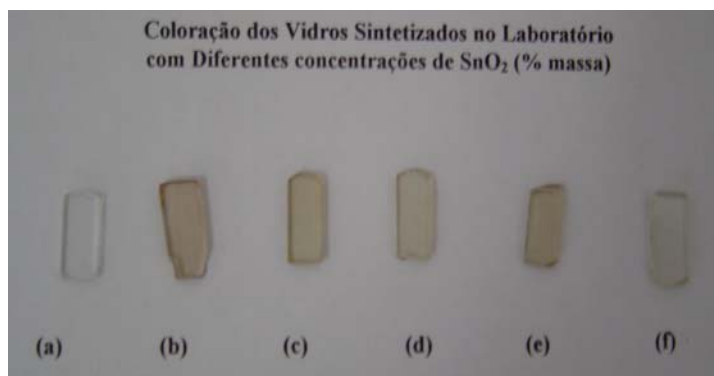
**Figura 4.2.** Procedimento de aquecimento dos vidros sintetizados no laboratório.



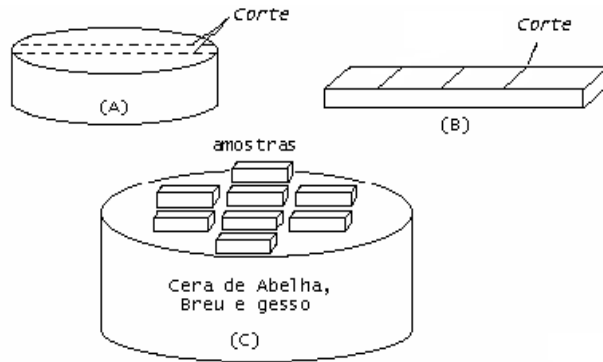
**Figura 4.3.** Um vidro prestes a ser vertido sobre chapa de aço inox.

Depois de resfriados, os vidros com estanho apresentaram coloração marrom. A intensidade da cor diminuiu com o aumento da concentração de  $\text{SnO}_2$  no vidro, como pode ser visualizado na Figura 4.4.

**Figura 4.4.** Coloração dos vidros sintetizados no laboratório, com diferentes concentrações de  $\text{SnO}_2$  (% massa): (a) 0; (b) 1; (c) 2; (d) 3; (e) 4; (f) 5.



O passo seguinte foi preparar amostras para a exposição aos vapores de  $\text{KNO}_3$ . De uma peça maior, vertida sobre um dos moldes de aço inox AISI 310 (Figura 4.5-a) foram cortadas pequenas amostras (Figura 4.5-b) e embutidas a uma mistura de cera de abelha, breu e gesso para facilitar a lapidação e o polimento de uma das superfícies (Figura 4.5-c). Foram utilizados abrasivos soltos de  $\text{SiC}$  sobre uma matriz plana de latão para a lapidação e  $\text{CeO}_2$  sobre uma matriz de piche para o polimento. Era importante conseguir superfícies paralelas, principalmente devido às medidas de dureza Vickers. Após o polimento, levou-se as amostras ao microscópio ótico, para verificar se as superfícies apresentavam um ótimo grau de polimento, necessário para as medidas de índice de refração. Também foram preparadas amostras para medidas de dilatométrica, visando determinar a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , e o coeficiente de expansão térmica dos vidros sintetizados. Estes resultados são apresentados posteriormente.

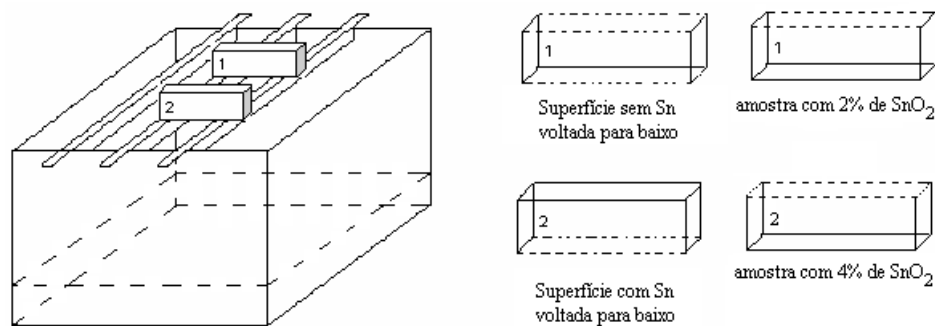


**Figura 4.5.** Preparação das amostras dos vidros sintetizados no laboratório: (a) corte a partir de uma peça maior; (b) corte de pequenas amostras; (c) embutimento das amostras na mistura de cera de abelha, breu e gesso.

Após o polimento, foi realizado um novo tratamento térmico nas amostras para minimizar as tensões mecânicas criadas na superfície durante a lapidação e o polimento. As amostras foram levadas ao forno de laboratório, onde foram aquecidas a uma temperatura em torno de  $500^{\circ}\text{C}$  e depois de aproximadamente 2 h o forno foi desligado e deixado resfriar naturalmente.

## 4.2. Disposição das Amostras e Temperatura de Exposição

Foi utilizado uma cuba retangular de aço inox (AISI 316, baixo teor de carbono), com hastes também de aço onde as amostras foram apoiadas, como mostra a Figura 4.6. A área das amostras era de aproximadamente  $(6 \times 15) \text{ mm}^2$ , variando somente a espessura (VPC = 3 mm, VSL  $\sim 1,5 \text{ mm}$ ).

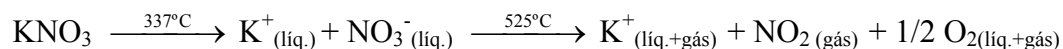


**Figura 4.6.** Esquema do porta-amostras (cuba de aço inox) e a disposição das amostras para a exposição aos vapores de  $\text{KNO}_3$ . Os chanfros feitos nas amostras estão representados pelas linhas tracejadas. (a) VPC; (b) VSL.

As amostras foram limpas com álcool isopropílico (Merck, p.a.) e secas com papel absorvente antes de colocá-las no porta-amostras. As amostras do VPC foram expostas aos pares, com cada uma das superfícies (com e sem Sn) voltadas para baixo, acima do sal fundido, e diferenciadas com chanfros feitos nas arestas, conforme mostrado na Figura 4.6 (a). O tempo máximo de exposição foi de 32 h, com amostras sendo retiradas a intervalos de 4 h.

No caso das amostras dos VSL, as amostras foram diferenciadas com chanfros feitos nas arestas, sendo estas colocadas no porta-amostra com a superfície polida voltada para baixo, acima do sal fundido, conforme a Figura 4.6 (b). O tempo de exposição foi de 8, 12, 16 e 32 h.

O  $\text{KNO}_3$  tem ponto de fusão em  $337^\circ\text{C}$ , e pode ser aquecido até  $525^\circ\text{C}$  sem que o mesmo se decomponha [4.9]. A reação de decomposição do sal ao ser aquecido é a seguinte:



A temperatura de exposição aos vapores de  $\text{KNO}_3$  foi de  $565^\circ\text{C}$  para o VPC e  $500^\circ\text{C}$  para os VSL. Estas temperaturas foram escolhidas por estar um pouco abaixo da temperatura de transição vítrea destes vidros,  $T_g = 580^\circ\text{C}$  para o VPC e  $T_g = 530^\circ\text{C}$  para o vidro com 0 % em Sn, medidas por dilatometria, conforme apresentado adiante.

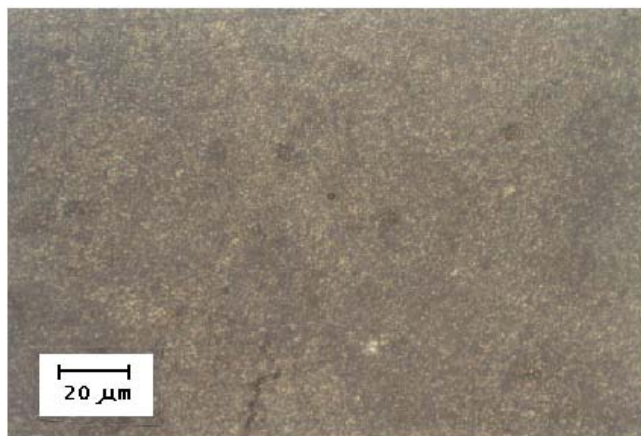
### 4.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Após a exposição das amostras aos vapores de  $\text{KNO}_3$ , estas foram retiradas do forno e resfriadas sobre uma peça de manta refratária, com a superfície diretamente exposta aos vapores voltada para cima, onde se observava uma película de sal depositada. As amostras foram embrulhadas com papel e guardadas em pequenos recipientes plásticos, tomando o cuidado para não perder a camada de sal depositada na superfície.

Antes de retirar esta camada, foram realizadas medidas de *espectroscopia no infravermelho*. As amostras foram ajustadas de modo que o feixe infravermelho incidisse sobre a região central. Os espectros foram obtidos com uma resolução da ordem de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , e foram feitos 16 *scans* (varreduras) por amostra.

Depois de obtidos os espectros, as amostras foram lavadas com água corrente, secas com papel para as medidas posteriores. Às medidas de *Microdureza Vickers* foram realizadas na região central das amostras após a lavagem com água corrente.

Foi verificado que após a exposição aos vapores as amostras ficaram opacas, perdendo o seu polimento inicial. Esta alteração foi provocada pelos vapores do sal, conforme apresentado na Figura 4.7.



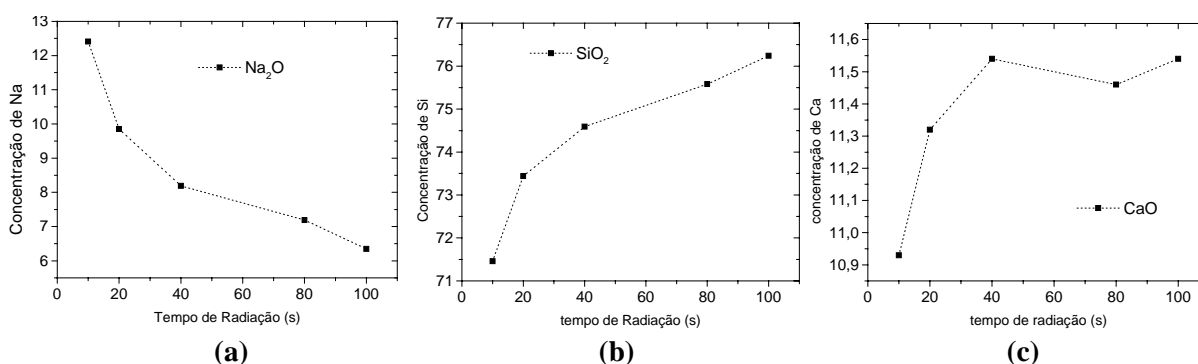
**Figura 4.7.** Micrografia da superfície do vidro plano comercial (com Sn), expostas aos vapores de  $\text{KNO}_3$  a uma temperatura de  $565^\circ\text{C}$ , durante 24 h.

A mesma alteração também ocorre na superfície nas demais amostras, expostas por diferentes tempos.

Após a realização das medidas de infravermelho e de microdureza, foram cortados dois pedaços da região central de cada amostra para realização das medidas de *EDS* e levantamento do *perfil de concentração* do íon difusor. Estas novas amostras tinham uma área de aproximadamente  $(4 \times 6) \text{ mm}^2$  e foram fixadas sobre um disco de alumínio de aproximadamente 1 pol. de diâmetro. Antes de iniciar as medidas de *EDS*, estas amostras foram recobertas com uma película de ouro conforme descrito na seção 3.2.

Durante as primeiras medidas de *EDS*, percebeu-se que a intensidade do pico do elemento  $\text{Na}^+$  no espectro diminuía com o tempo de irradiação dos elétrons (sendo este pontual). Isto fornecia diferentes valores da concentração, principalmente deste elemento, após a realização de cada medida, realizadas em uma mesma amostra (VPC sem Sn-original). O equipamento utilizado possibilita variar o tempo de irradiação sobre a amostra,

o que permitiu realizar gráficos em função da intensidade de alguns elementos, sendo estes apresentados na Figura 4.8.

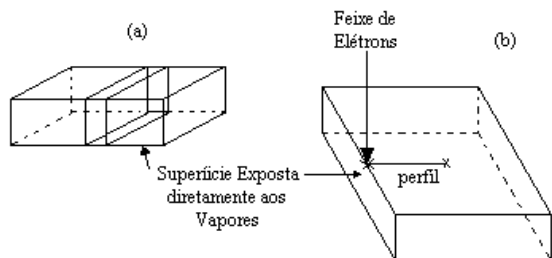


**Figura 4.8.** Intensidade de alguns elementos em função do tempo de irradiação (pontual) em uma mesma amostra (VPC sem Sn): (a) Na<sub>2</sub>O; (b) SiO<sub>2</sub>; (c) CaO. As linhas tracejadas são apenas um guia visual.

À medida que se aumenta o tempo de radiação sobre a amostra, a concentração de sódio diminui, ao contrário dos outros elementos que aumentam, a maior variação ocorre para a SiO<sub>2</sub>. Isto indica que ocorre a migração do sódio durante a realização destas medidas, concordando com resultados apresentados por Spray e Rae [4.10].

Optou-se em aumentar a área de incidência dos elétrons para aproximadamente (50 x 50) μm<sup>2</sup> e padronizar as medidas utilizando uma tensão de 15 kV, uma corrente de 80 mA e um tempo de radiação de 70 s. A partir disto, conseguiu-se obter uma reprodutividade dos valores das concentrações dos elementos, em medidas realizadas em uma mesma amostra.

Para obter os perfis de concentração, foram polidas faces perpendiculares às superfícies diretamente expostas aos vapores, como mostrado na Figura 4.9 (a). Após a obtenção de uma imagem, o feixe de elétrons foi deslocado ao longo da linha mostrada entre os “X” indicados na Figura 4.9 (b). Esta linha é perpendicular às superfícies expostas aos vapores, conforme mostra a Figura 4.9 (b).



**Figura 4.9.** (a) preparação da amostra para obtenção do perfil de concentração de alguns elementos vidros estudados; (b) Feixe de elétrons se deslocando ao longo da linha entre os X

Obtido o perfil de concentração, foi calculado o coeficiente de difusão através do método de Boltzmann-Matano. Optou-se em utilizar este método por acreditar que os íons ( $K^+$  neste caso) tenham mobilidades diferentes dentro do vidro, devido ao gradiente na concentração.

Os perfis foram normalizados a partir do valor da concentração do íon na superfície para a concentração inicial e da concentração do vidro original para a concentração no volume (ver Tabela 5.1).

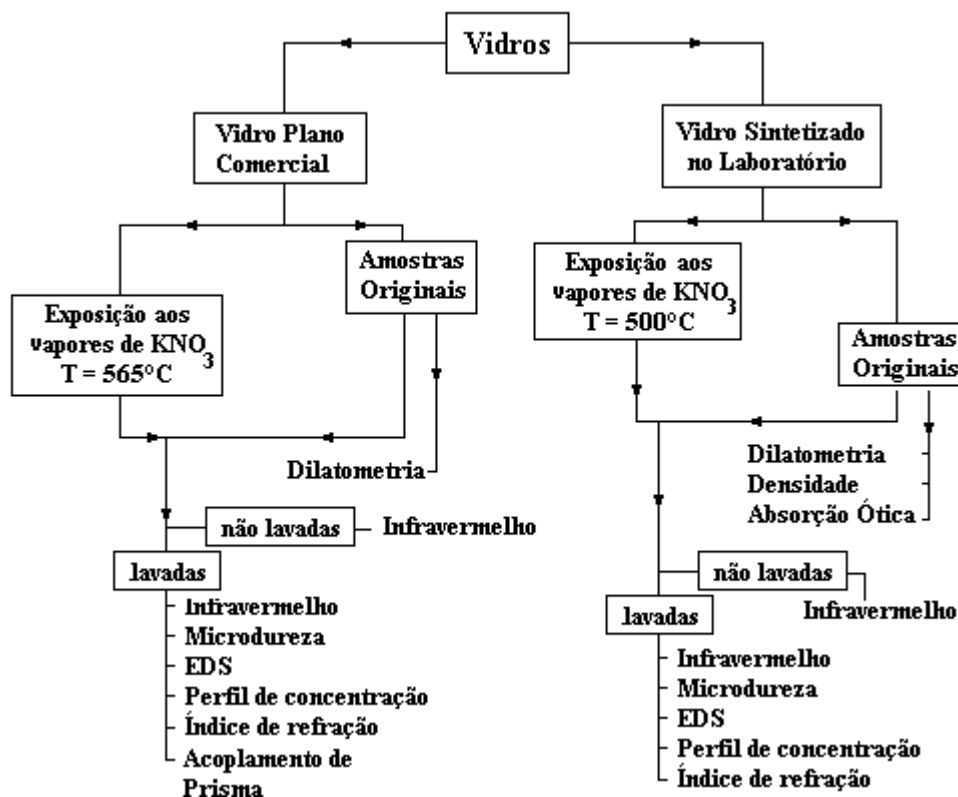
Para a realização das medidas de *índice de refração* e de *acoplamento de prisma*, necessitou-se cortar e polir amostras maiores, cerca de  $(20 \times 15) \text{ mm}^2$ . Nas medidas de índice de refração pelo método de Brewster e Abbe, necessita-se que a superfície analisada (exposta diretamente aos vapores de  $KNO_3$ ) esteja polida e a outra superfície desbastada (opaca). Como em nossos estudos, as amostras sofrem um despolimento (ver Figura 4.7), precisou-se polir as amostras de modo a minimizar a remoção de íons K depositado na superfície após a exposição. Desbastou-se a superfície exposta utilizando o SiC-1500 sobre uma matriz de latão. Após a lapidação, procedeu-se um polimento óptico realizado com óxido de cério,  $CeO_2$  sobre uma matriz de piche. Foi medida com um relógio comparador cód. 2119F (resolução  $1 \mu\text{m}$ ) e uma mesa de medição, também da Mitutoyo, cód. 215-151, a diferença entre a superfície “inicial” e a superfície após o polimento. A profundidade retirada foi em torno de  $10 \mu\text{m}$ . Esta remoção faz que não se meça o valor do índice da superfície após a exposição, mas sim a de uma região mais ao volume do vidro, ou seja, com uma concentração de K um pouco menor.

Para a realização das medidas de *dilatometria*, foram preparadas amostras com secção transversal da ordem de  $(5 \times 5) \text{ mm}^2$ , e comprimento de aproximadamente 50 mm. A taxa de aquecimento foi de  $10 \text{ }^\circ\text{C/mim}$ .

Nas medidas de *densidade*, foram lapidados cubos retangulares dos diferentes vidros estudados nesta pesquisa. O fluido utilizado foi água a 25°C. Nesta temperatura a sua massa específica é  $\rho_f = (0,9972 \pm 0,0001) \text{ g/cm}^3$  [4.11].

Amostras dos VSL foram lapidadas e polidas com uma área de aproximadamente (5 x 10) mm<sup>2</sup> para a realização das medidas de *absorção ótica*. A espessura, utilizada para determinar o coeficiente de absorção, conforme mostra a eq. (3.26), foi medida utilizando um relógio comparador.

Abaixo é apresentado um esquema onde são apresentadas as amostras estudadas, as preparações pelas quais passaram e as técnicas experimentais utilizadas para caracterizá-las, cujos resultados estão apresentados posteriormente neste trabalho.



## Referências do Capítulo 4

- [4.1] PILKINGTON, L.A.B. The float glass process. **Proc. Roy. Soc. London**, v. 314, p. 1-25, 1969.
- [4.2] FRISCHAT, G.H. Tin ions in float glass cause anomalies. **Compt. Rend. Chim.**, v. 5, n. 11, p. 759-763, 2002.



- [4.3] WANG, T. J. Penetration of tin in the surface of float glass. **Glass technology**, v. 38, n. 3, p. 104-106, 1997.
- [4.4] WILLIAMS, K. F.E.; JOHNSON, C. E.; GREENGRASS, J.; TILLEY, B. P.; GELDER, D.; JOHNSON, J. A. Tin oxidation state, depth profiles of Sn<sup>+2</sup> and Sn<sup>+4</sup> and oxygen diffusivity in float glass by Mossbauer spectroscopy. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 211, p. 164-172, 1997.
- [4.5] SIEGER, J. S. Chemical characteristics of float glass surface. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 19, p. 213-220, 1975.
- [4.6] WILLIAMS, K.F.E.; THOMAS, M.F.; GREENGRASS, J.; BRADSHAW, J.M. The effect of tin on the physical properties of the bottom surface of float glass and the origin of bloom. **Glass Technol.**, v. 40, n. 4, p. 103-107, 1999.
- [4.7] DEUBENER, J., BRÜCKNER, R., HESENKEMPER, H. Nucleation and crystallization kinetics on float glass surface. **Glastech. Ber.** v. 65, n. 9, p.256-265, 1992.
- [4.8] WINDHOLZ, M. (ed.), *The Merck Index – An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, 10<sup>th</sup> ed., Merck & Co., Inc., Rahway, 1983.
- [4.9] BARTHOLOMEW, R.F.; GARFINKEL, H.M. Chemical strengthening of glass. In: *Glass: Science and Technology*, Vol. 5 (eds: D.R. Uhlmann and N.J. Kreidl) Academic Press, New York, p. 217-270, 1980.
- [4.10] SPRAY, J. G.; RAE, D. A. Quantitative electron-microprobe analysis of alkali silicate glasses: a review and user guide. **The Canadian Mineralogist**. 33, 323-332 (1995).
- [4.11] PERRY, R.H.; CHILTON, C.H., *Chemical Engineers Handbook*, McGraw-Hill Kogakusha Ltda, Japan, 1973.

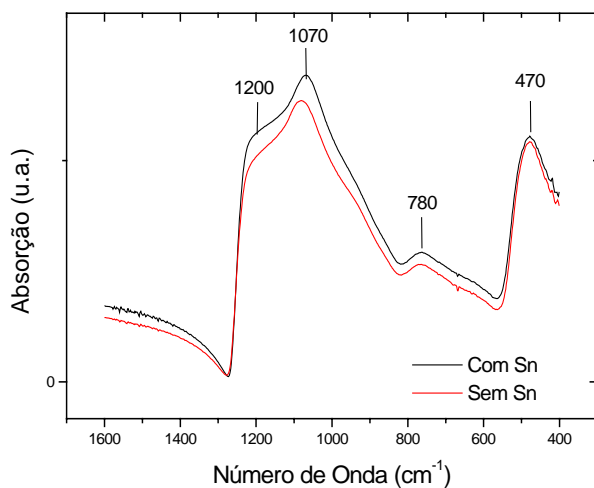
## Capítulo 5

### Resultados e Discussões

#### 5.1 Espectroscopia de Reflexão no Infravermelho (DRIFT)

##### 5.1.1. Vidro Plano Comercial (VPC)

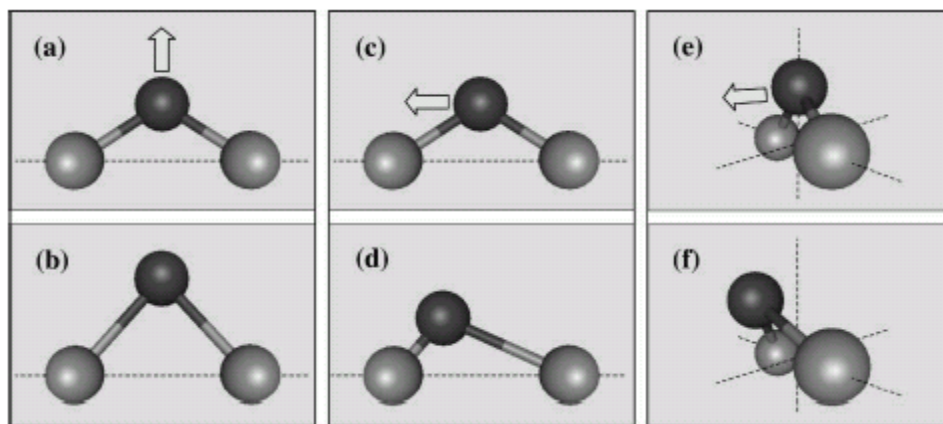
Na Figura 5.1 são apresentados os espectros de reflexão difusa (DRIFT) no infravermelho das superfícies sem e com estanho de uma amostra de VPC. Ocorrem bandas em torno de 470, 780 e 1070  $\text{cm}^{-1}$ , e um ombro por volta de 1200  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 5.1.** Espectros de reflexão difusa no infravermelho das superfícies com e sem Sn de um VPC (3 mm de espessura).

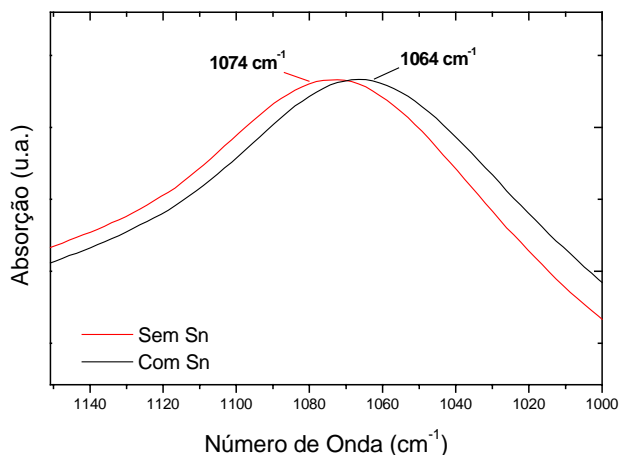
Fazendo uma analogia com espectros de reflexão da sílica vítrea,  $\nu$ -SiO<sub>2</sub>, estas bandas têm as seguintes atribuições [5.1-5.3]:

- 780 cm<sup>-1</sup>: estiramento simétrico ("bending") de oxigênios ponteantes, Si–O–Si, ao longo de um eixo que bissecta o ângulo destas ligações (Figura 5.2 (a) e (b));
- 1070 cm<sup>-1</sup>: modo transversal ótico (TO) das vibrações de estiramento assimétrico dos oxigênios ponteantes nas ligações Si–O–Si (Figura 5.2 (c) e (d));
- 1200 cm<sup>-1</sup>: modo longitudinal ótico (LO) das vibrações de estiramento assimétrico dos oxigênios ponteantes nas ligações Si–O–Si paralelamente a um eixo interligando os átomos de Si adjacentes (Figura 5.2 (c) e (d)).
- 470 cm<sup>-1</sup>: balanço ("rocking") dos átomos de oxigênio das ligações Si–O–Si em torno de um eixo interligando os átomos de Si adjacentes (Figura 5.2 (e) e (f));



**Figura 5.2.** Esquema representando o movimento vibracional dos átomos de oxigênio (escuro) ligados aos átomos de silício (claro). (a, b) 780 cm<sup>-1</sup>; (c, d) 1070 cm<sup>-1</sup> e 1200 cm<sup>-1</sup>; (e, f) 470 cm<sup>-1</sup> (reproduzido de [5.4]).

Percebe-se uma diferença nos espectros das superfícies com e sem Sn das amostras originais de VPC, principalmente na banda em torno de 1070 cm<sup>-1</sup>, conforme mostra a Figura 5.1. A superfície com estanho apresenta um deslocamento de 10 a 15 cm<sup>-1</sup> para frequência menores do que a superfície sem estanho, como apresentado na Figura 5.3.



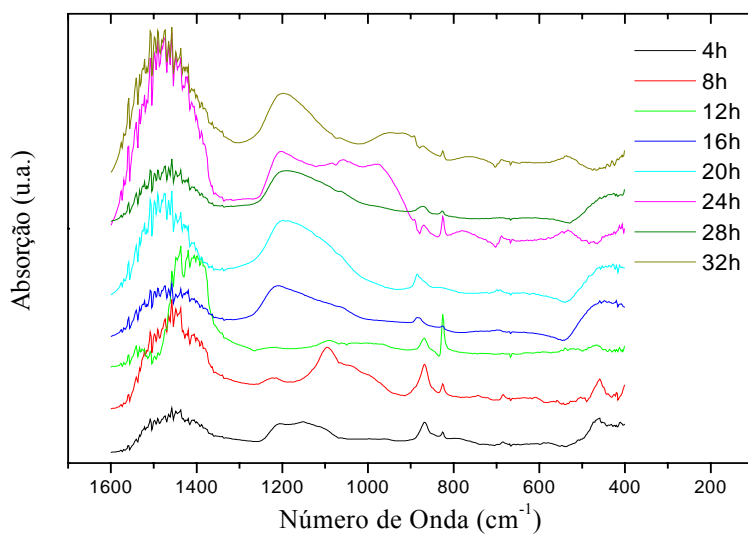
**Figura 5.3.** Espectros de reflexão difusa no infravermelho das amostras originais de VPC.

Estas medidas foram realizadas em outros vidros planos com diferentes espessuras e os espectros obtidos confirmam o resultado apresentado na Figura 5.1 e 5.3, isto é, a superfície com Sn apresenta um deslocamento para frequências menores.

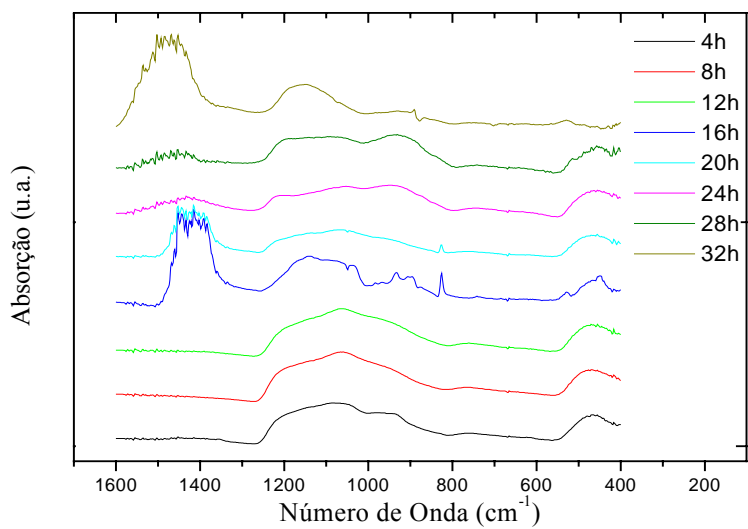
Desta maneira, a medida de espectroscopia de reflexão no infravermelho é outra técnica alternativa que pode ser utilizada para diferenciar as superfícies com e sem Sn, de qualquer vidro plano comercial.

### **Exposição aos vapores de $\text{KNO}_3$**

As Figuras 5.4 (a) a 5.4 (d) mostram espectros de reflexão no infravermelho das superfícies (sem e com estanho) do vidro plano comercial, expostas aos vapores de  $\text{KNO}_3$  a uma temperatura de  $565^\circ\text{C}$ , por diferentes intervalos de tempos, antes e após a remoção da camada do sal com água corrente.

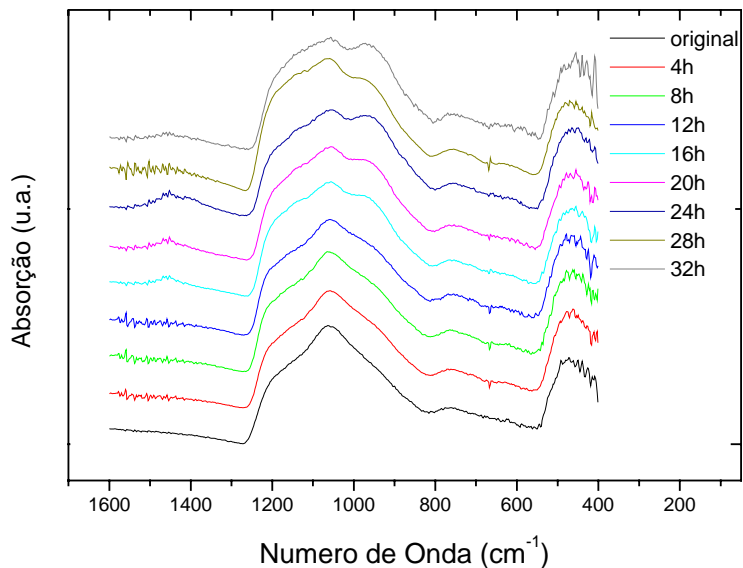


(a)

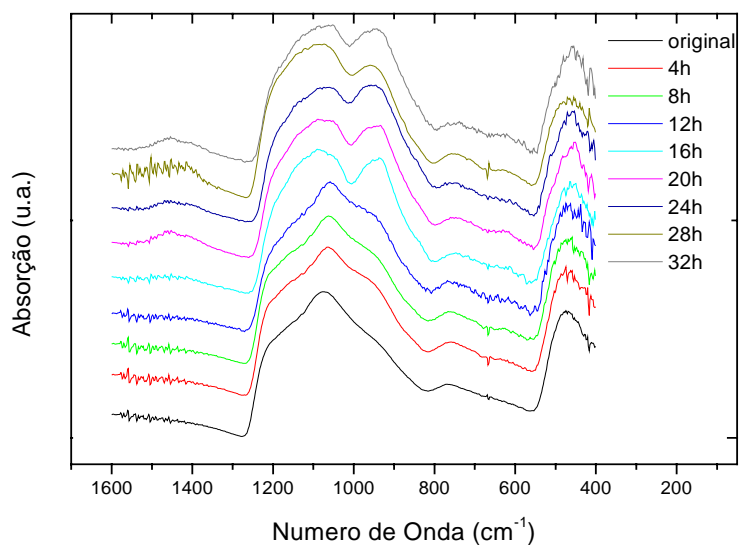


(b)

**Figura 5.4.** Espectros de reflexão difusa no infravermelho das superfícies expostas aos vapores de KNO<sub>3</sub> a uma temperatura de 565°C, durante intervalos de tempos diferentes. Os espectros foram normalizados e deslocados verticalmente para melhor visualização: (a) *antes* da remoção do sal, superfície *com* Sn; (b) *antes* da remoção do sal, superfície *sem* Sn;



(c)

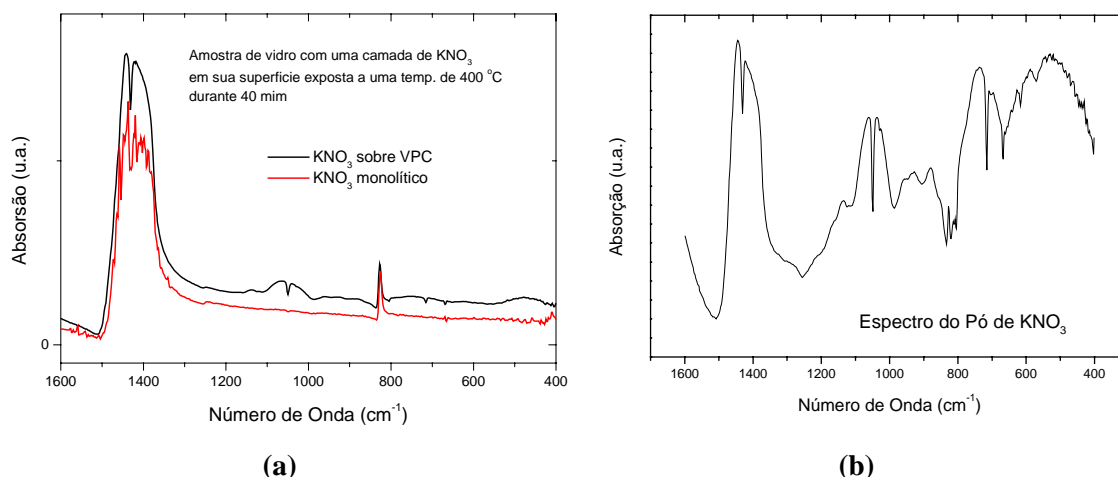


(d)

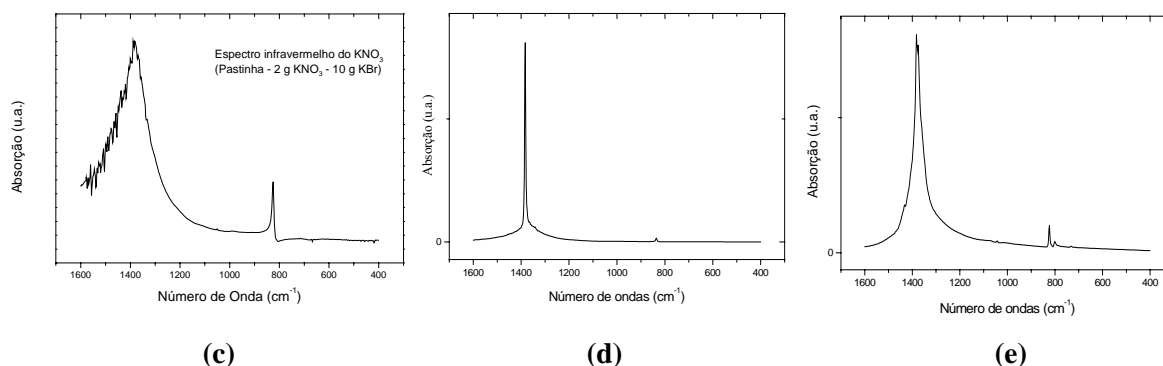
**Figura 5.4. (continuação)** Espectros de reflexão difusa no infravermelho das superfícies expostas aos vapores de  $\text{KNO}_3$  a uma temperatura de  $565^\circ\text{C}$ , durante intervalos de tempos diferentes. Os espectros foram normalizados e deslocados verticalmente para melhor visualização: (c) após a remoção do sal, superfície *com* Sn; (d) após a remoção do sal, superfície *sem* Sn.

Antes da remoção da película de sal foram observadas bandas principalmente em torno de 1450 e 820  $\text{cm}^{-1}$ , que desaparecem quando as amostras eram lavadas com água corrente e seca.

Portanto estas bandas podem ser atribuídas a uma película de material, possivelmente vapor de  $\text{KNO}_3$  adsorvida e condensada nas superfícies das amostras. Para tirar esta dúvida, foram medidos os espectros de uma película de  $\text{KNO}_3$  (produzida pela fusão de  $\text{KNO}_3$  diretamente sobre uma amostra de VPC), de uma amostra monolítica de  $\text{KNO}_3$  e do pó de  $\text{KNO}_3$ . Também foram preparadas pastilhas de KBr com  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{AgNO}_3$ . Os espectros são mostrados nas Figuras 5.5.



**Figura 5.5.** (a) Espectros de reflexão difusa de  $\text{KNO}_3$  fundido sobre uma amostra de VPC, e de uma amostra monolítica do sal; (b) espectros de reflexão difusa do pó de  $\text{KNO}_3$



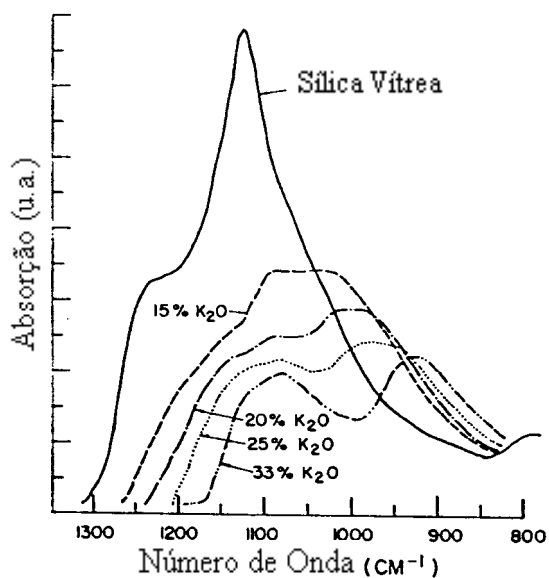
**Figura 5.5. (continuação)** Espectros de absorção de: (c)  $\text{KNO}_3$ ; (d)  $\text{NaNO}_3$ ; (e)  $\text{AgNO}_3$  em pastilha de KBr, (obtido por transmissão).

Segundo estes espectros, os íons nitratos são responsáveis pela banda larga e intensa em torno de  $1400\text{ cm}^{-1}$  e por outra mais estreita e de menor intensidade em  $825\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas coincidem com aquelas obtidas nos espectros da película adsorvida na superfície dos vidros antes da sua remoção.

Após a remoção desta película com água corrente, foram obtidos novos espectros onde as bandas mencionadas acima desaparecem. Porém ocorre o aparecimento do ombro em torno de  $950\text{ cm}^{-1}$ , que tem sua intensidade aumentada com o tempo de exposição aos vapores de  $\text{KNO}_3$ . Na superfície sem Sn o ombro torna-se uma banda bem definida a partir de 16 h, enquanto na superfície com Sn esta banda se manifesta somente a partir de 32 h. Na superfície sem Sn a banda em torno de  $1070\text{ cm}^{-1}$  se desloca para frequências menores, o que não ocorre para a superfície com Sn.

A banda em torno de  $950\text{ cm}^{-1}$  está presente em espectros de reflexão de vidros de silicatos com elevados teores de óxidos modificadores ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$ , p. ex.) [5.5-5.7]. Portanto esta banda é devida a vibrações de estiramento de oxigênios não-ponteantes em ligações  $\text{Si}-\text{O}^-\text{AM}$  (M: íon de metal alcalino ou alcalino-terroso).

O aumento do número de oxigênios não-ponteantes provoca o aumento da intensidade da banda em torno de  $950\text{ cm}^{-1}$ , como mostram os resultados obtidos por Sanders et al. [5.5].



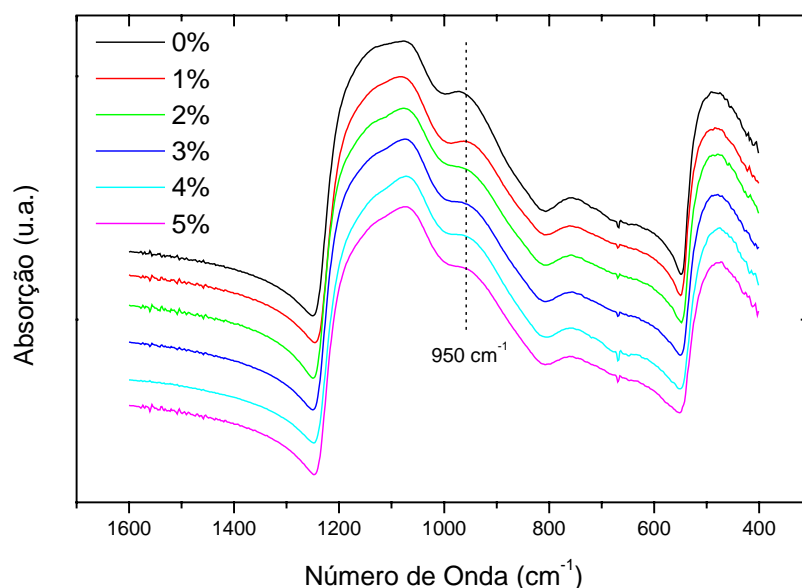
**Figura 5.6.** Espectros de absorção de vidros contendo inicialmente  $\text{SiO}_2$  e adicionando íons modificadores ( $\text{K}_2\text{O}$ ) a esses vidros (reproduzido de [5.5]).



Outra modificação observada na Figura 5.6 é que na medida em que se adiciona íons modificadores no vidro, a banda em inicialmente em torno de  $1070\text{ cm}^{-1}$  se desloca para frequências menores.

### 5.1.2. Vidros Sintetizados no Laboratório (VSL)

Na Figura 5.7 são apresentados os espectros de reflexão difusa (DRIFT) no infravermelho das superfícies originais dos vidros sintetizados no laboratório, isto é, que não foram expostos aos vapores de  $\text{KNO}_3$  e que servirão de base nas comparações dos espectros obtidos após a exposição. As principais bandas que ocorrem nos VSL são as que também ocorrem no VPC, pois suas composições são próximas.

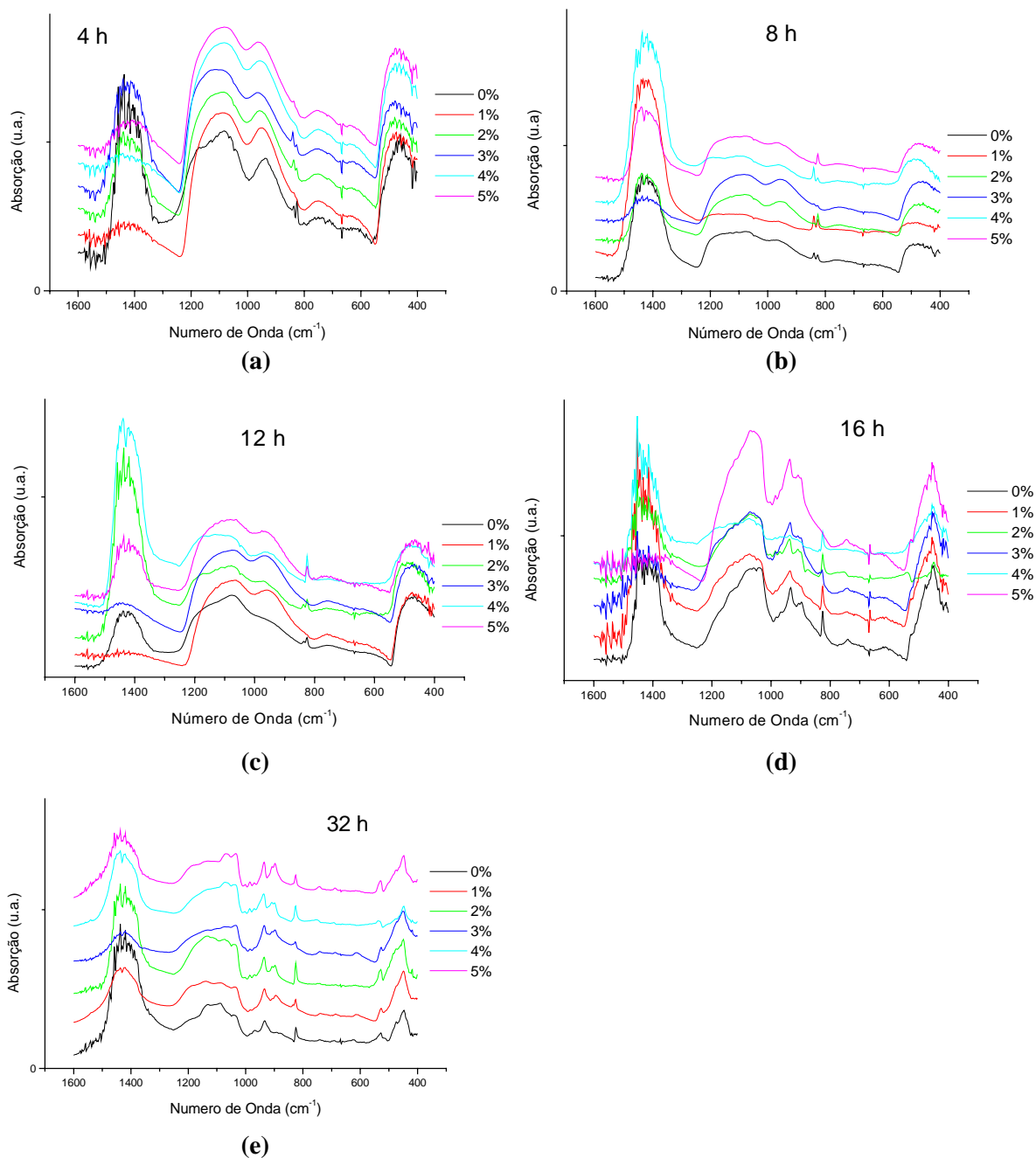


**Figura 5.7.** Espectros no infravermelho de reflexão difusa dos vidros sintetizados no laboratório.

Fazendo uma analogia com os espectros obtidos por Sanders et al. [5.5], o aumento da concentração de  $\text{SnO}_2$  é análoga ao aumento de teor de  $\text{SiO}_2$ : o número de oxigênios ponteantes aumenta, diminuindo a intensidade da banda em  $950\text{ cm}^{-1}$ .

### **Exposição aos Vapores de $\text{KNO}_3$**

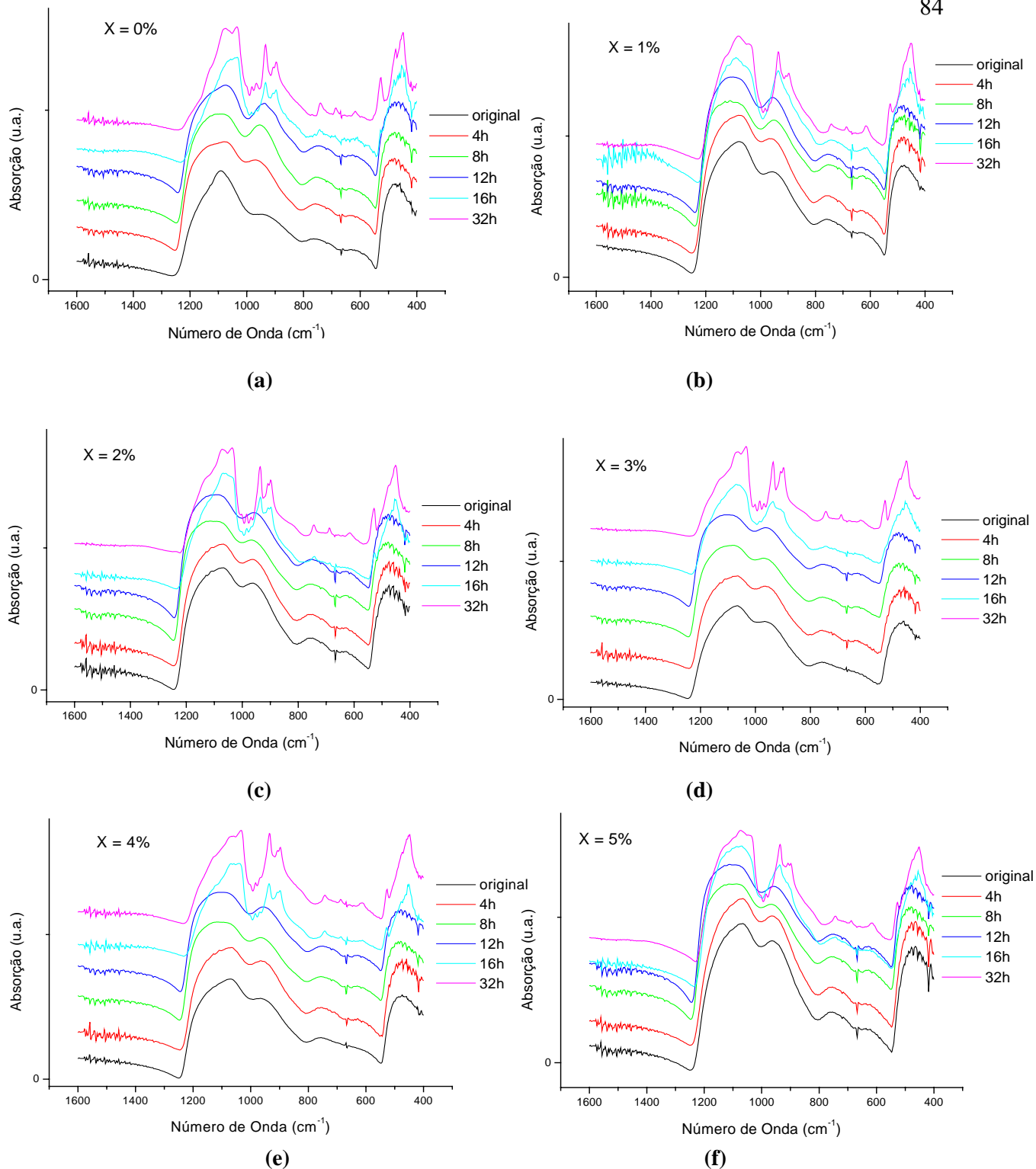
A Figura 5.8 mostra espectros de reflexão no infravermelho das amostras dos VSL expostas aos vapores de  $\text{KNO}_3$  a uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$  durante diversos intervalos de tempo, antes da remoção da camada de sal absorvida na superfície.



**Figura 5.8.** Espectros de reflexão difusa no infravermelho das amostras dos VSL (com diferentes concentrações de SnO<sub>2</sub>), expostas aos vapores de KNO<sub>3</sub>, antes da remoção da camada do sal depositada a 500°C. Os espectros foram normalizados e deslocados verticalmente para melhor visualização. Os tempos de exposição foram (a) 4 h; (b) 8 h; (c) 12 h; (d) 16 h; (e) 32 h.

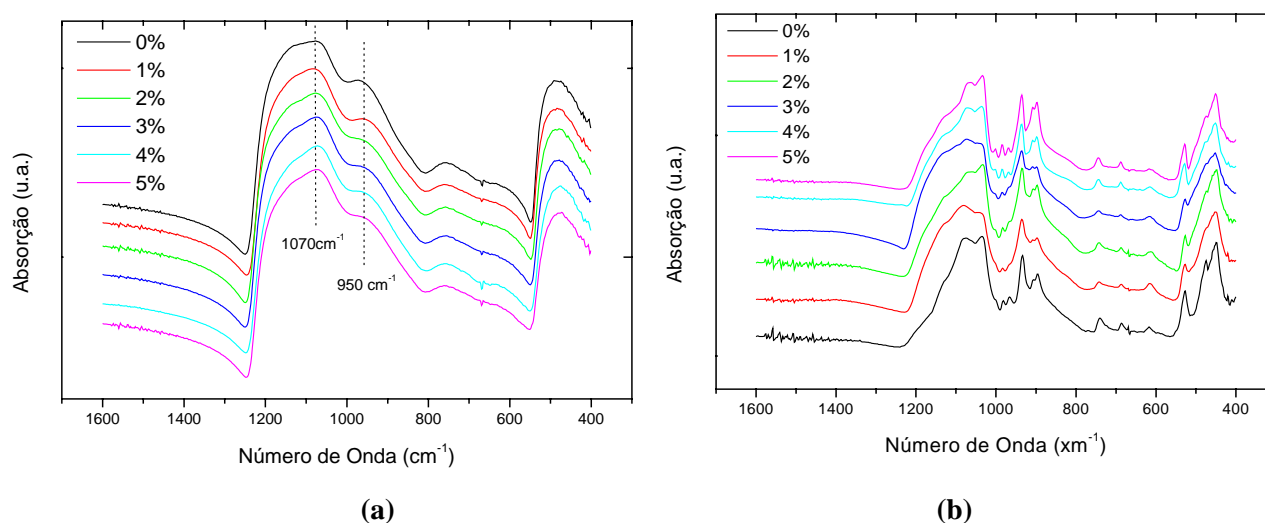
Antes da remoção da película de sal foram observadas bandas diferentes daquelas do vidro original em torno de 1400 e 820  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas são devido ao sal adsorvido na superfície, conforme apresentado na Figura 5.5.

Para melhor visualizar as modificações ocorridas nas superfícies dos vidros, foram colocados em um gráfico, os espectros da mesma concentração de Sn, mas com diferentes tempos de exposição. Estes espectros estão mostrados na Figura 5.9.



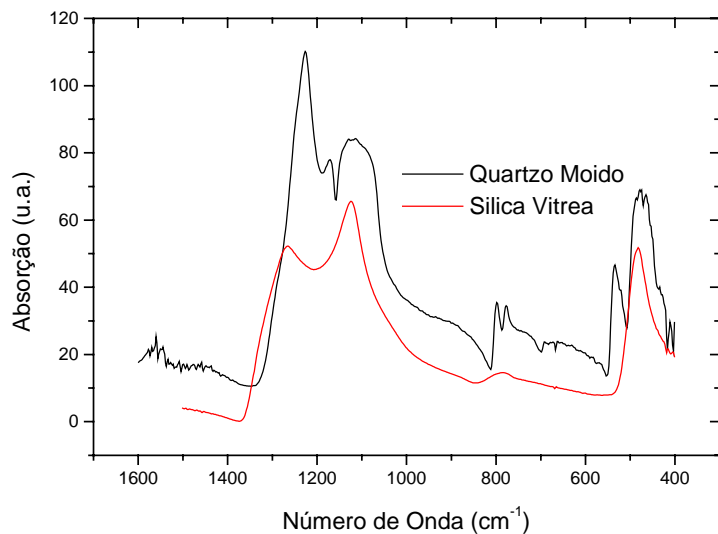
**Figura 5.9.** Espectros de reflexão difusa no infravermelho das amostras dos VSL (com  $x\%$  em massa de  $\text{SnO}_2$ ), expostas aos vapores de  $\text{KNO}_3$  durante diversos intervalos de tempo a  $500^\circ\text{C}$ , após a remoção da camada do sal depositada. Os espectros foram normalizados e deslocados verticalmente para melhor visualização.  $x =$  (a) 0; (b) 1; (c) 2; (d) 3; (e) 4; (f) 5.

Após a remoção da camada de sal, os espectros tornam-se diferentes daqueles das amostras originais, principalmente nos vidros com 0 a 2 % em massa de  $\text{SnO}_2$ . As alterações mais acentuadas ocorrem em torno de  $950 \text{ cm}^{-1}$ , onde o ombro da amostra original se transforma numa ou em mais bandas com o aumento do tempo de exposição aos vapores do sal. Como esta banda está relacionada com o estiramento de oxigênios não ponteantes, pode-se inferir que o número destas ligações aumentou com o tempo de exposição. Nos demais espectros (3 a 5%) não se observam modificações significativas com o tempo de exposição a não ser para tempos acima de 12 h, onde as bandas em  $950$  e  $1070 \text{ cm}^{-1}$  transformaram-se em picos bem definidos conforme mostrado na Figura 5.10.



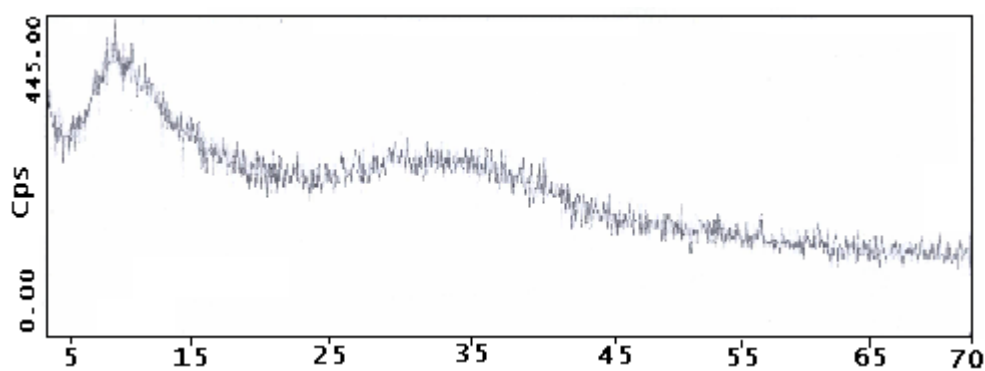
**Figura 5.10.** Espectros de reflexão difusa no infravermelho das superfícies dos vidros sintetizados no laboratório, contendo diversas concentrações de  $\text{SnO}_2$ : (a) superfícies originais, (b) superfícies expostas aos vapores de  $\text{KNO}_3$  a uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$  durante 32 h.

O estreitamento destas bandas sugere a ocorrência de um aumento no grau de ordenamento (cristalização) nas superfícies dos vidros, como se pode observar em todos os espectros das amostras expostas durante 32 h (Fig. 5.10 (b)). Comportamento semelhante é verificado comparando-se os espectros da sílica vítrea e do quartzo moído, como mostrado na Figura 5.11.



**Figura 5.11.** Comparação entre os espectros de reflexão difusa no infravermelho de quartzo moído e da sílica vítrea. Nota-se o desdobramento das bandas do quartzo em relação às da sílica vítrea, especialmente em 490, 780 e 1160  $\text{cm}^{-1}$ .

Isto leva a especular sobre a ocorrência de cristalização superficial nas amostras expostas após 12 h. Observações ao microscópio ótico foram realizadas e constatam as mesmas agressões apresentadas na Figura 4.7. Medidas de difração de raios-X também foram realizadas nestas amostras e não detectaram nenhum sinal de cristalização. As medidas de difração de raios-X foram realizadas no equipamento Diffraktometer D 500 Siemens, tubo de cobalto ( $\lambda_{K\alpha} = 1,7893 \text{ \AA}$ ) e filtro de ferro, localizado no Departamento de Petrologia e Metalogenia, UNESP, Rio Claro – SP. Na Figura 5.12 é apresentado o difratograma obtido para a superfície de uma amostra de VSL (0% Sn) exposta aos vapores  $\text{KNO}_3$  a uma temperatura de 500°C por 32 h.



**Figura 5.12.** Difratograma da superfície de uma amostra maciça e VSL (0% Sn) exposta aos vapores  $\text{KNO}_3$  a uma temperatura de 500°C por 32 h.

Uma possível explicação para este fato é que houve a formação de uma fina camada cristalizada na superfície destas amostras. Como somente a radiação infravermelha detectou esta camada cristalizada, pode-se pressupor que esta seja de apenas alguns microns. Como a profundidade de penetração dos raios-X é maior que a da radiação infravermelha devido a sua maior energia, a interação com uma camada mais amorfa do volume do vidro é maior, justificando a ausência do sinal de cristalização no difratograma apresentado na Figura 5.12.

## 5.2. Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

### 5.2.1. Vidro Plano Comercial (VPC)

A Tabela 5.1 mostra os resultados semiquantitativos da porcentagem em massa dos principais óxidos dos elementos do vidro plano comercial (superfície sem e com Sn), sendo estes valores fornecidos pelo software do equipamento, já com as correções ZAF, e para os elementos ligados ao oxigênio ( $O^{-2}$ ) e normalizados por estequiometria.

**Tabela 5.1.** Resultados semiquantitativo dos elementos do VPC. (a) Referentes a linha  $K_{\alpha}$ . (b) Referente a linha  $L_{\alpha}$ .

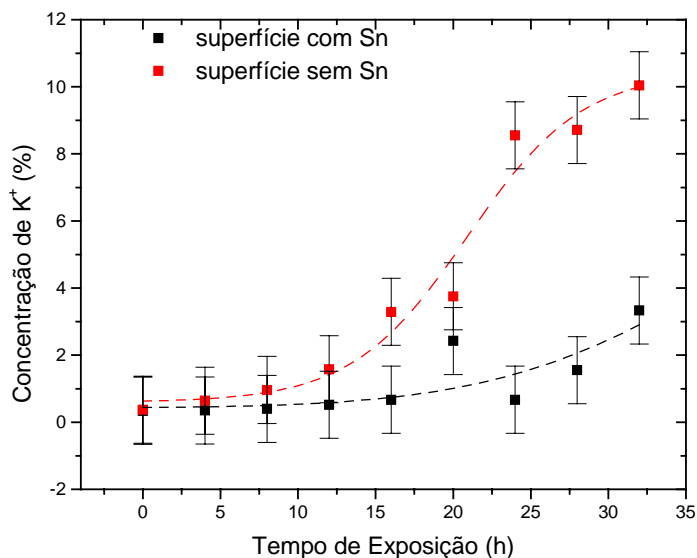
Elementos <sup>(a)</sup>	Superfície Sem Sn (%wt)	Superfície Com Sn (%wt)
Na	11,68	11,77
Mg	3,56	3,59
Al	0,35	0,86
Si	72,67	70,47
K	0,38	0,30
Ca	11,36	10,97
Sn <sup>(b)</sup>	0,00	2,04

EDS é outra técnica experimental que pode ser aplicada para diferenciar as superfícies sem e com Sn do VPC.

### Exposição aos vapores de $KNO_3$

A Figura 5.13 mostra o gráfico da concentração de íons  $K^+$  nas superfícies das amostras de VPC expostos aos vapores de  $KNO_3$  (após lavagem) em função do tempo de exposição a uma temperatura de  $565^{\circ}C$ .





**Figura 5.13.** Concentração de íons  $K^+$  nas superfícies de amostras de VPC (sem e com estanho) em função do tempo de exposição aos vapores de  $KNO_3$  a uma temperatura de  $565^\circ C$ . As retas tracejadas são apenas para guia visual.

Na medida em que aumenta o tempo de exposição aos vapores de  $KNO_3$ , aumenta a concentração de íons  $K^+$  na superfície das amostras. Esse aumento é mais acentuado na superfície sem estanho, chegando a atingir valores em torno de 10% em massa na amostra exposta por 32 h. Para a superfície com Sn este valor é em torno de 3% para o mesmo tempo de exposição. Portanto estes resultados são um indicio de que o Sn pode estar atuando como um bloqueador na difusão iônica.

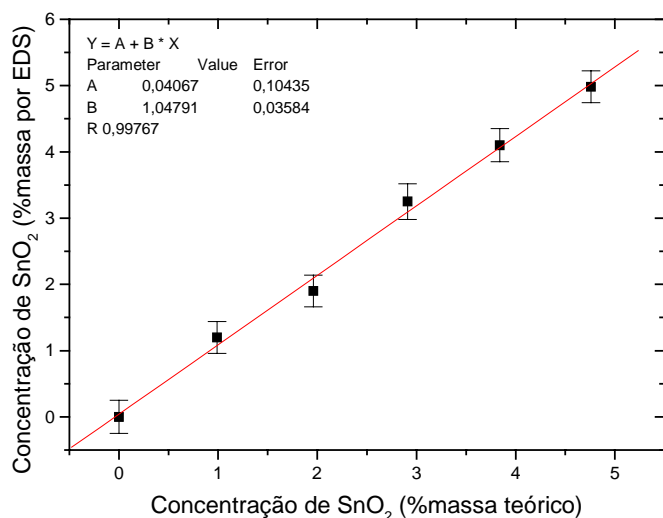
### 5.2.2. Vidros Sintetizados no Laboratório (VSL)

A Tabela 5.2 mostra resultados semiquantitativos da porcentagem em massa dos principais óxidos dos elementos das amostras originais dos vidros sintetizados no laboratório.

**Tabela 5.2.** Resultados semiquantitativos dos elementos constituintes do VSL. (a) referentes a linha  $K_a$ ; (b) referente a linha  $L_a$ ; (c) referente a Tabela 4.1.

Elementos <sup>(a)</sup>	Vidros					
	0%	1%	2%	3%	4%	5%
Na	17,74	18,49	18,25	18,53	18,55	19,01
Si	74,83	71,97	72,25	70,36	69,91	68,81
Ca	7,43	8,34	7,60	7,86	7,18	7,20
Sn <sup>(b)</sup>	0,00	1,20	1,90	3,25	4,10	4,98
Sn <sup>(c)</sup> (valores corrigidos)	0	0,99	1,96	2,91	3,85	4,76

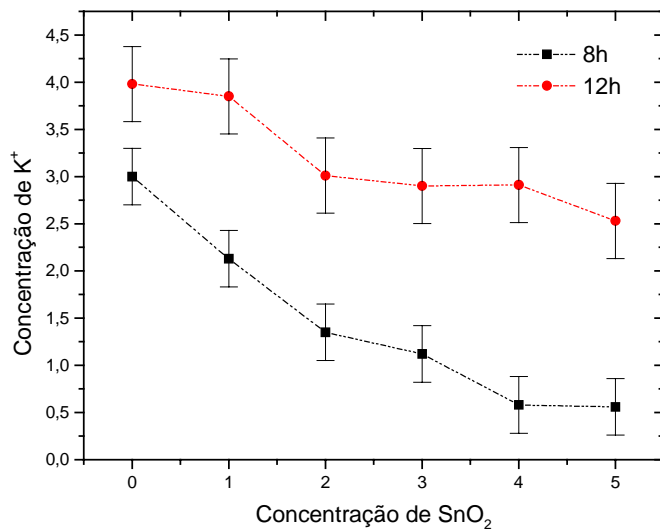
Percebe-se uma linearidade entre as concentrações de Sn colocadas no vidro e as medidas por EDS. Esta proporcionalidade está representada na Figura 5.14.



**Figura 5.14.** Concentração de Sn medida por EDS em função da concentração de Sn corrigida. A incerteza destas medidas é fornecida pelo próprio equipamento.

### Exposição aos vapores de $\text{KNO}_3$

A seguir, estas amostras foram expostas aos vapores de  $\text{KNO}_3$  a uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$  durante 8 e 12 h. Estas medidas não foram realizadas nas amostras expostas por 16 e 32 h devido a cristalização na superfície, conforme mostrado na Figura 5.10 (b). A Figura 5.15 mostra o gráfico da concentração dos íons  $\text{K}^+$  na superfície dos VSL em função da concentração de  $\text{SnO}_2$ .

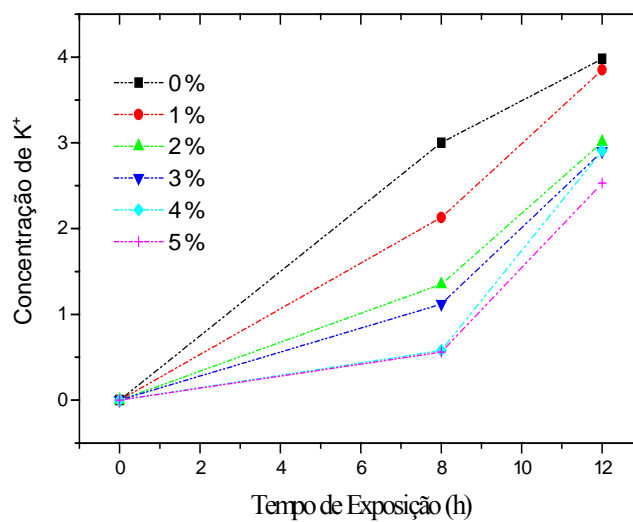


**Figura 5.15.** Concentração de  $\text{K}^+$  em função da concentração de  $\text{SnO}_2$  na superfície do VSL expostos aos vapores de  $\text{KNO}_3$  a  $500^\circ\text{C}$  por 8 e 12 h.

Para um mesmo tempo de exposição (8 ou 12 h), ocorre uma diminuição da concentração de  $K^+$  com o aumento da concentração de Sn nesses vidros, conforme apresentado na Figura 5.15. Esta redução torna-se menos pronunciada com o aumento do tempo de exposição.

A Figura 5.16 mostra a variação da concentração de  $K^+$  na superfície destes vidros em função do tempo de exposição dos VSL a uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$ .

**Figura 5.16.** Concentração de íons  $K^+$  na superfície das amostras dos VSL com diferentes concentrações de  $\text{SnO}_2$  em função do tempo de exposição aos vapores de  $\text{KNO}_3$  a uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$ .



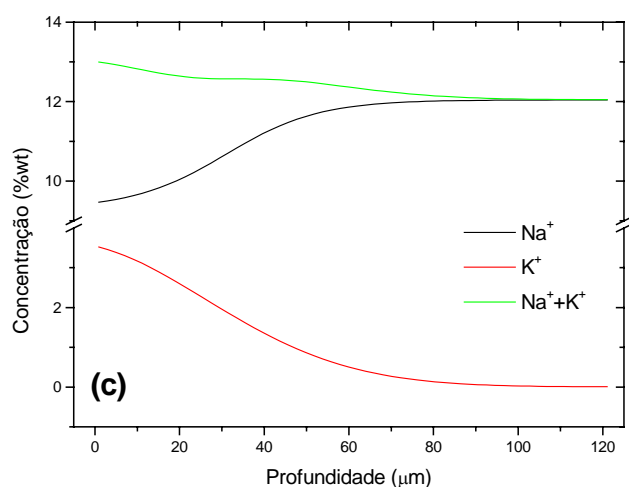
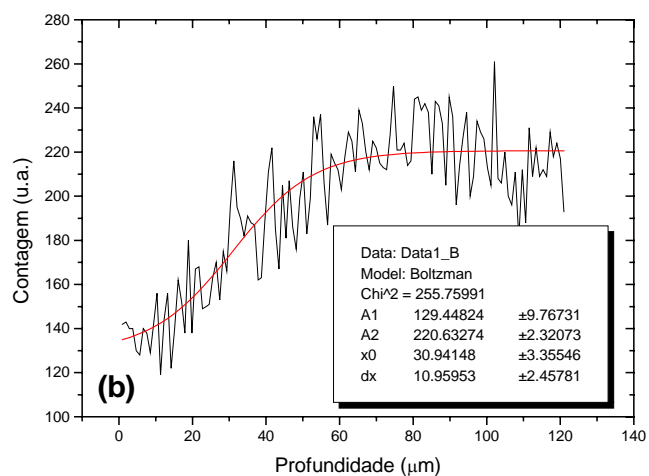
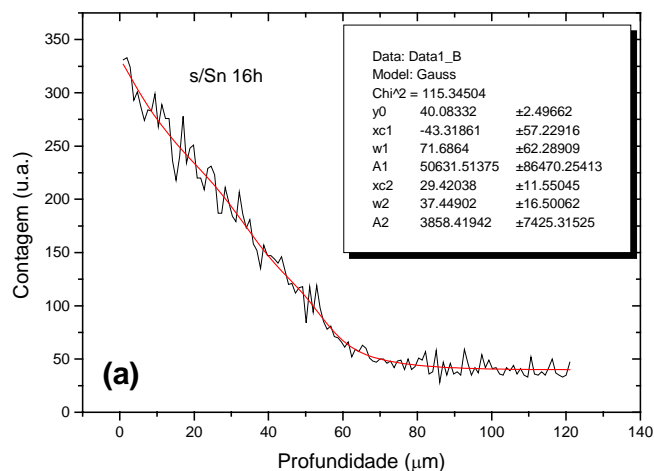
Na medida em que aumenta o tempo de exposição aos vapores de  $\text{KNO}_3$ , aumenta no intervalo de tempo estudado a concentração de íons  $K^+$  nas superfícies das amostras. A variação da concentração de  $K^+$  com as superfícies originais é mais pronunciada nas amostras com baixa concentração de  $\text{SnO}_2$ .

Estes resultados mostram, mais uma vez, que o Sn incorporado à estrutura vítrea atua como um agente bloqueador da migração de  $K^+$  para o interior do vidro.

### 5.3. Perfil de Concentração

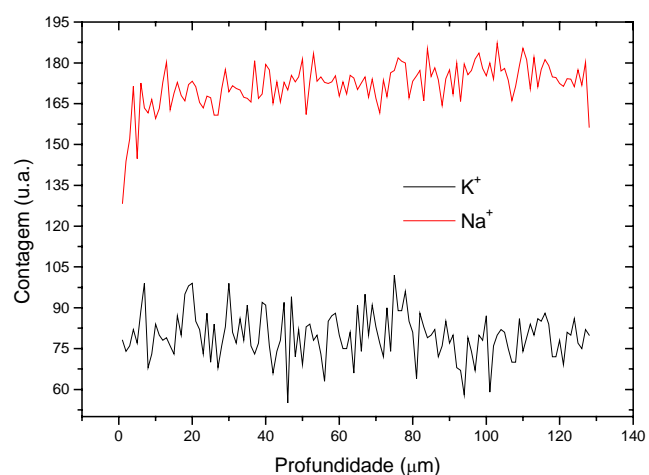
#### 5.3.1. Vidro Plano Comercial

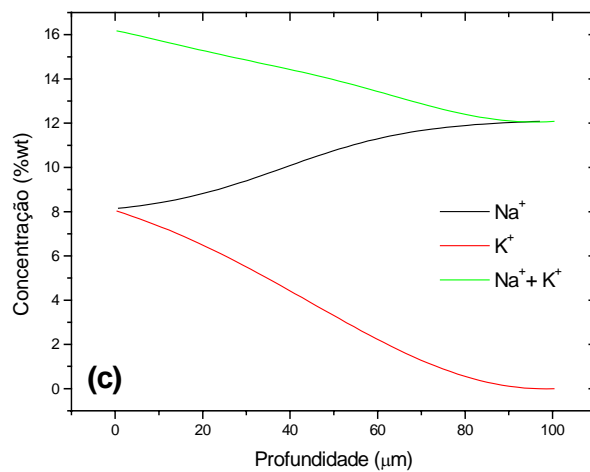
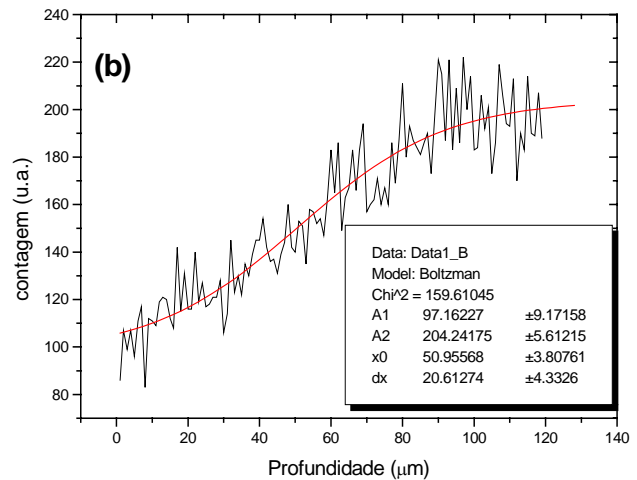
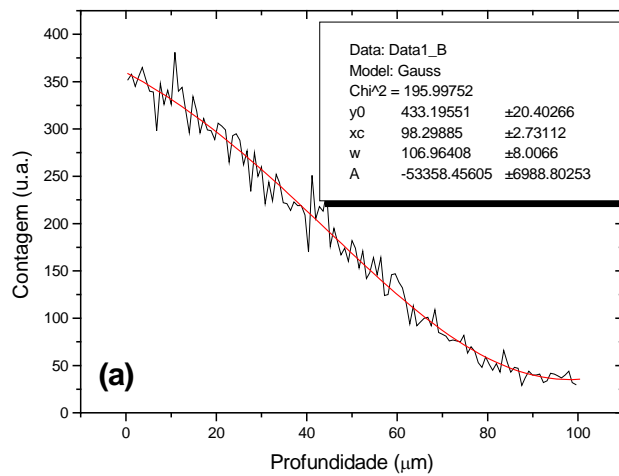
Nas Figuras 5.17 a 5.22 estão apresentados os perfis de concentração de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  nas superfícies sem e com Sn de amostras de VPC expostas a vapores de  $\text{KNO}_3$  durante 16, 24 e 32 h numa temperatura de  $565^\circ\text{C}$ . Os perfis para os diferentes elementos são obtidos simultaneamente durante a medida.



**Figura 5.17.** Perfil de concentração dos íons  $K^+$  e  $Na^+$  em função da profundidade. Esta superfície (VPC s\ Sn) foi exposta aos vapores de  $KNO_3$  durante **16 h** a  $565^\circ C$ . (a)  $K^+$ , (b)  $Na^+$  e (c) perfil normalizado para a concentração na superfície e no volume.

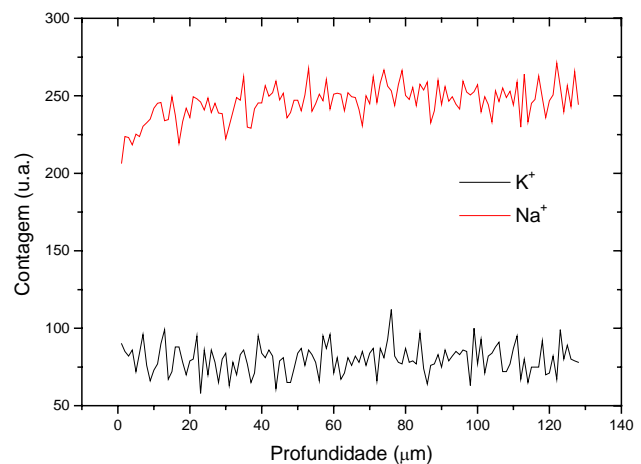
**Figura 5.18.** Perfil de concentração dos íons em função da profundidade. Esta superfície (VPC c\ Sn) foi exposta aos vapores de  $KNO_3$  durante **16 h** a  $565^\circ C$ .

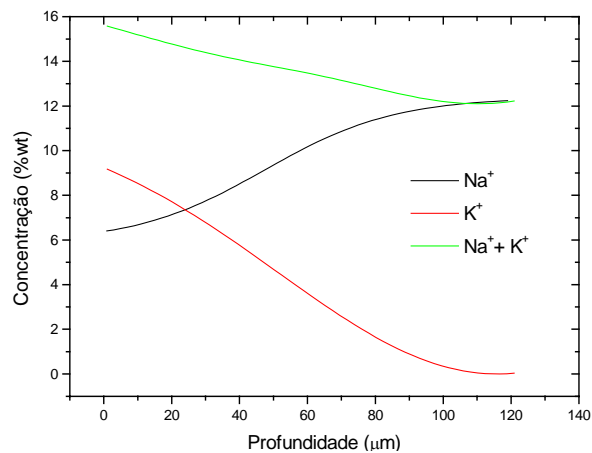
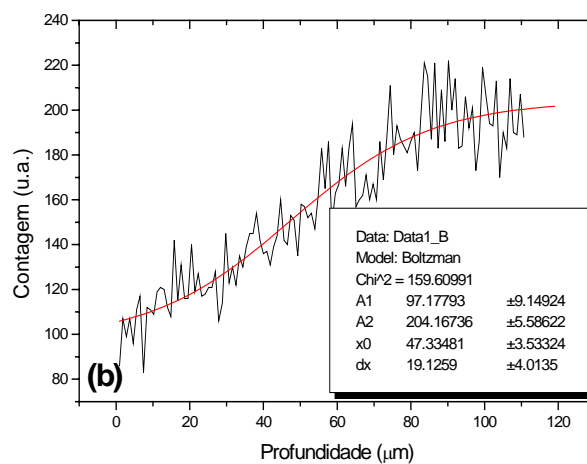
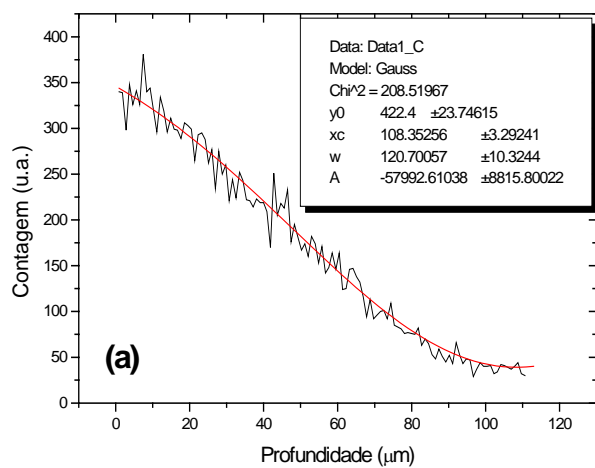




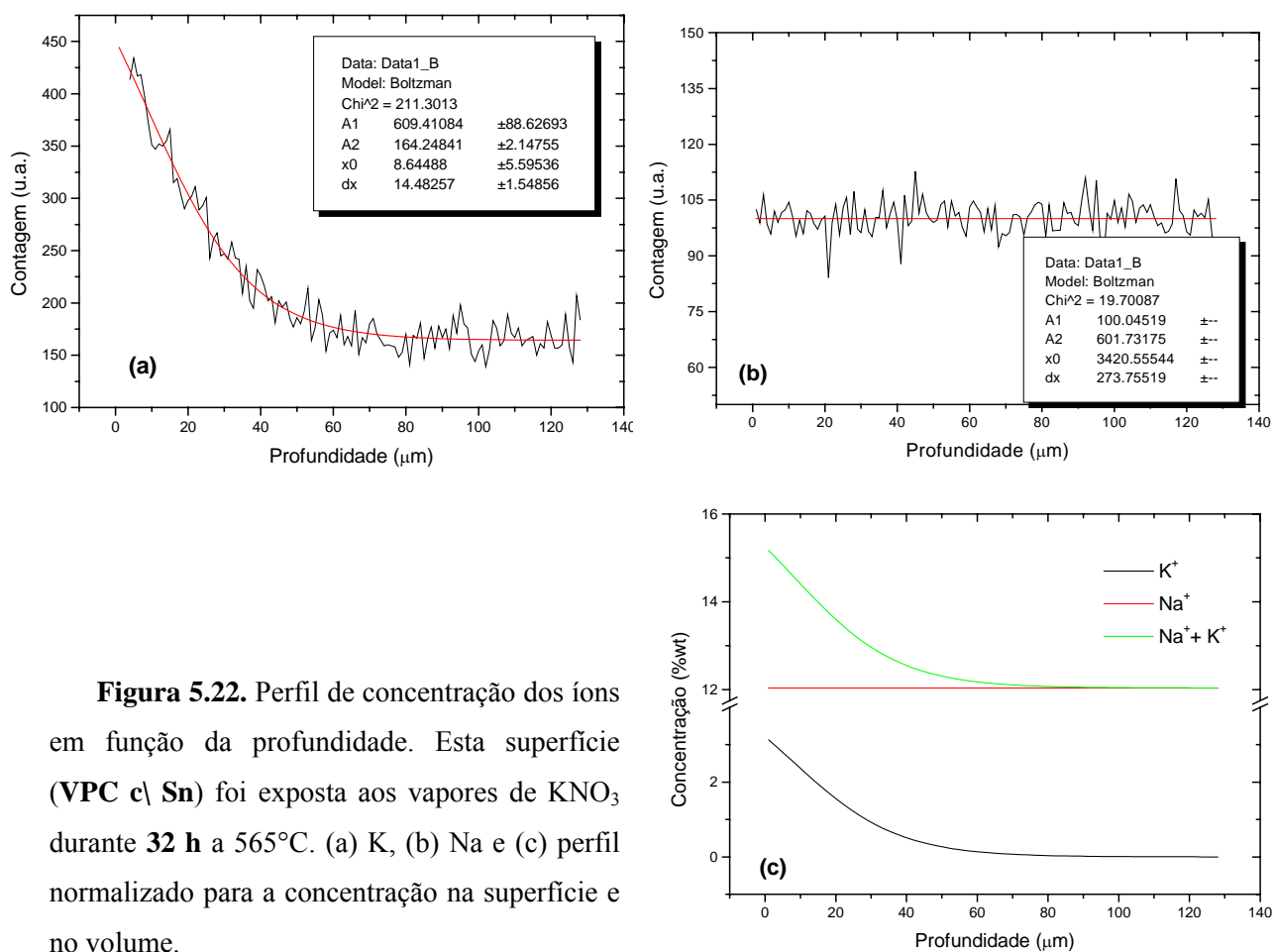
**Figura 5.19.** Perfil de concentração dos íons  $K^+$  e  $Na^+$  em função da profundidade. Esta superfície (VPC s\ Sn) foi exposta aos vapores de  $KNO_3$  durante **24 h** a  $565^\circ C$ . (a)  $K^+$ , (b)  $Na^+$  e (c) perfil normalizado para a concentração na superfície e no volume.

**Figura 5.20.** Perfil de concentração dos íons em função da profundidade. Esta superfície (VPC c\ Sn) foi exposta aos vapores de  $KNO_3$  durante **24 h** a  $565^\circ C$ .





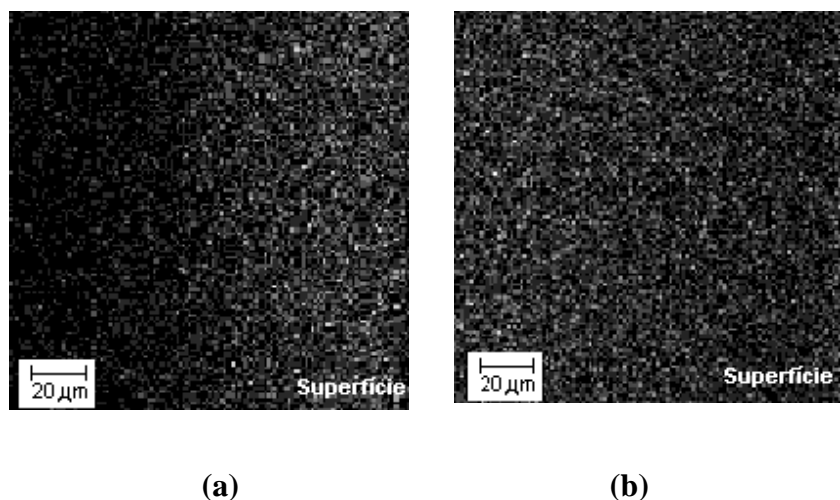
**Figura 5.21.** Perfil de concentração dos íons  $K^+$  e  $Na^+$  em função da profundidade. Esta superfície (VPC s\ Sn) foi exposta aos vapores de  $KNO_3$  durante **32 h** a  $565^\circ C$ . (a) K, (b) Na e (c) perfil normalizado para a concentração na superfície e no volume.



**Figura 5.22.** Perfil de concentração dos íons em função da profundidade. Esta superfície (VPC c\ Sn) foi exposta aos vapores de  $\text{KNO}_3$  durante **32 h** a  $565^\circ\text{C}$ . (a) K, (b) Na e (c) perfil normalizado para a concentração na superfície e no volume.

Os perfis das superfícies sem Sn (Figuras 5.17, 5.19, 5.21) mostram claramente a ocorrência de difusão do íon  $K^+$  (proveniente do sal) para o interior do vidro. A concentração deste íon diminui com a profundidade, enquanto a de  $Na^+$  aumenta. Estes resultados comprovam que ocorre a troca iônica entre os íons  $K^+ - Na^+$  na superfície destes vidros. Provavelmente os íons  $Na^+$  migram para fora do vidro e se acumulam na película de sal adsorvida na superfície do mesmo, que é removida quando a amostra é lavada. A soma das concentrações dos íons  $K^+$  e  $Na^+$  diminui com a profundidade. Deste modo, a razão entre a entrada de íons  $K^+$  e a saída de  $Na^+$  não é 1:1 e sim, ocorre uma maior migração de  $K^+$  para o interior do vidro do que a saída de  $Na^+$ . Na troca iônica, íons  $Na^+$  são removidos da superfície do vidro, e as vacâncias deixadas por estes são ocupadas pelos íons  $K^+$ . Quando estas vacâncias já estão todas preenchidas, os íons  $K^+$  quebram as ligações do Si-O-Si e formam os oxigênios não-ponteantes, conforme ilustrado na Figura 2.4. Este aumento no número de oxigênios não-ponteantes foi observado nas medidas de espectroscopia no infravermelho, onde a banda relacionada a este número aumenta com o tempo de exposição, conforme apresentado na Figura 5.4.

A Figura 5.23 mostra o mapeamento destes íons ( $K^+$  e  $Na^+$ ) da amostra exposta por 32 h a  $565^\circ C$ , comprovando que a concentração de íons  $K^+$  diminui em direção ao volume enquanto a dos íons  $Na^+$  aumenta.



**Figura 5.23.** Mapeamento simultâneo dos íons na superfície sem Sn de uma amostra de VPC exposta aos vapores de  $KNO_3$  por 32 h a uma temperatura de  $565^\circ C$ : (a)  $K^+$ ; (b)  $Na^+$ .



Não foram ajustados os perfis de concentração para as curvas das amostras com Sn expostas aos vapores por 16 e 24 h (Figuras 5.18 e 5.20), devido à inexistência na variação da concentração de íons  $K^+$  e  $Na^+$  com a profundidade. Isto demonstra que não ocorreu difusão de íons  $K^+$  nestas superfícies, devido a presença de Sn, concordando com os resultados apresentados na Figura 5.13.

Já para o tempo de exposição de 32 h (Figura 5.22) foram verificadas alterações na concentração de  $K^+$  até uma profundidade de 50  $\mu m$ . Neste perfil, não se observa a variação na concentração de  $Na^+$ . Deste modo, somente íons  $K^+$  migraram para o interior do vidro.

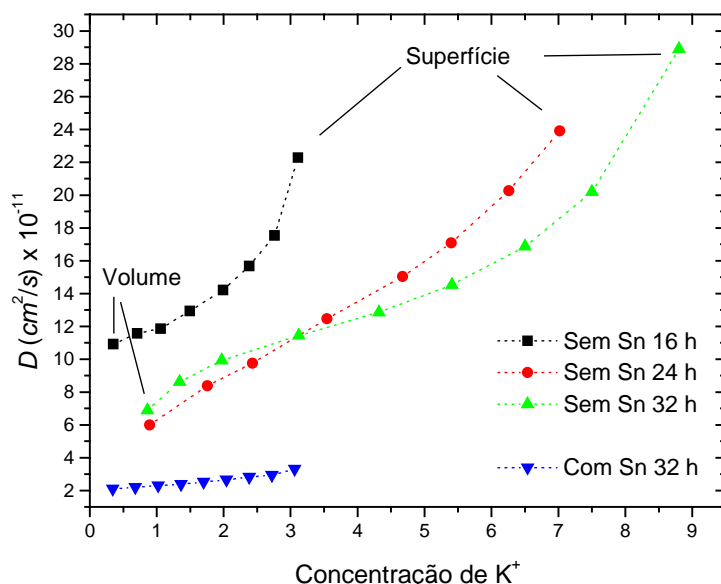
### Cálculo do Coeficiente de Difusão

Para a determinação do coeficiente de difusão em função da concentração,  $D(\rho')$ , foi utilizado o método de Boltzmann-Matano (eq. (2.17)) descrito Seção 2.3, onde  $\rho'$  é a concentração entre  $0 < \rho' < \rho_0$ .

Para o VPC a concentração inicial de K não é 0 (zero) e sim 0,38 para a superfície sem Sn e 0,30 para a superfície com Sn, conforme apresentado na Tabela 5.1. Portanto  $\rho'$  é a concentração entre  $0,38 < \rho' < \rho_0$  para a superfície sem Sn e  $0,30 < \rho' < \rho_0$  para a superfície com Sn.

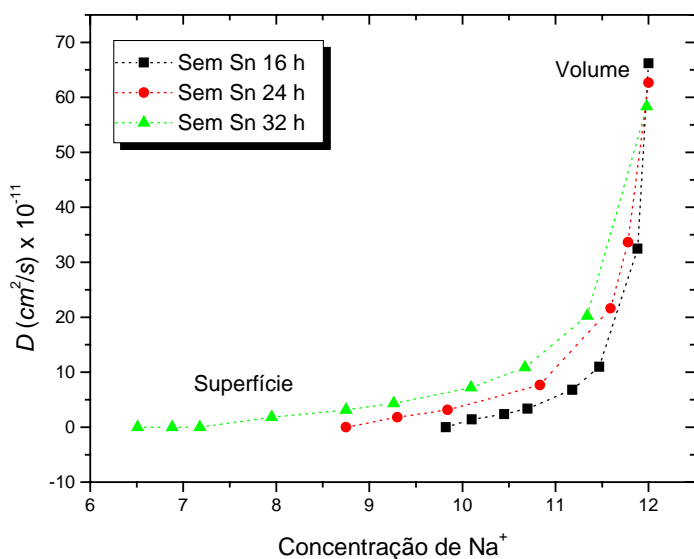
Para calcular  $\left(\frac{dx}{d\rho}\right)$  e  $\int_0^{\rho'} x d\rho$  desta equação, foram utilizados subprogramas de um software apropriado.

A Figura 5.24 mostra o gráfico dos valores do coeficiente de difusão  $D(\rho')$  do íon  $K^+$  em função da concentração  $\rho'$ , obtidos da eq. (2.17) e dos perfis das Figuras 5.17 (a), 5.19 (a), 5.21 (a) e 5.22 (a).



**Figura 5.24.** Gráficos do coeficiente de difusão do íon  $K^+$ ,  $D(\rho')$ , em função da concentração de  $K^+$ , nas amostras de VPC (com e sem Sn) exposta aos vapores de  $KNO_3$  a  $565^\circ C$ .

Para o cálculo do coeficiente de difusão do íon  $Na^+$  foi utilizada a equação (2.17), com o sinal invertido (+ ao invés de -), devido à mudança na sentido do fluxo da difusão. A Figura 5.25 mostra os gráficos dos valores dos coeficientes de difusão  $D(\rho')$  do íon  $Na^+$ , em amostras de VPC (sem Sn), em função da concentração  $\rho'$ , obtidos da eq. (2.17).

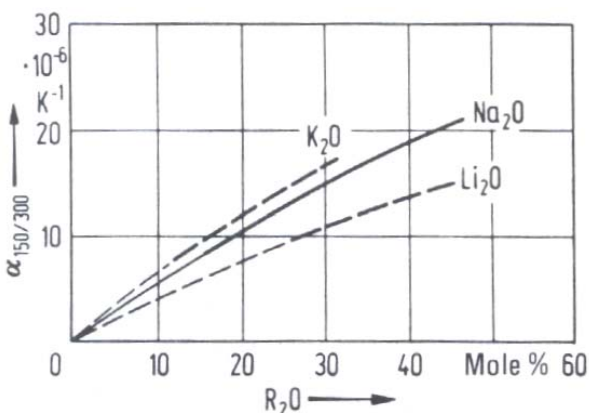


**Figura 5.25.** Gráficos do coeficiente de difusão do íon  $Na^+$ ,  $D(\rho')$ , em função da concentração  $Na^+$ , nas amostras de VPC (sem Sn) exposta aos vapores de  $KNO_3$  a  $565^\circ C$ .

Em ambos os casos o coeficiente de difusão aumenta com a concentração de  $K^+$  e de  $Na^+$ , concordando com os resultados apresentados na literatura [5.9-5.11].

Este aumento do coeficiente de difusão com a concentração está diretamente ligado ao aumento do número de oxigênios não-ponteantes na estrutura do vidro.

Scholze [5.12] mostra o valor do coeficiente de expansão térmica em função da concentração de óxidos modificadores. A figura que este apresenta está reproduzida na Figura 5.26.



**Figura 5.26.** Valores do coeficiente de expansão térmica em função da concentração de óxidos modificadores,  $R_2O$  em vidros binários alcali-sílica (reproduzido de [5.12]).

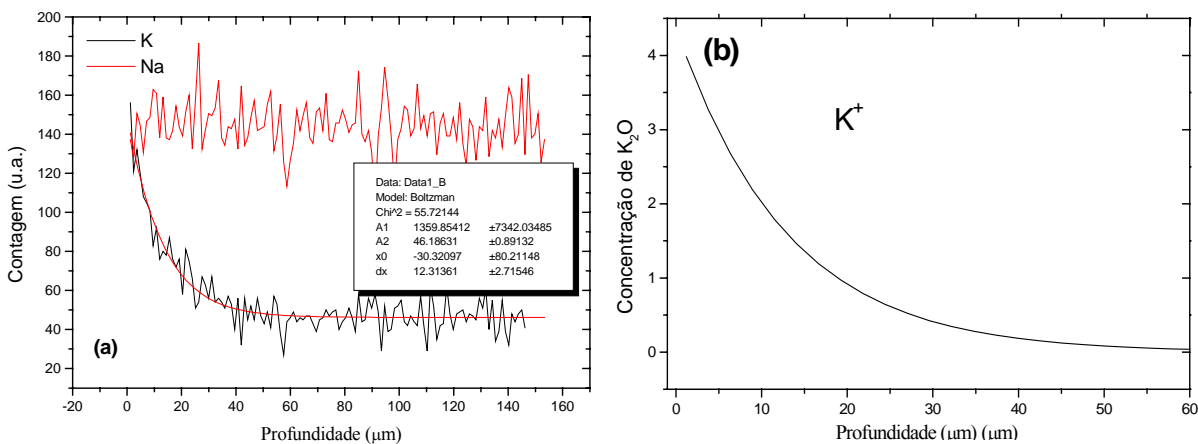
A Figura 5.26 mostra que o coeficiente de expansão térmica aumenta na medida em que se adicionam óxidos modificadores à sílica vítrea. Isto significa que a estrutura vítrea fica mais aberta, propiciando uma maior difusão de íons externos ( $K^+$ ), concordando com os resultados apresentados nas Figuras 5.24 e 5.25.

A superfície com Sn exposta por 32 h apresenta valores do coeficiente de difusão menores que os obtidos para a superfície sem Sn. Isto indica uma menor difusão destes íons para o interior do vidro. Isto mostra mais uma vez, que a presença deste elemento na estrutura vítrea dificulta a migração de íons  $K^+$  e  $Na^+$ .

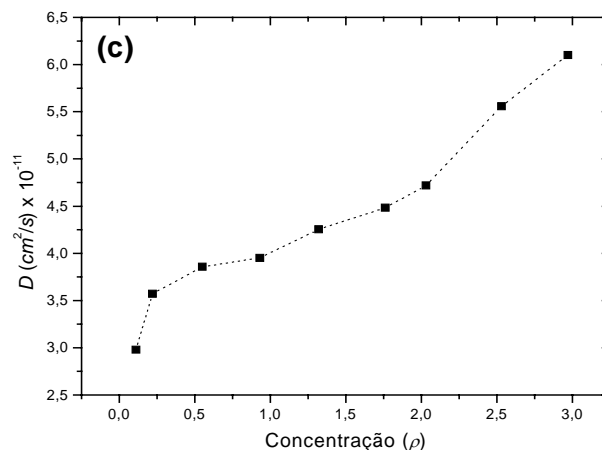
#### 4.3.2. Vidros Sintetizados no Laboratório (VSL)

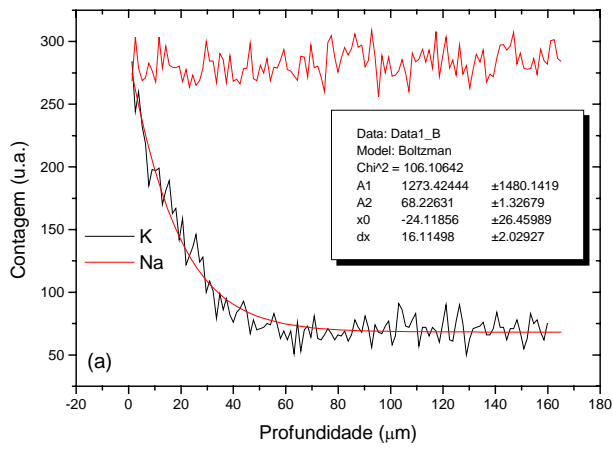
##### Exposição aos vapores de $KNO_3$

Nas Figuras 5.27 a 5.29 estão apresentados resultados do perfil de concentração do  $K^+$  nas superfícies do vidro sintetizados no laboratório com 0%, 2% e 5% em massa de estanho, expostos a vapores resultantes da decomposição de  $KNO_3$  durante 12 h a uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$ .

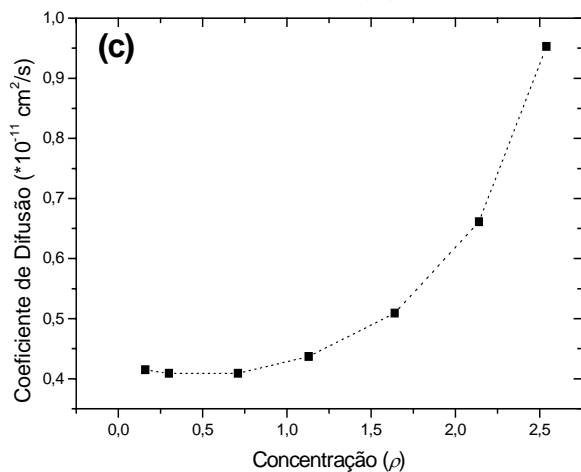
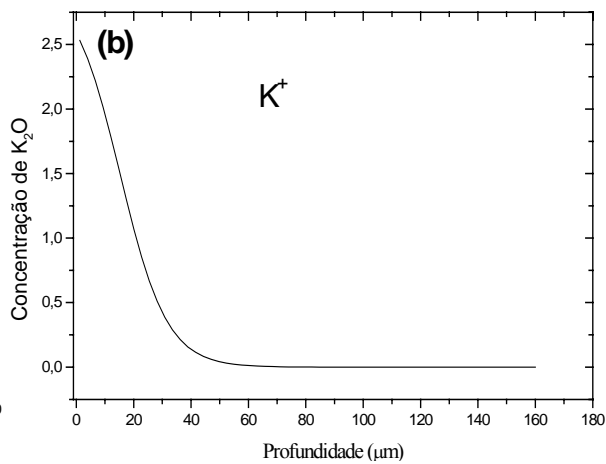
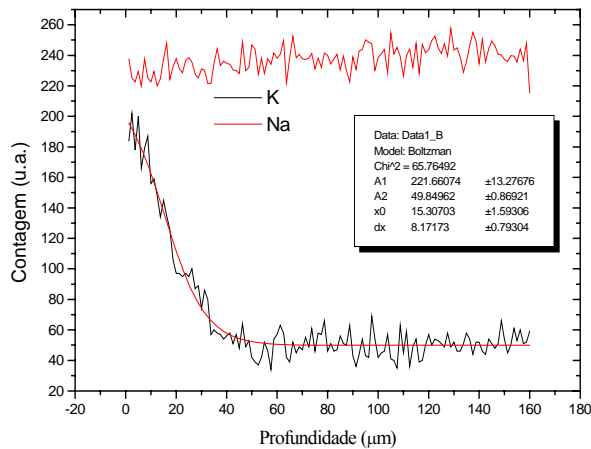
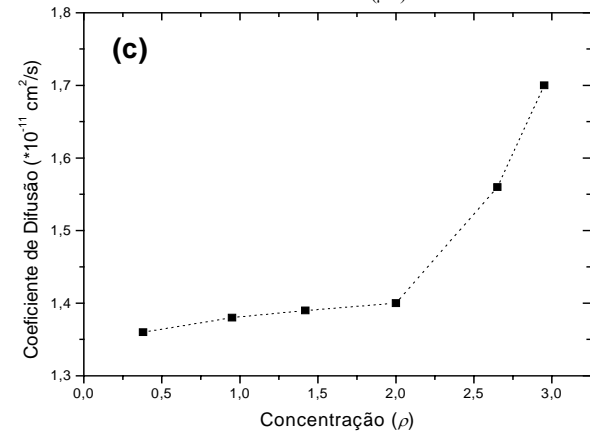
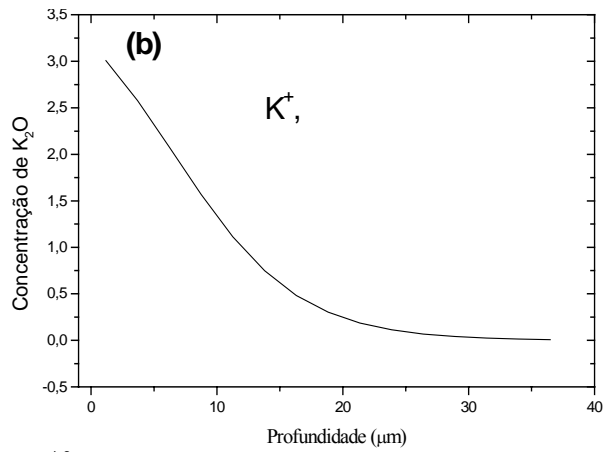


**Figura 5.27.** (a) Perfil de concentração dos íons  $K^+$  e  $Na^+$  em função da profundidade em VSL 0%  $\text{SnO}_2$ . A superfície foi exposta aos vapores de  $KNO_3$  durante 12 h a  $500^\circ\text{C}$ . (b) perfil corrigido para a concentração na superfície e no volume. (c) coeficiente de difusão em função da concentração de  $K^+$ , calculado pela equação (2.17).



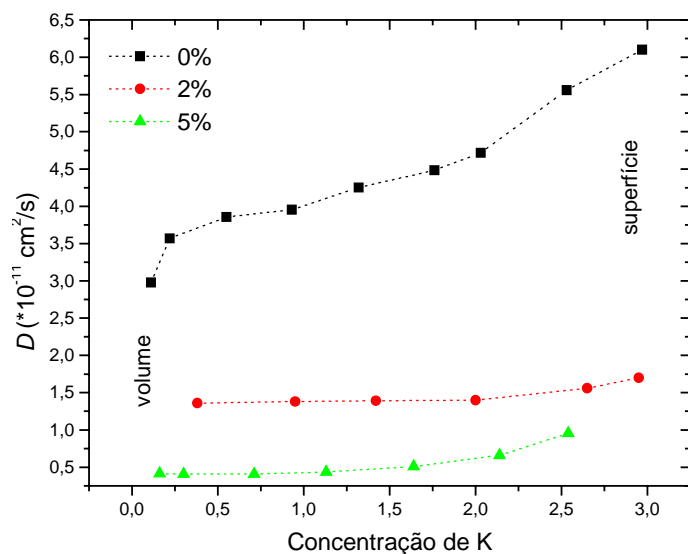


**Figura 5.28.** (a) Perfil de concentração dos íons  $K^+$  e  $Na^+$  em função da profundidade em **VSL 2%  $SnO_2$** . Esta superfície foi exposta aos vapores de  $KNO_3$  durante **12 h** a  $500^\circ C$ . (b) perfil corrigido para a concentração na superfície e no volume. (c) coeficiente de difusão em função da concentração de  $K^+$ , calculado pela equação 2.17.



**Figura 5.29.** (a) Perfil de concentração dos íons  $K^+$  e  $Na^+$  em função da profundidade em **VSL 5%  $SnO_2$** . Esta superfície foi exposta aos vapores de  $KNO_3$  durante **12 h** a  $500^\circ C$ . (b) perfil corrigido para a concentração na superfície e no volume. (c) coeficiente de difusão em função da concentração de  $K^+$ , calculado pela equação (2.17).

Não se observa a variação da concentração do íon  $\text{Na}^+$  com o volume. A amostra sem Sn apresenta os maiores valores do coeficiente de difusão para o  $\text{K}^+$ . Estes diminuem com o aumento da concentração de  $\text{SnO}_2$ , como mostrado na Figura 5.30.



**Figura 5.30.** Gráficos do coeficiente de difusão do íon  $\text{K}^+$ ,  $D(\rho')$ , em função da concentração de  $\text{K}^+$ , nas amostras de VSL (0, 2, 5% Sn) exposta aos vapores de  $\text{KNO}_3$  a  $500^\circ\text{C}$  durante 12 h.

Na tabela 5.3 são apresentados alguns valores do coeficiente de difusão do íon  $\text{K}^+$  encontrados na literatura e que são comparados com os valores do presente trabalho. A técnica de troca iônica no presente trabalho difere das técnicas dos outros trabalhos (geralmente por imersão em sal fundido).

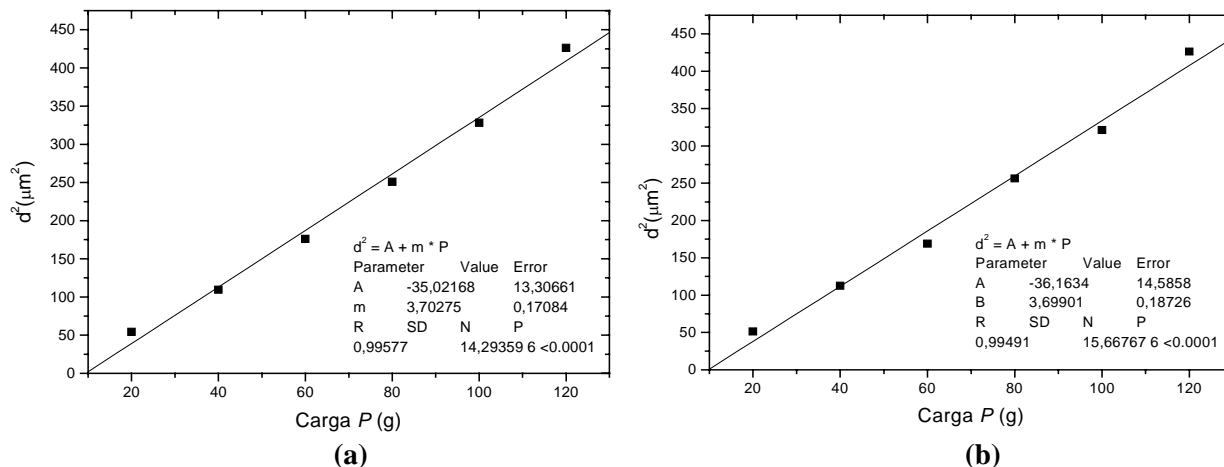
**Tabela 5.3.** Coeficientes de difusão,  $D$ , do  $K^+$  obtidos na literatura em vidros com composições semelhantes ao do presente trabalho, submetidos a troca iônica  $Na^+ - K^+$  por: (a) imersão a  $KNO_3$ , (b) exposição aos vapores de  $KNO_3$ . Estes valores são a média dos valores encontrados para cada concentração.

Fonte Bibliográfica	Vidro	T(°C)	Tempo (h)	$D$ (cm <sup>2</sup> /s)
Williams [5.13] <sup>(a)</sup>	14 Na <sub>2</sub> O.12CaO.71SiO <sub>2</sub>	500	?	1x10 <sup>-11</sup>
Battaglin et al. [5.14] <sup>(a)</sup>	Vidro “float” comercial (sem Sn)	400	?	1,3x10 <sup>-11</sup>
Shen et al. [5.11] <sup>(a)</sup>	Vidro “float” comercial	450	4	1,43x10 <sup>-11</sup>
Fossa [5.15] <sup>(a)</sup>	Vidro “float” comercial (sem Sn)	500	2	3,5x10 <sup>-11</sup>
Ziemath [5.16] <sup>(a)</sup>	22 Na <sub>2</sub> O .8CaO . 70SiO <sub>2</sub>	500	2	1,0x10 <sup>-9</sup>
Presente trabalho <sup>(b)</sup>	22 Na <sub>2</sub> O .8CaO . 70SiO <sub>2</sub>	500	12	(5±1)x10 <sup>-11</sup>
Presente trabalho <sup>(b)</sup>	22 Na <sub>2</sub> O .8CaO . 70SiO <sub>2</sub> +5% SnO <sub>2</sub>	500	12	(0,5±0,2)x10 <sup>-11</sup>
Presente trabalho <sup>(b)</sup>	Vidro “float” comercial (sem Sn)	565	32	(11±6)x10 <sup>-11</sup>

## 5.4 Microdureza Vickers

### 5.4.1 Vidro Plano Comercial (VPC)

As primeiras medidas foram realizadas nas amostras do vidro plano comercial (com e sem Sn). A Figura 5.31 mostra os gráficos de  $d^2 \times P$ , onde o coeficiente angular desta reta é inversamente proporcional ao valor da microdureza, como mostra a eq. (3.8).



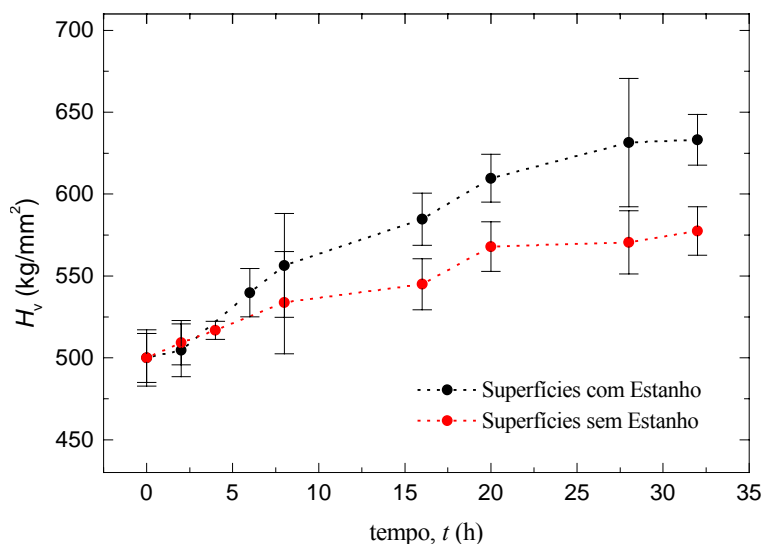
**Figura 5.31.** Microdureza das superfícies do vidro plano comercial obtido através do coeficiente angular do gráfico de  $d^2$  em função de  $P$ . (a) sem Sn,  $H_v = (501 \pm 24) \text{ kg/mm}^2 = (4,9 \pm 0,2) \text{ GPa}$ ; (b) com Sn,  $H_v = (501 \pm 23) \text{ kg/mm}^2 = (4,9 \pm 0,2) \text{ GPa}$

Através do gráfico percebe-se que as retas possuem um mesmo coeficiente angular, resultando no mesmo valor da microdureza ( $H_v = 4,9 \pm 0,2 \text{ GPa}$ ).

### Exposição aos Vapores de $\text{KNO}_3$

Medidas de microdureza Vickers foram realizadas nas superfícies sem e com estanho de amostras de vidro plano comercial, 3,0 mm de espessura, previamente expostas a vapores resultantes da decomposição de  $\text{KNO}_3$  a  $565^\circ\text{C}$ , e após remoção da camada de material adsorvido nas faces das amostras. Estes valores foram obtidos através do coeficiente angular do gráfico de  $d^2 \times P$  para cada amostra analisada. Os resultados estão apresentados na Figura 5.32.





**Figura 5.32.** Microdureza Vickers de superfícies sem e com Sn, de amostras de VPC, expostas a vapores resultantes da decomposição de  $\text{KNO}_3$ , a  $565^\circ\text{C}$ , durante tempos diferentes (a camada de material adsorvida foi previamente removida com água corrente).

Para ambas superfícies, a dureza aumenta com o tempo de exposição, atingindo um valor praticamente constante acima de 28 horas.

Como a troca iônica em vidros soda-cal-sílica aumenta a resistência mecânica de vidros, pela criação de uma superfície sob tensão de compressão [5.17,5.18], a resistência à penetração do indentador deve aumentar e, como resultado, deve ocorrer um aumento da dureza superficial. Os resultados apresentados nas Fig. 5.32, portanto, concordam com o comportamento esperado.

Entretanto, a superfície com Sn apresenta uma dureza maior que a superfície sem Sn nas amostras exposta aos vapores de  $\text{KNO}_3$ . Neste caso, a maior dureza da superfície com Sn (Fig. 5.32), pode ser devido à própria presença de Sn: o tratamento térmico em  $565^\circ\text{C}$ , durante a exposição aos vapores do sal fundido, deve tornar a superfície com Sn mais compacta, talvez mais densificada que a superfície sem Sn. Aqui é conveniente lembrar que amostras eram sempre retiradas do forno aos pares e resfriadas sobre mantas refratárias. Acredita-se que a taxa de resfriamento, neste caso, tenha sido suficientemente elevada para

produzir uma superfície sob compressão, como ocorre nos vidros temperados termicamente (têmpera física) [5.19].

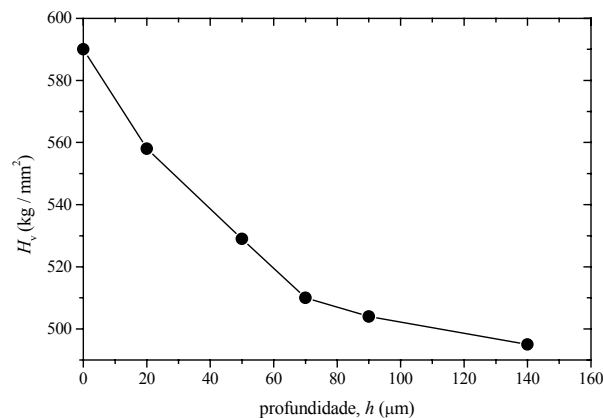
Da amostra sem Sn exposta aos vapores durante 32 horas, foram removidas finas camadas usando SiC #1500 na lapidação em matriz plana de latão, seguido de polimento com CeO<sub>2</sub> (1 μm) em matriz plana de piche. As camadas removidas foram medidas empregando um relógio comparador.

Os valores da microdureza em função da profundidade (espessura da camada removida) estão apresentados na Tabela 5.4, e o gráfico correspondente está apresentado na Figura 5.33.

**Tabela 5.4.** Valores de  $H_v$  para profundidades diferentes da superfície sem Sn, exposta aos vapores resultantes da decomposição do KNO<sub>3</sub>, a 565°C, durante 32 h. Empregou-se cargas de 80 e 120 g, e o ajuste da reta foi feito considerando-se a origem (0,0) como sendo um ponto do gráfico de  $d^2 \times P$ .

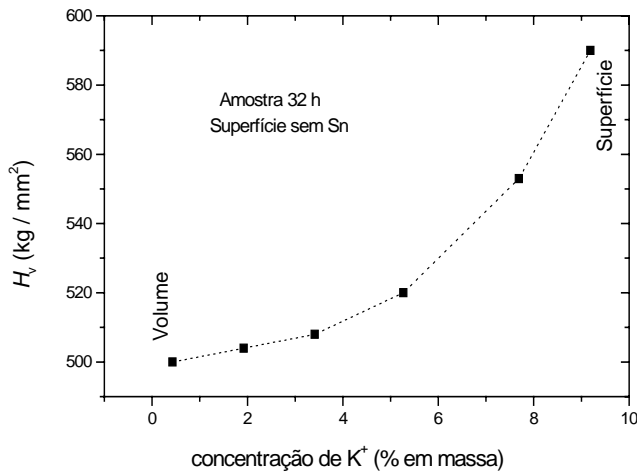
$h$ (μm) <sup>(a)</sup>	$H_v$ (kg/mm <sup>2</sup> )
0	589±17
20	559±56 <sup>(b)</sup>
50	519±52 <sup>(b)</sup>
70	495±49
90	485±56
140	479±52

(a) estes valores têm uma incerteza de ±5 μm  
 (b) incertezas estimadas: ~10% do valor de  $H_v$



**Figura 5.33.** Gráfico de  $H_v$  em função da profundidade (camada removida),  $h$ , empregando os valores da Tabela 5.3.

Com base no perfil de concentração de K mostrado na Fig. 5.21, e usando o resultado de que a concentração deste elemento na superfície inicialmente exposta é da ordem de 10% em massa, foi possível relacionar a dureza com a concentração, a exemplo do que foi feito por Frischat [5.20], e como mostrado na Figura 5.34.



**Figura 5.34.** Microdureza Vickers em função da concentração de K, com base no perfil de concentração de K mostrado na Fig. 5.21 (c), e no gráfico da Fig. 5.33.

#### 5.4.2 Vidros Sintetizados no Laboratório (VSL)

Na Figura 5.35 são mostrados os gráficos de  $d^2 \times P$  das amostras dos vidros sintetizados no laboratório com diferente porcentagem em massa de Sn. O valor da microdureza é obtido através do coeficiente angular da reta destes gráficos, conforme descrito na Seção 3.4.

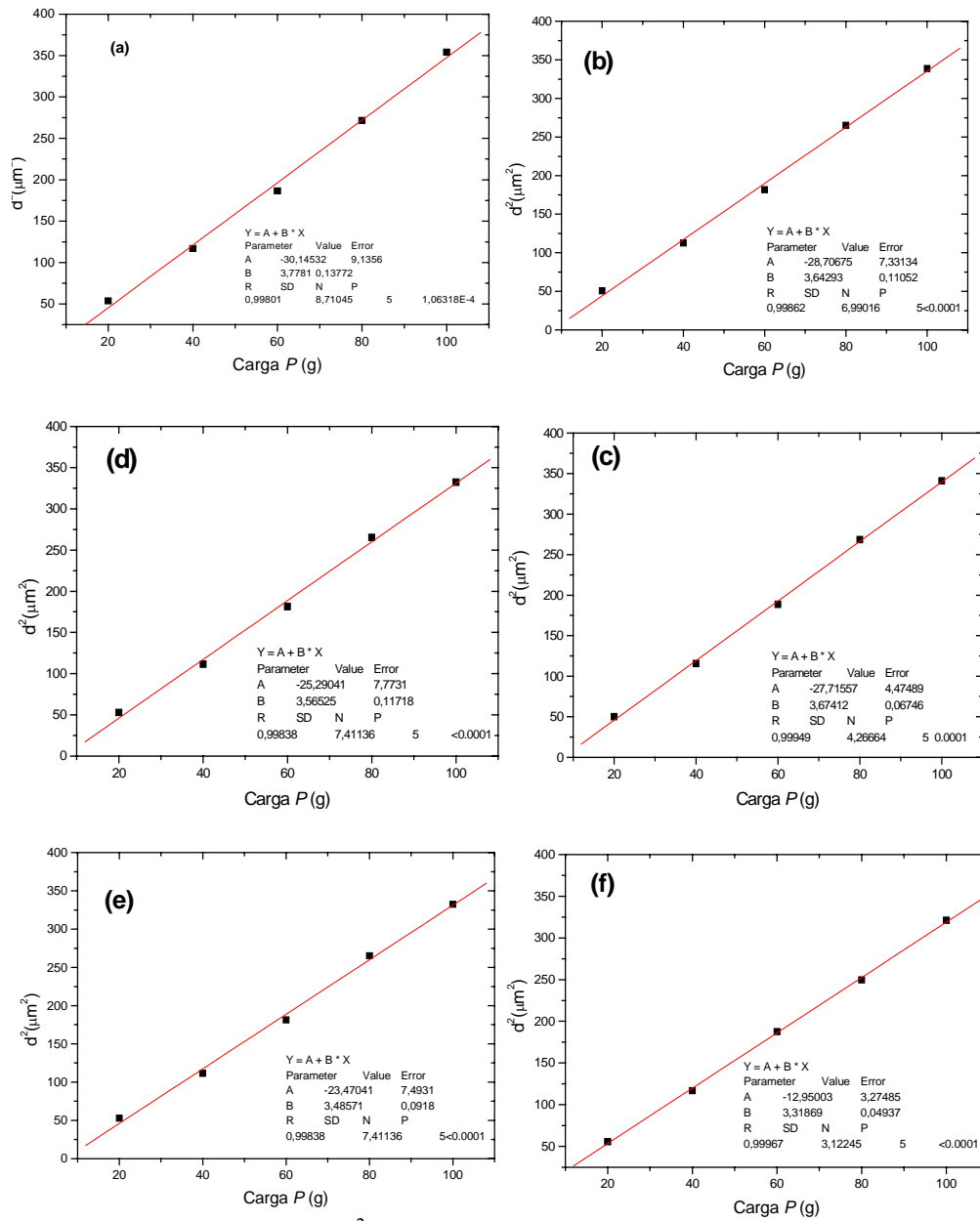
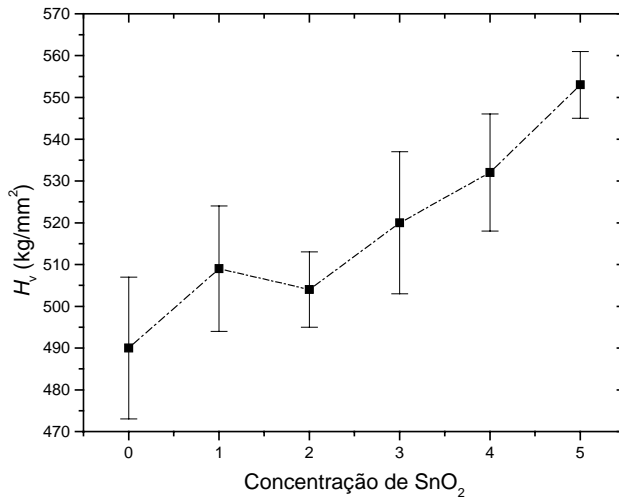


Figura 5.35. Gráfico de  $d^2 \times P$  dos VSL com diferentes concentrações de  $\text{SnO}_2$ :

	Vidro	$H_v$ (kg/mm <sup>2</sup> )	$H_v$ (Gpa)
(a)	0%	490 ± 17	4,8 ± 0,2
(b)	1%	509 ± 15	5,0 ± 0,2
(c)	2%	504 ± 9	4,9 ± 0,1
(d)	3%	520 ± 17	5,1 ± 0,2
(e)	4%	532 ± 14	5,2 ± 0,2
(f)	5%	553 ± 8	5,4 ± 0,1

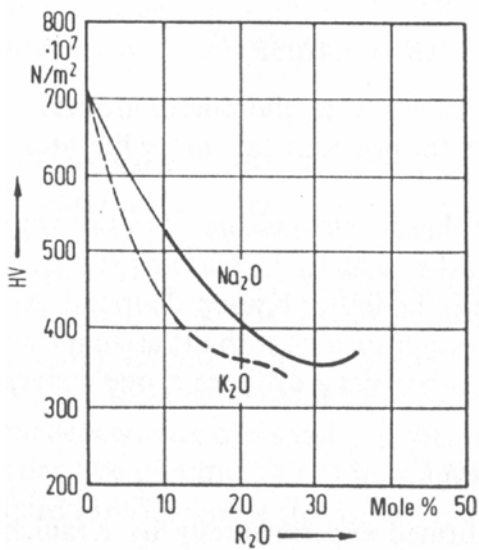
A Figura 5.36 mostra os valores da microdureza, em  $\text{kg/mm}^2$  em função da concentração de  $\text{SnO}_2$  dos vidros sintetizados no laboratório.



**Figura 5.36.** Valor da microdureza em função da concentração de  $\text{SnO}_2$  das amostras originais dos VSL.

Os gráficos mostram que os valores da microdureza Vickers dos vidros sintetizados no laboratório aumentam com a concentração de  $\text{SnO}_2$ .

Scholze [5.12] apresenta os valores da microdureza Vickers em função da concentração de óxidos modificadores. A figura que este apresenta está reproduzida na Figura 5.37.

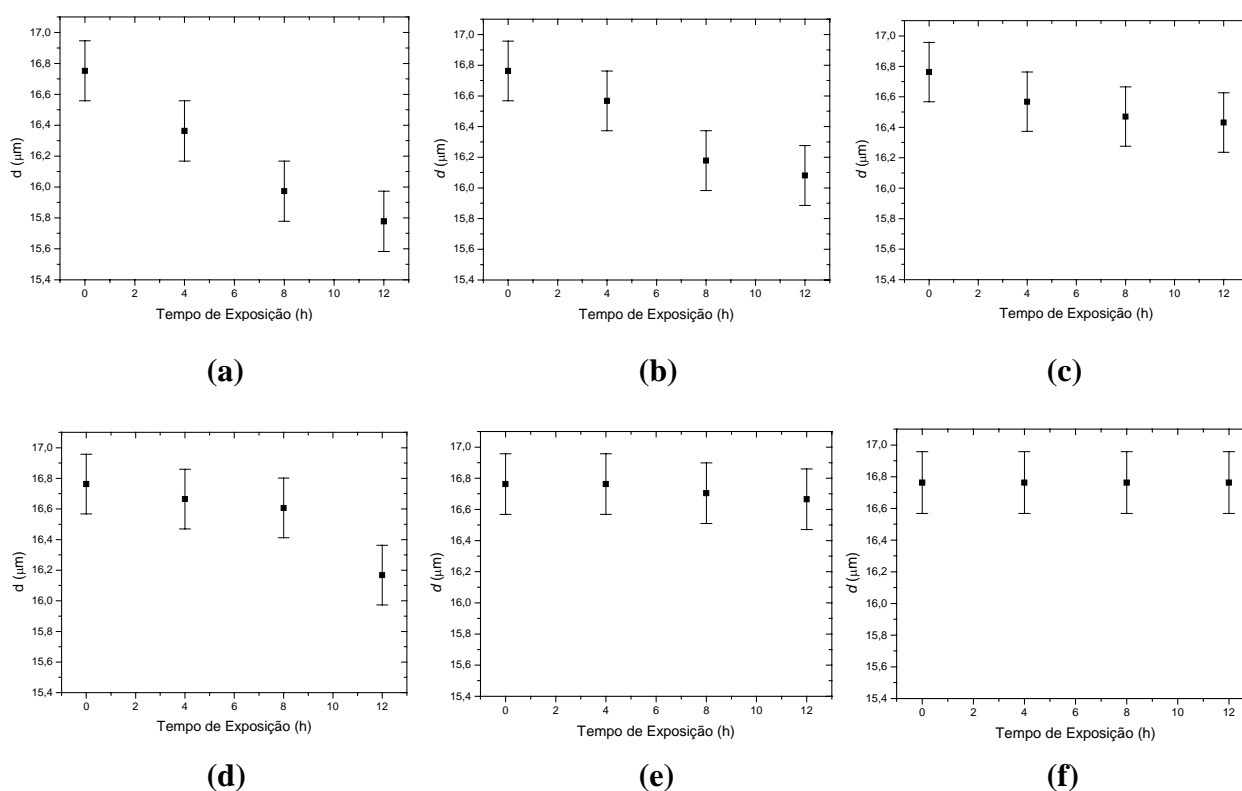


**Figura 5.37.** Valores da microdureza Vickers em função da concentração de íons modificadores em vidros binários alcali-silica (reproduzido de [5.12]).

Comparando este resultado com o obtido experimentalmente (Fig. 5.36), pode-se sugerir que o Sn presente nos vidros sintetizados no laboratório atue como um agente formador no vidro.

### Exposições aos Vapores de $\text{KNO}_3$

As Figuras abaixo mostram os gráficos do comprimento da diagonal da indentação, provocada por uma carga de 80 g, em função do tempo de exposição aos vapores de  $\text{KNO}_3$  a uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . O comportamento do comprimento da diagonal,  $d$ , para uma carga constante, fornece uma idéia do comportamento da dureza.



**Figura 5.38.** Gráfico do comprimento da diagonal da indentação,  $d$ , em função do tempo de exposição aos vapores de  $\text{KNO}_3$  a  $500^\circ\text{C}$  dos VSL com, (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4%, (f) 5% de  $\text{SnO}_2$ .

O valor do comprimento da diagonal diminui com o tempo de exposição, principalmente nos vidros com baixa concentração de  $\text{SnO}_2$  (0, 1 e 2%). Isto proporciona

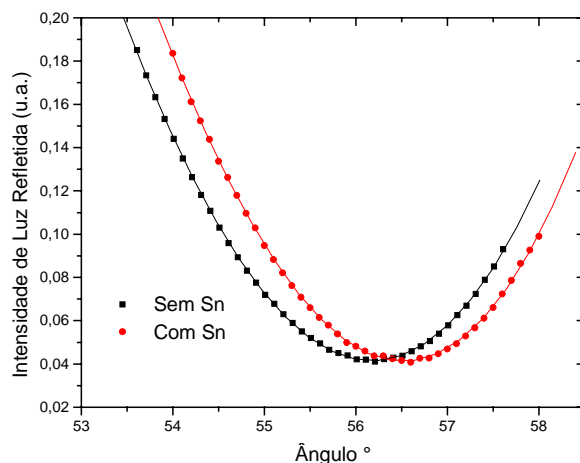
um aumento na dureza conforme mostra a eq. (3.7). Este aumento na dureza se deve a incorporação mais acentuada de íons  $K^+$  nas superfícies destas amostras, criando uma superfície sob tensão de compressão. Para os demais vidros (3 a 5%Sn) não se observam alterações significativas para os valores da diagonal, mantendo a mesma constante.

## 5.5. Índice de Refração

### 5.5.1. Vidro Plano Comercial (VPC)

#### 5.5.1.1. Método de Brewster

Na Figura 5.39 estão apresentadas as curvas da intensidade de luz refletida nas superfícies das amostras originais (sem e com Sn) em função do ângulo de reflexão. A curva que melhor ajusta os pontos experimentais é um polinômio de grau 3. Para determinar o mínimo desta curva, calcula-se a derivada e determina-se o ângulo para o qual a derivada é nula. A tangente deste ângulo é igual ao valor do índice de refração, conforme a equação (3.20).

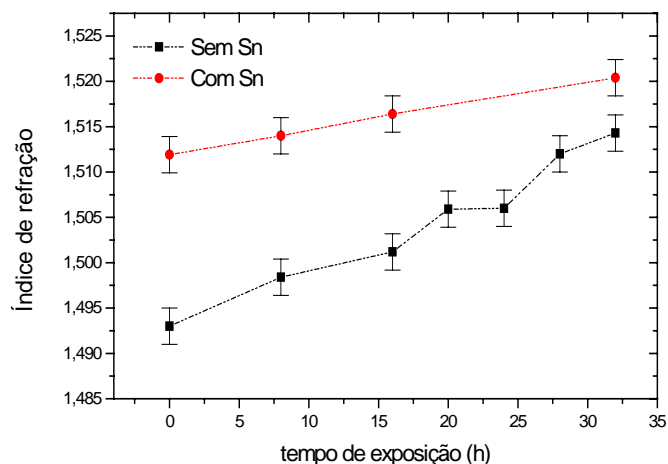


**Figura 5.39.** Índice de refração das superfícies originais de uma amostra de VPC:  
Superfície sem Sn;  $n = (1,493 \pm 0,002)$ , com Sn;  $n = (1,512 \pm 0,002)$ .

Para a superfície sem Sn, obteve-se um valor de  $n_{sSn} = (1,493 \pm 0,002)$  e para a superfície com  $n_{cSn} = (1,512 \pm 0,002)$ . Desta forma, o índice de refração é outra técnica experimental que pode ser empregada para diferenciar as superfícies sem e com Sn do vidro plano comercial. A superfície com Sn apresenta um índice de refração maior [5.21]

## Exposições aos Vapores de $\text{KNO}_3$

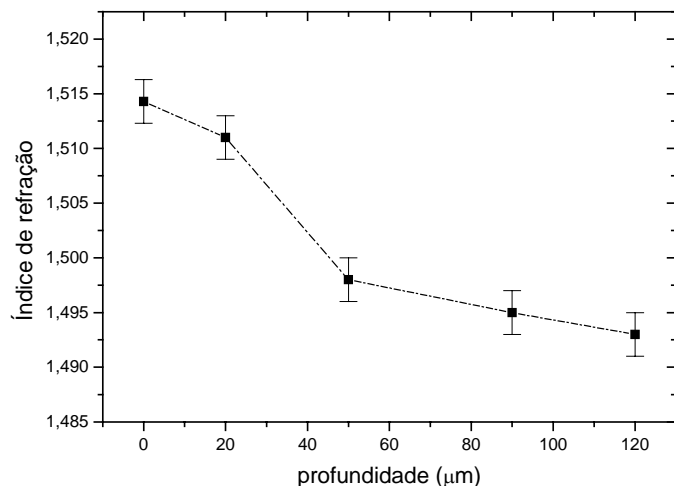
A seguir estas amostras foram expostas aos vapores de  $\text{KNO}_3$  a uma temperatura de  $565^\circ\text{C}$  durante diversos intervalos de tempo. Os resultados dos índices de refração estão apresentados na Figura 5.40.



**Figura 5.40.** Variação do valor do índice de refração (Brewster) dos VPC em função do tempo de exposição aos vapores de  $\text{KNO}_3$  a  $565^\circ\text{C}$ , durante diversos intervalos de tempo.

Em ambas as superfícies observam-se um aumento do índice de refração com o tempo de exposição. Porém, a superfície sem Sn apresenta uma maior variação do valor do índice de refração após a exposição, comparada com a amostra original.

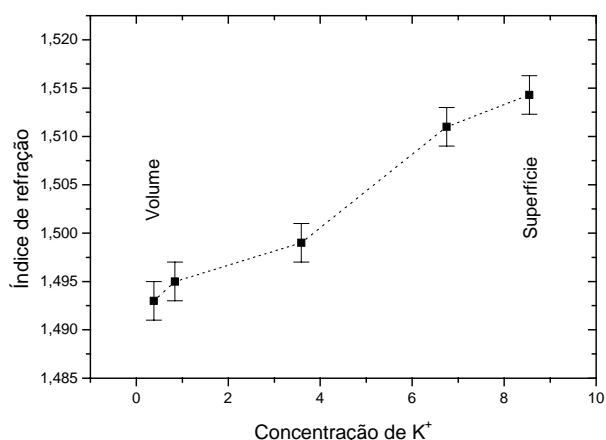
Da amostra sem Sn exposta aos vapores por 32 h, foram removidas finas camadas usando SiC #1500 na lapidação em matriz plana de latão, seguida de polimento com  $\text{CeO}_2$  ( $1\ \mu\text{m}$ ) em matriz plana de piche. As camadas removidas foram medidas empregando um relógio comparador. Os valores do índice de refração em função da profundidade (espessura da camada removida) estão apresentados na Figura 5.41.



**Figura 5.41.** Gráfico do índice de refração (Brewster) em função da profundidade (camada removida) de amostra de VPC (sem Sn) expostas aos vapores de  $\text{KNO}_3$ , a uma temperatura de  $565^\circ\text{C}$ , durante 32 h.



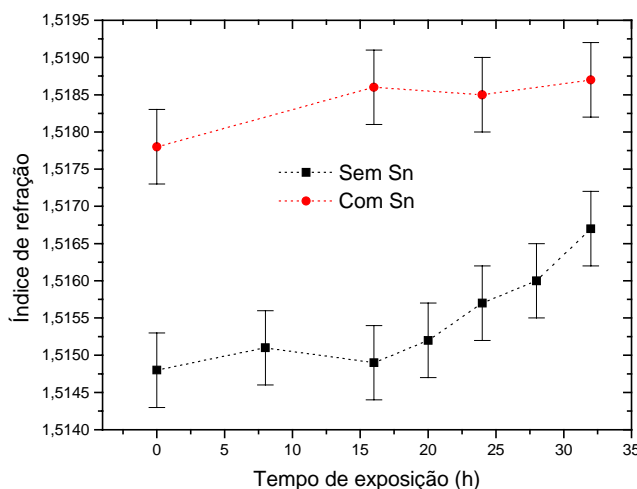
A remoção das camadas da superfície sem Sn (VPC) exposta por 32 h mostra que o índice de refração (medido por Brewster) diminui em função da profundidade, como mostrado na Figura 5.41. Com base no perfil de concentração de  $K^+$  mostrado na Figura 5.21, e usando o resultado de que a concentração deste elemento na superfície inicialmente exposta é da ordem de 8.5% em massa (já normalizada em função dos 10  $\mu\text{m}$  retirados na realização do polimento), foi possível relacionar o índice de refração com a concentração, como mostrado na Figura 5.42.



**Figura 5.42.** Índice de refração (Brewster) em função da concentração de K, da amostra (VPC, s/Sn) exposta aos vapores de  $\text{KNO}_3$  durante 32 h a  $565^\circ\text{C}$ , com base no perfil de concentração de K, mostrado na Figura 5.21, e no gráfico da Figura 5.41.

### 5.5.1.2. Método de Refratometria

A Figura 5.43 mostra os valores do índice de refração, obtidos por refratometria Abbe em função do tempo de exposição aos vapores de  $\text{KNO}_3$  a uma temperatura de  $565^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.43.** Variação do valor do índice de refração (Abbe) dos VPC em função do tempo de exposição ao vapores de  $\text{KNO}_3$  a  $565^\circ\text{C}$  durante diversos intervalos de tempos.

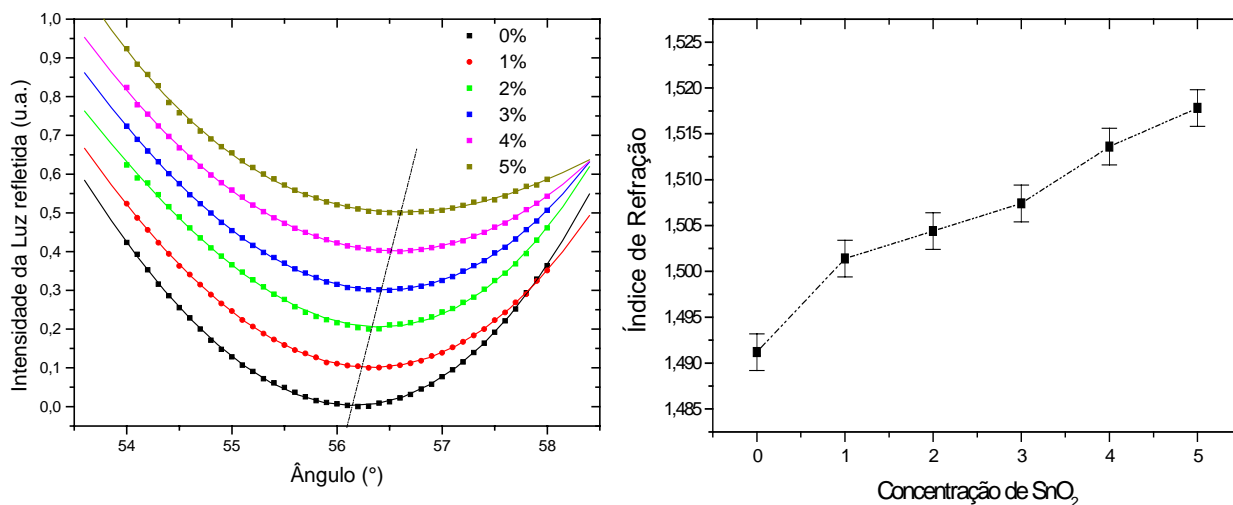
De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.43 observa-se um aumento no índice de refração com o tempo de exposição em ambas às superfícies, principalmente na superfície sem Sn.

Ambas as técnicas analisadas (Brewster e refratometria) apresentaram um aumento no valor do índice de refração, principalmente nas superfícies sem Sn. Isto se deve exclusivamente a uma maior migração de íons  $K^+$  para o interior do vidro nestas superfícies, conforme mostra o resultado da Figura 5.13. A refração molar,  $\mathfrak{R}_M$ , do  $Na^+$  é de  $0,44 \text{ cm}^3$ , e a do  $K^+$  é de  $2,7 \text{ cm}^3$  [5.12]. Na troca iônica, íons  $Na^+$  são removidos da superfície do vidro, e as vacâncias deixadas por estes são ocupadas pelos íons  $K^+$ . Neste caso, íons com baixa refração molar são substituídos por íons com refração molar maior, elevando conseqüentemente o índice de refração. Na superfície com Sn, o aumento no índice de refração se deve somente a entrada dos íons  $K^+$ , preenchendo as vacâncias da rede vítrea, aumentando conseqüentemente a refração molar e portanto o índice de refração.

## 5.5.2. Vidro Sintetizado no Laboratório (VSL)

### 5.5.2.1. Método de Brewster

Na Figura 5.44 estão apresentadas as curvas de intensidade de luz refletida nas superfícies das amostras originais com diferentes concentrações de  $SnO_2$  em função do ângulo de reflexão. Os pontos experimentais foram ajustados por um polinômio de grau 3. Para determinar o mínimo desta curva, calcula-se a derivada e determina-se o ângulo no qual a derivada é nula. A tangente deste ângulo fornece o índice de refração, conforme mostra a eq. (3.20).



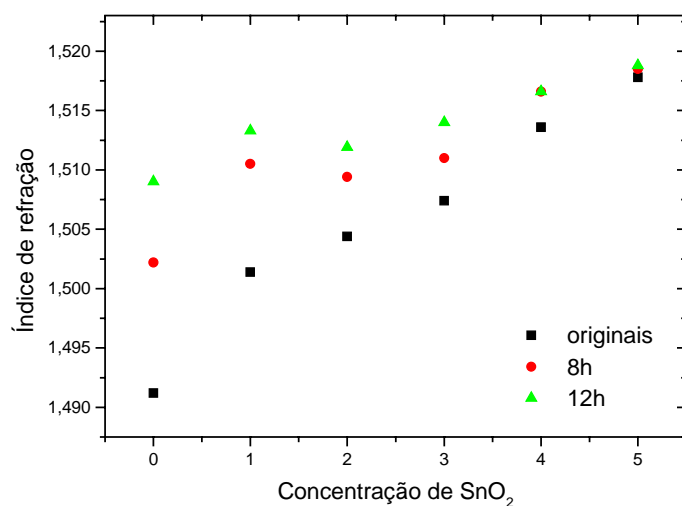
**Figura 5.44.** Índice de refração das amostras de VSL originais medidas por Brewster. A incerteza destas medidas é de  $\Delta n = \pm 0,002$ .

(a) 0%	$n = 1,491$	(d) 3%	$n = 1,507$
(b) 1%	$n = 1,501$	(e) 4%	$n = 1,514$
(c) 2%	$n = 1,504$	(f) 5%	$n = 1,518$

De acordo com os resultados da Figura 5.44, observa-se um aumento no índice de refração com a concentração de SnO<sub>2</sub> dos VSL.

### Exposições aos Vapores de KNO<sub>3</sub>

A seguir estas amostras foram expostas aos vapores de KNO<sub>3</sub> a uma temperatura de 500°C durante 8 e 12 h. Os valores do índice de refração estão mostrados na Figura 5.45.



**Figura 5.45.** Variação do valor do índice de refração (Brewster) dos VSL em função da concentração de Sn para diferentes tempos de exposição ao vapores de KNO<sub>3</sub> a 500°C. A incerteza destas medidas é de  $\Delta n = \pm 0,002$ .

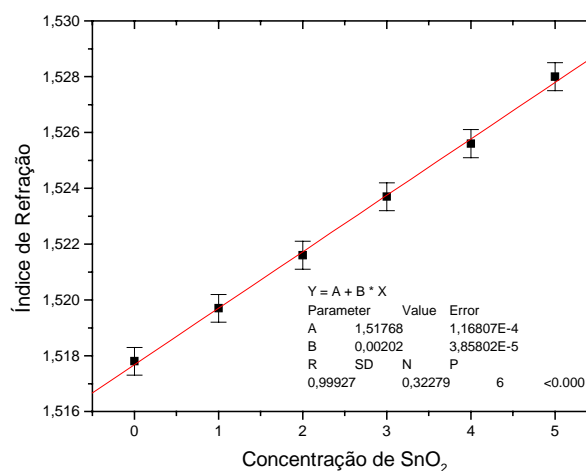
Para todas as amostras observa-se um aumento no valor do índice de refração, porém de forma mais acentuada nas amostras com baixas concentrações de SnO<sub>2</sub>.

### 5.5.2.2. Método de Refratometria

Na Figura 5.46 estão apresentados os valores dos índices de refração das amostras originais dos VSL com diferentes concentrações de SnO<sub>2</sub>, tendo como fonte de iluminação uma lâmpada de sódio ( $\lambda_D = 589,5$  nm).

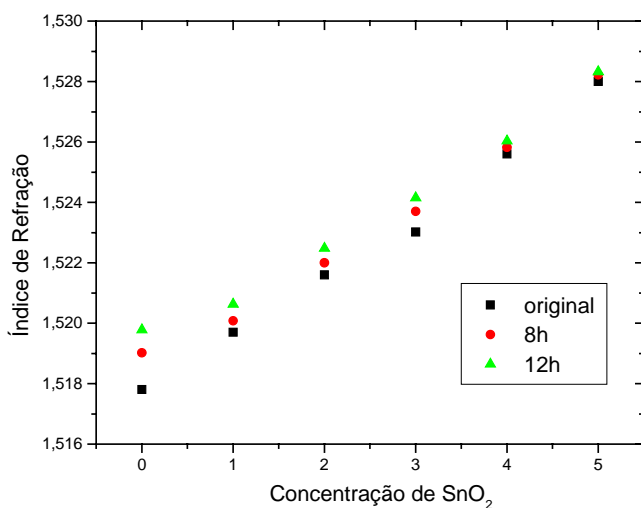
**Figura 5.46.** Índice de refração das amostras de VSL originais medidas por Abbe: A incerteza nas medidas é  $\Delta n = \pm 0,0005$ .

(a) 0%	$n = 1,5178$	(d) 3%	$n = 1,5217$
(b) 1%	$n = 1,5197$	(e) 4%	$n = 1,5256$
(c) 2%	$n = 1,5216$	(f) 5%	$n = 1,580$



### Exposições aos Vapores de KNO<sub>3</sub>

A seguir estas amostras foram submetidas à exposição aos vapores de KNO<sub>3</sub> a uma temperatura de 500°C durante 8 e 12 h. Os valores do índice de refração estão mostrados na Figura 5.47.



**Figura 5.47.** Variação do valor do índice de refração (Abbe) dos VSL em função da concentração de Sn para diferentes tempos de exposição ao vapores de KNO<sub>3</sub>, a uma temperatura de 500°C. A incerteza destas medidas é de  $\Delta n = \pm 0,0005$ .

Os índices de refração determinados pela técnica de refratometria (Abbe) apresentam valores superiores aos obtidos pelo método de Brewster. De acordo com a equação (3.10), tal diferença está relacionada com o comprimento de onda da luz incidente utilizada em cada técnica. Na refratometria utilizou-se uma lâmpada de vapor de sódio, com  $\lambda_D = 589,5$  nm, e no método de Brewster utilizou-se um laser de He-Ne com  $\lambda_{\text{He-Ne}} = 632,8$  nm. Como o índice de refração é inversamente proporcional ao comprimento de onda (eq. 3.10), os valores obtidos na técnica de refratometria devem ser maiores que os obtidos pelo método de Brewster, como de fato se observou experimentalmente.

Como no caso do VPC, os VSL também apresentam um aumento no valor do índice de refração com o tempo de exposição aos vapores de  $\text{KNO}_3$ , principalmente nas superfícies com baixas concentrações de Sn. Isto se deve a uma maior migração dos íons  $\text{K}^+$  para o interior do vidro nestas superfícies, conforme mostra o resultado da Figura 5.15. Neste caso, ocorre somente a entrada dos íons  $\text{K}^+$ , preenchendo as vacâncias da rede vítrea, aumentando conseqüentemente a refração molar e, portanto o índice de refração.

O índice de refração também é dependente da polarizabilidade iônica como, descrito na equação (3.15). Portanto, o fato do íon sódio ter uma polarizabilidade ( $\alpha_{\text{Na}^+} = 0,43 \text{ \AA}^3$ ) menor que a do potássio ( $\alpha_{\text{K}^+} = 1,33 \text{ \AA}^3$ ) [5.12] pode ser um dos motivos para o aumento do índice de refração.

Na tabela 5.5 são apresentados valores dos índices de refração obtidos em nosso laboratório para vidros submetidos a trocas iônicas por imersão. A técnica utilizada para comparação é a de Brewster.

**Tabela 5.5.** Índice de refração,  $n$  (Brewster), de vidros com composições semelhantes, submetidos a troca iônica  $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ : (a) imersão; (b) exposição aos vapores. O Tempo 0 h é referente as amostras originais

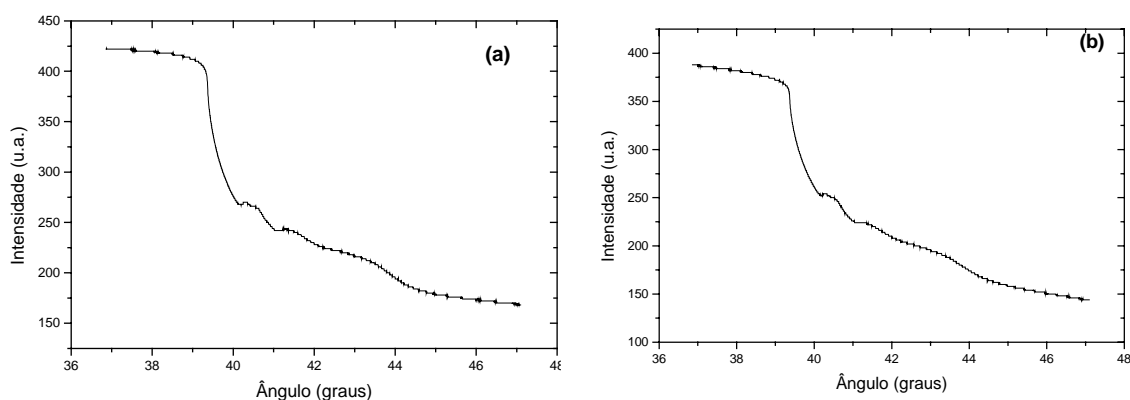
Fonte Bibliográfica	Vidro	T(°C)	Tempo (h)	$n \pm 0,002$
Fossa [5.22] <sup>(a)</sup>	VPC (sem Sn)	500	2	1,518
	VPC (sem Sn)	ambiente	0	1,492
	22 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 70\text{SiO}_2$	500	2	1,515
	22 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 70\text{SiO}_2$	ambiente	0	1,495
Presente Trabalho <sup>(b)</sup>	VPC (sem Sn)	565	32	1,514
	VPC (sem Sn)	ambiente	0	1,493
	22 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 70\text{SiO}_2$	500	12	1,509
	22 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 70\text{SiO}_2$	ambiente	0	1,492

De acordo com os resultados apresentados na tabela 5.5 ocorre um aumento no índice de refração em ambas técnicas de troca iônica utilizadas (imersão e exposição). Este aumento é mais acentuado para a técnica de imersão, mesmo sendo realizado a um tempo menor de troca iônica. Isto se deve a um maior contato de íons  $K^+$  com a superfície, proporcionando uma maior difusão destes íons para o interior do vidro. Esta difusão aumenta a refração molar e, portanto o índice de refração.

## 5.6. Acoplamento de Prisma

A técnica de acoplamento de prisma foi descrita na Seção 3.10. Foi utilizada a amostra de VPC, superfície sem Sn exposta aos vapores por 32 h. Esta amostra foi escolhida por apresentar a maior variação no valor do índice de refração e a maior profundidade de difusão do íon  $K^+$ , conforme apresentado na Figura 5.21. Esta variação do índice de refração está diretamente relacionada com o aumento da concentração de íons  $K^+$  na superfície do vidro, conforme apresentado na Figura 5.13.

A Figura 5.48 mostra o gráfico da intensidade da luz com polarizações TE e TM em função do ângulo de incidência no prisma, empregando laser de He-Ne ( $\lambda = 632,8$  nm).



**Figura 5.48.** Curva de intensidade da luz em função do ângulo de incidência da luz ( $\lambda = 632,8$  nm) no prisma da amostra VPC (sem Sn) exposta por 32 h a  $565^{\circ}\text{C}$ . (a) TE; (b) TM

Comparando a Figura 5.48 com o gráfico característico da formação dos modos guiados (Fig. 3.20), nota-se que não ocorreu o confinamento do feixe de luz nesta amostra.

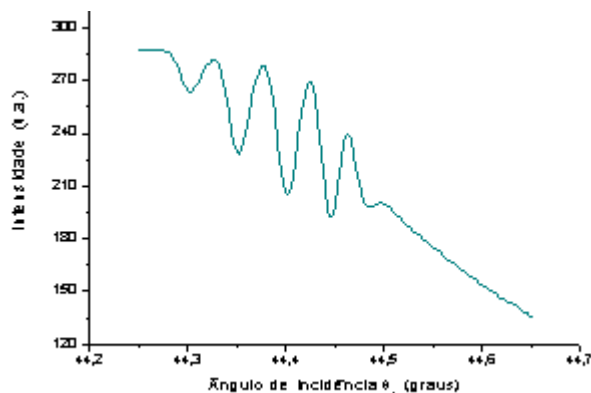
A intensidade da luz cai em torno de  $39^\circ$  e não se observa a formação dos modos guiados. Portanto, o feixe de luz se propagou para o interior do vidro.

Isto pode ter ocorrido devido a dois motivos principais: i) A pequena variação do valor índice de refração:  $n = 1,493$  (original) para  $n = 1,514$  (após exposição por 32 h), ou ii) a profundidade de penetração dos íons  $K^+$  não ter sido suficiente ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ).

Embora não se tenha observado modos guiados neste vidro, a técnica do acoplamento de prisma permite determinar o índice de refração da superfície da amostra. Determinou-se um valor de  $n_{TE} = 1,5151$  e  $n_{TM} = 1,5153$  para  $\lambda_{\text{He-Ne}} = 632,8 \text{ nm}$ .

O valor para esta amostra, medido por Brewster, é de  $n = (1,514 \pm 0,002)$ , próximo ao obtido pelo método de acoplamento de prisma ( $n_{TM}$ ), já que as medidas foram feitas utilizando um feixe com o mesmo comprimento de onda.

Um gráfico característico da formação dos modos guiados foi obtido em uma amostra de VPC imersa no sal fundido a uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$  durante 2h., como mostra a Figura 5.49.



**Figura 5.49.** Gráfico característico de formação dos modos guiados, obtido em uma amostra de VPC imersa em  $\text{KNO}_3$  fundido a uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$  durante 2 h.

A variação do índice de refração (superfície - volume) medida pelo método de Brewster neste caso foi de  $\Delta n = 0,03$ , maior que o valor calculado no presente trabalho, que foi de  $\Delta n = 0,02$ .

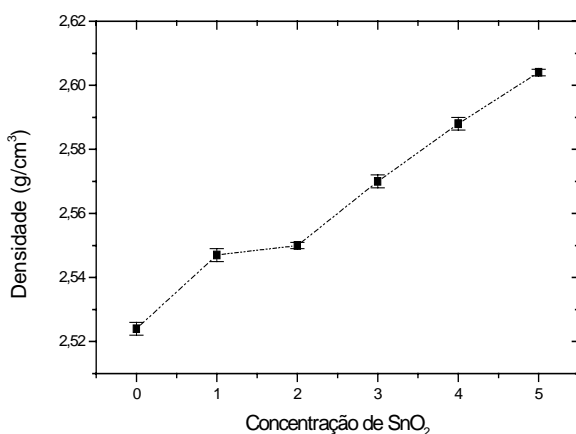
## 5.7. Densitometria

Os valores da densidade foram obtidos utilizando o método de Arquimedes, conforme apresentado na Seção 3.9. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 5.6

**Tabela 5.6.** Valores das densidades dos VSL originais medidos pelo método de Arquimedes.

Vidro	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
0%	2,524±0,002
1%	2,547±0,002
2%	2,550±0,001
3%	2,570±0,002
4%	2,588±0,002
5%	2,604±0,001

A Figura 5.50 mostra os valores da densidade em função da concentração de SnO<sub>2</sub>.



**Figura 5.50.** Densidade dos VSL em função da concentração de SnO<sub>2</sub>. Estas medidas foram obtidas pelo método de Arquimedes. As retas tracejas são apenas para guia visual.

A Figura 5.50 mostra que quanto maior a concentração de SnO<sub>2</sub> maior a densidade do vidro. Isto implica que, os vidros que contém alta concentração de SnO<sub>2</sub> possuem maiores massas por unidade de volume. Desta forma a estrutura vítrea se torna mais compacta devido, provavelmente, aos maiores valores da intensidade de campo ligante em torno do Sn, conforme mostra a tabela 5.7.

**Tabela 5.7.** Valor do campo ligante de alguns elementos do VSL [5.12]

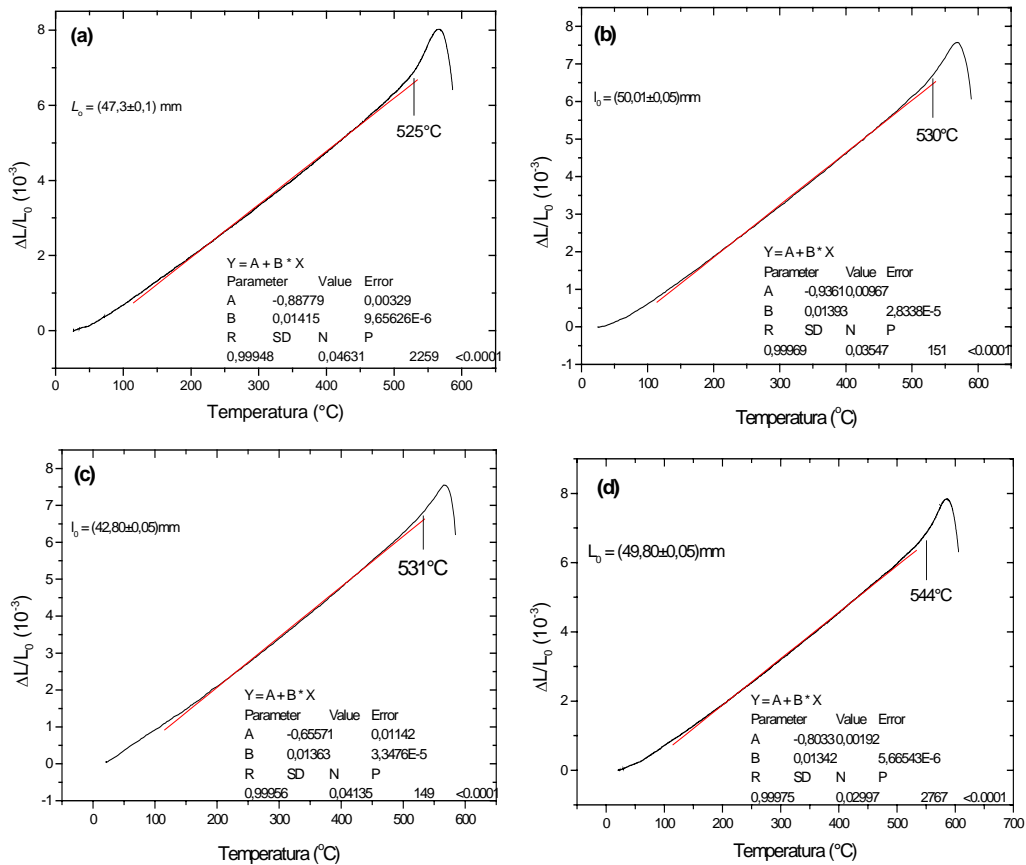
Elemento	Número de coordenação	Campo Ligante
Si	4	1,56
Na	6	0,19
Ca	8	0,33
Sn	4	1,13
	2	0,41



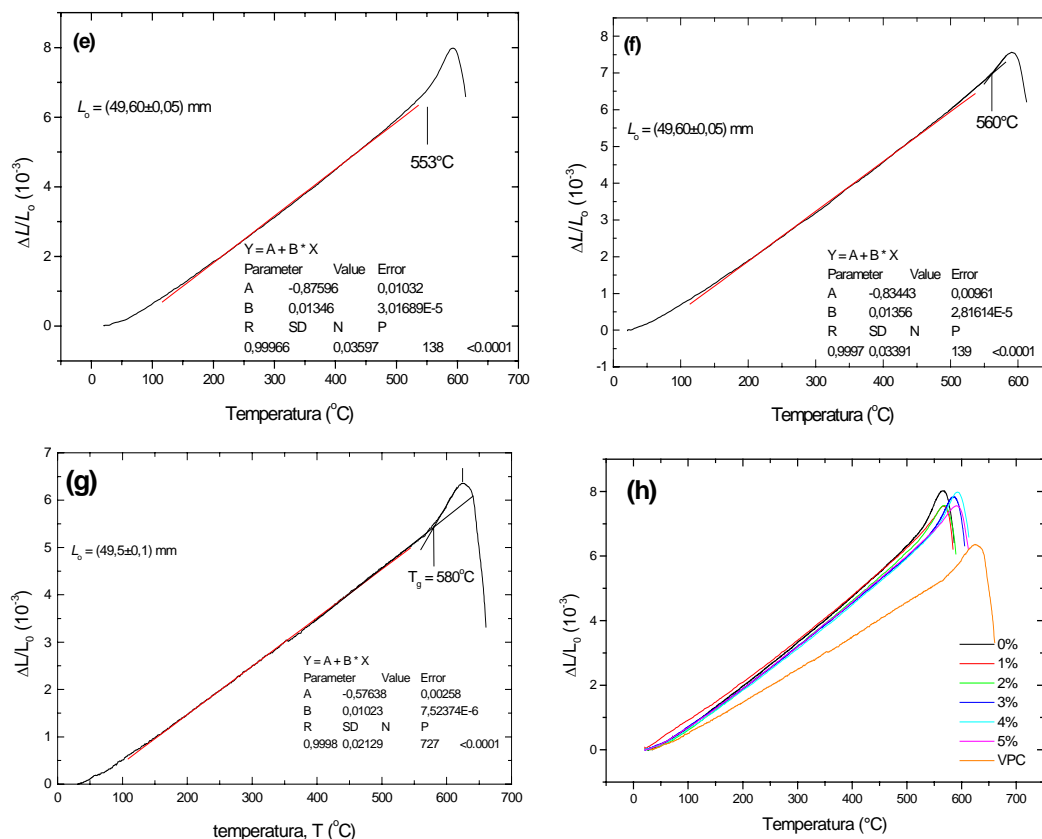
Quando se adiciona Sn na rede vítrea, a concentração de Na e Ca diminui, como mostrado na tabela 4.1. A intensidade do campo ligante do Sn é maior que a do Na e do Ca (tabela 5.7), implicando em um aumento do campo ligante “resultante” do vidro, deixando-o mais compacto, concordando com os resultados apresentados na Figura 5.50.

## 5.8. Expansão Térmica e Temperatura de Transição Vítrea

Na Figura 5.51 estão apresentadas as curvas de dilatometria dos VSL e do VPC. Destas curvas foram obtidos os valores do coeficiente de expansão térmica,  $\alpha$ , na faixa de temperatura de 150 – 500°C e a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ .



**Figura 5.51.** Curvas de dilatometria do VPC e dos VSL com diferentes concentrações de Sn, com seus coeficientes de expansão térmica,  $\alpha$  (150-500°C), e temperatura de transição vítrea,  $T_g$  : (a) 0%; (b) 1%; (c) 2%; (d) 3%.



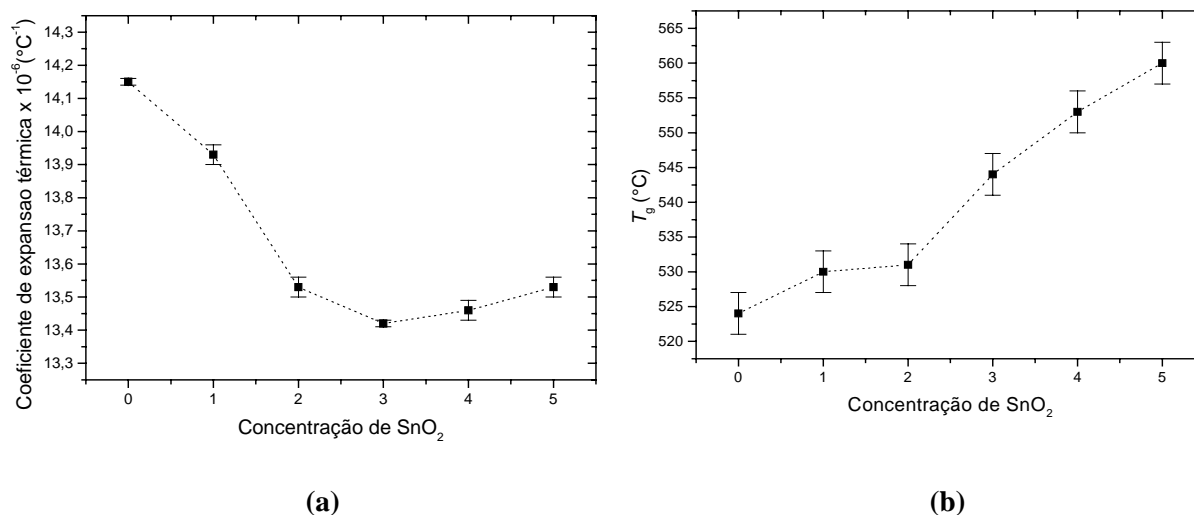
**Figura 5.51. (continuação)** Curvas de dilatomia do VPC e dos VSL com diferentes concentrações de Sn, com seus coeficientes de expansão térmica,  $\alpha$  (150-500°C), e temperatura de transição vítrea,  $T_g$ : (e) 4%, (f) 5% SnO<sub>2</sub>, (g) VPC, (h) Superposição das curvas de dilatomia de todas as amostras.

A Tabela 5.8 mostra os valores do coeficiente de expansão térmica,  $\alpha$ , e da temperatura de transição vítrea,  $T_g$  dos VSL e VPC, obtidos das curvas de dilatomia (Figura 5.50).

**Tabela 5.8.** Valores dos coeficientes de expansão térmica,  $\alpha$ , e da temperatura de transição vítrea,  $T_g$  dos VSL e do VPC.

	Vidro	$\alpha_{150-500^\circ\text{C}}$ ( $\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )	$T_g (\pm 3 \text{ }^\circ\text{C})$
<b>(a)</b>	VSL 0% Sn	14,15 $\pm$ 0,01	525
<b>(b)</b>	VSL 1% Sn	13,93 $\pm$ 0,03	530
<b>(c)</b>	VSL 2% Sn	13,53 $\pm$ 0,03	531
<b>(d)</b>	VSL 3% Sn	13,42 $\pm$ 0,01	544
<b>(e)</b>	VSL 4% Sn	13,46 $\pm$ 0,03	553
<b>(f)</b>	VSL 5% Sn	13,53 $\pm$ 0,03	560
<b>(g)</b>	VPC	10,22 $\pm$ 0,01	580

Na Figura 5.52 estão traçados os gráficos do coeficiente de expansão térmica,  $\alpha$ , e da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , em função da concentração de Sn dos vidros sintetizados no laboratório.



**Figura 5. 52.** (a) coeficiente de expansão térmica,  $\alpha$ , em função da concentração de SnO<sub>2</sub> nos VSL; (b) temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , em função da concentração de SnO<sub>2</sub>, nos VSL. As retas tracejadas são apenas para guia visual.

Figura 5.52. mostra que o coeficiente de expansão térmica,  $\alpha$ , diminui com aumento da concentração de SnO<sub>2</sub> nos VSL. Foi calculado o valor teórico destes coeficientes dos VSL utilizando a eq. (3.23) e os valores da tabela 3.2, 5.2. Os valores calculados estão representados na Tabela 5.9.

**Tabela 5.9.** Comparação entre os coeficientes de expansão térmica dos VSL, calculado teoricamente e medidos experimentalmente.

Vidro	$\alpha_{150-500^{\circ}\text{C}} \times 10^{-6}$ ( $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$\alpha_{20-300} \times 10^{-6}$ ( $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
	Experimental	Teórico
0	14,15 $\pm$ 0,01	9,69
1	13,93 $\pm$ 0,03	9,63
2	13,53 $\pm$ 0,03	9,58
3	13,42 $\pm$ 0,01	9,52
4	13,46 $\pm$ 0,03	9,47
5	13,53 $\pm$ 0,03	9,41

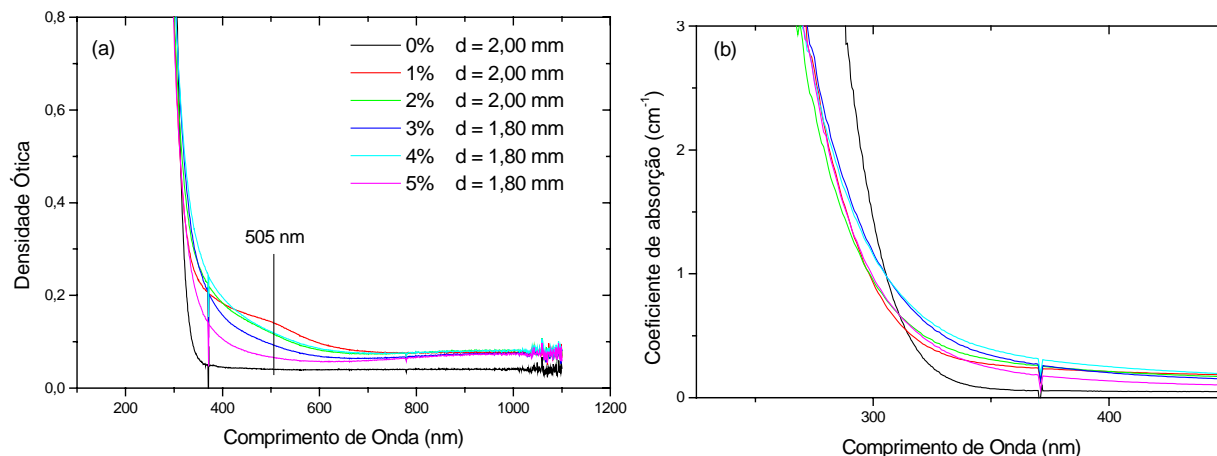
Percebe-se que a tendência de diminuição de  $\alpha$  com o aumento  $\text{SnO}_2$  obtidos teoricamente concordam com os resultados medidos experimentalmente.

Portanto o  $\text{SnO}_2$  influi no valor do coeficiente de expansão térmica e na  $T_g$ . Enquanto o valor de  $T_g$  aumenta com a concentração de Sn, o valor de  $\alpha$  diminui, tornando a estrutura do vidro mais compacta, dificultando a migração de íons provenientes do exterior.

A temperatura de exposição aos vapores ( $500^\circ\text{C}$ ) para os VSL era menor que as temperaturas de transição vítrea. Entretanto, estas temperaturas são diferentes para os diferentes vidros com Sn, conforme apresentado na tabela 5.8. A viscosidade de vidros com elevados  $T_g$  será maior em  $500^\circ\text{C}$ , provocando a diminuição do coeficiente de difusão dos íons migradores. Isto efetivamente ocorre, como pode ser verificado nos gráficos das Figuras 5.30.

## 5.9. Absorção Óptica

Medidas de absorção óptica foram realizadas com o objetivo de encontrar uma explicação para a coloração marrom das amostras, como mostrado na Figura 4.4. Estas medidas permitem determinar a densidade óptica e calcular o coeficiente de absorção óptica de cada um dos vidros sintetizados. A partir dos espectros obtidos é possível identificar os agentes responsáveis pelas colorações dos vidros. Na Figura 5.53 estão os espectros de absorção óptica dos vidros sintetizados no laboratório.



**Figura 5.53.** Espectro de absorção ótica, na região do visível dos vidros sintetizados com diferentes concentrações de SnO<sub>2</sub>: (a) Densidade ótica em função do comprimento de onda (b) coeficientes de absorção calculados segundo a eq. (3.26).

Na Figura 5.53 (a) observa-se que ocorre uma absorção mais pronunciada na amostra com 1% em Sn em torno de 500 nm. Esta amostra apresenta uma coloração marrom mais intensa, comparada com as outras amostras, conforme mostra a Figura 4.4. Na Figura 5.53 (b) observa-se que na amostra com 0 % de Sn ocorre o deslocamento da borda (“cutoff” ou “absorption edge”) de absorção na região do ultravioleta para comprimento de onda mais curtos. Isto ocorre com amostras com um número maior de oxigênios não-ponteantes devido aos íons O<sup>-2</sup> que são facilmente excitados com luz de alta energia [5.12].

Em vidros, os elementos cromóforos são aqueles que contém os subníveis 3d e 4f incompletos, como por exemplo, Cr, Mn, Fe, Cu e outros [5.23]. Porém, segundo os resultados experimentais obtidos neste trabalho, tem-se certeza de que esta coloração está diretamente ligada à presença do estanho no vidro, visto que o vidro com mesma composição, mas sem Sn, é incolor. Uma possibilidade para que o vidro tenha a coloração observada é a formação de partículas coloidais de SnO<sub>2</sub>, com base em estudos de Takeda et al. [5.24,5.25] em superfícies de vidro plano comercial.

## Referências do Capítulo 5

- [5.1] TRASFERETTI, B.C.; DAVANZO, C.U. *s*- and *p*-polarized infrared specular reflectance of vitreous silica at oblique incidences: Detection of LO modes. **Appl. Spectrosc.**, v. 54, n. 4, p. 502-507, 2000.
- [5.2] LEHMANN, A.; SCHUMANN, L.; HÜBNER, K. Optical phonons in amorphous silicone oxides. I. Calculation of the density of states and interpretation of LO-TO splittings of amorphous SiO<sub>2</sub>. **Phys. Stat. Sol. B**, v. 117, p.689-698, 1983.
- [5.3] TAN, C.Z. Incident-angle dependence of the longitudinal optical mode and the Doppler effect in silica glass. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 63, p. 179-183, 2002.
- [5.4] INNOCENZI, P. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra microstruture overview. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 316, p. 309-319 (2003).
- [5.5] SANDERS D.M.; PERSON W. B.; HENCH L.L. Quanlitative analysis of glass structure with te use of infrared reflection spectra. **Applied Spectroscopy**, v. 28, n. 3, pg. 247-255, 1973.
- [5.6] ŠIMON, I.; MCMAHON, H.O. Study of some binary silicate glasses by means of reflection in infrared. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 36, n. 5, p. 160-164, 1953.
- [5.7] JIALIANG. Y.I. Further studies on the IR spectra of silicate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.84, p.114-119, 1986.
- [5.8] JOHNSON J.A.; JOHNSON C. E.; WILLIAMS K.F.E.; KARIM M.M.; HOLLAND D. Mossbauer spectra of tin float glass. **Hyperfine Interactions**, v. 95, p. 41-51, 1995.
- [5.9] SANCHEZ, J., QUINN, D.P., TRINGIDES, M. C. The use of the Boltzmann-Matano in two-dimensional concentration profiles. **Sufarce Science**. v. 391, p. 101-108, 1997.
- [5.10] POLING, S. A., HOUDE-WALTES, S. N. Structural factors in silver-induced relaxation in aluminosilicate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**. v. 293-295, p.430-439, 2001.
- [5.11] SHEN, J., GREEN, D. J., PANTANO, C. G. Control of concentration profiles in two step ion exchange glasses. **Phys. Chem. Glasses**. v. 44, n. 4, p. 284-292, 2003.
- [5.12] SCHOLZE, H. **Glass: Nature, Structure and Properties**. Springer-Verlag, New York, 1990.
- [5.13] WILLIAMS, E. L. Diffusion studies in glass. Part IV. **The Glass Industry**, p. 394-402, (Jul. 1962); p. 437-440 (Aug. 1962).
- [5.14] BATAGLIN, G. DELLA MEA, G., DE MARCHI, G., GUGLIELMI, M., MAZZOLDI, P., DI MARTINO, A. Ion Exchange in glasses: A systematic study using nuclear techiques. **J. Non-Cryst. Solids** v. 95 e 96, p. 1079-1086, 1987.
- [5.15] FOSSA, J. S. **Medida de Índice de Refração em Superfícies de Vidros com Gradiente de Composição**. Relatório Científico nº 2 FAPESP (Proc. nº 03/11918-7); IGCE-UNESP, Rio Claro / SP, 2004.
- [5.16] Ziemath E. C. Resultados não publicados

- [5.17] NORBERG, M. E.; MOCHEL, E. L.; GARFINKEL, H.M.; OLCOTT, J. S. Strengthening by ion exchange. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 47, n. 5, p.215-219, 1964.
- [5.18] ROB, L. Integrated optical components in substrate glasses. **Glastech. Ber.**, v. 62, n. 8, p. 285, 1989.
- [5.19] BARTHOLOMEW, R.F.;GARFINKEL, H.M. Chemical strengthening of glass. In: “Glass: Science and Technology”, (eds: D.R. Uhlmann and N.J. Kreidl) **Academic Press**, New York, v. 5, p. 217-270, 1980.
- [5.20] FRISCHAT, G.H. Simple method for the determination of ion exchange profiles in glasses by micro-indentation tests. **J. Non-Cryst. Solids** v. 3, p. 407-409, 1970.
- [5.21] LE BOURHIS, E. Tin influence on physical properties of silico-soda-lime glass. Proceeding of XVIII international Congress on Glass (1998).
- [5.22] FOSSA, J. S. **Medida de Índice de Refração em Superfícies de Vidros com Gradiente de Composição**. Relatório Científico nº 2 FAPESP (Proc. nº 03/11918-7); IGCE-UNESP, Rio Claro / SP (2004).
- [5.23] SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. The Royal Society of Chemistry, New York, 1997.
- [5.24] TAKEDA, S.; AKIYAMA, R.; HOSONO, H. Formation of nanometer-sized SnO<sub>2</sub> colloids and change in Sn-depth concentration profile in float glass induced by oxygen diffusion from atmosphere at temperatures above  $T_g$ . **J. Non-Cryst. Solids**, v. 311, n. 3, p.273-280, 2002.
- [5.25] TAKEDA, S.; AKIYAMA, R.; HOSONO, H. Precipitation of nanometer-sized SnO<sub>2</sub> crystals and Sn depth profile in heat-treated float glass. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 281, n. 1-3, p. 1-5, 2001.

## Capítulo 6

### Conclusões

Abaixo, são citadas as principais conclusões obtidas neste trabalho.

- 1) A superfície das amostras **expostas** aos vapores de  $\text{KNO}_3$  **sofreram modificações estruturais** nas superfícies, de modo a alterar algumas de suas propriedades, como por exemplo, o aumento da dureza, do índice de refração.
- 2) Amostras de vidros expostas aos vapores **não** podem atuar como guias de onda, pelo menos para tempos de exposição abaixo de 32 h a  $565^\circ\text{C}$ ;
- 3) Os valores calculados do coeficiente de difusão, utilizando o método de Boltzmann-Matano, são maiores para as superfícies das amostras com baixas concentrações de Sn.
- 4) Os resultados apresentados neste trabalho mostram que o Sn presente na superfície do VPC e no volume do VSL atua como um **inibidor** na difusão iônica. Este efeito pode ser explicado com base nas seguintes propriedades de vidros com o aumento do teor de Sn:



- a) Diminuição do coeficiente de expansão térmica.
- b) Aumento da densidade;
- c) Aumento da viscosidade na temperatura de exposição

Os itens a e b estariam atuando no sentido de **reduzir** o volume livre dos sítios pelos quais os íons  $K^+$  poderiam migrar, diminuindo a migração dos mesmos.

Também devem contribuir para a inibição da difusão o fato de o Sn ter um maior número de coordenação, e deste elemento, ou o  $SnO_2$ , formarem partículas coloidais durante o resfriamento dos vidros dopados.

- 5) A adição de pequenas concentrações de  $SnO_2$  em vidros soda-cal-sílica provoca alterações em algumas propriedades físicas dos vidros. Estas modificações levam a conclusão de que o Sn atua como um agente **formador** da rede vítrea, pelo menos em **baixas** concentrações.

## Trabalhos Futuros

- 1) Realizar medidas de Espectroscopia Mössbauer para verificar os estados de oxidação e de coordenação dos íons Sn;
- 2) Medidas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo para verificar se ocorre a formação de partículas coloidais;
- 3) Realizar exposições acima de 32 h para verificar se ocorre o confinamento de um feixe de luz, utilizando a técnica de acoplamento de prisma;
- 4) Sintetizar vidros com composições maiores de Sn para verificar este íon ainda atua como um formador de vidros.