

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA**

**ESTUDO DOS PROCESSOS DE NUCLEAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO  
EM VIDROS BORATOS**

Márcio Alves Acácio

**Ilha Solteira – SP**

**2006**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA**

**ESTUDO DOS PROCESSOS DE NUCLEAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO  
EM VIDROS BORATOS**

Márcio Alves Acácio

Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, para obtenção do título de Mestre: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Ilha Solteira – SP

2006

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

**TÍTULO: Estudo dos processos de nucleação e cristalização em vidros boratos**

**AUTOR: MÁRCIO ALVES ACÁCIO**

**ORIENTADOR: PROF. DR. EUDES BORGES DE ARAÚJO**

Aprovada com parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAÚJO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. VICTOR HIRO SOLANO REYNOSO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. ANTONIO CARLOS HERNANDES

Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Física de São Carlos/USP

Data da realização: 12 de dezembro de 2006.

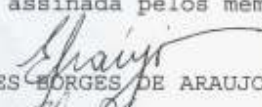
  
\_\_\_\_\_  
Presidente da Comissão Examinadora  
Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAÚJO




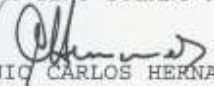
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MÁRCIO ALVES ACÁCIO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA.

Aos 12 dias do mês de dezembro do ano de 2006, às 15:00 horas, no(a) Sala de Seminários do DFQ, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Prof. Dr. ANTONIO CARLOS HERNANDES do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais/Instituto de Física de São Carlos/USP/São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MÁRCIO ALVES ACÁCIO, intitulado "Estudo dos processos de nucleação e cristalização em vidros boratos". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO

  
Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO

  
Prof. Dr. ANTONIO CARLOS HERNANDES

## FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação/Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP-Ilha Solteira.

Acácio, Márcio Alves

A168e          Estudo dos processos de nucleação e cristalização em vidros boratos /  
Márcio Alves

Acácio. – Ilha Solteira : [s.n.], 2006

56 p. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de  
Engenharia de

Ilha Solteira, 2006

Orientador: Eudes Borges de Araújo

Bibliografia: p. 53-56

1. Vidros óxidos. 2. Fluorboratos. 3. Análise térmica.

Dedico a minha esposa,  
Kika.

# AGRADECIMENTOS

---

- Ao meu orientador, Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo, pela compreensão de minhas dificuldades e paciência em suas orientações.
- A minha esposa Kika.
- Aos meus pais e irmãos.
- Ao Roberto e Salmo que me apóiam desde a graduação.
- Ao Élio e Cristiano pela disposição.
- As os alunos do Departamento: Bacus, Fábio, Wilson, César, Vabson, Nilcynéia, Gilvana, Raphael (PH), Reginaldo, Sibéle, Elton e Rudi.
- A todos os professores Doutores do Departamento em especial ao Keizo, Victor, Cláudio, Luiz F. Malmonge, José A. Malmonge, Darcy, Sakamoto, Newton e Ednilton.
- Aos técnicos de laboratório.
- Aos funcionários do Departamento de Física e Química.
- Aos funcionários da Sessão de Pós-Graduação.
- Aos funcionários da biblioteca.
- A todo o efetivo da Polícia Rodoviária Estadual em especial a base operacional de Dourados e Três Lagoas.
- Ao efetivo da Polícia Militar de Selvíria.
- Ao Cel. Ditsuo, TC. Nabuco e ST. Luiz Lima pelo apoio.

## RESUMO

---

Neste trabalho, os processos de nucleação e cristalização em vidros  $50\text{B}_2\text{O}_3$ - $35\text{PbO}$ - $15\text{PbF}_2$  foram estudados em função do tamanho de partícula e da temperatura de nucleação. A partir dos resultados de difração de raios-X (DRX) foi possível verificar a cristalização da fase  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  e a presença de uma fase não identificada. Espectroscopia no infravermelho mostra paralelamente uma mudança significativa nos modos vibracionais entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  em função do aumento da temperatura de nucleação. Os valores observados para a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) mantiveram-se em torno de  $264^\circ\text{C}$  para os diferentes tamanhos de partículas enquanto que os valores para a temperatura de cristalização ( $T_x$ ) decrescem de  $394^\circ\text{C}$  para  $379^\circ\text{C}$  com decréscimo do tamanho de partículas. Tal resposta causou um decréscimo na energia de ativação de  $166\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para  $115\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  em função da redução das partículas. A presença de três picos endotérmicos evidenciada pela técnica DSC sugere a formação de três fases cristalinas distintas no vidro. Os resultados dos estudos da nucleação no vidro revelaram uma nucleação máxima em torno de  $296^\circ\text{C}$  e uma instabilidade estrutural, provavelmente causada pela volatilização significativa de  $\text{B}_2\text{O}_3$  durante a fusão. Tais resultados sugerem a cristalização de pelo menos três fases cristalinas distintas e uma hierarquia na cristalização neste vidro, na qual primeiro se cristaliza a fase minoritária  $\beta$ - $\text{PbF}_2$ .

## ABSTRACT

---

In this work, the nucleation and crystallization processes in 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35PbO-15PbF<sub>2</sub> glasses were studied as function of the average particle size and of the nucleation temperature. From x-ray diffraction (XRD) results was possible to determine the  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> crystallization phase and verify the presence of another not identified. Infrared Spectroscopy showed a parallel to a significant change in the vibrational modes between 400 cm<sup>-1</sup> and 1500 cm<sup>-1</sup> when the increase of the nucleation temperature was increased. The average for the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) values were constant around 264°C for different particle size while the crystallization temperature (T<sub>x</sub>) shift from 394°C to 379°C when the glass particle sizes decreases. As a consequence, the activation energy decreases from 166 kJ.mol<sup>-1</sup> to 115 kJ.mol<sup>-1</sup> for small particle size. The presence of three endothermic peaks evidenced by the technique DSC suggests the formation of three different crystalline phases in the glass. The results of the studies of the nucleation in the glass revealed a maximum nucleation around 296°C and a structural instability, probably caused by the significant volatilization of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during the melting. These results and the presence of three endothermic peaks have suggested the crystallization of at least three distinct crystalline phases, in which first crystallizes the minority  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> phase.

# ÍNDICE

---

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. CONSIDERAÇÕES GERAIS</b> .....	4
2.1. Definições de vidro .....	4
2.2. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) .....	5
2.3. Teoria estrutural para a formação do vidro .....	8
2.3.1. O critério de Goldschmidt .....	8
2.3.2. O modelo de rede aleatória de Zachariasen .....	9
<b>3. VIDROS FLUORBORATOS DE CHUMBO</b> .....	13
3.1. Vidros Boratos .....	13
3.2. Estrutura do vidro fluorborato de chumbo .....	14
<b>4. PROCESSOS DE CRISTALIZAÇÃO</b> .....	18
4.1. A nucleação .....	19
4.2. Crescimento de cristais .....	24
<b>5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	27
5.1. Técnicas de caracterização .....	29
5.1.1. Difração de raios-x .....	29
5.1.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada Fourier .....	31
5.1.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	33
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	35
6.1. Resultados de difração de raios-X .....	35
6.2. Resultados de espectroscopia FTIR .....	36
6.3. Resultados de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	41
<b>7. CONCLUSÕES</b> .....	52
Referências bibliográficas .....	53

## 1. INTRODUÇÃO

---

O vidro é um dos materiais mais comuns produzido pelo homem e acompanha a evolução humana desde a antiguidade. No início, como a ciência ainda não havia se desenvolvido, era utilizado apenas como objetos decorativos, mas com o avanço das pesquisas para aplicações tecnológicas, sobretudo nas últimas décadas, foi possível o desenvolvimento de vidros com propriedades especiais, tais como vidros ópticos, metálicos, vitro-cerâmicas, entre outros.

Os primeiros vidros produzidos pelo homem não eram tão transparentes e não possuíam as aplicações quanto aos vidros modernos. Na idade antiga o homem usava um tipo de vidro natural, chamado *obsidianas*, formado a partir de erupções vulcânicas nas pontas de lanças para caçar. Outra formação de vidro natural são os *tektitas*, cuja formação pode ter ocorrido quando meteoros atingiram a superfície terrestre caindo no deserto.

A descoberta dos vidros tem sido objeto de muitas controvérsias, pois os historiadores não dispõem de dados precisos sobre sua origem. No entanto, devido às descobertas arqueológicas sabe-se que muitos povos, tais como egípcios, sírios, fenícios, assírios, babilônios, gregos e romanos, já realizavam trabalhos com o vidro na antiguidade. O historiador romano Plínio (23-79 AC) atribuiu aos fenícios à descoberta do vidro quando estes utilizaram pedras para cozinhar sobre a areia da praia. Tais pedras eram ricas em salitre e cálcio e conforme eram aquecidas, se fundiam até ficar na forma de um líquido viscoso que escorria e misturava-se com a areia e quando esfriava transformava-se num vidro.

A maioria dos processos de moldar o vidro a altas temperaturas, incluindo soprar, desenhar, dar formas, estavam bem estabelecidas no terceiro século d.C., e desta maneira os artigos de vidros se espalharam por todo o Império Romano.

Vidros tradicionais são formados por materiais inorgânicos tais como misturas de sílica, sódio, carbonato de cálcio, boratos e fosfatos que atuam como óxidos metálicos no vidro final<sup>1</sup>.

A incorporação de elementos químicos a composição dos vidros ampliaram as aplicações devido as novas propriedades obtidas. Como consequência do desenvolvimento da tecnologia nas últimas décadas, as indústrias modernizaram o modo de produção proporcionando novas oportunidades para aplicação dos vidros, sobretudo na eletrônica que se tornou realidade com a invenção dos tubos de vidros a vácuo presentes nos monitores de computadores e televisores que estão presentes em nossos dias. Recentemente, o avanço nas pesquisas em fibras ópticas revolucionou a indústria de telecomunicações, as quais substituíram os fios de cobre expandindo radicalmente a transmissão e fluxos de dados através do mundo<sup>2</sup>.

Materiais vítreos contendo íons terras-raras atraem muita atenção devido suas potenciais aplicações em dispositivos ópticos, como fibras ópticas, amplificadores ópticos e lasers<sup>3</sup>.

Uma classe mista de vidro envolvendo óxidos e fluoretos apresentam propriedades muito promissoras. Vidros óxidos apresentam boa estabilidade frente à cristalização, mas como os óxidos necessitam de altas temperaturas para fusão sua preparação se torna bastante limitada. Já os vidros fluoretos possuem baixa estabilidade frente a cristalização o que dificulta a preparação

destes materiais. Uma peculiaridade de vidros contendo íons fluoretos é a condutividade iônica relacionada a estes íons. A mistura de íons fluoretos em vidros óxidos leva a formação de um novo material com propriedades físico-químicas compreendidas em vidros fluoretos e óxidos separadamente, ou seja, preparação simples como os vidros óxidos, com a dos vidros fluoretos, tendo condutividade iônica muito elevada e ainda a possibilidade no controle frente a cristalização.

Nesse trabalho é apresentado o estudo dos processos de nucleação e cristalização de vidros  $50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}35\text{PbO}\text{-}15\text{PbF}_2$ , denominado vidro fluoroborato de chumbo, que podem ser muito interessantes do ponto de vista tecnológico. Estudos espectroscópicos<sup>4,5</sup> mostraram que tais vidros podem ser considerados promissores candidatos em aplicações eletroquímicas, especialmente no campo das baterias de estado sólido.

## 2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

---

### 2.1. Definições de vidro

Apesar da evolução tecnológica da indústria dos vidros, existem muitas controvérsias quanto a uma definição que seja de comum acordo entre a comunidade científica. As mais mencionadas na literatura dizem, em geral, respeito a uma definição operacional e outra estrutural. Algumas definições mais citadas na literatura corrente são as seguintes:

*“Vidro é um produto inorgânico, proveniente de uma fusão que se esfriou devido a condições rígidas sem cristalização”*<sup>6</sup>. Tal definição ignora os materiais orgânicos e metálicos.

*“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido não cristalino ou amorfo”*<sup>2</sup>. No entanto, nem todo sólido não-cristalino é necessariamente um vidro, como é o caso do gel.

*“Vidro é um sólido amorfo”*<sup>1</sup>. Nem todo sólido amorfo pode ser considerado um vidro. A madeira, por exemplo, é um sólido amorfo, mas não exhibe a transição vítrea.

*“Vidro é um sólido não-cristalino”*<sup>7</sup>. No entanto, alguns vidros possuem propriedades sólidas como é o caso dos materiais elásticos.

Em tais definições os termos sólidos não-cristalino, sólidos amorfos, materiais vítreos são freqüentes. Para Gupta<sup>8</sup> essas expressões implicam num conceito específico e, portanto, não podem ser tomadas como sinônimas. De acordo com Gupta um sólido não-cristalino pode ser dividido, do ponto de vista termodinâmico, em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos. Sólidos não-cristalinos seriam todos aqueles materiais que apresentassem uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade translacional. Considerando-se o aspecto termodinâmico, um sólido não-cristalino seria um vidro quando este apresentasse o fenômeno de transição vítrea. Conseqüentemente, sólidos amorfos seriam sólidos não-cristalinos que não exibissem a transição vítrea. Tendo em vista tais discussões, vários autores adotam a referência a seguinte definição para o vidro:

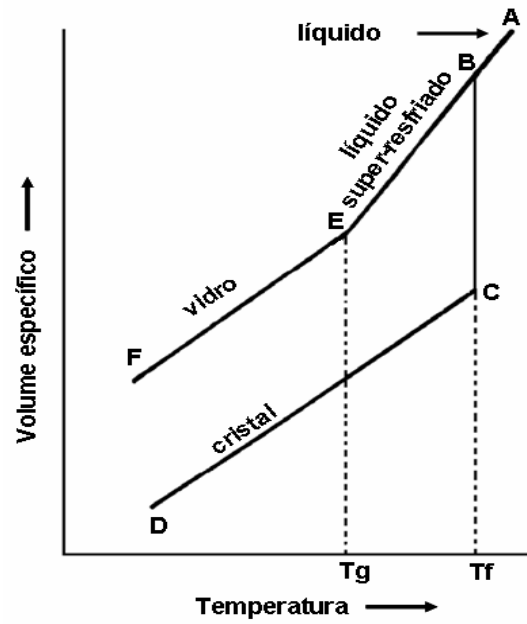
*“Vidro é um sólido não-cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea”*<sup>9</sup>. O estado físico correspondente é o estado vítreo.

Essa definição não impõe nenhuma restrição à maneira na qual o vidro é obtido, além de enfatizar o fenômeno da transição vítrea que diferencia os materiais vítreos de outros materiais também amorfos.

## **2.2. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )**

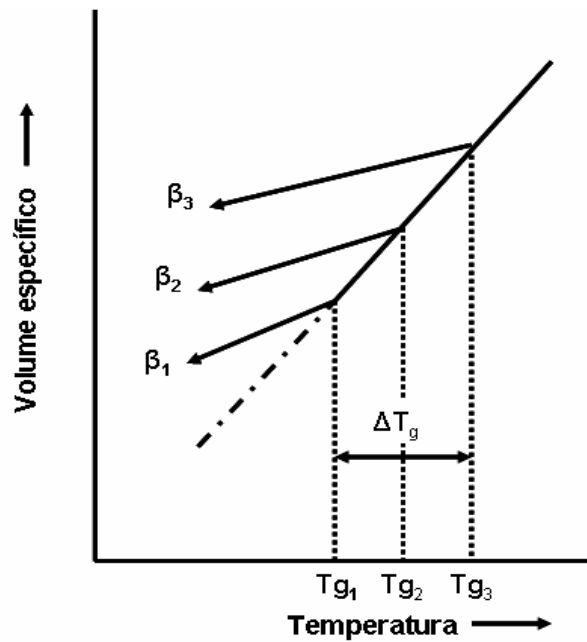
Na obtenção ou caracterização de vidros a temperatura de transição vítrea é um parâmetro muito importante a ser considerada. Observando a Figura 1:, quando se resfria lenta e gradualmente um material fundido, ocorre uma redução progressiva do volume específico deste (trecho A - B), até que se atinja um estado de equilíbrio em que sólido e líquido passam a coexistir ao mesmo tempo. Nesta temperatura, conhecida como temperatura de fusão, há uma forte redução no volume específico e a temperatura permanece constante enquanto a transformação líquido-sólido ocorre (trecho B - C). Após esta transformação, uma posterior redução na temperatura implica em uma contínua redução do volume específico (trecho C - D).

Por outro lado, se o resfriamento for suficientemente rápido, não haverá tempo para ocorrer à cristalização e um material não ordenado será obtido, em um estado metaestável denominado líquido super-resfriado (trecho B - E). Durante a redução da temperatura deste líquido super-resfriado, observa-se um aumento contínuo em sua viscosidade até que se atinja um valor entre  $10^{13}$  e  $10^{13,5}$  Pa.s. A temperatura em que se observa uma mudança na inclinação da curva volume específico *versus* temperatura, culminando com o valor da viscosidade comentado anteriormente, é dita *Temperatura de transição vítrea* ( $T_g$ ). A partir desta temperatura, um sólido não cristalino ou material vítreo passa a existir e sua contração é similar àquela do sólido cristalino (trecho E - F).



**Figura 1:** Efeito da temperatura no volume específico na formação de vidro.

A Figura 2 ilustra que ao contrário do que ocorre com a temperatura de fusão ( $T_f$ ) a pressão constante, a posição da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) varia com a taxa de resfriamento.



**Figura 2:** Variação do volume específico em função da temperatura para diferentes taxas de resfriamento  $\beta$ , onde  $\beta_3 > \beta_2 > \beta_1$ .

Um rápido resfriamento desloca  $T_g$  para altas temperaturas enquanto um resfriamento mais lento desloca  $T_g$  para baixas temperaturas. Por essa razão em muitos casos é preferível substituir o termo  $T_g$  pelo termo *intervalo de transição vítrea* [ $T_g$ ] delimitada para valores de  $T_g$  a altas e baixas taxas de resfriamento. A temperatura  $T_g$  pode ser obtida em laboratório por meio da técnica Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

### **2.3. Teoria estrutural para a formação do vidro**

Comparando os vidros com a dos sólidos cristalinos sua estrutura é mais aberta, ou seja, mais espaçosa, porém, apesar de não possuir a elevada ordem de um cristal, o vidro não é destituído de estrutura.

Vários modelos foram propostos para descrever um formador de sólido não-cristalino sendo classificados em duas maneiras: uma baseada em considerações estruturais, ou seja, referentes às propriedades constituintes dos vidros como força de ligação, etc., e a outra referente a considerações gerais de *cinética*, que em primeiro plano renegam a estrutura. Historicamente, as aproximações estruturais foram as primeiras a serem desenvolvidas e deram origem a vários “critérios de vitrificação”<sup>10</sup>.

#### **2.3.1. O critério de Goldschmidt**

Goldschmidt<sup>11</sup> afirmou que há uma relação entre a habilidade do óxido de formar vidro e a razão entre os tamanhos relativos dos elementos

presentes. Óxidos formadores de vidros são aqueles em que a razão entre raios iônicos  $r_a/r_o$ , para um vidro de fórmula geral  $A_mO_n$ , varia entre 0,2 e 0,4. Calculando o número máximo de ânions que poderiam circundar um cátion, Goldschmidt concluiu que o pré-requisito para a formação do vidro é que o óxido possua a configuração tetraédrica.

Contudo, um exame mais completo de diferentes casos mostra que o critério de Goldschmidt é inadequado: o óxido de berílio, por exemplo, com  $r_{Be}/r_o \sim 0,221$  satisfaz o critério, porém não pode se vitrificar.

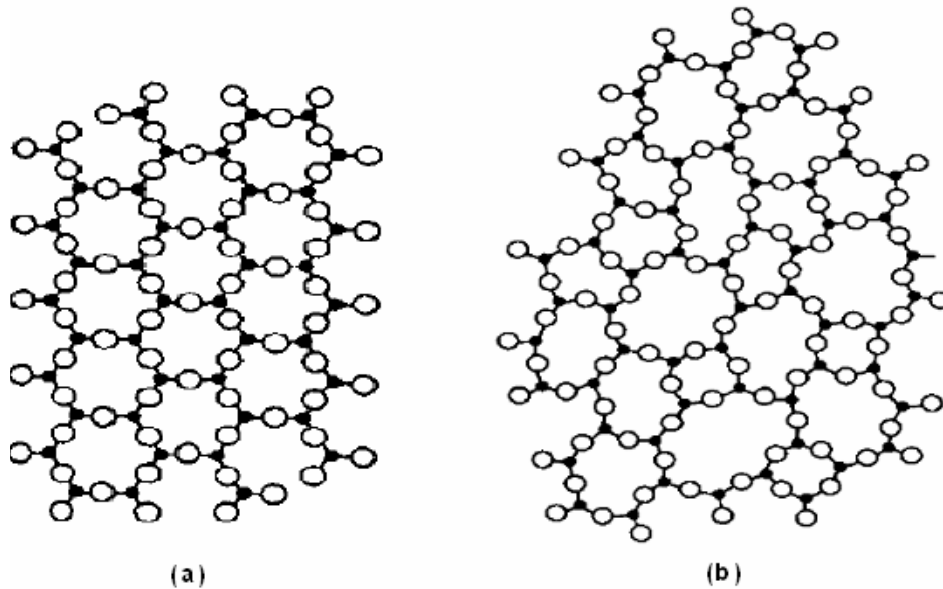
### 2.3.2. O modelo de rede aleatória de Zachariasen

De acordo com o modelo proposto por W. H. Zachariasen<sup>12</sup>, os vidros são vistos como redes tridimensionais com ausência de simetria e periodicidade em que não há unidades repetidas em um intervalo regular na estrutura. No caso dos vidros óxidos, tais cadeias são compostas por poliedros de oxigênios.

Adotando a hipótese que um vidro deve ter uma energia com quantidade correspondente a de um cristal, Zachariasen, considerou as condições para construção de uma rede aleatória, tal como ilustrado na Figura 3, e sugeriu as seguintes regras para a formação de um vidro oxido:

1. Nenhum átomo de oxigênio pode ser ligado com mais de dois cátions
2. O número de coordenação do cátion da cadeia do oxigênio é pequeno
3. Os poliedros de oxigênio devem ser ligados pelos vértices, não pelas extremidades ou faces.

4. Pelo menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros



**Figura 3:** Representação esquemática de um (a) composto cristalino hipotético e (b) a forma vítrea do mesmo composto.

Nos vidros os poliedros de oxigênios são triangulares e estão ligados somente nos vértices pelas *pontes de oxigênios*. Silicatos alcalinos formam vidros facilmente e os íons alcalinos, quando incorporados, ocupam posições aleatórias distribuídos através da estrutura vítrea. As características de maior significado são:

- (1) Os cátions ficam situados nas lacunas relativamente largas da estrutura;
- (2) Para cada ânion oxigênio adicional introduzido, uma ligação A-O-A é quebrada, de maneira que dois oxigênios *não ligantes* são formados. A carga positiva introduzida é localmente neutralizada pela carga negativa dos oxigênios na formação *não ligantes*.

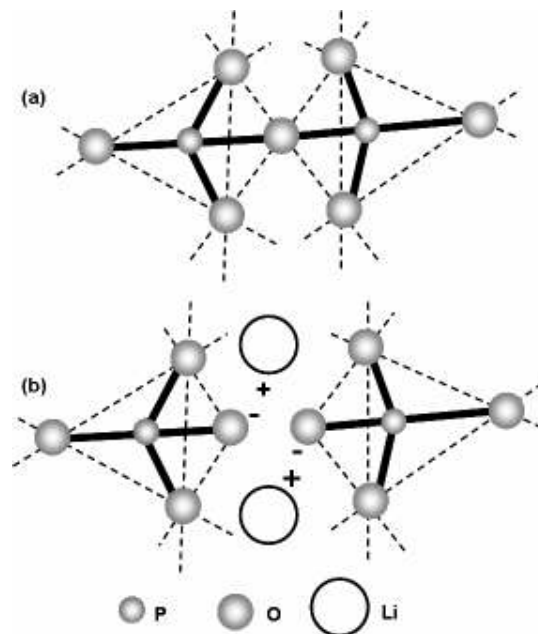
Zachariasen introduziu os termos formadores de estrutura, para designar os óxidos que participam da estrutura vítrea. Existem ainda os cátions que são denominados modificadores da estrutura vítrea. Tais cátions diminuem a temperatura de fusão e facilitam a obtenção de vidros, pois proporcionam a ruptura das ligações entre os poliedros. Os cátions como o Pb, metais alcalinos e as terras raras são considerados pertencentes a esta classe. Os íons que por si só não formam vidros com facilidade, mas que, misturados aos cátions formadores, podem substituí-los na rede, deu-se o nome de intermediário. A Tabela 1 classifica os principais óxidos de importância prática.

**Tabela 1.** Óxidos Clássicos formadores e modificadores de estrutura<sup>13</sup>.

<b>FORMADORES</b>	<b>MODIFICADORES</b>	<b>INTERMEDIÁRIOS</b>
SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
GeO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	PbO
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	ZnO
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	CdO
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	TiO <sub>2</sub>
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		

A Figura 4 ilustra que quando um óxido não formador de vidros, tal como Li<sub>2</sub>O, é adicionado a um formador, por exemplo o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, os oxigênios adicionais participam da estrutura e causam a ruptura da ligação. O processo apresentado na Figura 4 é produzido por cada molécula de Li<sub>2</sub>O introduzida. Uma ligação P-O-P é quebrada e o oxigênio adicionado satura a ligação não satisfeita de um P com dois P-O<sup>-</sup> formados. As duas cargas negativas dos oxigênios são compensadas pela presença de um par de cátions Li<sup>+</sup> que

asseguram a neutralidade eletrostática do material. No curso da fusão que leva á formação de um vidro, a estrutura primitiva de  $\text{Li}_2\text{O}$  é progressivamente quebrada – despolimerizada – e os cátions do metal alcalino alonjan-se nas vizinhanças rompidas. O mecanismo de *ruptura* da ponte P-O-P leva a uma estrutura com dois tipos de oxigênios: um oxigênio ligado a dois P, chamado de um *oxigênio ligantes (bridging oxygen)* e um oxigênio ligado a apenas um P, chamado de oxigênio *não ligantes (non-bridging oxygen)*. Os óxidos introduzidos são chamados de *modificadores*.



**Figura 4:** Quebra da ponte P-O-P devido ao deformador  $\text{Li}_2\text{O}$ . (a) cadeia intacta e (b) formação do par de oxigênios não ponteante P-O<sup>-</sup>.

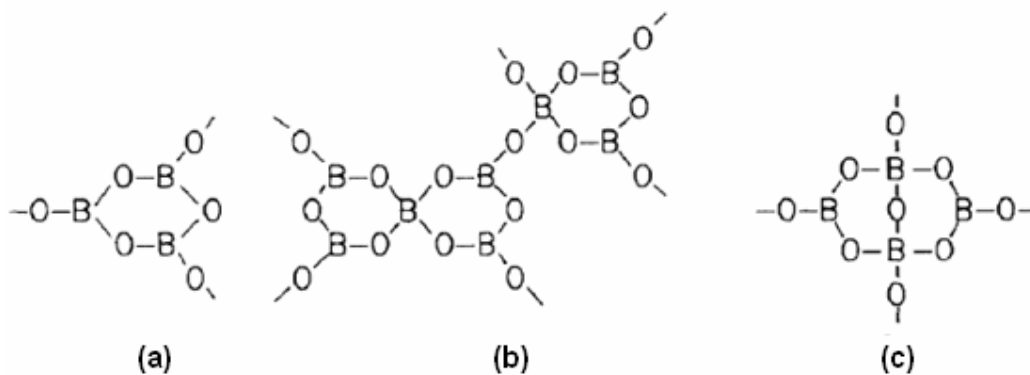
A fórmula química do óxido se torna então  $\text{A}_m\text{B}_n\text{O}$ . Nesta fórmula,  $m$  e  $n$  são usualmente inteiros e representam simplesmente o número de átomos A (formadores vítreos) e B (modificadores) por átomo de oxigênio.

### 3. VIDROS FLUORBORATOS DE CHUMBO

---

#### 3.1. Vidros Boratos

Vidros boratos são compostos por agrupamentos estruturais, Figura 5, como os grupos boroxol, tetraboratos, diboratos, etc., ligados formando ponte de oxigênios. Krog-Moe<sup>14</sup> investigando vidros boratos por espectroscopia no infravermelho postulou uma régua geral para identificar os grupos estruturais nestes compostos.



**Figura 5:** Grupos estruturais boratos: (a) anel boroxol, (b) tetraboratos e (c) diboratos.

A adição de óxidos alcalinos na cadeia de boratos aumenta sua viscosidade provocando uma anomalia, ou seja, uma mudança gradual do número de coordenação do boro de três para quatro. Se a presença do alcalino não formar oxigênios ligantes, a conectividade da rede diminui; entretanto, se o alcalino tornar o boro coordenado tetraedricamente, a conectividade da rede aumenta, aumentando também a temperatura de transição vítrea e diminuindo o coeficiente de expansão térmica. Geralmente, as mudanças nas propriedades que resultam na formação de oxigênios não ligantes são

diretamente oposto às mudanças nas propriedades causadas por um aumento na coordenação do boro. Esse fenômeno é conhecido como *anomalia borato*.

Vidros boratos estudados por espectroscopia Raman mostram que perto da temperatura de transição vítrea os anéis boroxol quebram-se tornando a estrutura mais aberta. Acima do ponto de fusão, quando a viscosidade é baixa, ocorre o reagrupamento dos átomos resultando em uma rede aleatória com menor densidade.

### **3.2. Estrutura do vidro fluorborato de chumbo**

Desde 1988, a formação e as propriedades dos vidros boratos de chumbo e fluorboratos de chumbo são estudados por Gressler e Shelby<sup>4,5</sup>. Tais estudos são realizados em decorrência de estudos de condutividade, coeficiente de expansão térmica e variação na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

Estudando os vidros de composições  $(65-x)\text{PbO}-x\text{PbF}_2-35\text{SiO}_2$ , Shelby<sup>15</sup> observou que de acordo com a concentração de  $\text{PbF}_2$  a condutividade iônica aumentava, porém, exibiam pouca estabilidade física e química numa região de formação vítrea muito limitada.

No trabalho de Coon e Shelby<sup>16</sup> foi proposto que os íons fluoretos sejam ligados aos íons chumbo. Nos vidros silicatos de chumbo uma rede de  $\text{PbO}$  provavelmente existe, logo, a substituição de íons  $\text{O}^{2-}$  por  $\text{F}^-$  provocaria a despolimerização da rede de  $\text{PbO}$  provocando uma diminuição na temperatura de transição vítrea e aumentando o coeficiente de expansão térmica. As forças

de ligações do Pb - F e Si - F os íons fluoretos ficariam mais fracamente ligados aos íons  $Pb^{2+}$  do que com os íons  $Si^{4+}$ . Esta fraca ligação explica a alta mobilidade dos íons fluoretos, o que resulta numa diminuição da energia de ativação. Os valores da condutividade indicaram que nos vidros com altas concentrações de  $PbF_2$  os íons fluoretos sejam ligados aos átomos de silício preferencialmente aos átomos de chumbo. Portanto, para que o íon fluoreto se torne móvel é necessário mais energia para quebrar as ligações e conseqüentemente à energia de ativação seria levemente maior e a condutividade menor do que se o fluoreto estivesse ligado ao chumbo. Logo, a quantidade de  $PbF_2$  acima de uma determinada concentração não contribuiria na condutividade.

Com o objetivo de se obter vidros oxifluoretos mais estáveis sem, contudo, perder a alta condutividade, Gressler e shelby substituíram o  $SiO_2$  pelo  $B_2O_3$  na matriz vítrea. Utilizando resultados de medidas de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), coeficiente de expansão térmica e condutividade propuseram um modelo estrutural para estes vidros.

O modelo da estrutura dos vidros fluorboratos de chumbo foi proposto fazendo uma analogia com os trabalhos anteriores proposto por Shelby<sup>15</sup> em que os íons de oxigênio são substituídos pelos íons fluoretos. O modelo sugere que em alta concentração de  $B_2O_3$  os íons fluoretos substituem os oxigênios em ponte fazendo a ligação de duas unidades de B-O. Já em alta concentração de íons de chumbo os íons fluoretos podem agir como pontes na forma de B-F-Pb ou Pb-F-Pb. Estas ligações são fracas podendo quebrar facilmente. Além disso, existe a possibilidade que dois fluoretos substituam um íon oxigênio e permaneçam como íons terminais. Logo, pode-se colocar uma ordem

decrecente de energia de ligação dos grupos  $B-F-Pb > Pb-F-Pb > Pb-F$ . A temperatura de transição vítrea diminui e o coeficiente de expansão térmica aumenta em decorrência da ligação mais fraca  $Pb-F$  substituir a ligação  $Pb-O$  na estrutura do vidro. Essa diminuição na energia necessária para liberar os íons fluoretos promove um aumento nos valores da condutividade.

Embora o modelo sugerido acima seja simples, no entanto, não considera a diferença no comportamento do íon de chumbo e do íon alcalino. Quando a concentração de  $PbO$  é alta, acima de 40%, os íons de chumbo entram na cadeia e substituem os íons de boro desfazendo as ligações da cadeia  $B-O-B$ . O chumbo entra na rede através da ligação  $O - Pb - O^{17}$  ou ainda como unidades piramidais  $PbO_4$ , estando o chumbo no vértice superior da pirâmide<sup>18, 19, 20, 21, 22</sup>. As unidades  $PbO_4$  são ligadas preferencialmente nas unidades  $BO_3$  do que nas unidades  $BO_4$ , pois a *ponte* forma uma divisão do oxigênio na ligação  $Pb - O - B$ . Com adição de  $PbO$  a cadeia  $B_2O_3$  tende a diminuir e uma cadeia ainda maior envolve o  $PbO$ .

Nos vidros com pouca concentração de  $PbO$ , abaixo de 40%, as ligações  $B-O-B$  são as que predominam. Conforme a concentração de  $PbO$  aumenta ocorre uma conversão das unidades  $BO_3$  em  $BO_4$  até que aproximadamente metade das unidades  $B-O$  sejam tetraédricas, sendo que os íons  $Pb^{2+}$  atuam como compensadores de carga assegurando a neutralidade com os tetraedros carregados negativamente. Quando o  $PbO$  for acima dessa concentração existe a possibilidade da cadeia perder a conectividade ocorrendo a formação de oxigênios não ligantes.

Apesar do modelo estrutural proposto por Gressler e Shelby não ter sido confirmado pelo estudo de ressonância magnética, Raman ou espectroscopia no infravermelho ele é consistente com o modelo dos vidros boratos alcalinos.

## 4. PROCESSOS DE CRISTALIZAÇÃO

---

Materiais capazes de formar vidros são aqueles que possuem uma energia livre maior do que aquele referente ao seu equilíbrio termodinâmico e, sob condições apropriadas, possa se transformar em espécies cristalinas estáveis. Nesse caso, a cristalização recebe o nome de *devitrificação*, pois este fenômeno é oposto à formação de vidro.

A partir do ponto de vista clássico os processos de cristalização envolvem as etapas de nucleação e crescimento de cristais.

A nucleação pode ser classificada como superficial e volumétrica (interna) dependendo da origem dos primeiros núcleos formados. Na nucleação superficial os embriões formam-se na superfície do material com direção ao volume, enquanto na volumétrica eles se formam no volume. A nucleação superficial, sempre heterogênea, ocorre devido à presença de defeitos ou trincas na superfície dos vidros.

A nucleação volumétrica homogênea ocorre quando os núcleos formados possuem a mesma natureza constitucional dos cristais que crescem sobre eles. Portanto, não há nenhum local preferencial para que ocorra tal nucleação. No entanto, a nucleação homogênea necessita que a matriz seja química, estrutural e energeticamente idênticos.

A nucleação volumétrica heterogênea ocorre com maior frequência que a homogênea, pois a formação de núcleos inicia-se em sítios preferenciais como partículas de impureza ou defeitos existentes no vidro. Estas diferenças entre os dois processos de nucleação são o que determinam a maior facilidade

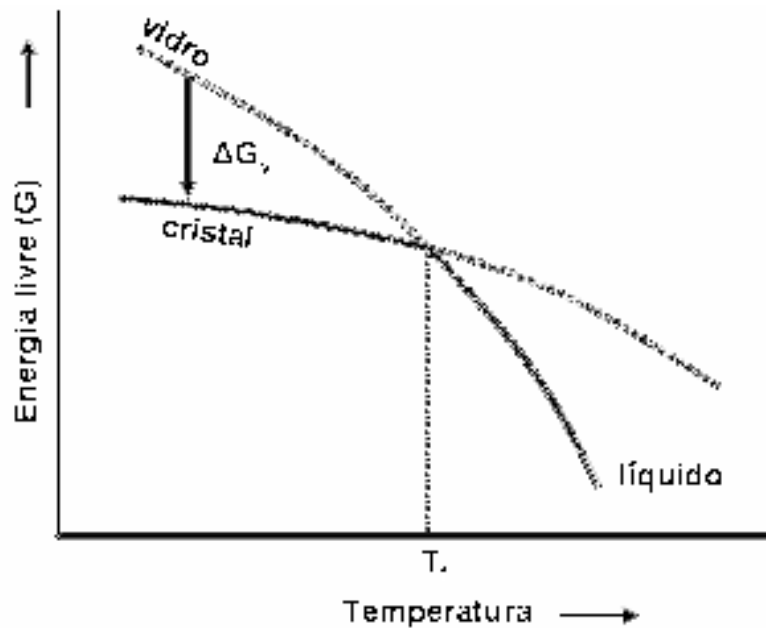
em se obter uma a outra, já que na realidade todo material possui algum tipo de defeito e impurezas.

O objetivo da teoria da nucleação é calcular o valor da barreira para a transição e a frequência com que ocorre a nucleação. Os conceitos básicos implícitos na teoria são mais bem explicados considerando a nucleação homogênea.

#### **4.1. A nucleação**

Nucleação é a formação de uma nova fase dentro de uma fase já existente e separada desta por uma superfície bem definida. Um material pode conter várias fases.

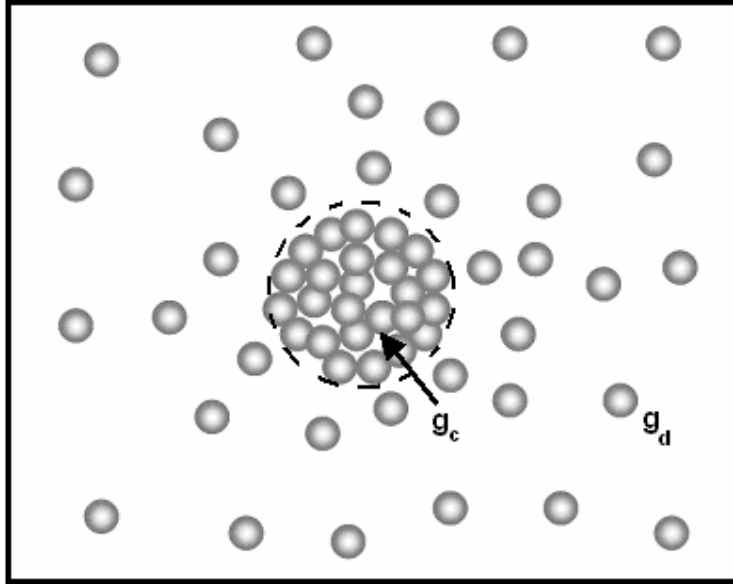
Do ponto de vista termodinâmico, numa dada temperatura (chamada de temperatura de fusão ou  $T_f$ ), um equilíbrio puro coexiste com um sólido em equilíbrio. Analisando a Figura 6 percebe-se que a fase que deveria predominar seria a de menor energia livre, entretanto, é possível passar lentamente pela temperatura de transição de fase sem que ocorra a mudança de fase, devido a uma memória da fase anterior. Obviamente que cada uma das fases representa um mínimo local para a função da energia livre e que deve haver uma barreira para sair de um mínimo para outro mínimo de menor valor. Perturbações facilitam a transição de fase ao prover a energia necessária para romper essa barreira. Na ausência dessas perturbações é possível se atingir um alto grau de supersaturação. Nessa situação o sistema está exposto ao fenômeno da nucleação, onde a nova fase se desenvolve dentro da antiga.



**Figura 6:** Dependência de G em T para a vizinhança da transição de fase.

A taxa de nucleação depende fortemente do super-resfriamento, que é o quanto a temperatura do material se encontra no estado líquido abaixo de sua temperatura de fusão. Ao proceder ao *quenching* a fase sólida teria energia livre mais baixa, entretanto os átomos dispersos na matriz vítrea perderam totalmente a mobilidade de movimento, como se estivesse sido congelado na sua posição.

Supondo que num determinado volume (matriz) ocorre à coexistência de átomos dispersos com átomos formando partículas como na Figura 7. Seja  $g_d$  a energia livre por átomo dos átomos dispersos,  $g_c$  a energia livre por átomo do cristal,  $\gamma$  a tensão superficial e  $v_c$  o volume do cristal.



**Figura 7:** Esquema de uma matriz vítrea.

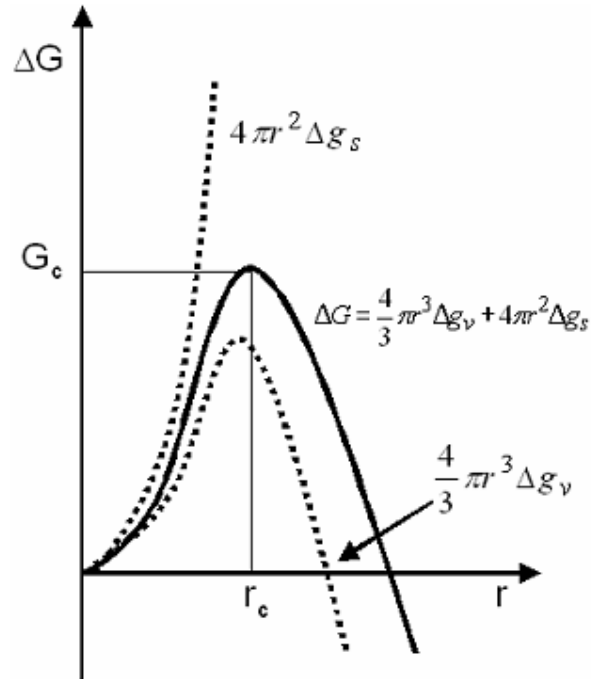
A transformação de fase de um líquido super-resfriado para uma fase precipitada dependerá essencialmente de duas contribuições: a primeira é proveniente da diferença na energia livre entre as duas fases,  $\Delta g_v$  por unidade de volume, e a segunda da energia interfacial,  $\Delta g_s$  por unidade de área, igual a energia macroscópica  $\gamma$ . Para partículas esféricas de raio  $r$ , que liberam uma quantidade de energia igual a  $4/3\pi r^3 \Delta g_v$ , e um dispêndio de energia para criar a interface igual a  $4\pi r^2 \gamma$ . Logo a mudança na energia livre ( $G$ ) do sistema para a formação de uma partícula é expressa como:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (1)$$

Sendo,  $\Delta g_v = \frac{(g_c - g_d)}{v_c}$ . Para que aconteça o processo de nucleação a

solução deve ser supersaturada, então  $g_c$  deve ser menor que  $g_d$ . Assim, o primeiro dos dois termos é negativo e o segundo é positivo. Já que estes

termos são proporcionais a  $r^3$  e  $r^2$  respectivamente, segue que a influência do segundo termo ficará menor quando  $r$  aumentar. A curva de  $G$  por  $r$  aumentará até um máximo e então decrescerá. A Figura 8 ilustra o gráfico dos dois termos da Equação 1 e sua soma.



**Figura 8:** Comparação entre os termos da Energia livre de Gibbs.

A posição do máximo é dada por  $dG/dr = 0$ , nos dá o raio crítico ( $r_c$ ) para a partícula esférica, ou seja:

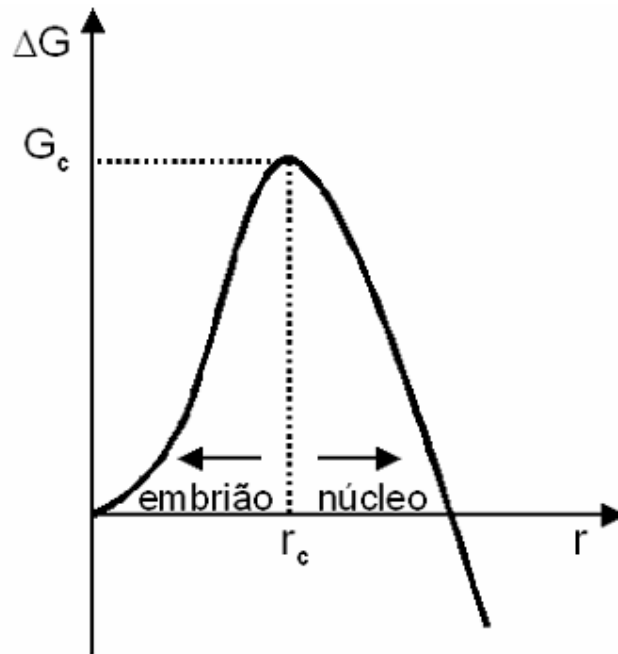
$$\frac{dG}{dr} = 8\pi r \gamma + \frac{12}{3} \pi r^2 \Delta g_v = 0$$

$$4\pi r^2 \Delta g_v = -8\pi r \gamma$$

$$\frac{r^2}{r} = -\frac{8\pi \gamma}{4\pi \Delta g_v}$$

$$r_c = -2 \frac{\gamma}{\Delta g_v} \quad (2)$$

Onde  $\Delta g_v = g_d - g_c$ . Uma partícula com raio igual à  $r_c$  está em equilíbrio instável. Se tiver o raio menor que o  $r_c$  ela tende a redissolver já que um aumento no raio leva a um aumento de  $G$ . Enquanto que, se tiver o raio maior que o  $r_c$  ela tende a crescer já que um aumento no raio leva a um decréscimo de  $G$ . As partículas com  $r < r_c$  são chamadas de *embriões* e as com  $r > r_c$  são chamadas de *núcleos* (Figura 9).



**Figura 9:** Definição de núcleo e embrião.

Para tornar-se um núcleo, uma partícula deve adquirir (crescendo para o raio crítico) uma variação de energia livre crítica  $\Delta G_c$ , que pode ser obtida substituindo  $r_c$  na Equação 1, ou seja:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi \left( -2 \frac{\lambda}{\Delta g_v} \right)^3 \Delta g_v + 4 \pi \left( -2 \frac{\lambda}{\Delta g_v} \right)^2 \Delta g_s$$

$$\Delta G = -\frac{32\pi r \gamma^3 \Delta g_v^3}{3\Delta g_v^3} + \frac{16\pi \gamma^3}{\Delta g_v^2}$$

$$\Delta G = -\frac{32\pi r \gamma^3 + 16\pi \gamma^3}{3\Delta g_v^2}$$

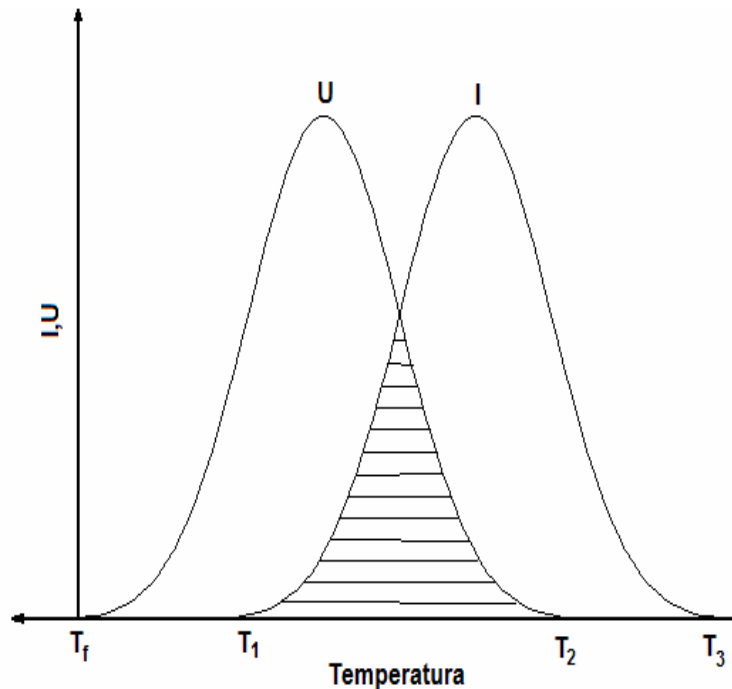
$$\Delta G = \frac{16\pi \gamma^3}{3\Delta g_v^2} \quad (3)$$

$\Delta G_c$  é o que chamamos de barreira termodinâmica.

Nos sistemas reais ocorre a nucleação heterogênea. Os núcleos se formam na interface de partículas sólidas já existentes (impurezas, defeitos, etc), minimizando a tensão superficial.

## 4.2. Crescimento de cristais

Para a formação de um vidro, a partir da fase líquida, é necessário que o líquido seja rapidamente resfriado a fim de se evitar a cristalização.



**Figura 10:** Variação da taxa de nucleação (I) e taxa de crescimento (U) em função da temperatura.

O número de núcleos produzidos em um volume num determinado tempo é chamado taxa de nucleação (I) e a taxa com que os núcleos crescem é chamada taxa de crescimento (U), como ilustra a Figura 10.  $T_f$  é a temperatura de fusão, acima da qual o líquido permanece numa fase instável. Quando um líquido é resfriado rapidamente abaixo de  $T_f$ , existe a possibilidade de ocorrer crescimento de cristais entre  $T_f$  e  $T_2$ , no entanto, a formação inicial dos núcleos ocorre entre  $T_1$  e  $T_3$ . Essa formação inicial é uma condição necessária antes que o crescimento seja possível. Assim, existe uma região crítica entre  $T_1$  e  $T_2$  que possibilita a cristalização. Dessa forma, a cristalização dependerá da maneira nas quais as curvas I e U (Figura 10) se superponham e também dos valores absolutos de I e U na região superposta (área hachurada). Se a região entre o intervalo  $T_1$  e  $T_2$  for pequena, nenhuma cristalização

perceptível ocorrerá e o sistema passará para o estado vítreo. Se as taxas  $I$  e  $U$  forem grandes e houver uma superposição razoável entre as curvas, haverá grande possibilidade de ocorrer cristalização completa. Se no intervalo  $T_1 - T_2$  (área hachurada) a taxa  $I$  for pequena e a taxa  $U$  for grande, ocorrerá à cristalização em um pequeno número de cristais no interior da fase amorfa. Finalmente, se a taxa  $I$  for grande e a taxa  $U$  for pequena, o resultado será um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos. As curvas para  $I$  e  $U$  podem ser determinadas experimentalmente com certa facilidade e precisão usando as técnicas de análise térmica.

O processo de crescimento de cristais está intimamente relacionado à formação de núcleos. Após estes se formarem, o material pode sofrer um tratamento térmico onde cristais crescerão. Uma das razões que deixam tal processo complexo é a possível formação de várias fases cristalinas simultaneamente. Geralmente, a composição do cristal é diferente da composição da matriz vítrea. Isto indica que a composição da interface cristal - vidro está constantemente variando<sup>23</sup>.

## 5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

---

Neste trabalho, o vidro  $50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}35\text{PbO}\text{-}15\text{PbF}_2$  (BPP15) foi preparado a partir de uma mistura estequiométrica dos reagentes comerciais  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbF}_2$ , usando o convencional método *melt quenching*, nos laboratórios do Grupo de Crescimento de Cristais do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP), em São Carlos. A mistura foi fundida a  $780^\circ\text{C}$  durante 35 minutos em um cadinho de platina usando um forno elétrico e sofrendo três homogeneizações durante este processo. O material fundido foi vertido em um molde metálico e tratado termicamente em torno de  $230^\circ\text{C}$  por 4,5 horas para eliminar tensões. Ao final um vidro transparente de cor amarelo pálido foi obtido (Figura 11). A densidade deste vidro  $6,701\pm 0,004\text{ g/cm}^3$ , medida pelo método de Arquimedes.



**Figura 11:** Vidro  $50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}35\text{PbO}\text{-}15\text{PbF}_2$  obtido após o tratamento térmico.

A estrutura das fases cristalizadas do vidro em pó depois de diferentes tratamentos térmicos foi analisada por Difração de Raios-X (XRD) usando radiação de  $\text{CuK}_\alpha$  em um equipamento Rigaku. Medidas de espectroscopia no infravermelho (IR) foram feitas em amostras em pó dispersas em pastilhas de KBr usando um espectrômetro Nicolet Nexus FTIR 670. O espectrômetro foi programado em um modo de transmissão com 64 leituras com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  na faixa de  $1200 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

Usando um TA Instruments DSC 2920 (temperatura de precisão  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ), foram feitas medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para se estudar as propriedades térmicas do vidro em função do tamanho de partícula. Para tanto, o vidro foi preparado com quatro intervalos de partículas distintos:  $<38$ ,  $38-45$ ,  $45-63$  e  $63-75 \mu\text{m}$ . Para as medidas de DSC foram utilizadas massas constantes de  $20\text{mg}$ , em painéis de alumínio, sob fluxo de nitrogênio a  $50 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ . O intervalo  $\Delta T = T_x - T_g$  é freqüentemente usado para medir a estabilidade do vidro. Um intervalo grande  $\Delta T$  ou aproximadamente igual a  $70 \text{ K}$  indica tipicamente uma formação vítrea razoável<sup>5</sup>.

Para determinar a energia de ativação de cristalização ( $E$ ), em função dos diferentes tamanhos de partículas, foram utilizadas cinco taxas de aquecimento ( $\phi$ ) distintas entre  $2,5$  e  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ . Os valores das energias foram obtidos utilizando o método de Kissinger<sup>24</sup> considerando a seguinte relação entre a taxa de aquecimento ( $\phi$ ) e a temperatura do pico de cristalização ( $T_p$ ):  $\ln(T_p^2 / \phi) = (E / RT_p) + C$ , onde  $R$  é a constante dos gases. A energia de ativação foi calculada por meio do coeficiente angular da reta no gráfico  $\ln(T_p^2 / \phi)$  versus  $1/T_p$  para diferentes tamanhos de partículas.

## 5.1. Técnicas de caracterização

### 5.1.1. Difração de raios-x

A difração de raios-X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem à condição de Bragg (Equação 4).

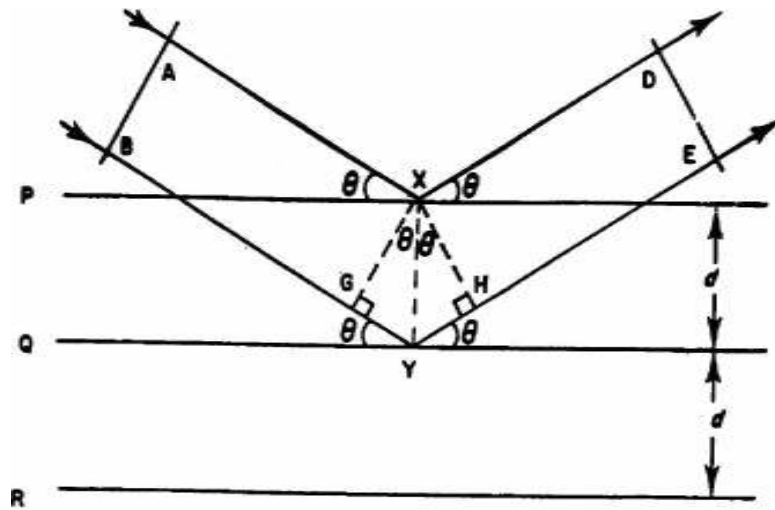


Figura 12: Espalhamento raios-X por uma família de planos de um cristal.

$$BYE = AXD + (GY + YH)$$

$$\Delta GXY, \text{sen}\theta = GY/d \therefore GY = d\text{sen}\theta$$

$$\Delta YXH, \text{sen}\theta = YH/d \therefore YH = d\text{sen}\theta$$

$$\therefore (GY + YH) = 2d\text{sen}\theta$$

Logo,

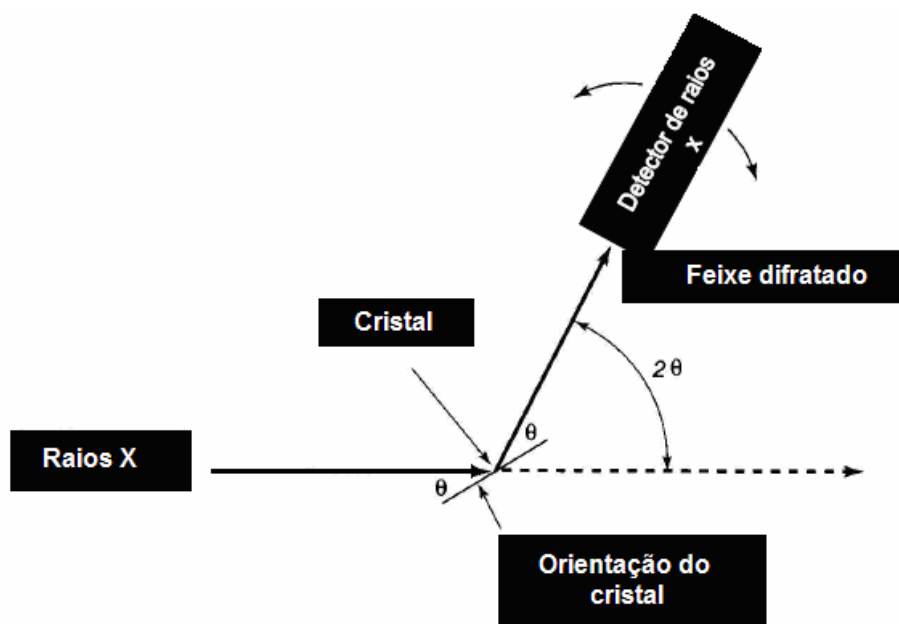
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4)$$

O feixe difratado é normalmente expresso através de picos que se destacam do background (ou linha de base), registrados num espectro de intensidade versus o ângulo  $2\theta$  (ou  $d$ ), constituindo o padrão difratométrico ou difratograma.

As intensidades obtidas em ângulos  $2\theta$ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller  $hkl$  (reflexões  $hkl$ ). O padrão difratométrico representa uma coleção de perfis de reflexões (difrações) individuais (ou picos difratados), cada qual com sua altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. A intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg,  $I_{hkl}$ .

As informações obtidas de cada pico são: intensidade, posição angular ( $2\theta$ ) ou distância interplanar ( $d$ ) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados.

A Figura 13 representa um esquema de um difratômetro de raios-x.

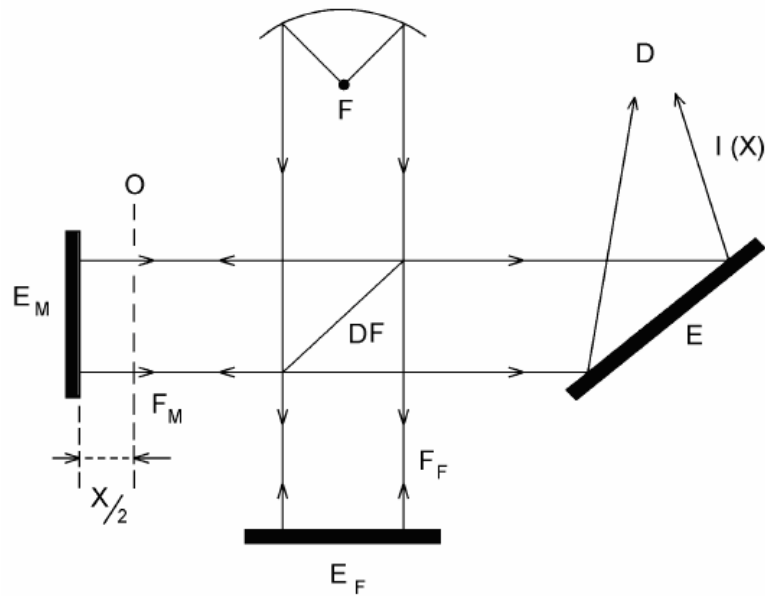


**Figura 13:** Esquema de um difratômetro de raios-X.

### 5.1.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada Fourier

A espectroscopia no infravermelho por transformada Fourier (FTIR) é uma técnica baseada em vibrações de átomos e moléculas. A partir da década de 70 a literatura reporta um grande número de trabalhos que utilizaram à técnica. Nesse, serão apresentados apenas os princípios fundamentais.

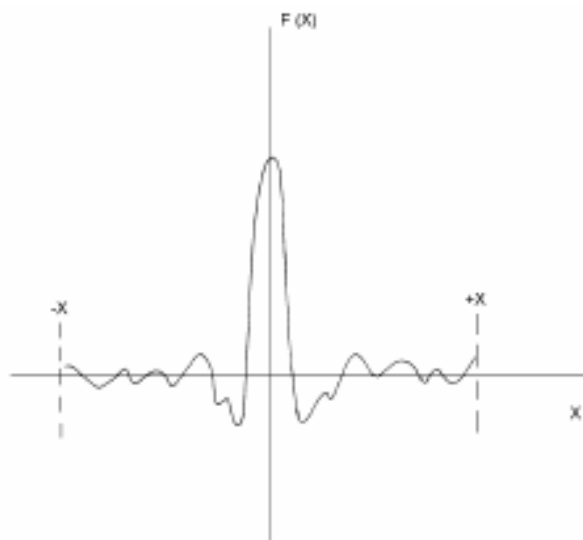
A técnica consiste na geração de um interferograma que é gerado pelo interferômetro tipo *Michelson*. Os espectros são obtidos pelo cálculo da transformada de Fourier do referido interferograma. A Figura 14 apresenta o esquema de um interferômetro típico, tipo *Michelson*. A radiação, proveniente da fonte F, atinge o detector D, após percorrer o caminho óptico indicado.



**Figura 14:** Esquema de um interferômetro tipo Michelson.

Para propiciar tal percurso, uma lâmina fina, de faces paralelas, denominada divisor de feixe (“beam-splitter”), DF, é colocada num ângulo de  $45^\circ$  em relação aos espelhos EF e EM, respectivamente, espelho fixo e espelho móvel. O material com que é fabricado e a espessura do divisor de feixe, DF, é escolhido de modo que seu poder de transmissão seja sensivelmente igual ao de reflexão na região de interesse, no infravermelho. Assim, o feixe proveniente da fonte é dividido em dois: FF e FM que têm aproximadamente a mesma intensidade. De acordo com o esquema da Figura 14, o feixe FF é refletido pelo espelho EF, e o feixe FM pelo espelho EM. Um dispositivo permite conhecer a distância  $x/2$  deste plano, relativamente ao plano O simétrico ao espelho EF em relação ao divisor do feixe.

Após as reflexões nos espelhos EF e EM, os feixes FF e FM são recombinados no divisor de feixe, dando origem a um interferograma, como o representado na Figura 15.



**Figura 15:** A expressão  $F(x)$  é uma transformada de Fourier e relaciona o interferograma ao espectro óptico.

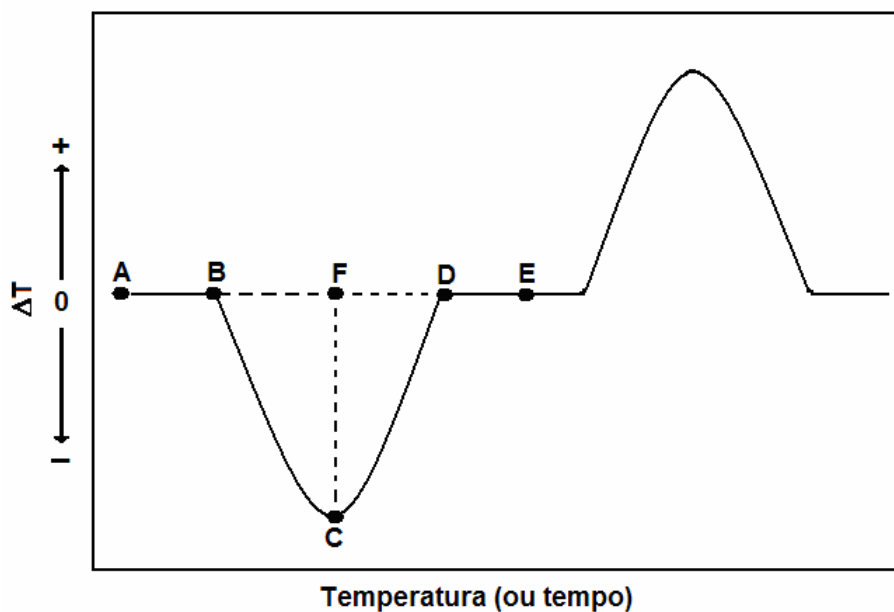
### 5.1.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*) é uma técnica que se baseia na medida da diferença no fluxo de calor (mW) entre a amostra (A) e a referência (R) enquanto ambas são sob aquecimento. As curvas obtidas por meio desta técnica são expressas em termos do fluxo de calor *versus* temperatura. As curvas dos dados obtidos são chamados de curvas DSC.

Caso o material seja termicamente ativo no intervalo de temperatura durante a análise, um ou vários picos são observados, cada um com um tipo de reação ou transição correspondente. A posição do pico está relacionada com a temperatura de reação e a área com a energia envolvida na reação. A Figura 16 mostra a representação esquemática da curva DSC de um material

passando por duas reações, sendo a primeira endotérmica e a segunda exotérmica. O eixo das abscissas corresponde à temperatura do material analisado e o eixo das ordenadas corresponde à diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) entre uma amostra ( $T_a$ ) e a referência ( $T_r$ ). Durante a reação endotérmica a amostra absorve calor e, por isso, acaba ficando menos quente do que a referência. A diferença de temperatura neste caso é negativa. Numa reação exotérmica ocorre o contrário e, conseqüentemente,  $\Delta T$  será positivo.

Os segmentos AB e DE na Figura 16 são chamados de *linha de base*, e nestes segmentos não ocorrem reações, uma vez que a amostra é aquecida a mesma taxa do material de referência e  $\Delta T = 0$ . O segmento BCD é chamado de pico. O ponto B é o início do pico e o ponto D o fim do pico e a temperatura do ponto C é a temperatura de pico, CF e BD é respectivamente, a altura do pico e a largura do pico e a área compreendida por BCDFB é a área do pico.



**Figura 16:** Representação esquemática de uma curva DSC.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

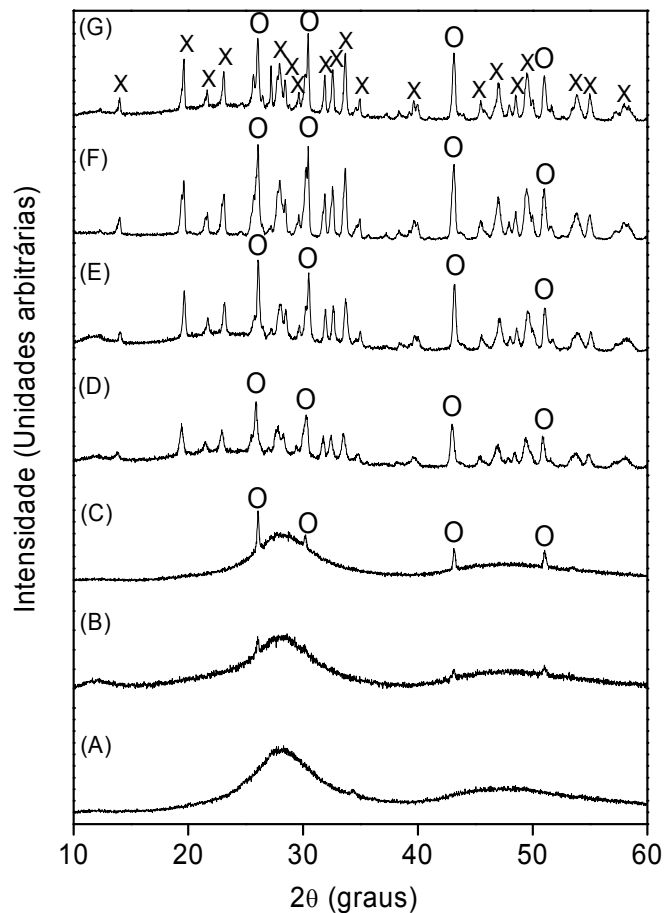
---

### 6.1. Resultados de difração de raios-X

A Figura 17 ilustra os difratogramas de DRX dos vidros BPP15, com partículas menores que 38  $\mu\text{m}$ , natural e previamente tratados termicamente a 266°C, 296°C, 316°C, 336°C, 356°C e 376°C por 20 minutos. A Figura 17-A (vidro natural) ilustra o difratograma típico de um material amorfo. Porém, para o vidro tratado termicamente a 266°C os primeiros sinais de cristalização surgem (Figura 17-B). Os picos indexados nesta figura foram atribuídos à fase cristalina  $\beta\text{-PbF}_2$ . Para o vidro tratado a 296°C (Figura 17-C) os picos atribuídos a esta fase cristalina tornam-se mais intensos e o material resultante mantém características de um material parcialmente cristalizado. Aumentando-se a temperatura de tratamento térmico para 316°C, observa-se o aparecimento de uma fase cristalina bastante característica (Figura 17-D), porém não identificada. Observa-se ainda que esta fase coexiste com a fase  $\beta\text{-PbF}_2$  para os vidros tratados a 336°C, 356°C e 376°C (Figura 17-E, Figura 17-F e Figura 17-G, respectivamente). Estes resultados sugerem a formação de pelo menos duas fases cristalinas distintas no vidro  $50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}35\text{PbO-}15\text{PbF}_2$  e ainda uma hierarquia na cristalização do vidro controlada pelo aquecimento. Nesse sentido, fica claro que a  $\beta\text{-PbF}_2$  cristaliza-se antes da fase não identificada nos difratogramas da Figura 17. A relação entre as fases presentes no vidro mais bem cristalizado (Figura 17-G) foi estimada fazendo-se

$\alpha = \sum (hkl)_X / \sum (hkl)_{\beta\text{-PbF}_2}$ , encontrando-se  $\alpha = 0,33$ . Portanto, a fase  $\beta\text{-PbF}_2$

cristaliza-se minoritariamente (~25%) enquanto a fase não identificada cristaliza-se majoritariamente (~75%) no vidro BPP15.

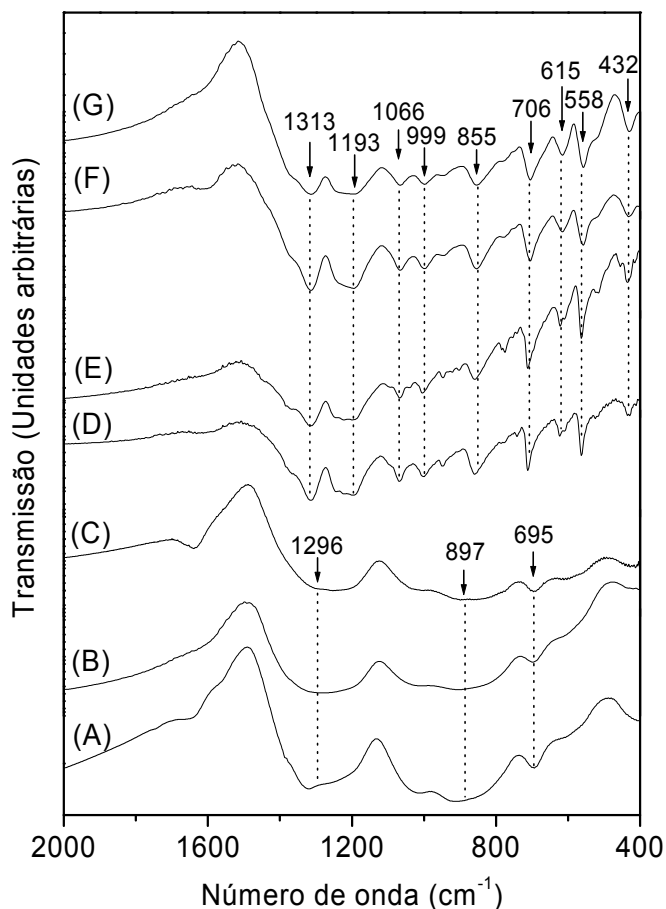


**Figura 17:** Difratogramas de raios-X do vidro BPP15, sem tratamento térmico (A), e tratados termicamente a 266°C (B), 296°C (C), 316°C (D), 336°C (E), 356°C (F) e 376°C (G) por 20 minutos. Nesta figura o símbolo (O) refere-se à fase cristalina  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> enquanto (x) refere-se a uma fase cristalina não identificada.

## 6.2. Resultados de espectroscopia FTIR

A Figura 18 ilustra os espectros no infravermelho entre 400 e 2000 cm<sup>-1</sup> obtidos para os vidros BPP15 tratados termicamente a diferentes temperaturas.

Reportando a literatura, as bandas na região  $780\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$  no espectro infravermelho de vidros boratos  $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$  são atribuídas a arranjos de boratos contendo grupos  $\text{BO}_4$  tais como diboratos, triboratos, tetraboratos e pentaboratos. Estes grupos consistem de unidades  $\text{BO}_3$  e  $\text{BO}_4$  contendo oxigênios não ligantes (NBO – *Non Bridging Oxygen*). Por outro lado, bandas de absorções na região  $1100\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas a grupos boratos contendo unidades  $\text{BO}_3$  com NBO<sup>25,26,27</sup>. Para o vidro natural e tratados termicamente a  $266^\circ\text{C}$  e  $296^\circ\text{C}$  (Figura 18-A, Figura 18-B e Figura 18-C, respectivamente) os modos vibracionais típicos de um vidro borato são claramente observados. A banda larga centrada em  $1296\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo *stretching* da ligação B-O nas unidades  $\text{BO}_3$ , a banda centrada em  $897\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo *stretching* da ligação B-O nas unidades  $\text{BO}_4$  enquanto a banda em  $695\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibração *bending* B-O-B na cadeia de boratos B-O<sup>28,29,30,31</sup>. A literatura reporta uma banda estreita para o difluoreto de chumbo  $\text{PbF}_2$ <sup>32</sup>. Porém, a cristalização observada para os vidros tratados a  $266^\circ\text{C}$  e  $296^\circ\text{C}$  (Figura 17-B e Figura 17-C) não promoveu alterações substâncias nos espectros de infravermelho no vidro natural (Figura 18-A, Figura 18-B e Figura 18-C).

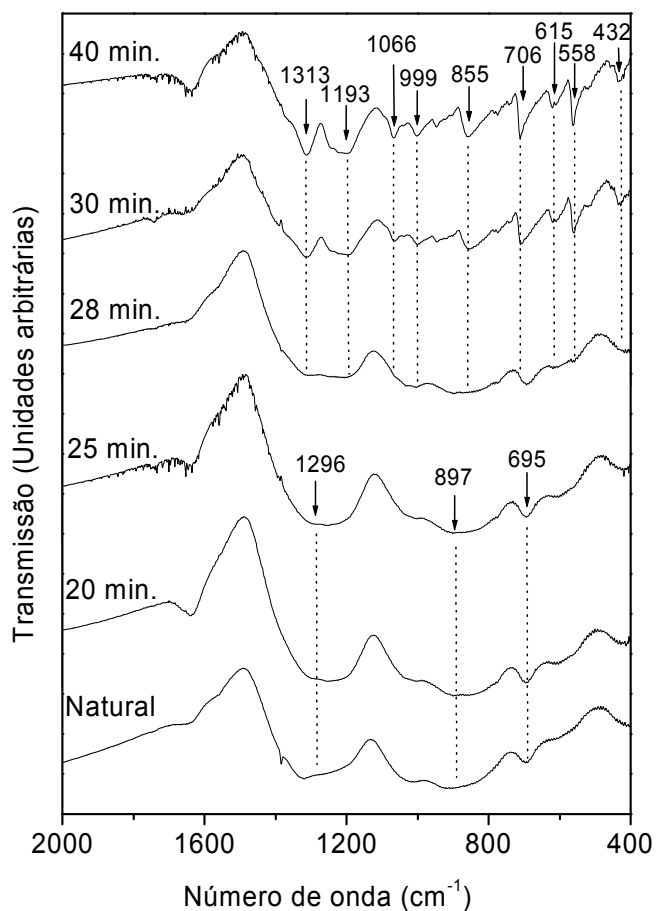


**Figura 18:** Espectros no infravermelho do vidro BPP15, sem tratamento térmico (A), tratamento térmico em 266°C (B), 296°C (C), 316°C (D), 336°C (E), 356°C (F) e 376°C (G) por 20 minutos (tamanho de partícula menor que 38  $\mu\text{m}$ ).

Os espectros ilustrados nas Figura 18-D, Figura 18-E, Figura 18-F e Figura 18-G se referem aos vidros tratados termicamente a 316°C, 336°C, 356°C e 376°C por 20 minutos. Nestas figuras observa-se claramente a presença de um conjunto de nove bandas de absorção, como indicado na Figura 18-G. Este conjunto de bandas de absorção deve-se provavelmente a combinação de altos estados de degenerescência devido a uma estrutura cristalina, ainda não identificada formalmente, envolvendo a configuração  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-PbF}$ . Embora estas bandas desta suposta estrutura não tenham sido identificadas, essencialmente a configuração é a mesma para todos os vidros

tratados termicamente entre 316°C e 376°C, sugerindo que se referem a uma mesma estrutura cristalina. Esta hipótese reforça os resultados de difração de raios-X apresentados na Figura 17.

Buscando-se determinar o comportamento da estrutura do vidro BPP15 em função do tempo de tratamento térmico, utilizando FTIR como ferramenta de investigação, vidros com tamanho de partícula menor que 38  $\mu\text{m}$  foram selecionados e tratados à temperatura fixa de 296°C em forno elétrico convencional por diferentes tempos. Neste procedimento, tomou-se o cuidado de usar a mesma massa para os vidros durante os diferentes tratamentos térmicos, respeitando-se a mesma posição no interior do forno, visando o controle efetivo de todos os parâmetros envolvidos. A Figura 19 apresenta os espectros no infravermelho para estes vidros tratados entre 20 e 40 minutos. Para efeito de comparação, a Figura 19 inclui ainda o espectro no infravermelho do vidro BPP15 como preparado.



**Figura 19:** Espectros no infravermelho do vidro BPP15, como preparado (Natural), e tratados termicamente a 296°C entre 20 e 40 minutos (detalhes no texto). Nesse ensaio foram utilizados vidros com tamanho de partícula menor que 38  $\mu\text{m}$ .

Na Figura 19, observa-se claramente que os espectros dos vidros tratados termicamente por 20 e 25 minutos apresentaram um padrão típico de um material amorfo, se comparado com o espectro do vidro sem tratamento térmico (como preparado). Este resultado indica que o tratamento térmico a 296°C por 25 minutos não foi suficiente para promover uma alteração substancial na estrutura do vidro estudado. Para o vidro tratado por 28 minutos, uma ligeira alteração na banda localizada em 1296  $\text{cm}^{-1}$  foi observada, em relação ao vidro tratado termicamente por 25 minutos, particularmente por

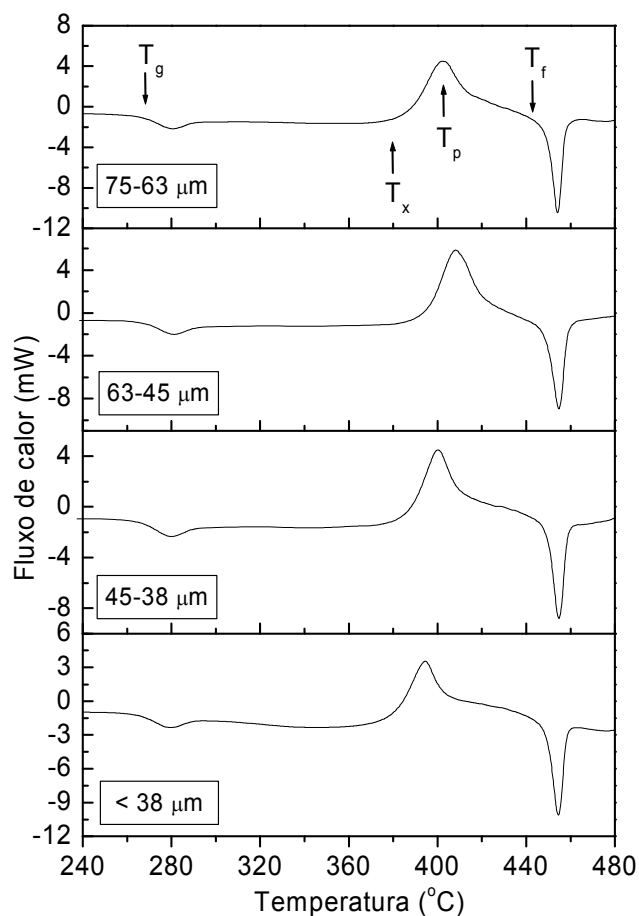
evidenciar a formação de uma banda estreita em  $1313\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros dos vidros tratados por 30 e 40 minutos, por outro lado, apresentam um padrão característico de um material cristalizado, observando-se a presença das bandas indicadas, que são essencialmente as mesmas observadas na Figura 18.

Portanto, o estudo realizado em função do tratamento térmico por diferentes tempos à temperatura fixa de  $296^{\circ}\text{C}$  revelou que entre 25 e 28 minutos ocorre uma ligeira alteração na estrutura do vidro. Esta alteração é sutil, porém foi possível determiná-la a partir da observação do desdobramento da banda centrada em torno de  $1296\text{ cm}^{-1}$  em duas bandas estreitas em torno de  $1313\text{ cm}^{-1}$  e  $1193\text{ cm}^{-1}$ . Este resultado sugere que o tempo de cristalização na estrutura do vidro BPP15 tem maior influência sobre o modo *stretching* da ligação B-O nas unidades  $\text{BO}_3$  do que sobre os modos *stretching* e *bending*, respectivamente associados às ligações B-O nas unidades  $\text{BO}_4$  e B-O-B na cadeia B-O.

### 6.3. Resultados de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Figura 20 ilustra curvas de DSC do vidro BPP15 em função de diferentes tamanhos de partículas e taxa de aquecimento fixa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Nesta figura estão indicados a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a temperatura do início da cristalização ( $T_x$ ), a temperatura do pico de cristalização ( $T_p$ ) e a temperatura do início da fusão ( $T_f$ ). A Tabela 2 resume as propriedades térmicas do vidro BPP15 estudado, em função dos diferentes

tamanhos de partícula. Como esperado, a  $T_g$  apresenta essencialmente o mesmo valor em torno de  $264^\circ\text{C}$ , mas  $T_x$  varia ligeiramente entre  $379^\circ\text{C}$  e  $394^\circ\text{C}$  para diferentes tamanhos de partícula. Essa variação pode ser associada com o efeito do tamanho de partículas na transferência de calor; partículas maiores apresentam resistência maior à transferência de calor se comparadas com partículas menores. O tamanho de partícula também tem um efeito significativo sobre a temperatura  $T_p$  e na forma do pico de cristalização; pois observa-se um ligeiro deslocamento de  $T_p$  de  $402^\circ\text{C}$  para  $394^\circ\text{C}$  quando são estudados vidros com partículas menores do que  $38\ \mu\text{m}$ .

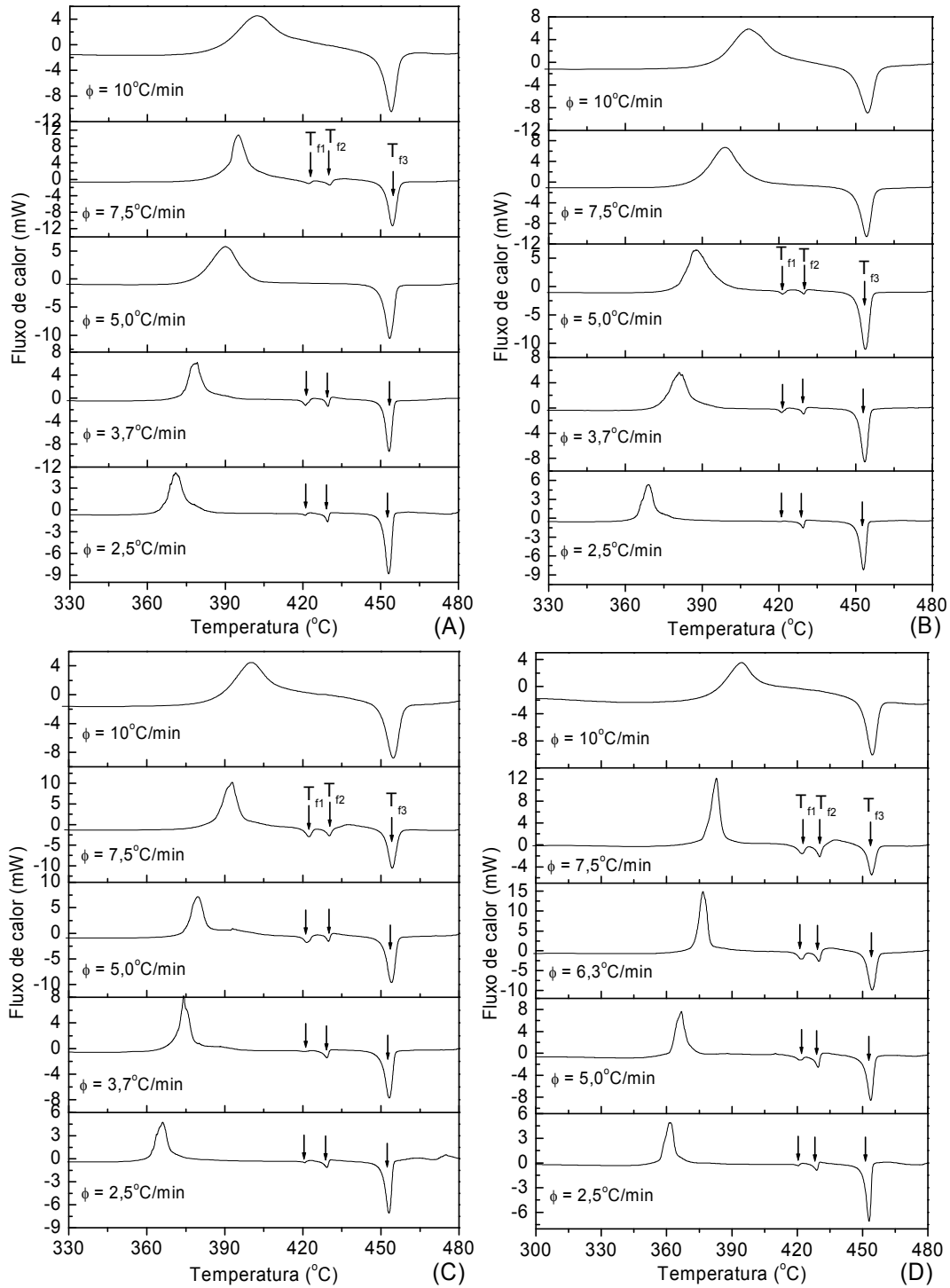


**Figura 20:** Curvas de DSC para o vidro BPP15 em função de diferentes tamanhos de partículas, coletadas à taxa de  $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

**Tabela 2:** Resumo dos parâmetros térmicos do vidro BPP15 em função de diferentes tratamentos de partícula. Os parâmetros foram coletados tomando como referência a taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

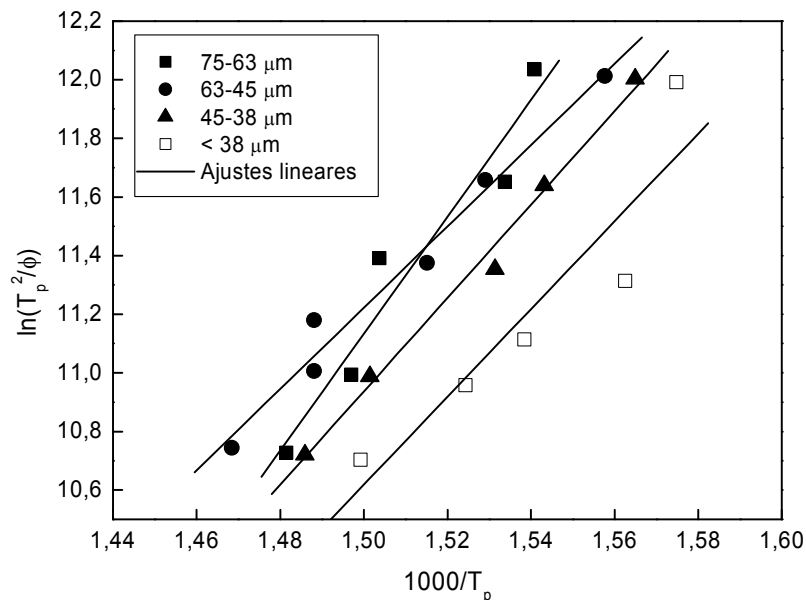
Tamanho de Partículas ( $\mu\text{m}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_x$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T = T_x - T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_p$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	E ( $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
75 – 63	$264 \pm 2$	$386 \pm 2$	$122 \pm 2$	$402 \pm 2$	$166 \pm 14$
63 – 45	$266 \pm 2$	$394 \pm 2$	$128 \pm 2$	$408 \pm 2$	$115 \pm 4$
45 – 38	$264 \pm 2$	$386 \pm 2$	$122 \pm 2$	$400 \pm 2$	$132 \pm 8$
< 38	$262 \pm 2$	$379 \pm 2$	$117 \pm 2$	$394 \pm 2$	$124 \pm 16$

A Figura 21 ilustra curvas de DSC para o vidro BPP15 em função da taxa de aquecimento, apresentadas para os diferentes tamanhos de partículas estudados. As energias de ativação para os vidros com diferentes tamanhos de partículas foram calculadas com base nos dados extraídos da Figura 21, considerando o pico de cristalização ( $T_p$ ) observado nesta figura e o procedimento experimental descrito na seção 5.



**Figura 21:** Curvas de DSC para o vidro BPP15 em função da taxa de aquecimento ( $\phi$ ) e tamanhos 75-63 $\mu\text{m}$  (A), 65-45 $\mu\text{m}$  (B) 45-38 $\mu\text{m}$  (C) e < 38 $\mu\text{m}$  (D).

A Figura 22 ilustra o gráfico de  $\ln(T_p^2/\phi)$  versus  $1/T_p$  para o cálculo das energias de ativação em função dos diferentes tamanhos de partícula.



**Figura 22:** Gráfico de  $\ln(T_p^2/\phi)$  em função  $1000/T_p$  para o vidro BPP15, em função do tamanho de partícula.

Os valores calculados para as energias de ativação (E) foram também incluídos na Tabela 2 em função dos diferentes tamanhos de partícula. A magnitude das energias obtidas nesse trabalho é muito próxima àquelas descritas na literatura para vidros fluorboratos de chumbo<sup>4,5</sup>. Na Tabela 2, observa-se certa flutuação nos valores da energia de ativação para os vidros com diferentes tamanhos de partícula, porém uma diminuição significativa foi observada no valor de (E) para vidros com tamanho de partícula menores que 38  $\mu\text{m}$ . Isso se deve ao fato da cristalização ser facilitada para vidros com partículas menores.

A provável existência de fases múltiplas no vidro BPP15, como apontado pelos resultados de DRX apresentados na Figura 17, deveria induzir uma assimetria no pico de cristalização das curvas DSC. Porém, caso esta assimetria exista, a presença destas fases secundárias não teve influência

marcante sobre os picos de cristalização das curvas apresentadas na Figura. Portanto, por esta razão, as energias de ativação foram calculadas considerando os picos de cristalização ( $T_p$ ) observados na Figura 21.

Na Figura 21 observa-se ainda uma informação importante; vêem-se claramente a presença de três picos de fusão  $T_{f1}$ ,  $T_{f2}$  e  $T_{f3}$ , como indicado na figura, dois pequenos picos endotérmicos em  $422^\circ\text{C}$  ( $T_{f1}$ ) e  $430^\circ\text{C}$  ( $T_{f2}$ ) e um pico endotérmico pronunciado em  $454^\circ\text{C}$  ( $T_{f3}$ ). A presença destes picos provavelmente está associada a três fases cristalinas distintas que se formam no interior da matriz vítrea e fundem-se a temperaturas distintas. Estas fases, todavia, não foram identificadas a partir dos resultados de difração de raios-X (Figura 17), mas é um resultado importante que corrobora a existência de pelo menos três fases cristalinas distintas no vidro BPP15 aqui estudado.

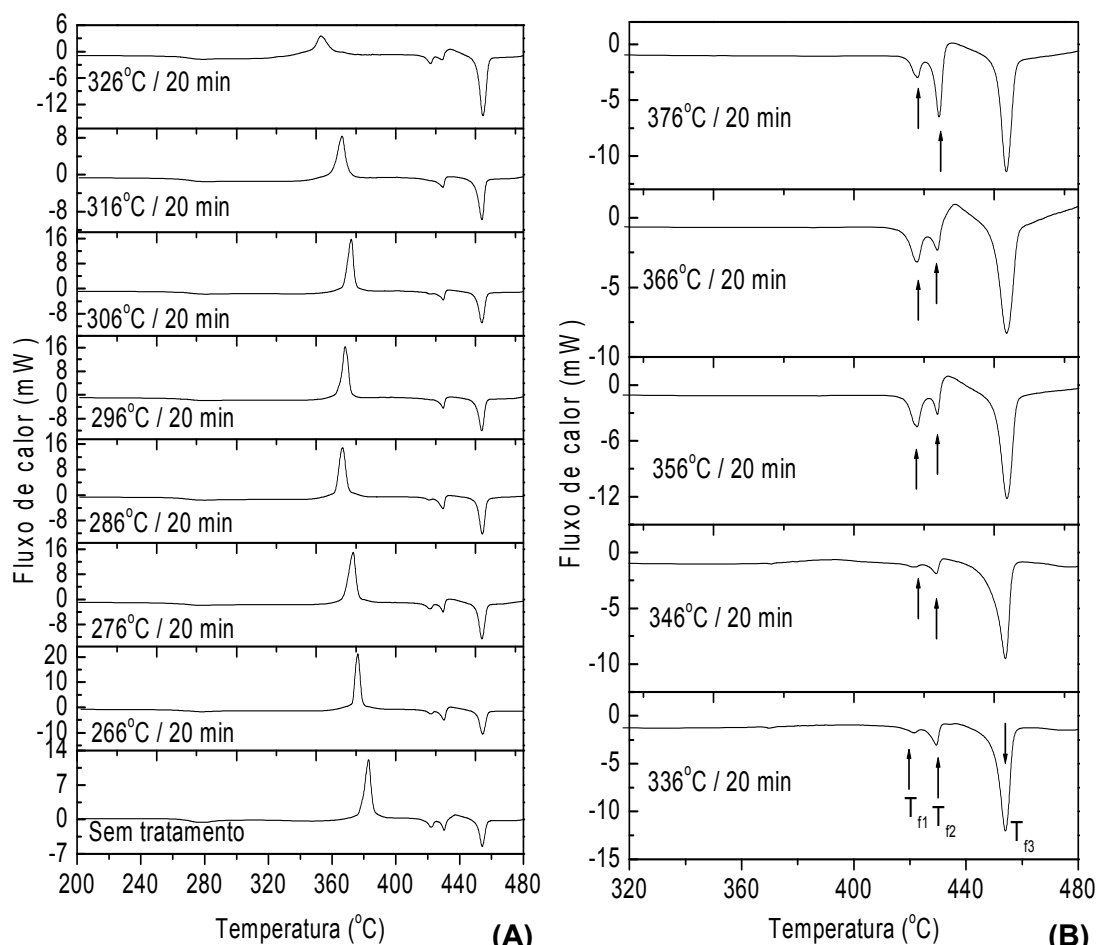
Confrontando os resultados de DSC apresentados na Figura 21 com os resultados de DRX apresentados na Figura 17, não é possível garantir que um dos os picos endotérmicos observados em torno de  $422^\circ\text{C}$  e  $430^\circ\text{C}$  nas curvas de DSC sejam devido à fusão da fase cristalina  $\beta\text{-PbF}_2$ . Também faltam argumentos para afirmar que o pico endotérmico nas curvas de DSC, em torno de  $454^\circ\text{C}$ , seja devido à fusão da fase cristalina não identificada que se forma no vidro BPP15. Entretanto, na Figura 21 observa-se que a altura do pico  $T_{f3}$  é consideravelmente maior do que os picos  $T_{f1}$  e  $T_{f2}$ , sugerindo que  $T_{f3}$  esteja provavelmente associado à fase majoritária não identificada na Figura 17.

Na Figura 21 observa-se ainda que os picos  $T_{f1}$  e  $T_{f2}$ , não estão presentes na Figura 21-A, para a curva de DSC coletada a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , e na Figura 21-B, para a curva gravada a  $7,5^\circ\text{C}/\text{min}$ , respectivamente para vidros com tamanhos de partículas de  $75\text{-}63\mu\text{m}$  e  $65\text{-}45\mu\text{m}$ . Temendo que o

desaparecimento dos picos  $T_{f1}$  e  $T_{f2}$  nestas curvas de DSC fossem ocasionados pela variação de algum parâmetro experimental, seis medidas de DSC foram repetidas para cada tamanho de partícula sob as mesmas condições. Porém, surpreendentemente verificou-se a reprodutibilidade dos resultados anteriores. Neste sentido, os resultados sugerem que os picos  $T_{f1}$  e  $T_{f2}$  possivelmente estão associados a cristalização de fases metaestáveis no vidro BPP15, cujo comportamento ainda não está satisfatoriamente compreendido.

Visando estudar o comportamento das curvas de DSC do vidro BPP15 em função de tratamento térmicos prévios (temperatura de nucleação), ensaios de DSC foram realizados sobre vidros com tamanhos de partículas  $< 38\mu\text{m}$ , previamente tratados no interior do próprio equipamento de DSC entre  $266^\circ\text{C}$  e  $376^\circ\text{C}$  por 20 minutos cada. As curvas de DSC obtidas com este procedimento foram agrupadas na Figura 23-A e Figura 23-B, de tal forma a apresentar o pico de cristalização e os picos de fusão  $T_{f1}$ ,  $T_{f2}$  e  $T_{f3}$ .

Observa-se na Figura 23-A que o pico de cristalização desloca-se para baixas temperaturas quando os vidros foram tratados termicamente entre  $266^\circ\text{C}$  e  $326^\circ\text{C}$ . Este deslocamento foi acompanhado de uma redução acentuada na altura do pico de cristalização para os vidros tratados a  $316^\circ\text{C}$  e  $326^\circ\text{C}$ , indicando tratar-se de um material parcialmente cristalizado. Porém, para os vidros tratados termicamente entre  $266^\circ\text{C}$  e  $306^\circ\text{C}$  a redução na altura do pico de cristalização não foi tão evidente, alteração essa que sugere uma alteração no grau de nucleação do vidro sem que ocorra cristalização.



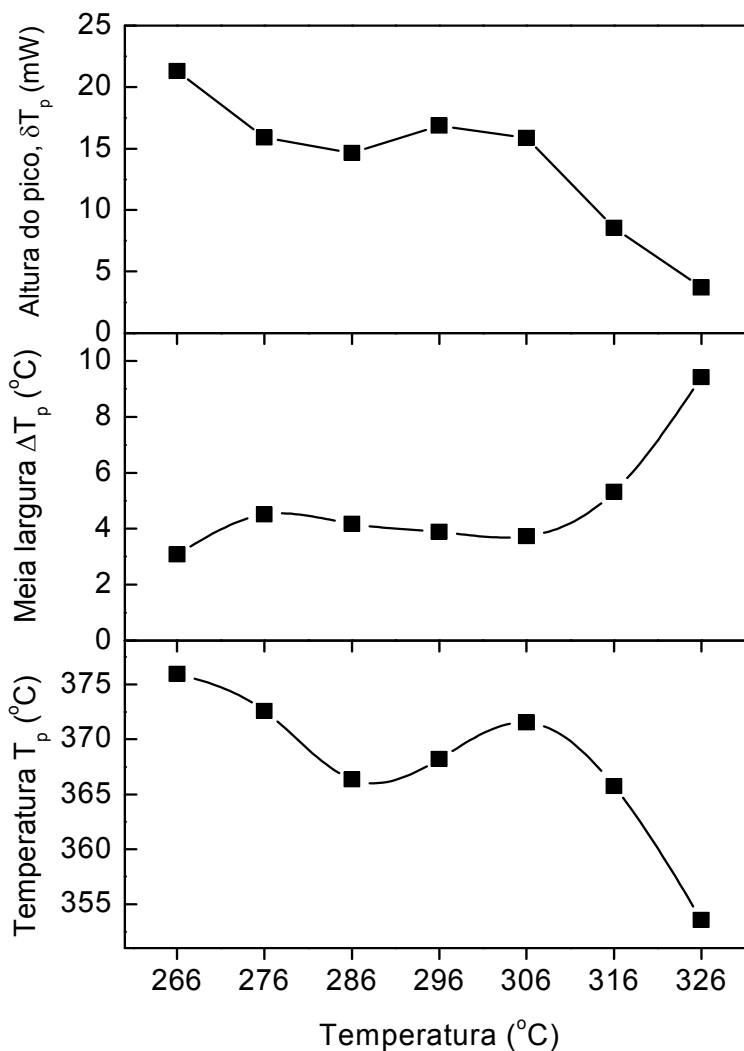
**Figura 23:** Curvas de DSC em (A) e (B) para o vidro BPP15 em função da temperatura de nucleação. Neste estudo, os ensaios de DSC foram realizados à taxa de aquecimento  $\phi = 7,5^\circ\text{C}/\text{min}$  usando vidros com tamanhos de partículas  $< 38\mu\text{m}$ .

A Figura 23-B inclui as curvas de DSC para os vidros tratados termicamente entre  $336^\circ\text{C}$  e  $376^\circ\text{C}$ , evidenciando os picos de fusão  $T_{f1}$ ,  $T_{f2}$  e  $T_{f3}$ . Nestas curvas observa-se o desaparecimento do pico de cristalização, presente em  $383^\circ\text{C}$  para o vidro BPP15 como preparado. Este resultado indica que os vidros tratados neste intervalo de temperatura encontram-se completamente cristalizados. A Figura 23-B revela ainda uma evolução anômala dos picos de fusão  $T_{f1}$  e  $T_{f2}$  em função do tratamento térmico. Para os vidros tratados a  $326^\circ\text{C}$  e  $346^\circ\text{C}$ , observa-se que a altura do pico  $T_{f2}$  é maior do

que a altura do pico  $T_{f1}$ . Para os vidros tratados a 356°C e 366°C, esta relação inverte e finalmente inverte novamente a altura proporcional para o vidro tratado a 376°C. Este comportamento instável não foi satisfatoriamente compreendido no presente trabalho. A literatura reporta que vidros fluorboratos de chumbo  $PbO-PbF_2-B_2O_3$  formam-se facilmente e exibem excelente condutividade iônica<sup>4,5</sup>. Porém, alguns estudos demonstram que estes vidros sofrem uma volatilização de  $B_2O_3$  significativa durante a fusão. Esta volatilização pode ser responsável pela instabilidade aqui observada, mas faltam argumentos que corroboram tal hipótese.

A Figura 24 ilustra o comportamento da temperatura de pico ( $T_p$ ), da meia largura ( $\Delta T_p$ ) e da altura ( $\delta T_p$ ) do pico de cristalização das curvas de DSC em função da temperatura de nucleação, apresentadas na Figura 23.

O comportamento observado para a temperatura de pico ( $T_p$ ) em função da temperatura de nucleação no intervalo estudado é esperado porque há durante o tratamento térmico a formação de núcleos e o crescimento de cristais na matriz vítrea. O comportamento da meia largura ( $\Delta T_p$ ) e da altura ( $\delta T_p$ ) do pico de cristalização é uma resposta direta à nucleação na matriz vítrea. O máximo observado em  $\delta T_p$  em torno de 296°C sugere uma máxima nucleação na matriz BPP15. O decréscimo em  $\delta T_p$ , associado ao aumento da meia largura  $\Delta T_p$ , para temperaturas superiores é uma consequência do incremento de cristais na estrutura do vidro.



**Figura 24:** Comportamento da temperatura de pico ( $T_p$ ), da meia largura ( $\Delta T_p$ ) e da altura ( $\delta T_p$ ) do pico de cristalização das curvas de DSC apresentadas na Figura 22, em função da temperatura de nucleação.

Recentemente, Ray e Day<sup>33</sup> sugeriram uma maneira rápida e eficiente, usando ATD, para a determinação da máxima taxa de nucleação em vidros, que posteriormente foi também estendido para a máxima taxa de crescimento<sup>34</sup>. O método convencional para estudar a nucleação é baseado em etapas que envolvam tratamentos térmicos prolongados seguidos de tratamentos térmicos específicos para crescimento para posterior contagem dos núcleos<sup>35</sup>. O método proposto por Ray e Day, utilizado no presente

trabalho, oferece vantagens adicionais por requerer muito menos tempo de execução se comparado ao clássico método. Portanto, o máximo observado para  $\delta T_p$  em torno de 296°C pode ser atribuído à máxima nucleação no vidro 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-35PbO-15PbF<sub>2</sub>.

## 7. CONCLUSÕES

---

No presente trabalho, as propriedades estruturais e térmicas do vidro  $50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}35\text{PbO}\text{-}15\text{PbF}_2$  foram estudadas em função do tamanho de partícula e da temperatura de nucleação. O objetivo foi avançar na compreensão da evolução da estrutura deste vidro a partir do estudo da cristalização induzida por diferentes fatores. Os resultados revelaram a cristalização da fase  $\beta\text{-PbF}_2$  e a presença de uma fase não identificada na matriz vítrea, paralelamente a uma mudança significativa nos modos vibracionais entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  em função do aumento da temperatura de nucleação. Os estudos revelaram que a fase  $\beta\text{-PbF}_2$  cristaliza-se minoritariamente na matriz vítrea, se comparada à fase cristalina não identificada. A presença de três picos de fusão evidenciada pela técnica DSC sugere a formação de três fases cristalinas distintas na matriz vítrea. Porém, tal comprovação não foi evidenciada pelos picos de cristalização nas curvas de DSC ou corroborada pelos resultados de DRX. Os resultados dos estudos da nucleação no vidro revelaram uma nucleação máxima em torno de  $296^\circ\text{C}$  e uma instabilidade estrutural, provavelmente causada pela volatilização significativa de  $\text{B}_2\text{O}_3$  durante a fusão.

Os estudos aqui realizados promoveram avanços na compreensão da estrutura e cristalização do vidro  $50\text{B}_2\text{O}_3\text{-}35\text{PbO}\text{-}15\text{PbF}_2$ . Porém, estudos complementares são necessários para uma compreensão mais profunda que permita a elucidação das fases cristalinas aqui não identificadas e a maneira pela quais estas fases contribuem para a instabilidade térmica observada especialmente sobre as propriedades térmicas do vidro.

## Referências bibliográficas

- 
- <sup>1</sup> Doremos, R. H. *Glass Science*, John Wiley & Sons, Inc, NY, 1973.
- <sup>2</sup> Shelby, J. E. *Introduction to glass science and technology*. RCS Paperbacks, 1997.
- <sup>3</sup> Bloembergen, N. *Solid state infrared quantum counters*. Phys. Rev. Lett., v.2, n.3, p. 84-85, 1959.
- <sup>4</sup> Gressler, C. A. and Shelby, J. E. **J. Appl. Phys.** 64, 4450 (1988).
- <sup>5</sup> Gressler, C. A. and Shelby, J. E. **J. Appl. Phys.** 66, 1127 (1989).
- <sup>6</sup> American Society for Testing and Materials – ASTM.
- <sup>7</sup> Secrist, D. R. and Mackenzie, J. D. *Identification of Uncommon Non-crystalline Solids as Glasses*. **Journal of the American Ceramic Society** V.48 p.487, 1965.
- <sup>8</sup> Gupta, P.K. *Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids*. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.195, p.158-164, 1996.
- <sup>9</sup> Zarzycki, J. *Glasses and vitreous state*. Cambridge University Press Cambridge, 1982.
- <sup>10</sup> Nascimento, M.L.F.. *Condutividade elétrica de vidros de boratos, silicatos e silico-sulfatos de íons alcalinos*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto de Física, Departamento de Física Nuclear. São Paulo, 2000.
- <sup>11</sup> Goldschmidt, V. *Skifter Norske Videnskaps. Akad. (Oslo) I, Matematisk-Naturwiss. Klasse 1 (1926) 7*.

- <sup>12</sup> Zachariansen, W.H. **Journal of Americ Chemist Society**, v.54, p.3841, 1932.
- <sup>13</sup> Araújo, E.B. *Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia*. UFSCar, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.19, p.325-330, 1997.
- <sup>14</sup> Krogh-Moe, J. *Structural interpretation of melting point depression in the sodium borate system*. **Physics and Chemistry of Glasses**, n.3,p.101, 1962.
- <sup>15</sup> Shelby, J.E. *Properties of lead fluorosilicates glasses*. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.68, n.10, p. 551-554, 1985.
- <sup>16</sup> Coon, J. and Shelby, J.E.. *Properties and structure of lead fluorosilicates glasses*. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.71, n.5, p. 354-357, 1988.
- <sup>17</sup> Wells, A.F. *Structural Inorganic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> ed. (Oxford University Press, Oxford, 1962), p. 478.
- <sup>18</sup> Bray, P. J.; Leventha, M. and Hooper. **Phys. Chem. Glasses** 4, 47 (1963).
- <sup>19</sup> Neminov, S.V. and Romanova, V. **Neorganicheskie Materialy** 5, 1247 (1969)
- <sup>20</sup> Furukawa, K. Sci. Rep. Res. Insts. Tokohu Univ. A12, 150 (1960).
- <sup>21</sup> Tarte, P. and Pottier, M. J. *The Structure of Non-Crystalline Materials* (Taylor and Francis, London, 1977), pp. 227 – 230.
- <sup>22</sup> Leventhal, M. and Bray, P. J. **Phys. Chem. Glasses** 6, 113 (1965).
- <sup>23</sup> Stewart, D.E. *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*. **American Ceramic Society**, 237-69 (1971).

- <sup>24</sup> Kissinger, H.E. *Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis*. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v.57, p.217-221, 1956.
- <sup>25</sup> Kamitsos, E. I.; Karakassides, M. A. and Chryssikos, G. D. *Vibrational-spectra of magnesium-sodium-borate glasses .1. far-infrared investigation of the cation-site interactions*. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, US, vol. 91, n. 5, p. 1067-1073, 1987.
- <sup>26</sup> Kamitsos, E. I.; Karakassides, M. A. and Chryssikos, G. D. *A vibrational study of lithium borate glasses with high Li<sub>2</sub>O content*. **Physics and Chemistry of glasses**, Yorkshire, UK, vol. 28, n. 5, p. 203-209, 1987.
- <sup>27</sup> Kamitsos, E. I.; Karakassides, M. A.; Patsis, P.A. and Chryssikos, G. D. *The devitrification of lithium metaborate: polymorphism and glass formation*. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, NL, vol. 126, n. 1-2, p. 41-51, 1990.
- <sup>28</sup> Kosacki, I. *Anion disordering and band-structure of PbF<sub>2</sub> superionic crystals*. **Solid State Ionics**, Amsterdam, NL, vol. 449, n. , p. 28-30, 1988.
- <sup>29</sup> Nees, J. et al. *Ensuring compactness, reliability and scalability for the next generation of high-field laser*, **Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, New York, US, vol. 4, n. 2, p. 376-384, 1998.
- <sup>30</sup> Diening, A.; Mobert, P.E.A. and Huber, G. *Diode pumping continuous wave, quasi-continuous-wave, and Q-switched laser operation of Yb,Tm:YLFB at 1.5 and 2.3 μm*. **Journal of Applied Physics**, Woodbury, US, vol. 84, n. 11, p. 5900 -5904, 1998.
- <sup>31</sup> Kissinger, H.E.. *Reaction kinetics in differential thermal analysis*. **Analytical Chemistry**. Washington, US, vol. 29, n. 11, p. 1702-1706, 1957.
- <sup>32</sup> Nyquist, R.A. and Kagel, R.O. *Infrared spectra of inorganic compounds*. Academic Press: New York, 1971.

- <sup>33</sup> Ray, C. S. and Day, D. E. **J. Am. Ceram. Soc.**, 73 [2], 439 (1990).
- <sup>34</sup> Ma, H. L.; Matecki, M.; Zhang, X. H. and Rogard, S. **J. Mat. Sci. Lett.**, 16, 21 (1997).
- <sup>35</sup> Zanotto, E. D. and Galhardi, A. **J. Non-Cryst. Solids**, 104 [1], 73 (1988).