UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS
E VITRO-CERÂMICAS COM
COMPOSIÇÃO $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$

Ervino Carlos Ziemath

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

Orientador:

Prof. Dr. Michel André Aegerter

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1990

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ERVINO CARLOS ZIEMATH APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 25 DE JUNHO DE 1990.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Michel Andre Regenter

Prof. Dr. Jose Pedro Andreetta

Prof. Dr. Jose Pedro Donoso Gonzalez

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto

Prof. Dr. Massao Ionashiro

A Clarissa e
à Natalina

O desenvolvimento deste trabalho tornou-se possível graças aos subsídios fornecidos pela FAPESP (Procs. nºs 85/2619-6, 86/1677-5 e 88/2931-8).

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Michel André Aegerter, pela orientação neste trabalho, pela amizade e compreensão.

Aos Profs. Dr. Rui M. Almeida, Dr. Bernhard Champagnon e Dr. Georges Boulon, pela colaboração com os espectros Raman em frequências muito baixas.

Aos Profs. Dr. José Evangelista de Carvalho Moreira, Dr. Josué Mendes Filho e Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo, pela hospitalidade com que fomos recebidos para as medidas de espectroscopia Raman, e as importantes discussões quanto a interpretação dos resultados.

Ao Prof. Dr. José Antonio Eiras, pelo auxílio com as medidas ultrasônicas e discussões dos respectivos resultados.

Ao Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto, pela sugestão de se estudar o presente material, e introdução à ciência da nucleação em vidros.

À Prof^a Ana Maria Plepis pelo interesse e colaboração na realização de medidas DSC e de espectros no infravermelho.

À Prof^a Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas, pelas discussões sobre os resultados de difração de raios-X.

Ao Prof. Dr. Klaus Heide, pelas importantes sugestões quanto a preparação adequada de amostras para medidas de DSC, e proveitosas discussões sobre os resultados obtidos.

À Mineração Jundú, nas pessoas dos Engs. Luís Carlos Porto e Edson Gatti, pelas amostras de areia para vidraria.

À Maria de Fátima de Andrade Magon, pelas amostras de vidro com composição $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.

Aos colegas do Grupo de Materiais Vítreos e Cerâmicos pela amizade e incentivos.

As secretárias Isabel Cássia de Vitro, Vera Lúcia Sorrigotti e Elizabeth Arens, pela permanente boa disposição em auxiliar no bom andamento dos trabalhos.

do nosso Grupo.

Aos técnicos Joel Marcondes, Marcos Semenzato e Jorge L. Novi, pela amizade e pronta disponibilidade em auxiliar nos momentos de necessidades.

As bibliotecárias do nosso Departamento, pela simpatia no atendimento aos nossos pedidos.

Aos técnicos da Oficina de Ótica, pelos conhecimentos introdutórios das técnicas de lapidação e polimento de amostras.

Aos técnicos da Oficina de Eletrônica pelo auxílio no reparo dos equipamentos eletrônicos.

Aos técnicos José Augusto L. da Rocha, Geraldo Catarino e Carlos Trombella, pelos espectros de difração de raios-X.

Aos técnicos da Oficina Mecânica pela qualidade excepcional das peças confeccionadas.

Aos técnicos João Gazziro e Adail Santaropio por todo tipo de manutenção efetuadas em nossos Laboratórios.

Aos demais docentes, funcionários, técnicos e serventes desta instituição, cuja dedicação permite o bom andamento dos trabalhos em nosso Departamento e nosso Grupo.

À Luciana Nascimento Monteiro, pela digitação deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 – VIDROS: INTRODUÇÃO TEÓRICA	3
1.1 - Definição de Vidro	3
1.2 - A Transição Vítreas	4
1.3 - Cristalização	7
1.3.1 - nucleação homogênea	8
1.3.2 - taxa de nucleação	13
1.3.3 - regime não-estacionário	15
1.3.4 - crescimento de núcleos cristalinos	17
CAPÍTULO 2 – O VIDRO COM COMPOSIÇÃO $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	20
2.1 - Introdução	20
2.2 - Fabricação de Vidros	24
2.3 - Tratamentos Térmicos	29
CAPÍTULO 3 – MEDIDAS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS	31
3.1 - Densidade	31
3.1.1 - medidas e resultados	31
3.1.2 - discussão	32
3.2 - Difractometria de Raios-X	34
3.2.1 - preparação de amostras	35

3.2.2 - medidas e resultados	35
3.2.3 - discussão	37
3.3 - Análises Térmicas - DSC	40
3.3.1 - resumo teórico	41
3.3.2 - preparação das amostras	42
3.3.3 - medidas e resultados	42
3.3.4 - discussão	46
3.4 - Medidas Ultrasônicas e Módulos Elásticos	52
3.4.1 - resumo teórico	52
3.4.2 - preparação das amostras	55
3.4.3 - o método do pulso-eco e montagem experimental	56
3.4.4 - medidas e resultados	58
3.4.5 - discussão	60
3.5 - Absorção Ótica	64
3.5.1 - resumo teórico	64
3.5.2 - os íons cromo: Cr^{6+} e Cr^{3+}	66
3.5.3 - o íon neodímio	68
3.5.4 - medidas e resultados	69
3.5.4.1 - Cr^{3+}	69
a) amostras sem tratamento térmico	69
b) espectros em função do tratamento térmico	71
c) espectros em função da temperatura	72
3.5.4.2 - Cr^{6+}	72
3.5.4.3 - Nd^{3+}	74
3.5.5 - discussão	76
3.6 - Espectroscopias no Infravermelho e Raman	84
3.6.1 - resumo teórico	84
3.6.2 - preparação das amostras	94
3.6.3 - montagem experimental	94
3.6.4 - medidas e resultados	96
3.6.4.1 - espectros infravermelho e Raman ordinários	96
a) o vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	96
b) tratamentos térmicos	101
c) metasilicatos de sódio e cálcio	101
d) cromo e neodímio	104
3.6.4.2 - espectros reduzidos	107

3.6.4.3 - espectros polarizados	108
3.6.4.4 - efeito Raman pré-ressonante do íon CrO_4^{2-}	111
3.6.5 - discussão	114
CAPÍTULO 4 — CONCLUSÃO	121
APÊNDICE A — Espectros Raman em Frequências Muito Baixas Devido a Modos Vibracionais Superficiais em Microcristais	128
APÊNDICE B — Procedimentos na Fabricação dos Vidros, suas Colorações e as Técnicas Experimentais a que Foram Submetidos	131
APÊNDICE C — Análise Química do Vidro Zn10S5	135
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136

FIGURA 8. Duplo poço de potencial representando o mecanismo de crescimento de cristais.	18
FIGURA 9. Micrografia ótica (reflexão) de uma amostra do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (#22), submetida a tratamento térmico em 580°C durante 10 minutos. (Microscópio Vertical, da CARL ZEISS/JENA.)	20
FIGURA 10. Diagrama de equilíbrio de fases de metasilicatos de sódio e cálcio (reproduzido de Moir e Glasser [28]). A localização da composição $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ está indicada pela proporção molar 2:1:3 dos óxidos constituintes.	21
FIGURA 11. Reprodução de um gráfico do número de núcleos por unidade de volume, N , do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, em função do tempo, para $T = 450^\circ\text{C}$ [29].	22
FIGURA 12. Reprodução da curva da taxa de nucleação estacionária, I_{st} , em função da temperatura, T [29].	23
FIGURA 13. Reprodução dos gráficos de (a) $\ln t_0$ e (b) $\ln u$ em função de T^{-1} [29].	23
FIGURA 14. Esquema do forno elétrico empregado na fusão dos vidros.	25
FIGURA 15. Esquema da montagem experimental para determinar a curva de resfriamento do vidro vertido num molde de ferro.	27
FIGURA 16. Curva de resfriamento "livre" do vidro vertido no molde de ferro mostrado na Figura 15.	28
FIGURA 17. Forno de tratamentos térmicos.	30

- FIGURA 18. Perfil esquemático proposto da variação da densidade na interface núcleo cristalino – matriz vítrea a partir do centro de um núcleo cristalino até distâncias maiores que o raio do núcleo. ρ_c e ρ_v são as densidades do núcleo cristalino e da matriz vítrea, respectivamente. 33
- FIGURA 19. Difrátogramas de raios-X de amostras do vidro 2N1C3S submetidas a diferentes tratamentos térmicos: (a) sem tratamento, (b) 4h em 505°C, (c) 8h em 505°C, (d) 12h, 505°C + 12h, 586°C (pó). Velocidade do goniômetro: 2°/min; velocidade do papel: 30 pol/h; "range": 1k; constante de tempo: 2s; $\lambda_{K\alpha}(\text{Cu}) = 1,5418 \text{ \AA}$; filtro de níquel. 36
- FIGURA 20. (a) Difrátograma da amostra (e); (b) micrografia ótica da mesma amostra (2N1C3S, vidro #22; tratamento térmico: 480°C, 24 h + 520°C, 3h). 38
- FIGURA 21. Esquema bidimensional da estrutura de um cristal de metasilicato com composição $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, onde as cadeias de $(\text{Si}_2\text{O}_6^{4-})_n$ são interligadas através dos íons Na^+ e Ca^{2+} 39
- FIGURA 22. Curvas de DSC para amostras do vidro 2N1C3S (#22), com diferentes taxas de aquecimento, q_H 43
- FIGURA 23. Curvas de DSC da Figura 22, ampliadas na região da transição vítrea, onde estão indicados os valores de T_g . Na curva para $q_H = 30^\circ\text{C min}^{-1}$ está mostrado o modo como determinamos manualmente o valor de T_g para todas as curvas. 44
- FIGURA 24. Gráfico de $\ln q_H$ em função de T_g^{-1} , para determinar a entalpia de ativação para a transição vítrea, ΔH_g 45
- FIGURA 25. Fenômeno da estabilização num vidro em uma temperatura $T' < T_g(q_c)$, após resfriamento do líquido a uma taxa q_c 47

FIGURA 26. Esquemática do efeito da variação da taxa de aquecimento ($q_{H_1} < q_{H_2}$) sobre o valor de T_g devido ao fenômeno da estabilização.	47
FIGURA 27. Dependência do logaritmo da viscosidade de um vidro de silicato em função do recíproco da temperatura. A composição percentual em peso do vidro é: 21 Na ₂ O, 9 CaO, 70 SiO ₂ (reproduzido da ref. [53]).	49
FIGURA 28. Comportamento do volume específico, ou da entalpia, do vidro 2N1C3S em função da temperatura e da taxa de aquecimento numa medida de DSC. T_{g_i} e T_{p_i} são as temperaturas de transição vítrea e do pico da exoterma de cristalização, respectivamente, para a taxa de aquecimento q_{H_i} ($q_{H_1} < q_{H_2}$).	50
FIGURA 29. Diagrama em blocos dos equipamentos para medidas das velocidades e atenuações ultrasônicas.	57
FIGURA 30. Gráficos de ν_l e ν_t (para 10 MHz) em função da densidade (Tab. 3) para amostras com composição 2N1C3S.	59
FIGURA 31. Gráficos dos módulos elásticos (E, G e K), e do coeficiente de Poisson, ν , em função da densidade das amostras com composição 2N1C3S.	60
FIGURA 32. Micrografia ótica de uma amostra do vidro 2N1C3S (#9) submetida a tratamento térmico de 300 horas em 450°C.	63
FIGURA 33. Diagrama de níveis de energia do íon Cr ³⁺ num campo ligante octaédrico, determinado por Tanabe e Sugano [77]. Este diagrama foi reproduzido de Wong e Angell [4].	68
FIGURA 34. Espectros de absorção ótica de amostras do vidro 2N1C3S sem tratamentos térmicos: (a) sem dopantes (vidro (#9)), (b) com 1% peso Cr ₂ O ₃ (vidro (#10)). Espessura das amostras: (3,59 ± 0,02) mm.	70

FIGURA 35. Espectros de absorção de amostras do vidro 2N1C3S contendo 1% peso de Cr_2O_3 , submetidas a diferentes tempos de tratamentos térmicos em 505°C : (a) sem tratamento térmico; (b) 2 horas; (c) 4 horas; (d) 5,5 horas. Espessura das amostras: $(1,35 \pm 0,01)$ mm; temperatura ambiente.	71
FIGURA 36. Espectros de absorção ótica de uma amostra do vidro 2N1C3S com 1% peso de Cr_2O_3 : (a) temperatura ambiente, (b) ~ 20 K. O espectro (a) foi deslocado para cima de modo a facilitar a visualização. Espessura da amostra: $(3,75 \pm 0,01)$ mm. Amostra sem tratamento térmico.	73
FIGURA 37. Espectros de absorção ótica dos íons Cr^{6+} : (a) amostra do vidro 2N1C3S com menos de 0,1% peso de Cr_2O_3 (#6), e espessura de $(0,25 \pm 0,01)$ mm; (b) solução resultante da dissolução do vidro #12b, com 1% peso Cr_2O_3 , em água destilada, $\text{pH} = 12,7$, caminho ótico da cubeta: 1 mm. Temperatura ambiente.	74
FIGURA 38. Espectro de absorção de um vidro 2N1C3S com 1% peso de Nd_2O_3 (#11), sem tratamento térmico, na temperatura ambiente. Espessura de amostra: $(4,05 \pm 0,01)$ mm.	75
FIGURA 39. Esquematização do corte transversal de uma distribuição não-esférica hipotética dos íons 3d de um íon metálico. Os ligantes em $\pm z$ sentem uma carga efetiva maior do núcleo do íon que os ligantes em $\pm x$ e $\pm y$	77
FIGURA 40. Esquematização do posicionamento de um íon cromato na matriz vítrea de modo a satisfazer a neutralidade das cargas elétricas.	81
FIGURA 41. O íon cromato aumentando o grau de polimerização da estrutura de um vidro de silicato [94].	81
FIGURA 42. Densidade de cargas 4f do Nd^{3+} na ausência de campo cristalino [100].	83

- FIGURA 43. Espalhamento Raman: um fóton incidente, com frequência ω_i , cria ou observe um fônon com frequência Ω , e é espalhado com frequência ω_s . A criação ou a absorção do fônon resulta em deslocamentos Stokes ou anti-Stokes, respectivamente, do fóton espalhado. (Adaptado da ref. [102].) 86
- FIGURA 44. Esquematização dos mecanismos de interação de fótons com uma molécula linear XY na absorção infravermelha e nos espalhamentos Rayleigh, Raman-Stokes e Raman-anti-Stokes, bem como os níveis de energias vibracionais envolvidos nestes processos. (Adaptado da ref. [101].) 87
- FIGURA 45. Modos normais de vibração de uma molécula tetraédrica isolada do tipo XY_4 , como p. ex., a molécula de SiO_4 . Os números entre parêntesis indicam o grau de degenerescência do modo vibracional correspondente. 89
- FIGURA 46. Esquema da montagem experimental mais comumente empregada para obtenção de espectros Raman, onde a direção do feixe espalhado é perpendicular à direção do feixe incidente. O plano formado por estas duas direções (yOz) é o plano de espalhamento. Aqui é mostrado que o plano de polarização da radiação incidente, E_x , é perpendicular ao plano de espalhamento. 90
- FIGURA 47. Efeito da simetria de uma molécula isotrópica (a) e anisotrópica (b) sobre a polarização da radiação espalhada. (Adaptado da ref. [101].) 92
- FIGURA 48. Esquematização dos efeitos Raman Stokes (a) ordinário, (b) pré-ressonante e (c) ressonante. $\nu_{i1} < \nu_{i2} < \nu_{i3}$ são as frequências dos fótons incidentes. 93
- FIGURA 49. Esquema da disposição experimental e diagrama em blocos dos equipamentos e acessórios utilizados para obter os espectros Raman. 95

FIGURA 50. Espectro Raman ordinário do vidro 2N1C3S, sem dopantes (#9), e sem tratamento térmico. $\lambda_i = 4880 \text{ \AA}$; velocidade de varredura: $0,58 \text{ \AA/s}$; $F_e = F_s = 250 \text{ }\mu\text{m}$, $F_a = 400 \text{ }\mu\text{m}$	97
FIGURA 51. Gráfico de uma gaussiana dada pela eq. (3.47), onde estão definidos os parâmetros $\tilde{\nu}_0$, σ e A	98
FIGURA 52. Deconvolução das bandas Raman entre 550 e 1200 cm^{-1} (Fig. 50), em gaussianas. (a) Gaussianas individuais e soma das mesmas; (b) comparação entre a soma das gaussianas e o espectro experimental.	99
FIGURA 53. Comparação entre os espectros infravermelho de (a) transmissão e (b) reflexão, e (c) o espectro Raman ordinário do vidro 2N1C3S sem dopantes (#22).	100
FIGURA 54. Espectros Raman ordinários de amostras do vidro 2N1C3S, sem dopantes, submetidas a diferentes tempos de tratamentos térmicos em 505°C . $\lambda_i = 4880 \text{ \AA}$. Estes espectros são lineares no comprimento de onda, e suas intensidades não foram normalizadas.	102
FIGURA 55. Espectros Raman de vidros de metasilicatos de sódio e cálcio: (a) NS [114], (b) 2N1C3S, (c) 1N2C3S, (d) CS [115]. Normalizados em relação à banda em 980 cm^{-1}	103
FIGURA 56. Espectros Raman de vidros 2N1C3S (a) sem dopantes, (b) com cromo e (c) com neodímio. Temperatura ambiente; $\lambda_i = 4880 \text{ \AA}$	104
FIGURA 57. Resultado da subtração do espectro Raman do vidro 2N1C3S com cromo pelo espectro do vidro sem dopantes.	105
FIGURA 58. Resultado da subtração do espectro Raman do vidro 2N1C3S com neodímio pelo espectro do vidro sem dopantes.	106

- FIGURA 59. Espectros Raman reduzidos (b) na temperatura, (c) na frequência, (d) na temperatura e frequência do espectro ordinário (a) do vidro 2N1C3S. $\lambda_i = 4880 \text{ \AA}$, $T = 295 \text{ K}$ 108
- FIGURA 60. Espectros polarizados do vidro 2N1C3S dopado com cromo: (a) HH, (b) HV. $\lambda_i = 4880 \text{ \AA}$. Amostra sem tratamento térmico. 109
- FIGURA 61. Espectros polarizados do vidro 2N1C3S dopado com neodímio: (a) espectro ordinário, (b) HH, (c) HV. $\lambda_i = 4880 \text{ \AA}$. Amostra sem tratamento térmico. 110
- FIGURA 62. Espectros Raman ordinários do vidro 2N1C3S com cromo para comprimentos de onda diferentes da radiação incidente. Velocidade de varredura: $0,58 \text{ \AA/s}$; $F_e = F_s = 150 \text{ a } 300 \text{ }\mu\text{m}$, $F_a = 300 \text{ a } 600 \text{ }\mu\text{m}$ 112
- FIGURA 63. Posição das linhas visíveis do laser de Ar^+ em relação ao espectro de absorção de uma amostra do vidro 2N1C3S com cromo (#12b), com espessura de $(0,41 \pm 0,01) \text{ mm}$. No quadro menor, o espectro (a) é de uma amostra com menos de 0,1% de cromo (Fig. 37(a)), e o espectro (b) é de uma amostra com 1% de cromo (#12b) e espessura de $(2,88 \pm 0,01) \text{ mm}$ 113
- FIGURA 64. Intensidade relativa das bandas Raman em 850 cm^{-1} , devidas ao CrO_4^{2-} , em função do comprimento de onda de radiação incidente, λ_i , na amostra de vidro 2N1C3S com cromo. Os pontos com barras de erro são resultados das medidas das intensidades nos espectros de Fig. 62. A curva cheia é o resultado do cálculo de F_s^2 (eq. (3.46)), e a curva tracejada é resultado do cálculo de F_a^2 (eq. (3.45)). As curvas e pontos experimentais foram normalizados de modo que a intensidade relativa seja igual à unidade em $\lambda_i = 4880 \text{ \AA}$ 114

FIGURA 65. Modos de estiramento simétrico de dois tetraédros de sílica ligados por um oxigênio ponteante. (a) Vibrações em fase dos tetraédros resulta numa vibração de dobramento das ligações do oxigênio. (b) Vibrações defasadas de π resultam numa vibração semelhante à de estiramento das ligações do oxigênio. 116

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.	Vidros fabricados, sem e com dopantes, e as procedências dos correspondentes reagentes iniciais. (No Apêndice B apresentamos os procedimentos adotados na fabricação de cada um destes vidros.)	26
TABELA 2.	Densidade de amostras amorfas, ρ_v , e policristalinas, ρ_c , do material com composição 2N1C3S sem e com dopantes (cromo e neodímio), determinadas pelo princípio de Arquimedes, e as respectivas contrações lineares relativas percentuais, Δl_c , calculadas pela eq. (3.2).	32
TABELA 3.	Densidades, ρ , velocidades acústicas longitudinais, v_l , e transversais, v_t , para frequência de 10 MHz, em amostras com composição 2N1C3S.	58
TABELA 4.	Módulos de Young, E , de cisalhamento, G , de compressibilidade volumétrica, K , e coeficientes de Poisson, ν , de amostras com composição 2N1C3S.	59
TABELA 5.	Comparação entre os valores dos parâmetros Dq e B para o íon Cr^{+3} em diferentes vidros de silicatos, sem tratamentos térmicos e na temperatura ambiente.	77
TABELA 6.	Algumas características dos íons dos elementos constituintes do vidro 2N1C3S e dos seus dopantes (cromo e neodímio). Z : número atômico; NC : número de coordenação; r_i : raio iônico efetivo; $i - O$: distância da ligação entre o cátion e o oxigênio; χ^0 : eletronegatividade do elemento; ci : caráter iônico da ligação cátion-oxigênio [95].	82

TABELA 7. Parâmetros das gaussianas I_i empregados na eq. (3.47) para ajustar o espectro Raman experimental (Fig. 52).	98
TABELA 8. Frequências Raman de diferentes unidades estruturais devido ao número de oxigênios não-ponteantes (NBO) por tetraédro de sílica [125].	117
TABELA 9. Concentração dos óxidos constituintes do vidro 2N1C3S (#22) obtidas experimentalmente, e comparadas com os valores teóricos, em porcentagem de peso.	135

RESUMO

O vidro com composição $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ sofre nucleação cristalina homogênea em temperaturas entre 450 e 560°C. Os núcleos, essencialmente esféricos, supostamente têm a mesma composição da matriz vítrea. Em amostras amorfas, parcialmente cristalizadas e policristalinas foram feitas medidas de densidade, difratometria de raios-X, análise térmica por calorimetria exploratória de varredura (DSC), medidas ultrasônicas pelo método do pulso-eco, espectroscopias de absorção ótica, infravermelha e Raman. A densidade do vidro é de 2,66 g/cm³ e para amostra policristalina a densidade aumenta para 2,76 g/cm³. O aumento da densidade com o grau de cristalinidade é a causa do aumento das velocidades de propagação de ondas elásticas longitudinal e transversal, e do aumento do número e da intensidade dos picos nos difratogramas de raios-X. Das medidas de DSC determinamos que a temperatura de transição vítrea ocorre em torno de 470°C, e calculamos uma entalpia de ativação para a transição vítrea de 78 kcal/mol. Espectros de absorção ótica de amostras com Cr^{3+} apresentaram o efeito de anti-ressonância Fano, e pequeno deslocamento da banda $^4\text{T}_2$ para energias maiores com o aumento do grau de cristalinidade e em temperaturas baixas (~ 20 K). A partir dos níveis isoenergéticos ^2E e $^2\text{T}_1$ calculamos o parâmetro de Racah $B = 690 \text{ cm}^{-1}$ e a intensidade do campo ligante $\Delta = 10 Dq = 14\,840 \text{ cm}^{-1}$. Junto com o Cr^{3+} ocorre o Cr^{6+} na forma do íon cromato, CrO_4^{2-} , cujas bandas de absorção estão próximas do ultravioleta, e é responsável pelo efeito Raman pré-ressonante observado. O espectro Raman do vidro é constituído de bandas assimétricas acima de 550 cm^{-1} , e foram decompostas em seis bandas gaussianas. As bandas de maior frequência foram tentativamente atribuídas à vibrações de tetraedros de sílica com 1 a 4 oxigênios não-ponteantes. Dos espectros Raman reduzidos concluímos que o pico de boson é devido à vibrações dos fônons térmicos e à frequência da radiação espalhada. Algumas características dos espectros de absorção de amostras com Cr^{3+} e dos resultados de medidas ultrasônicas foram atribuídas à possível ocorrência de microtensão ou microfissuras na região da interface núcleo-vidro.

A B S T R A C T

Glass with composition $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ undergoes homogeneous crystal nucleation between 450 and 560°C. The nuclei are essentially spherical and presumable have the same composition as the glass matrix. Measurements of density, X-ray diffraction, thermal analysis by differential scanning calorimetry (DSC), ultrasonics by pulse-echo method, optical absorption, infrared and Raman spectroscopy were performed in amorphous, partially crystallized and polycrystalline samples. The density of the glass is 2,66 g/cm³ and 2,76 g/cm³ that of the polycrystalline sample. The increase in density with the degree of crystallinity is the cause of the increasing propagation velocities of longitudinal and transversal elastic waves, and of the increasing peak number and intensities in the X-ray diffractograms. From DSC measurements we determine that the glass transition temperature is about 470° C, and the activation enthalpy for the glass transition was calculated to be 78 kcal/mol. Absorption spectra of Cr³⁺ containing samples shows the anti-resonance Fano effect, and small displacement of the ⁴T₂ band to higher energies with increasing degree of crystallinity and at lower temperatures (~20 K). From the isoenergetic levels ²E and ²T₁ we calculate the Racah parameter $B = 690 \text{ cm}^{-1}$ and the ligand field intensity $\Delta = 10 Dq = 14840 \text{ cm}^{-1}$. Together with Cr³⁺ occurs Cr⁶⁺ as chromate ion, CrO₄²⁻, which absorption bands are near the ultraviolet, and is responsible for the observed pre-resonant Raman effect. The Raman spectrum of the glass is composed of asymmetric bands in frequencies above 550 cm⁻¹, which we decompose in six Gaussian shaped bands. The four bands of higher frequencies were tentatively assigned to stretching vibration bond Si—O of silica tetraedra with 1 to 4 non-bridging oxygens. From reduced Raman spectra we concluded that the boson peak is due to thermal phonon vibrations and to the scattered radiation frequency. Some features of absorption spectra of Cr³⁺ containing glasses and of ultrasonic measurements were assigned to the possible occurrence of microtensions or microcracks in the nucleous—glass interface region.

INTRODUÇÃO

Algumas propriedades e características importantes sobre o vidro e a vitro-cerâmica com composição $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, obtidas de medidas experimentais realizadas por nós, são apresentadas neste trabalho.

Um vidro é um material amorfo, e um vitro-cerâmico é um material contendo microcristais com separação muito próxima e sustentado pela matriz vítrea residual.

Os materiais vitro-cerâmicos são especialmente convenientes em diferentes aplicações devido aos seus parâmetros técnicos excepcionais, além de incluir um grande intervalo de combinações de propriedades extraordinárias. O tipo de fase cristalina e as propriedades do material vitro-cerâmico podem ser controladas pela composição inicial do vidro e pelo seu tratamento térmico. Desta maneira, pode ser preparado um número ilimitado de tipos de materiais vitro-cerâmicos com várias combinações de propriedades, muitas das quais aproveitáveis em termos técnicos.

A produção de materiais vitro-cerâmicos é baseada em processos especiais de manufaturamento. A cristalização controlada dos vidros precursores é fundamentada em conhecimentos teóricos e experimentais tanto no campo da transformação de fases em sistemas condensados como na física de substâncias sólidas.

Entre algumas propriedades de materiais vitro-cerâmicos podemos mencionar: resistência mecânica, elasticidade, dureza, resistência à abrasão, baixo coeficiente de dilatação térmica, resistência a choques térmicos, condutividade térmica intermediária à dos vidros e das cerâmicas, elevada resistência elétrica, estabilidade e durabilidade química, e diversas propriedades óticas que dependem do tamanho dos cristalitos e da dopagem.

Mencionamos em seguida algumas aplicações destes materiais: redomas protetoras de antenas de radar e de microondas em mísseis e aeronaves, placas para fogões elétricos, potes e panelas refratárias empregadas na culinária,

trocadores de calor em turbinas a gás, revestimento de superfícies internas e externas de edificações (estações de transporte público, elevadores, cozinhas, etc.), espelhos de telescópios (até 4 metros de diâmetro e peso de 7 toneladas), tubos, substratos para microcircuitos, parabrisas de aeronaves supersônicas, peças para lasers, etc.

O presente trabalho apresenta os resultados de medidas empregando diversas técnicas experimentais em vidros e vitro-cerâmicas com composição $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Os cristais resultantes de tratamentos térmicos do vidro são virtualmente esféricos e podemos considerá-los como tendo a mesma composição da matriz vítrea. O intervalo de temperatura onde ocorre a nucleação cristalina e a temperatura de fusão são relativamente baixas, o que torna este vidro atrativo para o estudo e medidas de caracterização dos materiais com a referida composição.

Para compreender o que vem a ser um material vitro-cerâmico, é necessário conhecer a teoria da formação do vidro precursor, que está intimamente relacionada com a transição vítrea. Apresentamos os tópicos mais relevantes da sua teoria. Expomos ainda um resumo das teorias clássicas da nucleação cristalina homogênea e de crescimento dos núcleos cristalinos. Estes são os principais mecanismos que devem ser impostos ao vidro para torná-lo um vitro-cerâmico.

Da literatura, apresentamos os aspectos conhecidos quanto à nucleação cristalina do vidro citado. Descrevemos o processo empregado para sua fabricação e a maneira como efetuamos os tratamentos térmicos para produzir a sua cristalização.

Realizamos medidas experimentais de densidade, difratometria de raios-X, análise térmica por calorimetria exploratória de varredura (DSC), medidas ultrassônicas empregando o método do pulso-eco, espectroscopia de absorção ótica em vidros dopados com cromo e neodímio, espectroscopia no infravermelho distante e espalhamento Raman em vidros sem e com dopantes (cromo e neodímio). Estas medidas, que constituem o objetivo principal deste trabalho, fornecem informações sobre as estruturas vítrea e cristalina, propriedades mecânicas e os modos vibracionais estruturais do material com composição $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.

CAPÍTULO 1

VIDROS: INTRODUÇÃO TEÓRICA

1.1. DEFINIÇÃO DE VIDRO

Geralmente, quando se fala em vidros, nos vêm logo a idéia de um material transparente e frágil. Exemplos típicos são os vidros de janelas, garrafas, lentes, bulbos de lâmpadas, etc. Estes vidros são constituídos principalmente de sílica, SiO_2 , e são fabricados pela fusão de uma mistura deste óxido com quantidades menores de outros óxidos, como por exemplo, de sódio, cálcio, alumínio, boro, magnésio, potássio, etc.

Mas na literatura mais recente existem muitos estudos feitos em vidros de semicondutores e de ligas metálicas [1], que não são necessariamente transparentes à luz visível.

A American Society for Testing Materials (Standard for Glasses) propôs, em 1945, a seguinte definição para o termo "vidro": "Vidro é um produto inorgânico obtido por fusão que foi resfriado a uma condição rígida sem sofrer cristalização" [2]. Entretanto, esta definição é contraditória quando se considera a possibilidade de se obter vidros orgânicos de metanol, etanol, glicerol, etc [1]. Também podem ser obtidos certos vidros por métodos diferentes, além da tradicional fusão, entre os quais podemos mencionar: reações de precipitação e coprecipitação, deposição eletrolítica, evaporação em vácuo, pulverização catódica ("sputtering"), deposição química a partir de um vapor (CVD), etc [1].

O espectro de difração de raios-X de um vidro é difuso, enquanto que o espectro de um material cristalino apresenta diversas raia discretas. O espectro difuso de um vidro indica que ele possui uma estrutura desordenada, desprovida de ordem a longa distância, como no caso dos líquidos.

Os vidros apresentam uma característica intrínseca que é denominada de

transição vítrea. Esta característica permite dar uma outra definição para vidro, e que não impõe nenhuma restrição quando a maneira pelo qual se obteve o material vítreo: "Vidro é um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno da transição vítrea" [2-4].

1.2. A TRANSIÇÃO VÍTREA

A transição vítrea é definida como sendo "O fenômeno no qual uma fase amorfa sólida apresenta, com alteração da temperatura, uma mudança mais ou menos brusca nas propriedades termodinâmicas derivativas, tais como calor específico e coeficiente de expansão, com valores característicos de cristais para valores característicos de líquidos. A temperatura em que ocorre a transição vítrea é denominada temperatura de transição vítrea, e denotada por T_g " [3, 4].

O fenômeno da transição vítrea é mais facilmente compreendido acompanhando-se a variação de alguma propriedade física ou termodinâmica de um líquido que é resfriado. Podemos citar como exemplos destas propriedades o volume específico, o coeficiente de dilatação, o índice de refração, a constante dielétrica, a entalpia, o calor específico e a condutividade térmica [1].

Na Figura 1, esquematizamos a variação do volume específico com o resfriamento de um líquido. Em temperaturas muito elevadas, o líquido, ou vidro fundido, tem uma viscosidade inferior a 10^7 poises [5]. 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 que o líquido pode cristalizar, 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 de líquido 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 . Abaixo desta temperatura temos um material vítreo cuja contração, com a diminuição da temperatura, é menor que a do líquido primitivo. A inclinação da linha ef é próxima à do sólido cristalino (linha cd).

FIGURA 1. Relação entre os volumes específicos dos estados líquido, vítreo e cristalino.

O comportamento das curvas dos volumes específicos do material nos diferentes estados mostrados na Figura 1, durante o resfriamento, podem ser explicados 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 (menor que $\sim 10^7$ poises). O resfriamento do líquido é acompanhado de um aumento da viscosidade, de modo que a difusão atômica é menor. Em T_g , 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 do estado cristalino. Abaixo de T_g , a diminuição do volume é devida apenas à redução das amplitudes das vibrações atômicas na fase cristalina.

No estado de líquido super-resfriamento a viscosidade ainda é suficientemente baixa, de modo que os átomos, com energia térmica considerável, pode se difundir com relativa facilidade. Em T_g , a viscosidade é da ordem de $10^{13,5}$ poises, e os átomos no líquido são resfriados em suas posições de equilíbrio. A desordem nestas posições caracteriza o material vítreo. A subsequente contração volumétrica é devida à diminuição das amplitudes de

oscilação dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio, como no caso da fase cristalina, o que explica a proximidade das inclinações das linhas correspondentes a estas fases. Na temperatura ambiente a viscosidade de um vidro de óxidos é superior a 10^{18} poises, o que impossibilita a difusão de átomos numa escala de tempo experimental.

A temperatura de transição vítrea depende da taxa de resfriamento, q_c , a partir da fase líquida. Quanto maior esta taxa, maior é a probabilidade de se atingir a fase vítrea. O valor de T_g aumenta quanto maior for a taxa de resfriamento, como mostrado na Figura 2.

FIGURA 2. Dependência da temperatura de transição vítrea, T_g , com a taxa de resfriamento, q_c , sendo $q_1 > q_2 > q_3$. Os valores de T_g estão no intervalo de transição vítrea $[T_g]$.

Por este motivo é incorreto mencionar um valor absoluto para T_g , pois o mesmo está contido no intervalo de transição vítrea, $[T_g]$. Scholze [6] mostra a variação de T_g em função da taxa de resfriamento para alguns vidros. Para um borossilicato, por exemplo, T_g varia entre 495 e 560°C para q_c entre 10^{-4} e 10^{-1} °C s^{-1} , respectivamente [6].

1.3. CRISTALIZAÇÃO

Em temperaturas pouco abaixo da fusão, T_g , o vidro é metaestável em relação à fase cristalina. A formação de um vidro depende da taxa de nucleação cristalina, I , da velocidade de crescimento de cristais, u , e da taxa de resfriamento, α_c , do líquido primitivo. Se I e u são baixas o vidro é obtido com relativa facilidade para baixas taxas de resfriamento. Caso contrário, são necessárias elevadas taxas de resfriamento para evitar a devitrificação do vidro.

Geralmente o termo "devitrificação" é usado como sinônimo de "cristalização". Entretanto, o termo "devitrificação" é empregado nas situações em que existe algum grau de cristalização do vidro ocorrido de maneira descontrolada durante o seu resfriamento. O termo "cristalização" é utilizado para indicar que a transformação vidro $\rightarrow$ cristal foi obtida de maneira controlada. Os termos "vitrificação" e "amorfização" são antônimos de "cristalização" e "devitrificação", respectivamente.

Informações úteis quanto à taxa de resfriamento crítica, de modo a ser evitada a nucleação ou a cristalização de um vidro, são obtidas de diagramas TTT (tempo-temperatura-transformação), determinados experimentalmente, e que mostram curvas referentes, por exemplo, à formação de um mesmo número de núcleos em diferentes temperaturas [7, 8].

Na grande maioria dos vidros, quando submetidos a tratamentos térmicos apropriados, ocorre a formação de pequenos cristais distribuídos uniformemente na matriz vítrea. Estes vidros parcialmente cristalizados são denominados "vitro-cerâmicos" [7, 9], e alguns possuem propriedades físicas e químicas que os tornam economicamente viáveis [7]. Daí o interesse crescente em aperfeiçoar as teorias de nucleação e cristalização de modo a melhorar as qualidades dos vitro-cerâmicos, e encontrar vidros com outras composições que permitam a formação de novos vitro-cerâmicos, com melhores propriedades.

Em seguida, apresentamos resumos das teorias clássicas de nucleação e de crescimento de cristais em vidros, visto que muitos dos resultados de medidas experimentais por nós realizados dependem destes dois eventos.

1.3.1. Nucleação Homogênea

A teoria clássica da nucleação cristalina e de crescimento de cristais em vidros foi inicialmente formulada por Frenkel [10], Stanworth [11] e Staveley [12]. A apresentação destas teorias na forma como as conhecemos atualmente é devida principalmente a Turnbull e Cohen [13-16]. Na literatura mais atual, podemos encontrar estas teorias de forma completa e sucinta, como por exemplo nas referências [1, 2, 6].

A teoria clássica desenvolvida para a nucleação cristalina é fundamentada na transformação líquido $\rightarrow$ cristal. Praticamente não há restrições quanto a aplicação desta teoria para a transformação vidro $\rightarrow$ cristal se considerarmos o vidro como sendo um líquido super-resfriado.

Um vidro que tenha sido resfriado a partir de um líquido sem ter sofrido cristalização, pode ser cristalizado submetendo-o a tratamento térmico no intervalo de temperatura correspondente ao seu estado de líquido super-resfriado, ou seja, entre T_g e T_m (Fig. 1). Neste intervalo de temperatura, a viscosidade do vidro está abaixo de 10^{19} poises, permitindo que os átomos tenham uma certa mobilidade para a difusão ou reorientação, no caso de moléculas. Consequentemente, o vidro tende a atingir seu estado de mínima energia, que é o de um cristal.

A teoria da nucleação cristalina descreve os primeiros estágios da formação de embriões. Estes embriões são pequenos agregados de átomos com ordenamento característico de um cristal. Do crescimento destes embriões originam-se os núcleos cristalinos estáveis.

Para uma temperatura T pouco inferior a T_m , um embrião cresce ou é redissolvido devido a flutuações térmicas locais. O crescimento do embrião ocorre quando átomos do líquido se acomodam sobre sua superfície.

Assim que o embrião atinge o denominado tamanho crítico, a probabilidade do embrião crescer é maior que a de ser dissolvido. Acima deste tamanho crítico o embrião passa a ser denominado núcleo estável.

Do ponto de vista termodinâmico, a teoria do mecanismo da nucleação homogênea é baseado num sistema formado de um único componente, ou seja, um sistema no qual a composição dos núcleos formados é o mesmo do líquido primitivo.

A força motriz para a nucleação cristalina é a diferença ΔG entre as

energias livres molares das fases líquida, G_l , e cristalina G_c . A Figura 3 mostra um diagrama destas entalpias em função da temperatura. As curvas se cruzam na temperatura de fusão, que representa o equilíbrio entre as fases líquida e cristalina, onde $\Delta G = G_c - G_l = 0$. Para temperaturas $T < T_m$, o líquido super-

FIGURA 3. Energia livre molar, G , de um cristal (c) e de um líquido (l), próximo da temperatura de fusão, T_m . As curvas contínuas representam as fases estáveis, e as curvas tracejadas representam as fases metaestáveis (l' : líquido super-resfriado; c' : cristal superaquecido).

resfriado (l') possui um grau de super-resfriamento ('undercooling') $\Delta T = T_m - T$, e se encontra num equilíbrio metaestável em relação ao cristal, pois $\Delta G < 0$. A transformação de um líquido super-resfriado num cristal é acompanhada de uma variação (negativa) da energia livre por unidade de volume, Δg_v . Para a formação de um embrião esférico com raio r esta transformação é acompanhada da liberação de uma quantidade de energia $(4/3)\pi r^3 \Delta g_v$.

Na formação de um embrião há também a criação de uma interface na qual é armazenada uma quantidade de energia Δg_s por unidade de área. Neste caso, um germe de raio r gasta uma energia $4\pi r^2 \Delta g_s$.

A soma destas energias conduz à energia livre necessária para a formação de um embrião de raio r :

$$\Delta g_r = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \Delta g_s. \quad (1.1)$$

A Figura 4 mostra o comportamento das energias volumétrica e superficial em função do tamanho r do embrião. Para um embrião muito pequeno, há uma predominância do termo da energia de superfície sobre o termo da energia de

FIGURA 4. As somas das energias de volume e de superfície de um embrião resultam na energia livre, Δg_r , necessária para formação de um embrião com tamanho r .

volume, e Δg_r cresce. Para um embrião maior, o termo negativo da energia do volume ($\Delta g_v < 0$) se torna maior que o termo da energia de superfície, permitindo que ele cresça com maior facilidade. Entre estas duas situações extremas existe um máximo valor para Δg_r , onde o embrião tem um raio crítico, r^* . Para $r < r^*$, as flutuações térmicas locais podem dissolver o embrião, enquanto que para $r > r^*$ estas flutuações tendem a aumentar o tamanho do embrião. Por esta razão, um embrião com tamanho acima de r^* é denominado *núcleo estável*.

Calculando $\partial \Delta g_r / \partial r = 0$ para a expressão (1.1), encontramos:

$$r^* = - \frac{2\Delta g_s}{\Delta g_v}, \quad (1.2)$$

que corresponde a um valor crítico W^* de Δg_r :

$$W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\Delta g_s^3}{\Delta g_v^2}. \quad (1.3)$$

Podemos calcular Δg_r a partir da definição:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.4)$$

onde ΔH e ΔS são as diferenças de entalpia e entropia molares entre o sólido (c) e o líquido super-resfriado (l'). Supondo ΔH e ΔS como sendo independentes da temperatura nas proximidades de T_s , para T_s temos, da Figura 1.1:

$$\Delta G_s = \Delta G_c(T_s) - \Delta G_l(T_s) = 0, \quad (1.5)$$

de modo que (1.4) fica:

$$0 = \Delta H_f - T_f \Delta S_f, \quad (1.6)$$

onde ΔH_f e ΔS_f são a entalpia e a entropia de fusão, respectivamente.

Para temperaturas pouco abaixo de T_f podemos escrever a expressão (1.4) na forma:

$$\Delta G = \Delta H_f - T \Delta S_f. \quad (1.7)$$

De (1.6) temos:

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f}, \quad (1.8)$$

e (1.7) fica:

$$\Delta G = \Delta H_f \left(\frac{T_f - T}{T_f} \right) = \Delta H_f \frac{\Delta T}{T_f}. \quad (1.9)$$

Por definição, $\Delta g_v = \Delta G/V_M$, onde V_M é o volume molar da nova fase. Portanto, a expressão (1.9) fica:

$$\Delta g_v = \frac{\Delta H_f}{T_f} \frac{\Delta T}{V_M}. \quad (1.10)$$

Entretanto, esta expressão é mais apropriada para metais. Por outro lado, a expressão proposta por Hoffman,

$$\Delta g_v = \frac{\Delta H_f}{T_f} \frac{\Delta T}{V_M} \frac{T}{T_f}, \quad (1.11)$$

seria mais adequada para a maioria dos vidros de óxidos num intervalo maior de super-resfriamento ΔT [17].

A energia na interface líquido-cristal pode ser expressa, segundo Turnbull [16], na seguinte forma:

$$\Delta g_c = \alpha \Delta H_u N_A^{-1/3} V_M^{-2/3} \quad (1.12)$$

onde N_A é o número de Advogadro e α é um parâmetro adimensional, com valor entre 1/4 e 1/2. Fisicamente, α representa o número de camadas monomoleculares por unidade de superfície do cristal que seriam fundidas em T_u com uma energia livre igual a Δg_c .

A partir das expressões (1.10) e (1.12) podemos reescrever (1.2) e (1.3), lembrando que $\Delta g_v < 0$:

$$r^* = 2\alpha \left(\frac{V_M}{N_A} \right)^{1/3} \frac{T_u}{\Delta T} \quad (1.13)$$

$$W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\alpha^3}{N_A} \Delta H_u \left(\frac{T_u}{\Delta T} \right)^2 \quad (1.14)$$

As expressões (1.13) e (1.14) fornecem a dependência de r^* e W^* com a temperatura T através do grau de super-resfriamento $\Delta T = T_u - T$. Diminuindo a temperatura, ocorre a diminuição de r^* e W^* . Na Figura 5 estão traçadas algumas

FIGURA 5. Dependência da energia livre Δg_r para formação de um embrião em função de seu raio r e da temperatura ($T_1 > T_m > T_2 > T_3$), segundo a equação (1.1).

curvas de Δg_r em função do tamanho do embrião e para diferentes temperaturas. Curvas semelhantes foram apresentadas por Schiffner e Pannhorst [18] para nucleação homogênea num vidro de composição $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$.

1.3.2. Taxa de Nucleação

Para uma determinada temperatura, a taxa de nucleação, I , é definida como sendo o número de núcleos, N , que são formados no vidro por unidades de tempo, t , e por unidade de volume, V , ou seja:

$$I = \frac{N}{tV} \quad (1.15)$$

Como mostrado anteriormente, para a formação de um núcleo estável ($n > n^*$), os embriões devem superar uma energia crítica, W^* , denominada barreira termodinâmica para a nucleação.

Supomos que os germes crescem devido a flutuações atômicas ou moleculares aleatórias. Considerando uma determinada distribuição de tamanhos de embriões ($n < n^*$), temos que a probabilidade para que uma flutuação torne um embrião com tamanho crítico ($n = n^*$) é proporcional a $\exp(-W^*/k_B T)$, onde k_B é a constante de Boltzmann.

Para o crescimento dos embriões, os átomos são conduzidos à superfície dos mesmos por meio de um mecanismo difusional. É necessário então que os átomos tenham uma energia de ativação ΔG_0 para transporem a interface líquido-cristal. ΔG_0 representa a barreira cinética para a nucleação.

A taxa de formação de embriões é então dada por uma expressão da forma:

$$I = K \exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{k_B T}\right) \quad (1.16)$$

onde o valor pré-exponencial pode ser aproximado por [19]:

$$K \approx n \frac{k_B T}{h} \quad (1.17)$$

sendo que $k_B T/h$ representa a frequência de saltos de átomos através da interface líquido-embrão. Aqui h é a constante de Planck e n é o número de átomos por unidade de volume do líquido.

A partir da expressão (1.16) podemos fazer um esboço de uma curva que reflete o comportamento da taxa de nucleação com a variação de temperatura.

Como mostrado na Figura 6, num líquido super-resfriado em baixas temperaturas (elevados valores de ΔT), a barreira termodinâmica W^* é pequena, o que deveria facilitar a formação de núcleos estáveis. Por outro lado ΔG_0 é muito elevada, tornando a mobilidade dos átomos muito baixa, pois a viscosidade é elevada. Temos então uma taxa de nucleação baixa.

FIGURA 6. Variações da taxa de nucleação, I , e da velocidade de crescimento dos núcleos, u , em função da temperatura.

Na medida em que a temperatura aumenta, a partir de elevados graus de super-resfriamento, também aumenta W^* , e diminui ΔG_0 devido à redução da viscosidade. Verifica-se então um aumento gradativo de I com o aumento da temperatura.

Para temperaturas muito elevadas, com $\Delta T \approx 0$, tanto a viscosidade como ΔG_0 são consideravelmente reduzidas. Por outro lado, a barreira termodinâmica W^* é muito elevada. Resulta então uma taxa de nucleação muito baixa.

Para um grau de super-resfriamento intermediário, ocorre que $W^* \approx \Delta G_0$, e a curva da taxa de nucleação passa por um máximo.

Recentemente, Meyer [20] desenvolveu uma nova teoria para nucleação cristalina, considerando-a como sendo um fenômeno adiabático. Esta teoria permite prever a temperatura de máximo super-resfriamento, T^- , para líquidos (taxas de resfriamento baixas), desde que sejam conhecidos alguns parâmetros termodinâmicos no ponto de fusão T_s , e o número de átomos por moléculas de sólido [20-22]. A teoria da nucleação adiabática, inicialmente desenvolvido para metais simples, foi aplicada a vidros de óxidos por Zanotto [23], que supôs estar a temperatura de máximo super-resfriamento próxima da temperatura da taxa de nucleação máxima, T_{max} . Dessa forma, pode-se estimar T_{max} a partir de T^- . A determinação de T_{max} a partir da teoria clássica de nucleação está sujeita a mais erros que a nova teoria, pois é necessário conhecer os valores da viscosidade em função da temperatura, a força motriz termodinâmica Δg , para a nucleação (eq. (1.1)), e o valor da constante α (eq. (1.12)), que varia entre 0,42 e 0,55 para vidros de óxidos [16]. Para determinar T_{max} pela teoria da nucleação adiabática são necessários valores experimentais do calor de fusão, do ponto de fusão e do calor específico molar médio das fases líquida e sólida em T_s [20, 23]. Supõe-se $T_{max} \approx T^-$ e conhecendo-se a temperatura de transição vítrea, T_g , é possível prever também se a nucleação ocorre no volume ($T_{max} > T_g$ e $0,54 < T_g/T_s < 0,58$), ou na superfície ($T_{max} < T_g$ e $T_g/T_s > 0,58$) do vidro [23]. Zanotto [23] verificou que ambas teorias são concordantes entre si e com os resultados experimentais de T_{max}/T_s para nucleação no volume.

1.3.3. Regime Não-Estacionário

Até aqui consideramos a nucleação homogênea no regime estacionário onde, para uma fixada temperatura, o número de núcleos estáveis formados é linear no tempo, desde $t = 0$.

Entretanto, na prática [18, 24-26] se observa que o regime estacionário é alcançado apenas após um determinado tempo, denominado período de indução, t_{ind} . Durante este período, a nucleação cristalina está sujeita a um regime não-estacionário.

Kashchiev [27] apresentou uma solução para o problema da cinética de nucleação cristalina no regime não-estacionário, onde a taxa de nucleação é dada por uma expressão da forma:

$$I(t) = I_{st} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-m^2 t / \tau) \right\}, \quad (1.18)$$

onde I_{st} é a taxa de nucleação no regime estacionário, dada pela equação (1.16), e τ é um tempo de atraso ('time-lag').

O número total de núcleos formados, $N(t)$, é obtido calculando-se:

$$N(t) = \int_0^t I(t') dt', \quad (1.19)$$

e cujo resultado é dado pela expressão:

$$N(t) = I_{st} \left\{ t - \frac{1}{6} \pi^2 \tau - 2\pi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{m^2} \exp\left(-\frac{m^2 t}{\tau}\right) \right\} \quad (1.20)$$

Na Figura 7 mostramos a curva obtida através da equação (1.20), para $\tau = 50$.

FIGURA 7. Curva de $N(t)/I_{st}$ calculada pela equação (1.20) para $\tau = 50$. A reta tracejada é a assintota dada pela equação (1.21); $t_0 = \pi^2 \tau / 6$. Acima de $t_{st} = 5\tau$, a nucleação entra no regime estacionário, onde $\Delta N(t) / \Delta t = I_{st}$, e abaixo de t_{st} temos o regime não-estacionário.

Para tempos suficientemente grandes ($t \gg \tau$), o termo da somatória na equação (1.20) se anula, e temos a equação da assíntota:

$$N_{ss}(t) = I_{st} \left(t - \frac{1}{6} \pi^2 \tau \right) \quad (1.21)$$

mostrada pela reta tracejada da Figura 7. Para $N_{ss}(t) = 0$ temos $t = t_0 = \pi^2 \tau / 6$.

O regime não-estacionário ocorre devido a um desequilíbrio na distribuição de tamanho de embriões: a formação de embriões com tamanho sub-crítico ($n < n^*$) é maior que a formação de núcleos estáveis ($n > n^*$). No regime estacionário, esta distribuição é equilibrada pois a produção de embriões sub-críticos e de núcleos estáveis se iguala.

1.3.4. Crescimento de Núcleos Cristalinos

O crescimento dos núcleos cristalinos ocorre desde que a frequência dos saltos dos átomos do líquido para a superfície dos núcleos, ν_{lc} , seja maior que a frequência de saltos do sentido oposto, ν_{cl} .

Da Figura 3 temos que a energia livre molar do líquido super-resfriado, G_L , é maior que a energia do cristal, G_c . Durante a cristalização, para um determinado grau de super-resfriamento $\Delta T = T_s - T$, a energia livre molar do sistema sofre uma variação $\Delta G = G_c - G_L < 0$. Segundo a equação (1.9), ΔG é proporcional a ΔT .

Para que um átomo salte do líquido para a superfície do núcleo cristalino, ele deve vencer uma barreira de energia livre $\Delta G''$. A situação pode ser melhor compreendida se considerarmos um duplo poço de potencial como mostrado na Figura 8, onde a_0 é a distância que os átomos precisam percorrer na região de interface entre ambas fases.

A frequência de saltos do líquido para o cristal, ν_{lc} , e a frequência de saltos no sentido oposto, ν_{cl} , são dadas pelas expressões:

$$\nu_{lc} = \nu \exp \left(- \frac{\Delta G''}{RT} \right) \quad (1.22)$$

e

$$v_{cl'} = v \exp \left(- \frac{|\Delta G| + \Delta G''}{RT} \right), \quad (1.23)$$

onde R é a constante dos gases ($R = k_B N_A$, N_A : número de Avogadro).

FIGURA 8. Duplo poço de potencial representando o mecanismo de crescimento de cristais.

A velocidade de crescimento de cristal é:

$$u = a_0 (v_{lc} - v_{cl'}) . \quad (1.24)$$

Empregando as eqs. (1.22) e (1.23), (1.24) fica:

$$u = a_0 v \exp \left(- \frac{\Delta G''}{RT} \right) \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{|\Delta G|}{RT} \right) \right\} \quad (1.25)$$

Na Figura 6 está mostrada esquematicamente a velocidade de crescimento, u , em função da temperatura. A forma da curva de u pode ser explicada a partir do comportamento da expressão (1.25) em função da temperatura.

Temos que ΔG , segundo a eq. (1.9), é zero para $T = T_s$ de modo que o fator $[1 - \exp(|\Delta G|/RT)]$ na eq. (1.25) será zero, resultando que $u = 0$. Com o aumento do grau de super-resfriamento, o fator $[1 - \exp(|\Delta G|/RT)]$ irá aumentar. A velocidade de crescimento do cristal aumenta com o aumento de ΔT até que o fator cinético, $\exp(-\Delta G''/RT)$, passa a predominar. Então, a partir de um máximo, a velocidade de crescimento u diminui, indo para zero com elevados graus de super-resfriamento.

Podemos perceber que, tanto a eq. (1.16), que governa a nucleação, como a eq. (1.25), que governa o crescimento cristalino possuem um termo cinético: ΔG_0 e $\Delta G''$, respectivamente. Estas energias de ativação geralmente não são iguais e não têm necessariamente a mesma ordem de grandeza. No crescimento de cristais, os átomos que difundem em direção à superfície cristalina podem provir de distâncias consideráveis. Por outro lado, a taxa de nucleação pode apenas ser influenciada pela energia de ativação que governa movimentos atômicos, numa distância muito pequena do centro do embrião [2].

CAPÍTULO 2

O VIDRO COM COMPOSIÇÃO $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$

2.1. INTRODUÇÃO

O vidro com composição $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ é obtido facilmente pelo processo convencional de fusão, sofre nucleação cristalina homogênea, os núcleos cristalinos são essencialmente esféricos (Fig. 9) e possui uma taxa de nucleação bastante elevada em temperaturas relativamente baixas. Estas são algumas das

FIGURA 9. Micrografia ótica (reflexão) de uma amostra do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (#22), submetida a tratamento térmico em 580°C durante 10 minutos. (Microscópio Vertival, da CARL ZEISS/JENA.)

particularidades que tornam este vidro um material adequado para o estudo e a caracterização de materiais vitro-cerâmicos. A possibilidade de introduzir no vidro, durante a fusão, pequenas quantidades de impurezas, como óxidos de metais de transição e de terras raras, tornam-no apropriado para estudos de dinâmica de nucleação cristalina através de diversas técnicas espectroscópicas.

O vidro com composição $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ é um metasilicato. Na Figura 10 é mostrado o diagrama de equilíbrio de fases com composições entre os metasilicatos de sódio e cálcio, acima de 600°C . A composição $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (2N1C3S) se encontra neste intervalo. Entretanto, a transição vítrea, a nucleação cristalina e o crescimento dos núcleos no vidro 2N1C3S ocorrem em temperaturas menores.

As mais completas investigações realizadas sobre a taxa de nucleação e a velocidade de crescimento dos núcleos cristalinos no vidro 2N1C3S estão

FIGURA 10. Diagrama de equilíbrio de fases de metasilicatos de sódio e cálcio (reproduzido de Moir e Glasser [28]). A localização da composição $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ está indicada pela proporção molar 2:1:3 dos óxidos constituintes.

apresentadas em três trabalhos publicados por Fokin, Kalinina e Filipovich [26, 29, 30]. Em seguida apresentamos os principais resultados destes trabalhos.

A temperatura de transição vítrea, T_g , determinada por análise térmica diferencial (DTA), ocorre em 470°C , e a temperatura na qual acontece a taxa de nucleação máxima é $T_{\text{max}} = 505^\circ\text{C}$.

Os cristais formados na matriz vítrea, durante tratamento térmico, têm forma esférica, e sua composição é a mesma da matriz vítrea.

Para estudar a nucleação cristalina homogênea empregaram o método do "desenvolvimento", que é adequado para melhor visualização dos núcleos ao microscópio ótico, principalmente para temperaturas baixas de tratamento térmico, e durante o regime de nucleação não-estacionária. O método do desenvolvimento consiste, após tratamento térmico numa temperatura T_1 , em provocar o desenvolvimento, ou o crescimento dos núcleos numa temperatura $T_2 > T_1$, na qual a taxa de nucleação é baixa, mas a velocidade de crescimento é alta. Obtiveram, assim, curvas do número de núcleos por unidade de volume, N , em função do tempo, t , para temperaturas entre 450°C e 550°C . Uma destas curvas está mostrada na Figura 11. Com isto, puderam traçar a curva da taxa de nucleação estacionária, $I_{st}(T) = dN(t,T)/dt$, como mostrado na Figura 12.

Da intersecção do prolongamento da parte linear do gráfico $N \times t$, da Fig. 11, com a abcissa, determinaram o tempo de indução, t_0 , para a nucleação quase-estacionária. O instante de tempo a partir do qual a nucleação atinge o

FIGURA 11. Reprodução de um gráfico do número de núcleos por unidade de volume, N , no vidro 2N1C3S, em função do tempo, para $T = 450^\circ\text{C}$ [29].

FIGURA 12. Reprodução da curva da taxa de nucleação estacionária, I_{st} , em função da temperatura, T [29].

regime estacionário é designado por t_{st} , como indicado na Figura 11.

Um gráfico de $\ln t_o \times T^{-1}$ resulta numa reta, como mostrado na Figura 13(a). Da inclinação desta reta determinaram a entalpia de ativação para o processo de nucleação não-estacionária entre 450 e 498°C:

$$\Delta H_{t_{st}} = 146 \text{ kcal/mol}$$

Do gráfico de $\ln u \times T^{-1}$, onde u é a velocidade de crescimento de cristais, obtiveram uma reta entre 527 e 586°C (Fig. 13(b)), e da sua inclinação calcularam a

FIGURA 13. Reprodução dos gráficos de (a) $\ln t_o$ e (b) $\ln u$ em função de T^{-1} [29].

entalpia de ativação para a velocidade de crescimento de cristal:

$$\Delta H_u = 102 \text{ kcal/mol}$$

A partir de medidas de viscosidade do vidro entre 462 e 509°C, efetuadas por V. P. Klyuev [26, 29, 30], determinou-se a entalpia de ativação para escoamento viscoso:

$$\Delta H_\eta = 197 \text{ kcal/mol}$$

As diferenças nos valores de ΔH_u , $\Delta H_{t_{st}}$ e ΔH_η são atribuídas às diferenças nas dependências com a temperatura das correspondentes energias livres de ativação ϕ_u , $\phi_{t_{st}}$ e ϕ_η . As entalpias de ativação ΔH_i e as energias livres estão relacionadas através da equação $\Delta H_i = \phi_i - T(\partial\phi_i/\partial T)$, onde i indica u , t_{st} ou η .

Apresentaram ainda um estudo do efeito do pré-tratamento térmico sobre a nucleação no regime não-estacionário. A temperatura de pré-tratamento, T_{pH} , foi tomada abaixo da temperatura de nucleação, T . O tempo de pré-tratamento sempre foi um pouco acima de $t_{st}(T_{pH})$. O pré-tratamento afeta substancialmente a taxa de nucleação no intervalo de tempo em que ocorre o regime não-estacionário. A taxa de nucleação estacionária é a mesma para qualquer T_{pH} .

2.2. FABRICAÇÃO DE VIDROS

Todos os vidros estudados, com composição 2N1C3S, foram preparados pelo método convencional de fusão.

Empregamos um forno elétrico, montado em nossos laboratórios, com elementos de aquecimento Gobar, da CARBURUNDUM (Figura 14).

Os reagentes de partida são carbonatos de sódio e de cálcio, e sílica. O cromo e o neodímio foram adicionados na forma de óxidos ou nitratos. Os reagentes empregados na fabricação dos diferentes vidros estão indicados na Tabela 1.

Todos os vidros indicados na Tabela 1 são transparentes. Os vidros #10,

FIGURA 14. Esquema do forno elétrico empregado na fusão dos vidros.

#12b e #13, dopados com 1% em peso de Cr_2O_3 , apresentam uma coloração verde intensa. O vidro #6 foi dopado com menos de 0,1% em peso de Cr_2O_3 , e apresenta uma coloração amarelo-esverdeada intensa. O vidro #11 dopado com neodímio tem uma cor róseo-azulada. Dos vidros sem dopantes, os #8 e #9 são os que apresentam menos coloração; o vidro #22 é fracamente esverdeado.

A sílica da Mineração Jundú foi previamente lavada em solução de ácido clorídrico, a quente, para eliminar o excesso de ferro.

Pesamos em balança analítica os reagentes de modo a produzir de 50 a 400g de vidro. Para fabricar, p. ex., 100 g de vidro $2\text{Na}_2\text{CO}_3\text{Si}$, empregamos 59,05 g de Na_2CO_3 , 27,40 g de CaCO_3 e 50,22 g de SiO_2 . Com aquecimento acima de 800°C os carbonatos se decompõem, resultando então em 34,43 g de Na_2O e 15,35 g de CaO .

Todos os vidros foram fundidos entre 1350 e 1400°C , em cadinho de platina, com homogeneização mecânica (~ 50 rpm) durante aproximadamente 1 hora. Após

TABELA 1. Vidros fabricados, sem e com dopantes, e as procedências dos correspondentes reagentes iniciais (*). (No Apêndice B apresentamos os procedimentos adotados na fabricação de cada um destes vidros.)

VIDRO #	Na ₂ CO ₃ anidro	CaCO ₃ precipitado	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Nd ₂ O ₃	HNO ₃
1	ML	QM	MJ	—	—	—	—
6	ML	MK	DX	SE	—	—	MK
8	RH	MK	MJ	—	—	—	—
9	RH	MK	MJ	—	—	—	—
10	ML	MK	DX	—	MK	—	—
11	RH	MK	MJ	—	—	AP	—
12b	RH	MK	MJ	—	MK	—	—
13	RH	MK	MJ	—	MK	—	—
22	MK	MK	MJ	—	—	—	—

(*) Código usado para os fabricantes:

AP: Alfa Products, 99,99%,

DX: Siloid 244, DAREX, 99,6%,

MJ: Mineração Jundú, areia AB 90BTF, 99%,

MK: Mark, >98%,

ML: Mallinckrodt, 98,5%,

QM: Química Moderna, 98%,

RH: Riedel-deHaën, 99,5%,

SE: sem especificação

desligar a homogeneizador, o material fundido foi mantido em repouso dentro do forno durante pouco mais de 30 minutos para eliminação de possíveis bolhas.

Evitamos deixar o vidro por tempo prolongado no forno, em temperaturas elevadas, para evitar excesso de volatilização de sódio [31] e de cromo [32]. O ácido nítrico empregado para fazer o vidro #6 teve como objetivo a tentativa de eliminar impurezas óticas, como metais de transição, dos reagentes, antes destes fundirem; o óxido de cromo foi adicionada posteriormente.

O vidro fundido é vertido sobre uma chapa de ferro e prensado com um disco maciço de aço inox para que o resfriamento seja rápido, de modo a evitar a cristalização.

Para obter amostras maiores, vertemos o vidro em moldes de ferro fundido com 2,5 cm de diâmetro, 0,7 cm de altura e paredes com espessuras de 1,0 cm. Deixamos que o vidro resfriasse livremente nestes moldes. Este resfriamento foi monitorado num registrador ECB, que mediu a tensão num termopar de cromel-alumel colocado no centro do volume do molde, como mostrado na Figura 15. Na Figura 16 está mostrada uma curva de resfriamento característica.

FIGURA 15. Esquema da montagem experimental para determinar a curva de resfriamento do vidro vertido num molde de ferro.

No intervalo de temperatura em que ocorre a nucleação cristalina do vidro, ou seja, entre 430 e 570°C [26, 29, 30], temos uma taxa de resfriamento de aproximadamente $3,7^{\circ}\text{C s}^{-1} \approx 225^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (Fig. 16). Durante os quase 40 segundos em que o vidro permanece no intervalo de temperatura de nucleação cristalina, a possibilidade de se formarem núcleos cristalinos estáveis é muito pequena.

Em algumas ocasiões verificamos uma cristalização muito acentuada na superfície livre do vidro vertido nos moldes e na chapa de ferro. Os pedaços de vidro que apresentavam esta cristalização, ou mesmo bolhas, eram novamente fundidos.

Devido ao resfriamento rápido das amostras, são geradas tensões internas muito elevadas, de modo que a maioria dos vidros vertidos se despedaçavam, produzindo pedaços muito pequenos, geralmente inaproveitáveis para qualquer

FIGURA 16. Curva de resfriamento "livre" do vidro vertido no molde de ferro mostrado na Figura 15.

medidas de caracterização.

Os vidros fabricados (Tabela 1) foram submetidos às técnicas experimentais relacionados em seguida (ver também o Apêndice B):

vidro #1: difratometria de raios-X;
vidro #6: absorção ótica;

vidro #8:	espectroscopia Raman;
vidro #9:	absorção ótica e espectroscopia Raman;
vidro #10:	absorção ótica;
vidro #11:	absorção ótica, espectroscopia Raman, densidade de massa;
vidro #12b:	absorção ótica, espectroscopias infravermelha e Raman;
vidro #13:	absorção ótica, espectroscopias infravermelha e Raman, calorimetria exploratória de varredura (DSC), densidade de massa;
vidro #22:	espectroscopias infravermelha e Raman, ultrassom, difratometria de raios-X, calorimetria exploratória de varredura (DSC), densidade de massa.

2.3. TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos em amostras do vidro 2N1C3S tiveram como objetivo produzir a nucleação cristalina e reduzir as tensões internas. Estes tratamentos foram feitos num forno fabricado em nosso laboratório, e está mostrado na Figura 17.

Para monitorar a temperatura das amostras no forno empregamos um registrador da ECB, mod. RB201. As medidas das temperaturas foram feitas num multímetro digital MIC 7000FT, da RESON ELETRÔNICA LTDA. A estabilidade da temperatura foi de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Os tratamentos térmicos para nucleação foram iniciados com o forno previamente estabilizado na temperatura desejada, geralmente entre 430 e 600°C . Após introduzidos no forno, as amostras atingiam a temperatura desejada após 8 minutos. Decorrido o tempo programado de tratamento (de 5 minutos a 400 horas) as amostras eram retiradas do forno e imediatamente colocadas sobre um pedaço de manta de Fiberfrax para esfriarem.

Para reduzir as tensões internas escolhemos a temperatura de 400°C , na qual a taxa de nucleação é teoricamente nula (Fig. 12). Inicialmente fizemos os ajustes no controlador de modo que a temperatura do forno, sem amostras, se estabilize em 400°C . O forno é então desligado, e as amostras são introduzidas apenas quando a temperatura do forno é inferior a 100°C . Liga-se o forno, cuja taxa de aquecimento é da ordem de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Após 70 a 80 horas, o forno é

FIGURA 17. Forno de tratamentos térmicos.

desligado, mantendo-se as amostras no seu interior para esfriarem lentamente. A curva de resfriamento obedece à equação da forma $T(t) = A \exp [-(t/\tau)^\beta]$, com $A = 400^\circ\text{C}$, $\tau \approx 3,4$ horas e $\beta \approx 0,85$. Assim, logo após desligado o forno, a taxa de resfriamento é da ordem de $2,5^\circ\text{C min}^{-1}$ e, duas horas após, esta taxa é de aproximadamente 1°C min^{-1} . As amostras são retiradas do forno após 10 horas desde o desligamento do forno, quando sua temperatura é inferior a 50°C .

Uma considerável redução das tensões internas foi confirmada observando-se as amostras colocadas entre polarizadores cruzados.

CAPÍTULO 3

MEDIDAS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1. DENSIDADE

Determinamos a densidade de amostras amorfas e policristalinas, com composição $2\text{Ni}1\text{C}3\text{S}$, pelo Princípio de Arquimedes. A partir destas densidades calculamos as contrações lineares relativas sofridas pelas amostras em consequência dos tratamentos térmicos para nucleação e crescimento de microcristais.

Conhecendo-se as massas da amostra, m_x , e do fluido deslocado, m_f , e também sua densidade, ρ_f , a densidade da amostra é calculada pela equação:

$$\rho_x = \frac{m_x}{m_f} \rho_f \quad (3.1)$$

A contração linear percentual de uma amostra totalmente cristalizada em relação à amostra amorfa é determinada pela equação:

$$\Delta l_c (\%) = \left[1 - (\rho_v/\rho_c)^{1/3} \right] \times 100 \% \quad (3.2)$$

onde os índices c e v se referem, às amostras policristalina e amorfa, respectivamente.

3.1.1. Medidas e Resultados

Foram efetuadas medidas em amostras sem dopantes (vidro #22), com cromo (vidro #13) e com neodímio (vidro #11).

Para medir as massas utilizamos uma balança HELMAC, mod. HC100, com precisão de 0,001g. O fluido empregado foi água destilada, cuja densidade depende da temperatura [33].

Os resultados das medidas estão registrados na Tabela 2, e mostram que a densidade das amostras policristalinas, ρ_c , são cerca de 3,6% maiores que das correspondentes amostras amorfas, ρ_v .

TABELA 2. Densidade de amostras amorfas, ρ_v , e policristalinas, ρ_c , do material com composição 2NiO3S sem e com dopantes (cromo e neodímio), determinadas pelo princípio de Arquimedes, e as respectivas contrações lineares relativas percentuais, Δl_c , calculadas pela eq. (3.2).

amostra	ρ_v (g cm ⁻³)	ρ_c (g cm ⁻³)	Δl_c (%)
sem dopantes (#22)	2,661 ± 0,003	2,759 ± 0,009 ^(a)	1,2 ± 0,1
1% peso Cr ₂ O ₃ (#13)	2,67 ± 0,03	2,77 ± 0,02 ^(b)	1,2 ± 0,6
1% peso Nd ₂ O ₃ (#11)	2,70 ± 0,03	2,80 ± 0,03 ^(b)	1,2 ± 0,7

^(a) tratamento térmico duplo: 480°C, 24h + 520°C, 3h.

^(b) tratamento térmico em 513°C durante 16 horas.

Verificamos ainda que não há diferença entre as densidades das amostras com e sem tensões internas.

3.1.2. Discussão

As densidades das amostras com cromo e com neodímio apresentam um desvio grande em comparação com a amostra sem dopantes. Este desvio pronunciado é devido às massas das amostras serem muito pequenas. Diminui-se o desvio empregando amostras com massas maiores, o que foi feito com a amostra sem dopantes.

Todas as amostras apresentam o mesmo valor de 1,2 % para a contração

linear relativa. Isto indica que pequenas concentrações de cromo ou neodímio não afetam substancialmente a contração linear deste vidro.

A partir das densidades ρ_v e ρ_c é possível determinar o grau de cristalinidade, α_x , de amostras parcialmente cristalinas empregando a equação:

$$\alpha_x = \frac{\rho_x - \rho_v}{\rho_c - \rho_v} \quad (3.3)$$

onde ρ_x é a densidade da amostra parcialmente cristalizada.

Nas regiões próximas da superfície dos núcleos cristalinos é possível que a densidade seja menor que a da matriz vítrea, ρ_v , como mostrado esquematicamente na Figura 18. Nesta região de interface núcleo cristalino – matriz vítrea as unidades estruturais no vidro precisam adquirir uma energia $\Delta G''$ para vencer a

FIGURA 18. Perfil esquemático proposto da variação da densidade na interface núcleo cristalino – matriz vítrea a partir do centro de um núcleo cristalino até distâncias maiores que o raio do núcleo. ρ_c e ρ_v são as densidades do núcleo cristalino e da matriz vítrea, respectivamente.

distância que as separa da superfície do núcleo, como descrito na Seção 1.3.4. A concentração das unidades estruturais nesta região interfacial é menor que na matriz vítrea, a distâncias suficientemente elevadas da superfície de qualquer núcleo. Na medida em que a amostra é resfriada, sua viscosidade aumenta e diminui a mobilidade difusional das unidades estruturais em direção à superfície do núcleo. Na temperatura ambiente, considerando que continue a haver uma concen-

tração menor de unidades estruturais na interface, nela teremos microtensões. Se estas forem intensas, podem ocorrer rupturas das ligações interatômicas, resultando em microfissuras que podem alterar as propriedades de materiais vitro-cerâmicos [7, 34-36].

3.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Um vidro precursor de um vitro-cerâmicos sofre uma gradual transformação de fase amorfa para policristalina em função do tempo de tratamento térmico numa determinada temperatura.

A técnica de difração de raios-X, empregando o método de pó, possibilita observar esta transformação pois os picos de difração, além de terem suas intensidades aumentadas, crescem em número devido ao aumento da fração de volume da fase cristalina.

É possível ainda determinar as estruturas das fases cristalinas, se houver condições de identificá-las [37, 38].

A primeira tentativa feita para identificar a estrutura da fase cristalina em vidros $2\text{N}1\text{C}3\text{S}$ devitrificados é atribuída a Wyckoff e Morey [39]. Segundo estes, a estrutura cristalina seria cúbica, ou pseudo-cúbica, com parâmetro de rede $a = 7,547 \text{ \AA}$, duas fórmulas unitárias por célula unitária, e densidade $\rho = 2,775 \text{ g cm}^{-3}$.

Posteriormente, Kröger e Blömer [40] analisaram compostos cristalinos resultantes do aquecimento de misturas de cristais de silicatos e de carbonatos, entre os quais identificaram cristais de $2\text{N}1\text{C}3\text{S}$. Indexaram 5 dos 30 picos de difração com base num sistema cúbico de corpo centrado, e determinaram o parâmetro de rede $a = (7,563 \pm 0,006) \text{ \AA}$.

Desconhecemos a existência de trabalhos mais recentes sobre a estrutura cristalina dos núcleos formados no vidro $2\text{N}1\text{C}3\text{S}$. Além disso, não conhecemos nenhum estudo que confirme ser a composição destes microcristais a mesma da matriz vítria, como afirmam Fokin et al. [26].

Obtivemos difratogramas de raios-X de amostras amorfa, parcialmente

cristalizada e policristalina, com composição $2\text{NiO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Tentamos discutir alguns aspectos sobre a estrutura cristalina deste material fazendo comparações entre as estruturas de cristais de silicatos mais simples.

3.2.1. Preparação das Amostras

Fizemos difratogramas de raios-x para as seguintes amostras:

- (a) sem tratamento térmico;
- (b) tratamento térmico em 505°C durante 4 horas;
- (c) tratamento térmico em 505°C durante 8 horas;
- (d) tratamento térmico duplo: 505°C , 12 horas e 586°C , 12 horas;
- (e) tratamento térmico duplo: 480°C , 24 horas e 520°C , 3 horas.

As amostras (a), (b), (c), e (d) são do vidro #1, e a amostra (e) é do vidro #22.

As amostras (a), (b), (c), e (e) são maciças. As faces expostas à radiação-X foram previamente esmerilhadas (SiC #1500) para eliminar possíveis vestígios de cristalização superficial, e para deixar as superfícies planas. A amostra (d) sofreu fragmentação durante o tratamento térmico de desenvolvimento (em 586°C), e foi moída em almofariz de ágata; o pó desta amostra foi espalhado sobre uma película de graxa de silicone, tendo como suporte uma lâmina de vidro para microscópio.

3.2.2. Medidas e Resultados

Os difratogramas das amostras (a), (b), (c) e (d) foram obtidas num equipamento PHILIPS, e o da amostra (e) num equipamento RIGAKU ROTAFLEX. Empregou-se a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), obtida com tensão de 40 kV e corrente de 20 mA.

Na Figura 19 estão apresentados os difratogramas destas amostras, exceto da amostra (e), que é apresentada na Figura 20(a).

As bandas largas que aparecem nos difratogramas (c) e (d) da Figura 19, próximo de $2\theta = 9^\circ$ e 8° respectivamente, são devidas ao suporte de alumínio empregado para fixar as amostras.

FIGURA 19. Difrátogramas de raios-X de amostras do vidro ZN1C3S (#1) submetidas a diferentes tratamentos térmicos: (a) sem tratamento, (b) 4h em 505°C , (c) 8h em 505°C , (d) 12h, 505°C + 12h, 586°C (pó). Velocidade do goniômetro: $2^\circ/\text{min}$; velocidade do papel: 30 pol/h; "range": 1k; constante de tempo: 2s; $\lambda_{K\alpha}(\text{Cu}) = 1,5418 \text{ \AA}$; filtro de níquel.

O "background" mais intenso para ângulos $2\theta < 30^\circ$ do difratograma (d) da Figura 19 é devido ao sistema de suporte da amostra em pó.

A Figura 20(b) é uma micrografia ótica da amostra cujo difratograma é mostrado na fig. (a). Esta micrografia foi obtida num microscópio Vertival, da CARL ZEISS/JENA, após ataque químico de uma superfície da amostra polida óticamente.

3.2.3. Discussão

Os difratogramas da Figura 19 mostram que o número e as intensidades dos picos aumentam da amostra (a) para a (d), como resultado do aumento da fração volumétrica da fase cristalina.

O difratograma (d) da Figura 19, obtida para uma amostra em pó, e da Figura 20(a), para uma amostra maciça, são semelhantes. Isto é explicado pelo fato dos cristalitos desta amostra estarem orientados aleatoriamente, como certamente ocorre com a amostra em pó, além de terem um elevado grau de cristalinidade.

Tentamos verificar a possível ocorrência de precipitação de duas ou mais fases cristalinas empregando o método proposto na ref. [38], mas identificamos apenas uma fase cristalina com composição $2\text{N}1\text{C}3\text{S}$, a mesma do vidro.

Wyckoff e Morey [39] mostram que os difratogramas de cristais de silicatos de sódio e cálcio com composição NCS ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, ortosilicato) e $2\text{N}1\text{C}3\text{S}$, apresentam picos mais intensos em valores de 2θ que diferem muito pouco. Conseguiram indexar o difratograma do NCS para um sistema cúbico de face centrada, com parâmetro de rede $a = 7,497 \text{ \AA}$, contendo 4 moléculas por célula unitária, o que foi confirmado posteriormente [41]. Assim, devido à semelhança dos difratogramas de ambos silicatos, Wyckoff e Morey [39] supuseram que o cristal de $2\text{N}1\text{C}3\text{S}$ também possui simetria cúbica, com duas moléculas por célula unitária e parâmetro de rede $a = 7,547 \text{ \AA}$. Dessa forma, conseguiram indexar apenas 7 dos 19 picos observados até $2\theta = 100^\circ$. Com isto concluíram que o $2\text{N}1\text{C}3\text{S}$ não é realmente cúbico.

Posteriormente, Kröger e Blömer [40] chegaram a uma conclusão semelhante para o $2\text{N}1\text{C}3\text{S}$ ao afirmarem que no correspondente difratograma "há um grande número de picos que também não permite ajustá-los nos sistemas hexagonal, tetragonal ou rômico, enquanto não se considerar parâmetros de rede substancial-

FIGURA 20. (a) Difratoograma da amostra (a); (b) micrografia ótica da mesma amostra (2N1C3S, vidro #22; tratamento térmico: 480°C , 24h + 520°C , 3h).

mente grandes."

Metasilicatos simples, como os de sódio e cálcio, possuem fases cristalinas cujas estruturas são mais complexas. Cristais de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ pertencem ao sistema ortorrômbico, com $a = 10,48$, $b = 6,07$ e $c = 4,82 \text{ \AA}$, e quatro fórmulas unitárias por célula unitária [42]. Cristais de $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ pertencem ao sistema triclinico ou monoclinico, segundo as fichas nºs 10-486 e 10-489 da ref. [37], respectivamente, e possuem mais de 6 fórmulas unitárias por célula unitária.

Os cristais de metasilicatos são formados por cadeias infinitas de unidades estruturais $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$, que estão interligadas através de íons alcalinos e/ou alcalino-terrosos [42, 43]. No cristal 2N1C3S estas cadeias estão interligadas pelos íons Na^+ e Ca^{2+} , como mostrado esquematicamente na Figura 21. Esta estrutura é muito

FIGURA 21. Esquema bidimensional da estrutura de um cristal de metasilicato com composição $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, onde as cadeias de $(\text{Si}_2\text{O}_6^{4-})_n$ são interligadas através dos íons Na^+ e Ca^{2+} .

difícil de ser visualizada em três dimensões pois os ângulos e distâncias interatômicas dos tetraedros de SiO_4 dependem do fato dos oxigênios serem ou não ponteantes [42]. Portanto, podemos concluir que as estruturas dos cristalitos no vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ devem pertencer a um sistema mais complexo que o cúbico.

Os difratogramas das Figuras 19(d) e 20(a), que consideramos ser de amostras com elevada fração volumétrica cristalizada, apresentam um número maior de picos que o verificado por Wyckoff e Morey [39], e Kröger e Blömer [40]. É possível que os picos em excesso, de baixas intensidades, sejam devido a alguma nova fase cristalina, cuja fração volumétrica seja muito pequena. Mas pode também estar ocorrendo que nossas amostras tenham uma maior fração volumétrica de fase cristalina que as amostras cristalizadas nos trabalhos dos autores mencionados [39, 40], permitindo que estes picos em excesso sejam detectados.

A partir da micrografia da Figura 20(b) não podemos ter certeza de que toda fase vítrea tenha sido transformada em fase cristalina com os tratamentos térmicos. O microscópio empregado não tem resolução suficiente para a observação de possíveis vestígios de fase sólida entre os contornos dos grãos.

Para sanar as dúvidas quanto à composição química da matriz vítrea e dos núcleos cristalinos, é necessário efetuar algum tipo de microanálise química numa amostra parcialmente cristalizada: espectroscopia Auger, espectroscopia ESCA ("electron spectroscopy for chemical analysis"), fluorescência de raios-X, XPS ("X-ray photoelectron spectroscopy"), ou outra técnica experimental mais apropriada.

Quanto à determinação da estrutura cristalina definitiva dos núcleos, o primeiro passo a ser dado é tentar obter um monocristal com aproximadamente 0,5 mm de diâmetro, e submetê-lo a um minucioso estudo de difração de raios-X.

3.3. ANÁLISES TÉRMICAS — DSC

Efetuamos medidas de calorimetria exploratória de varredura, mais conhecida como DSC ("differential scanning calorimetry") em amostras do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ sem dopantes. Esta técnica experimental permite observar o comportamento da temperatura de transição vítrea, T_g , e da curva de cristalização

em função da taxa de aquecimento, $q_H = dT/dt$.

As medidas foram efetuadas em equipamentos da DU PONT INSTR. (910 Differential Scanning Calorimeter e 9900 Computer/Thermal Analysis), instalados no Departamento de Química e Física Molecular do IFQSC-USP.

3.3.1. Resumo Teórico

Numa medida de DSC são registrados eventos térmicos, endotérmicos ou exotérmicos, que ocorrem numa amostra enquanto é aquecido a uma taxa constante.

Num equipamento do DSC com fluxo de calor, a amostra e a referência são mantidas à mesma temperatura durante o aquecimento. Dessa forma, caso haja um evento endotérmico ou exotérmico na amostra, o equipamento aumenta ou diminui, respectivamente, a transferência de calor para a amostra, em relação à referência. É justamente esta transferência, ou fluxo, de calor que é registrada pelo equipamento.

Num vidro, tanto o fenômeno da transição vítrea como o da cristalização são acompanhadas de eventos térmicos que podem ser registrados num equipamento de DSC. Na transição vítrea a amostra absorve calor, de modo que o evento é endotérmico. Durante a cristalização, que ocorre em temperaturas acima de T_g , a amostra libera calor, e se tem um evento exotérmico.

Com o aumento da taxa de aquecimento, tanto a transição vítrea como a cristalização são deslocadas para temperaturas mais elevadas.

A transição vítrea é um processo de relaxação estrutural. A temperatura de transição vítrea, T_g , está relacionado com a taxa de aquecimento q_H através da equação de "Ritland - Bartanev":

$$\ln q_H = - \frac{\Delta H_g}{RT_g} + C, \quad (3.4)$$

onde ΔH_g é a entalpia de ativação para a transição vítrea, R é a constante dos gases e C é uma constante dependente de material [44, 45]. Um gráfico de $\ln q_H$ em função de T_g^{-1} é uma reta, de cuja inclinação se obtém ΔH_g :

$$\frac{d \ln q_H}{d T_g^{-1}} = - \frac{\Delta H_g}{R} \quad (3.5)$$

A entalpia de ativação, para o processo de cristalização, ΔH_c , pode ser obtida da equação [46-48]:

$$\ln \left(\frac{T_p^2}{q_n^n} \right) = \frac{m \Delta H_c}{RT_p} + \text{cte} , \quad (3.6)$$

onde T_p é a temperatura em que ocorre o pico da exoterma de cristalização, e n e m são constantes com valores entre 1 e 4, dependendo do mecanismo de cristalização [46, 48]. Os valores de n e $m\Delta H_c$ são determinados a partir da análise das curvas de cristalização não-isotérmicas em função de q_n , ou isotérmicas em função do tempo [47, 49].

Num gráfico de $\ln (T_p^2/q_n^n)$ em função de $1/T_p$, obtém-se uma reta com inclinação $m\Delta H_c/R$.

3.3.2. Preparação das Amostras

Fizemos medidas de DSC em amostras maciças de vidro 2N1C3S (#22), com massa entre 17 e 19 mg.

Empregamos esmeril em pó (SiC #1500) e lixa d'água (#600) para preparar amostras em forma de pequenos discos com aproximadamente 4,0 mm de diâmetro e espessura da ordem de 0,5 mm.

As amostras foram ainda submetidas a tratamento térmico de 30 horas a 400°C para reduzir as tensões internas que, durante as medidas, poderiam relaxar e apresentar algum evento endotérmico, possivelmente na região da transição vítrea.

3.3.3. Medidas e Resultados

Na Figura 22 estão mostradas as curvas de DSC para amostras do vidro 2N1C3S, para diferentes taxas de aquecimento, q_n .

Determinamos a temperatura de transição vítrea, T_g , através da intersecção do prolongamento da linha de base ($T < T_g$) com a tangente no ponto de inflexão da curva endotérmica, como mostrado na curva para $q_n = 30^\circ\text{C min}^{-1}$ da Figura 23. Esta

FIGURA 22. Curvas de DSC para amostras do vidro 2N1C3S (#22), com diferentes taxas de aquecimento, q_H .

FIGURA 23. Curvas de DSC da Figura 22, ampliadas na região da transição vítrea, onde estão indicados os valores de T_g . Na curva para $q_H = 30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ está mostrado o modo como determinamos manualmente o valor de T_g para todas as curvas.

determinação foi feita manualmente, sem emprego de microcomputador.

A partir das temperaturas de transição vítrea, T_g , obtidas das curvas da Figura 23, construímos o gráfico de $\ln q_H$ em função de T_g^{-1} , mostrado na Figura 24.

FIGURA 24. Gráfico de $\ln q_H$ em função de T_g^{-1} , para determinar a entalpia de ativação para a transição vítrea, ΔH_g .

Ajustamos os pontos pelo método da regressão linear, e obtivemos a reta (eq. (3.5)) mostrada na Figura 24, cuja inclinação é $\Delta H_g/R = 38,0 \times 10^3$. Como $R = 1,986 \text{ cal } ^{\circ}\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, temos que:

$$\Delta H_g = 78 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

Calculamos a entalpia de ativação para a cristalização a partir da eq. (3.6), apesar de termos apenas dois picos de cristalização na Figura 22: $T_p = 586,7^{\circ}\text{C}$ para $q_H = 5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e $T_p = 606,6^{\circ}\text{C}$ para $q_H = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Escolhemos os parâmetros n e m da eq. (3.6) segundo os valores apresentados por Matusita e Sakka [46], e com base em observações da cristalização do vidro 2N1C35 através de microscópio ótico.

Para tratamentos térmicos em temperaturas abaixo de 450°C e durante mais de 100 horas, observamos que a nucleação superficial é dominante (Fig. 32). Neste

caso, $n = m = 1$ [46]. Calculando por regressão linear a equação da reta que passa pelos dois pontos num gráfico de $\ln(T_p^2/q_H) \times T_p^{-1}$, encontramos $\Delta H_{c_1}/R = 24,9 \times 10^3$, ou seja,

$$\Delta H_{c_1} \simeq 50 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

Submetendo amostra do vidro a tratamento térmico em 580°C durante 10 minutos, observamos através do microscópio que a nucleação do volume é dominante, sem vestígios de nucleação superficial (Fig. 9). Como os núcleos são esféricos e crescem radialmente, tomamos $n = 4$ e $m = 3$ [46]. Calculando a equação da reta que passa pelos dois pontos num gráfico de $\ln(T_p^2/q_H^4) \times T_p^{-1}$, temos $\Delta H_{c_2}/R = 34,9 \times 10^3$. Portanto, neste caso a entalpia de ativação para a cristalização é

$$\Delta H_{c_2} \simeq 69 \text{ kcal mol}^{-1},$$

que é um valor 1,4 vezes maior que o anterior (ΔH_{c_1}).

3.3.4. Discussão

As medidas da DSC realizadas em amostras do vidro 2NiC3S confirmam o resultado de Kalinina et al [29] de que a temperatura de transição vítrea, T_g , ocorre em torno de 470°C. Verificamos ainda que esta temperatura depende substancialmente da taxa de aquecimento.

A dependência de T_g com a taxa de aquecimento, e mesmo com a taxa de resfriamento, como discutido na Secção 1.2 (Fig. 1), está relacionada com o mecanismo de relaxação estrutural da transição vítrea. Esta dependência pode ser explicada com base no fenômeno da estabilização [1]. Seja um vidro resfriado a uma taxa q_c até uma temperatura T' pouco abaixo de $T_g(q_c)$. Após um certo intervalo de tempo, o volume específico, ou a entalpia, H , do vidro diminui até um ponto sobre a curva do líquido super-resfriado, como mostrado na Figura 25. Quanto mais próximo T' de $T_g(q_c)$ mais rapidamente ocorre a contração volumétrica do vidro. O mesmo fenômeno ocorre para um vidro resfriado a uma taxa q_c até a temperatura ambiente e aquecido a uma taxa $q_H = |q_c|$ até a temperatura T' .

FIGURA 25. Fenômeno da estabilização num vidro em uma temperatura $T' < T_g(q_c)$, após resfriamento do líquido a uma taxa q_c .

Entretanto, nas medidas de DSC, onde são registrados eventos dinâmicos, as taxas de aquecimento que empregamos foram menores que a taxa de resfriamento do vidro, $|q_c| \approx 225^\circ\text{C min}^{-1}$ (ver Seção 2.2.), na região da transição vítrea. Neste caso, o fenômeno da estabilização tem início em temperaturas suficientemente inferiores a $T_g(q_c)$. Para taxas de aquecimento mais elevadas, a estabilização se desloca para temperaturas maiores. A situação está esquematizada na Figura 26.

A partir dos valores de T_g em função de q_H calculamos que a entalpia de ativação para a transição vítrea, ΔH_g , é de aproximadamente 78 kcal/mol entre 460 e 485°C (Figura 23). Na literatura [44, 45, 50, 51] encontramos resultados para

FIGURA 26. Esquematização do efeito da variação de taxa de aquecimento ($q_{H1} < q_{H2}$) sobre o valor de T_g devido ao fenômeno da estabilização.

outros vidros que mostram ser esta entalpia idêntica, dentro do erro experimental, à entalpia de ativação para o escoamento viscoso, ΔH_η , no intervalo de temperatura de transição vítrea. Entretanto, Kalinina et al. [29] apresentam o valor $\Delta H_\eta = 197$ kcal/mol, entre 462 e 509°C, ou seja, um valor próximo de 2,5 vezes maior que o valor de ΔH_η por nós calculado, dentro do mesmo intervalo de temperatura.

A partir dos dois picos de cristalização que temos em nossas curvas de DSC (Fig. 22), determinamos que a entalpia de ativação para a cristalização é $\Delta H_c = 69$ kcal/mol, entre 587 e 607°C, considerando cristalização volumétrica ($n = 4$ e $m = 3$ na eq. (3.6)). Kalinina et al. [29] calcularam que a entalpia de ativação para crescimento dos cristais é $\Delta H_u = 102$ kcal/mol, entre 527 e 586°C, um valor próximo de 1,5 vezes maior que o calculado por nós para ΔH_c . Temos ainda que Matusita e Sakka [46] mostram que a entalpia da ativação para o crescimento de cristais, ΔH_u , para um vidro $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, é a mesma que a entalpia para escoamento viscoso, ΔH_η . Neste caso, a entalpia de crescimento de cristais, ΔH_u , é igual a entalpia de cristalização, ΔH_c , se $\Delta H_u = \Delta H_N$, onde ΔH_N é a entalpia de nucleação. É que, de uma forma geral, temos [52]:

$$\Delta H_c = \frac{m \Delta H_u + \Delta H_N}{m + 1}, \quad (3.7)$$

onde m é a dimensionalidade do crescimento. Na maioria dos trabalhos apresentados na literatura sobre a análise da cinética de cristalização a partir dos picos das exotermas de cristalização nas curvas DSC, há unanimidade na afirmação de que a entalpia de ativação é unicamente para a cristalização, sendo que esta abrange a nucleação e o crescimento dos cristais.

É possível que as entalpias de ativação ΔH_η e ΔH_c sejam dependentes da temperatura para intervalos grandes de temperatura. Supõe-se que o comportamento, com a temperatura, destas entalpias seja semelhante ao da viscosidade, η . Para pequenos intervalos de temperatura, a viscosidade tem um comportamento que pode ser descrito pela lei de Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 \exp \left(\frac{\Delta H_\eta}{RT} \right), \quad (3.8)$$

enquanto que para intervalos maiores de temperatura, o seu comportamento é descrito pela equação de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT):

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (3.9)$$

onde A , B , T_0 são parâmetros ajustáveis [11]. Na Figura 27 está mostrada a dependência da viscosidade de um vidro de sódio-cálcio-silica com o recíproco da temperatura. Para cada pequeno intervalo de temperatura podemos então encontrar

FIGURA 27. Dependência do logaritmo da viscosidade de um vidro de silicato em função do recíproco da temperatura. A composição percentual em peso do vidro é: 21 Na_2O , 9 CaO , 70 SiO_2 (reproduzido da ref. [53]).

uma determinada energia de ativação para o escoamento viscoso, ΔH_{η} , segundo a eq. (3.8). Da Figura 27 verificamos que a inclinação da curva diminui com o aumento da temperatura. Isto significa que ΔH_{η} é inversamente proporcional à temperatura.

Se as entalpias de ativação ΔH_g e ΔH_c são iguais a ΔH_{η} , dentro do erro experimental, então as curvas dadas pelas eqs. (3.4) e (3.6), para $\log$, devem ser paralelas à curva de $\log \eta \times 1/T$. ΔH_g é determinada para temperaturas abaixo das temperaturas para as quais determinamos ΔH_c , o que explicaria o fato de $\Delta H_g > \Delta H_c$.

A determinação das temperaturas de transição vítrea, T_g , a partir das

curvas DSC, possivelmente é afetada pelas exotermas de cristalização (Fig. 22), principalmente para taxas de aquecimento elevadas. Para o vidro 2N1C3S verificamos a ocorrência de nucleação cristalina na região da transição vítrea. Com o aumento da temperatura, aumenta a taxa de nucleação, mas a exoterma de cristalização ainda não se sobressai devido ao reduzido número de núcleos formados. Acima da temperatura em que ocorre a taxa de nucleação máxima ($T_{max} = 505^{\circ}\text{C}$, como indicado na Fig. 12), aumenta a velocidade de crescimentos dos núcleos, e a taxa de transformação vidro $\rightarrow$ cristal aumenta consideravelmente. Como consequência, há um aumento acentuado da exoterma de cristalização até que aproximadamente mais de 50% do volume do vidro tenha se cristalizado. A exoterma começa a diminuir em temperaturas mais elevadas devido a redução da taxa de transformação vidro $\rightarrow$ cristal. A curva DSC estabiliza assim que esta transformação tenha sido completada. Na Figura 28 mostramos de forma esquemática o suposto comportamento do volume específico, ou da entalpia, do vidro durante curvas de DSC para diferentes taxas de aquecimento.

Portanto a exoterma de cristalização deve afetar T_g , principalmente para taxas de aquecimento maiores, pois T_g se desloca para temperaturas mais elevadas, onde a taxa de nucleação é maior, e o período de incubação (tempo necessário para o aparecimento do primeiro núcleo cristalino estável numa temperatura T) é menor. Desta forma, T_g é deslocada para temperaturas ainda maiores com o aumento

FIGURA 28. Comportamento do volume específico, ou da entalpia, do vidro 2N1C3S em função da temperatura e da taxa de aquecimento numa medida de DSC. T_{g_i} e T_{p_i} são as temperaturas de transição vítrea e do pico da exoterma de cristalização, respectivamente, para a taxa de aquecimento q_{H_1} ($q_{H_1} > q_{H_2}$).

da taxa de aquecimento devido a superposição da exoterma de cristalização com a região de transição vítrea. Entretanto, são necessários estudos mais detalhados para se chegar a uma conclusão definitiva sobre esta influência.

Nas duas exotermas de cristalização da Fig. 22 ocorrem pequenos "ombros" antes dos picos, T_p : em 579°C para $q_H = 5^\circ\text{C min}^{-1}$ e 596°C para $q_H = 10^\circ\text{C min}^{-1}$. É possível que estes ombros estejam relacionados com a cristalização superficial das amostras, ou a formação de uma nova fase cristalina. Para se chegar a uma resposta conclusiva com relação a este aspecto, é necessário verificar o comportamento das exotermas completas para outras taxas de aquecimento.

Medidas de DSC apresentam uma importância tecnológica pois possibilitam determinar o intervalo de temperatura no qual é possível obter-se fibras óticas e fios precursores de vitro-cerâmicas supercondutoras [54] de boa qualidade. Este intervalo de temperatura está entre T_g e T_x (T_x é a temperatura da intersecção da linha de base com a tangente no ponto de inflexão da exoterma de cristalização). A diferença $T_x - T_g$ é geralmente usada como uma medida da estabilidade do vidro. Para o vidro 2N1C3S determinamos que $T_x - T_g \approx 100^\circ\text{C}$. Para outros vidros: $\text{Bi}_2\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$, $T_x - T_g \approx 50^\circ\text{C}$ [55]; 62% mol ZrF_4 , 33% mol BaF_2 , 5% mol LaF_3 (ou ZBL), $T_x - T_g \approx 70^\circ\text{C}$ [56].

No caso da sílica pura, SiO_2 , que é o material mais utilizado na confecção de fibras óticas para comunicações, não encontramos o valor de $T_x - T_g$ na literatura, mas podemos estimá-lo. A temperatura de transição vítrea, T_g , a partir de curvas da viscosidade, é da ordem de 1250°C para $\log \eta \approx 13,5$ (p. ex. [1, 2]). Em 1674°C ocorre a máxima taxa de crescimento da fase cristalina primária ($\sim 2,2 \times 10^{-3} \mu\text{m s}^{-1}$), que é a cristobalita, e cujo ponto de fusão é 1734°C [7, 53]. Esta taxa de crescimento de cristal é praticamente nula em torno de 1450°C [53]. Podemos então supor T_x entre 1500 e 1600°C . Dessa forma, $T_x - T_g$ está entre 250 e 350°C . Este intervalo de temperatura é aceitável, considerando a facilidade com que fibras de sílica são obtidas num intervalo grande de temperatura. A velocidade de puxamento da fibra e a sua taxa de resfriamento são controladas de acordo com a temperatura em que é feito o puxamento. A nível industrial, as fibras óticas são geralmente puxadas entre 1600 e 1800°C , onde a viscosidade está entre $10^{8,5}$ e 10^7 poises.

3.4. MEDIDAS ULTRASÔNICAS E MÓDULOS ELÁSTICOS

A partir de medidas ultrasônicas, empregando o método do pulso-eco, determinamos as velocidades de propagação de ondas elásticas longitudinais e transversais em amostras com composição 2N1C3S.

Conhecendo as velocidades acústicas e a densidade, calculamos os módulos de Young, de cisalhamento e de compressibilidade volumétrica, e o coeficiente de Poisson para amostras vítrea, policristalina e parcialmente cristalizada.

Além disso, mais recentemente, na literatura foram apresentados resultados de pesquisas onde as velocidades acústicas desempenham um papel relevante na interpretação de espectros Raman em frequências muito baixas, obtidos para materiais vítreos contendo microcristais com diâmetro inferior 500 Å [57-59]. No Apêndice A fazemos algumas observações sobre este aspecto.

3.4.1. Resumo Teórico

Um corpo sólido sofre uma deformação ao ser submetido a uma força externa. Se o corpo adquire a sua forma primitiva após a supressão da força, o mesmo é dito elástico. Então, a lei de Hooke é aplicada para exprimir a relação de proporcionalidade entre a tensão σ aplicada e a deformação ϵ resultante no corpo:

$$\sigma = M \epsilon \quad (3.10)$$

M é um módulo de elasticidade que depende do tipo de deformação, e é uma característica do material.

Sob a ação de uma tensão de tração, σ_t , o corpo sofre uma deformação de alongamento, ϵ_t . A constante de proporcionalidade entre estes parâmetros é o módulo de Young, E . A eq. (3.10) é então escrita na forma:

$$\sigma_t = E \epsilon_t \quad (3.11)$$

O módulo de Young é, portanto, uma medida da resistência ao alongamento uniaxial de um material.

Uma tensão aplicada tangencialmente a uma face de um corpo é denominada tensão de cisalhamento, ou torque, σ_s , e produz uma deformação angular, ϵ_s , no corpo. Estes dois parâmetros estão relacionados pelo módulo de cisalhamento, G , e escrevemos a eq. (3.10) na seguinte forma:

$$\sigma_s = G \epsilon_s . \quad (3.12)$$

Um corpo elástico apresenta ainda uma resistência à compressão hidrostática. Submetido a uma tensão hidrostática, σ_h , o corpo sofre uma diminuição do seu volume. O módulo de compressibilidade volumétrica, K , é a grandeza que determina esta resistência à compressão, e relaciona σ_h e a variação relativa do volume, $\Delta V/V$, através da equação:

$$\sigma_h = K \frac{\Delta V}{V} . \quad (3.13)$$

Outra grandeza elástica importante para a caracterização de um material é o coeficiente de Poisson, ν . Um corpo elástico submetido, por exemplo, a uma tensão de tração, sofre um alongamento na direção da tensão aplicada e, ao mesmo tempo, uma contração transversal. O coeficiente de Poisson é definido como sendo a razão entre a contração transversal relativa, $\Delta d/d$, e o alongamento relativo, $\Delta l/l$, ou seja:

$$\nu = - \frac{\Delta d/d}{\Delta l/l} . \quad (3.14)$$

O sinal negativo na eq. (3.14) é devido a $\Delta l > 0$ no caso em que o corpo é submetido a uma tensão de tração.

Os módulos elásticos, E , G e K , e o coeficiente de Poisson, ν , estão relacionados através das seguintes equações [6, 60]:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (3.15)$$

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} . \quad (3.16)$$

Na literatura, a Teoria da Elasticidade é apresentada com notação tensorial (ver por exemplo as refs. [61] e [62]), para melhor definir as propriedades

elásticas em meios anisotrópicos. Nestes meios, os módulos elásticos dependem das direções em que são aplicadas as tensões de deformação.

Para meios elásticos anisotrópicos a lei de Hooke é apresentada através de uma relação genérica entre tensão e deformação, ou seja,

$$\sigma_{ik} = C_{ikjl} \epsilon_{jl} \quad (3.17)$$

onde σ_{ik} é o tensor de tensão, ϵ_{jl} é o tensor de deformação e C_{ikjl} são constantes elásticas. Na forma matricial, as constantes elásticas C_{ikjl} são expressas por uma matriz 6x6. Esta matriz possui 36 elementos, 21 dos quais constituem as constantes elásticas independentes, como no caso de um sistema triclinico. Para o sistema cúbico, a matriz 6x6 para as constantes elásticas é a seguinte:

$$C_{ikjl} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (3.18)$$

Portanto, o sistema cúbico é caracterizado por apenas três constantes elásticas independentes: C_{11} , C_{12} e C_{44} .

A notação que emprega apenas dois índices para as constantes elástica em (3.18) é baseada na simetria de C_{ikjl} no primeiro par e no último par de índices [63].

Materiais vítreos e vitro-cerâmicos são macroscopicamente isotrópicos e suas constantes elásticas são análogas às da matriz (3.18). Estas constantes elásticas podem ser escritas em função das constantes de Lamé, λ e μ [62], ou dos módulos de compressibilidade, K , e de cisalhamento, G [64] ou seja,

$$C_{11} = \lambda + 2\mu = K + 4G/3 ; \quad (3.19)$$

$$C_{12} = \lambda = K - 2G/3 ; \quad (3.20)$$

$$C_{44} = \mu = G. \quad (3.21)$$

Landau e Lifshitz [61] apresentam a dedução das equações das velocidades de propagação de ondas elásticas longitudinal, v_l , e transversal, v_t , num meio elástico isotrópico em função da densidade, ρ , do módulo de Young, E , e do coeficiente de Poisson, ν . Estas equações são:

$$v_l = \left(\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)} \right)^{1/2} \quad (3.22)$$

$$v_t = \left(\frac{E}{2\rho(1+\nu)} \right)^{1/2} \quad (3.23)$$

A partir das eqs. (3.15), (3.16), (3.22) e (3.23) podemos escrever equações para E , G , K e ν em função de ρ , v_l e v_t . Portanto:

$$\text{— módulo de Young:} \quad E = \rho v_t^2 \frac{3v_l^2 - 4v_t^2}{v_l^2 - v_t^2} \quad (3.24)$$

$$\text{— módulo de cisalhamento:} \quad G = \rho v_t^2 \quad (3.25)$$

$$\text{— módulo de compressibilidade:} \quad K = \frac{\rho}{3} (3v_l^2 - 4v_t^2) \quad (3.26)$$

$$\text{— coeficiente de Poisson:} \quad \nu = \frac{v_l^2 - 2v_t^2}{2(v_l^2 - v_t^2)} \quad (3.27)$$

E, finalmente, substituindo as eqs. (3.25) e (3.26) em (3.19), (3.20) e (3.21), podemos determinar as constantes elásticas C_{11} , C_{12} e C_{44} , e as constantes de Lamé, λ e μ .

3.4.2. Preparação das Amostras

Preparamos amostras do vidro #22 com diâmetro entre 8 e 10 mm e espessura entre 4 e 6 mm que foram submetidas aos seguintes tratamentos térmicos:

- a) amostra 1: 400°C, 70 h, para eliminar as tensões internas (estrutura: amorfa);
- b) amostra 2: 505°C, 5 h (estrutura: parcialmente cristalizada);
- c) amostra 3: 480°C, 24 h + 520°C, 3 h (estrutura: totalmente cristalizada, ou poli-cristalina).

As estruturas destas amostras foram verificadas por difração de raios-X (Secção 3.2.2.) e através de microscopia ótica.

As faces das amostras tratadas termicamente foram inicialmente esmerilhadas com pó de carbetto de silício sobre matrizes planas de ferro fundido e latão e, em seguida, polidas óticamente com óxido de alumínio (1 μ m) sobre matriz plana de piche.

Obtivemos faces suficientemente planas, e o paralelismo entre elas é da ordem de 2 μ m/cm. Estes dois aspectos têm importância fundamental nas medidas ultrassônicas, principalmente na determinação das atenuações acústicas [63]. A planicidade e o paralelismo possibilitam que a propagação e as reflexões das ondas elásticas sejam perpendiculares às faces.

Finalmente, as faces polidas das amostras foram recobertas com uma película de alumínio, obtida por evaporação.

3.4.3. O Método do Pulso-Eco e Montagem Experimental

A técnica de ultrasom empregando o método do pulso-eco consiste em enviar uma onda elástica através de uma amostra e medir o tempo de trânsito na mesma [63].

Um pulso elástico é gerado por um transdutor piezoelétrico acoplado a uma das faces da amostra. A onda elástica produzida se propaga na amostra, e sofre reflexões nas faces. Sempre que ocorre uma reflexão na face à qual está acoplado o transdutor, é transmitida uma tensão mecânica ao transdutor que, devido ao efeito piezoelétrico, gera um pulso elétrico. Este pulso elétrico é amplificado e registrado num osciloscópio na forma de um pico. As sucessivas reflexões das ondas elásticas originam uma sequência de picos na tela do osciloscópio. A amplitude destes picos decresce exponencialmente como consequência da dissipação de energia das ondas elásticas no interior da amostra, ou seja, as ondas elásticas

são atenuadas.

Conhecendo-se a espessura d da amostra e o tempo de trânsito t (de ida e volta) do pulso ultrassônico na amostra, a velocidade de propagação das ondas elásticas longitudinal, v_l , e transversal, v_t , é calculada através da equação:

$$v_{l,t} = \frac{2d}{t_{l,t}} \quad (3.28)$$

Na Figura 29 está esquematizada a montagem experimental. Empregamos um gerador de pulsos da MATEC (Pulse Modulator & Receiver Mod. 6600), no qual se encontram instalados um "trigger" e um amplificador. Na tela de um osciloscópio MINIPA visualizamos a sequência de picos devido aos ecos. Um gerador de curvas exponenciais, igualmente da MATEC (Master Synchronizer and Exponential Generator, Mod. 1204) permite determinar a atenuação das ondas elásticas nas amostras.

Utilizamos transdutores de quartzo com 6,25 mm de diâmetro, com corte "X" para ondas longitudinais, e com corte "Y" para as transversais. Os transdutores são fixados numa das faces da amostra através de um acoplante acústico

FIGURA 29. Diagrama em blocos dos equipamentos para medidas das velocidades e atenuações ultrassônicas.

apropriado: Nonaq para as ondas longitudinais e Salol (salicilato de fenila) para as transversais.

As velocidades acústicas foram determinadas para frequência de 10 MHz, que é a frequência fundamental dos transdutores empregados.

3.4.4. Medidas e Resultados

Na Tabela 3 estão os resultados das medidas das velocidades acústicas nas amostras 1, 2, 3; na mesma Tabela estão os resultados das medidas da densidade (Seção 3.1.1., Tab. 2).

TABELA 3. Densidades, ρ , velocidades acústicas longitudinais, v_l , e transversais, v_t , para frequência de 10 MHz, em amostras com composição 2N1C3S.

amostra	ρ ($\times 10^3$ kg m ⁻³)	v_l ($\times 10^3$ m s ⁻¹)	v_t ($\times 10^3$ m s ⁻¹)
1	2,661 $\pm$ 0,003	5,43 $\pm$ 0,14	3,18 $\pm$ 0,04
2	2,666 $\pm$ 0,008	5,49 $\pm$ 0,11	3,22 $\pm$ 0,05
3	2,759 $\pm$ 0,009	5,57 $\pm$ 0,11	3,61 $\pm$ 0,05

Na Figura 30 estão gráficos das velocidades v_l e v_t em função da densidade.

A partir dos valores da Tabela 3 calculamos os módulos de Young, de cisalhamento, de compressibilidade volumétrica e os coeficiente de Poisson empregando as eqs. (3.24), (3.25), (3.26) e (3.27), respectivamente. Os resultados destes cálculos são mostrados na Tabela 4.

Na figura 31 estão os gráficos dos parâmetros da Tabela 4 em função da densidade das amostras.

As curvas das Figs. 30 e 31 estão tracejadas para mostrar a tendência da variação dos diversos parâmetros em função da densidade. Dessa forma, v_l e v_t (Fig. 30), e E e G (Fig. 31), tendem a crescer com o aumento da densidade, enquanto

FIGURA 30. Gráficos de v_l e v_t (para 10 MHz) em função da densidade (Tab. 3) para amostras com composição 2N1C3S.

TABELA 4. Módulos de Young, E, de cisalhamento, G, de compressibilidade volumétrica, K, e coeficientes de Poisson, ν , de amostras com composição 2N1C3S (#22).

amostra	E (x 10 ¹⁰ N m ⁻²)	G (x 10 ¹⁰ N m ⁻²)	K (x 10 ¹⁰ N m ⁻²)	ν
1	6,67 ± 1,50	2,69 ± 0,07	4,26 ± 0,50	0,24 ± 0,07
2	6,85 ± 1,50	2,77 ± 0,09	4,35 ± 0,50	0,24 ± 0,07
3	8,18 ± 2,00	3,59 ± 0,11	3,80 ± 0,48	0,14 ± 0,06

que K e ν (Fig. 31) diminuem com o aumento da densidade.

Nas Figuras 30 e 31 escolhemos a densidade para o eixo das abcissas pois sua determinação experimental está sujeita a erros menores que para o grau de cristalinidade. Além disso, segundo a eq. (3.3), a densidade e o grau de cristalinidade são proporcionais.

FIGURA 31. Gráficos dos módulos elásticos (E , G e K), e do coeficiente de Poisson, ν , em função da densidade das amostras com composição 2N1C3S.

3.4.5. Discussão

As velocidades acústicas e os módulos elásticos do material com composição 2N1C3S mostraram uma dependência com o tratamento térmico de nucleação e de

cristalização ou, em outras palavras, com o grau de cristalinidade da amostra, ou a densidade.

Empregando os valores da Tabela 3, calculamos que o grau de cristalinidade, segundo a eq. (3.3), da amostra 2 é $\alpha_v = 0,05$, ou seja, 5 % do volume total da amostra está cristalizado. Este valor é muito baixo, mas é suficiente para se observar a variação das velocidades acústicas em relação às velocidades da amostra 1.

Segundo a Fig. 31, o módulo de Young aumenta com a densidade, ou com o grau de cristalinidade. Isto significa que, aplicando-se uma tensão, σ_t , constante nas amostras, o alongamento ϵ_t (eq. (3.11)) diminui da amostra 1 para a amostra 3. Portanto, a resistência à deformação uniaxial aumenta com o grau de cristalinidade.

O mesmo raciocínio é aplicado para explicar o comportamento do módulo de cisalhamento, G , através da eq. (3.12). Assim, a resistência à deformação por cisalhamento, ou torção, aumenta com o grau de cristalinidade.

O módulo de compressibilidade volumétrica, K , (Fig. 31) de um modo geral, diminui com a densidade. Apenas da amostra 1 para a amostra 2 verificamos um pequeno aumento de K (Tab. 4). Da amostra 2 para a amostra 3, K diminui apreciavelmente. Então, lembrando que K é o recíproco da compressibilidade k ($K = 1/k$), temos que a amostra 3 é mais compressível que as amostras 1 e 2, o que parece contrariar o fato de E aumentar com o grau de cristalinidade. Resultado semelhante ocorre com o coeficiente de Poisson, ν , que também diminui com o grau de cristalinidade (Fig. 31).

O módulo K está relacionado com E e ν através da eq. (3.16). De acordo com esta equação, ν não pode ser maior que $1/2$. Para $\nu = 1/2$, o valor de K é infinitamente grande, ou seja, o meio é dito incompressível. Então, diminuindo ν , também diminui K . É o que ocorre com as amostras 1, 2 e 3, apesar de E aumentar com o grau de cristalinidade.

O comportamento de K e ν em função da densidade parece, portanto, contrariar as previsões, com base no comportamento de E e G . Possivelmente os valores de K e ν sejam mais influenciados por fatores microscópicos como microtensões e microfissuras [34, 35]. As ondas elásticas longitudinais e transversais, para frequência de 10 MHz, têm comprimentos de onda da ordem de 550 μm e 320 μm , respectivamente. Os microcristais na amostra 2 têm diâmetros

menores que $1,0 \mu\text{m}$ e os grãos cristalinos da amostra 3 têm diâmetro máximo da ordem de $3 \mu\text{m}$ (ver Fig. 20 (b)). Portanto, os comprimentos de onda ultrasônicos são muito maiores que os tamanhos dos cristais, o que torna as amostras homogêneas para as ondas elásticas produzidas.

É possível que nas amostras 2 e 3 haja defeitos estruturais com ordem de grandeza comparável aos comprimentos das ondas elásticas. Estes defeitos podem ser microtensões distribuídas entre as superfícies dos microcristais e a matriz vítrea, ou microfissuras, ou microporosidades entre os grãos cristalinos.

As medidas das densidades (Tab. 3) permitem calcular a extensão das microtensões nas interfaces microcristal - matriz vítrea. Tomando-se ρ das amostras 1 e 3 e um microcristal esférico com raio arbitrário r_c , vamos ter que o raio de uma esfera do vidro, r_v , cuja massa é a mesma do microcristal, é $r_v = 1,012 r_c$. Consequentemente, numa pequena região da interface microcristal - vidro existirão microtensões devido ao aumento das distâncias interatômicas e dos ângulos das ligações entre os átomos constituintes do vidro. Estas microtensões podem se estender até distâncias acima de 1 % do diâmetro dos microcristais, e diminuem gradualmente com a distância da superfície. Para microcristais suficientemente próximos, há uma superposição das microtensões. Nas regiões de microtensões, as densidades são menores que a densidade da matriz vítrea (ver Figura 18). Então, para uma amostra com uma elevada densidade de microcristais, onde as distâncias entre as superfícies dos microcristais é da ordem de 2 a 3 % dos seus diâmetros, as microtensões se distribuirão por todo o volume vítreo da amostra. Como consequência, a amostra tem um menor módulo de compressibilidade pois, sob ação de uma pressão hidrostática, as deformações produzidas se localizam preferencialmente nas regiões das microtensões.

Com o aumento do tamanho dos microcristalitos, estes começam a se aproximar dos microcristais vizinhos até formar uma estrutura de grãos, característica de materiais cerâmicos. Nos contornos dos grãos surgem microfissuras ou microporosidades como resultado do gradual desaparecimento das microtensões e da contração volumétrica de toda a amostra. Estas microfissuras poderiam se entender por distâncias comparáveis aos comprimentos das ondas acústicas.

Na Figura 32 está mostrado uma micrografia ótica de uma amostra de vidro 2N1C3S (#9), submetida a tratamento térmico em 450°C durante 300 horas. A

FIGURA 32. Micrografia ótica de uma amostra do vidro 2N1C3S (#9) submetida a tratamento térmico de 300 horas em 450°C.

cristalização superficial é acentuada. As regiões escuras são o resultado do material desprendido devido as microfissuras que tornam a região de cristalização superficial muito frágil e quebradiça.

Enfim, o resultado mais importante obtido das medidas ultrassônicas foi a constatação de que as velocidades de propagação das ondas elásticas longitudinais e transversais são diferentes no material 2N1C3S amorfo (amostra 1) e policristalino (amostra 3). Este resultado, bem com os cálculos dos módulos elásticos para as diferentes amostras, podem ser importantes para a interpretação dos espectros Raman em frequências muito baixas de amostras contendo microcristalitos, como mencionado no início desta Seção.

As velocidades acústicas podem ser empregadas para determinar o grau de cristalinidade de amostras vitro-cerâmicas, desde que sejam conhecidas as velocidades ultrassônicas em amostras amorfa e policristalina [65].

3.5. ABSORÇÃO ÓTICA

Apresentamos um estudo dos espectros de absorção ótica entre 250 e 1000 nm em amostras do vidro $\text{ZnO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ dopados com cromo e neodímio. Neste intervalo de radiação, os íons destes elementos sofrem transições eletrônicas que são responsáveis pela coloração característica do vidro mencionado.

3.5.1. Resumo Teórico

A coloração de um vidro pode ser alterada se acrescentarmos à sua composição pequenas concentrações de óxidos de metais de transição da primeira série (do titânio ao zinco) e de terras raras da série dos lantanídeos.

Os óxidos mencionados são dissolvidos durante a fusão do vidro. Os íons metálicos se acomodam, geralmente, em vacâncias da estrutura do vidro resfriado. Os elétrons de valência destes íons interagem com a radiação eletromagnética incidente, o que confere ao vidro uma coloração característica, de acordo com o tipo de íon.

Se a diferença de energia do elétron no seu estado fundamental E_1 e num de seus estados excitados E_2 é igual a energia de um fóton incidente com frequência ν , ou seja,

$$E_2 - E_1 = h \nu, \quad (3.29)$$

então ocorrerá uma transição eletrônica, com absorção de um fóton. h é a constante de Planck.

A coloração por transmissão de um vidro contendo íon óticamente ativos, ou outros centros absorvedores, é então devida a superposição das frequências dos fótons que não são absorvidos pelo vidro.

Medidas de espectroscopia de absorção ótica possibilitam determinar as energias dos fótons que interagem com a matéria. A partir de espectros de absorção é possível que se chegue a algumas conclusões quanto aos níveis de energia eletrônicos dos íons e também sobre a estrutura do material hospedeiro.

Seja um feixe de luz monocromática, com comprimento de onda λ e intensidade I_0 incidindo sobre uma amostra com espessura d . No interior da amostra, a intensidade é atenuada devido a absorção. Esta atenuação é proporcional ao caminho ótico da amostra (d) e à concentração (c) de centros absorvedores. Segundo Lambert, a relação entre a intensidade emergente, I , e a incidente, I_0 , numa amostra de espessura d é [66]:

$$\text{Ln} \left(\frac{I}{I_0} \right)_{\lambda} = - \gamma d, \quad (3.30)$$

onde γ é o coeficiente de absorção linear, uma propriedade do material, e que depende do comprimento de onda da radiação. De acordo com Beer, o valor de γ é ainda proporcional à concentração (c) de centros absorvedores no material [67], ou seja:

$$\gamma = \gamma(\lambda, c) = \epsilon(\lambda) c. \quad (3.31)$$

$\epsilon(\lambda)$ é denominada absorvidade molar, ou coeficiente de absorção molar.

Combinando as eqs. (3.30) e (3.31) temos a lei de Lambert-Beer:

$$\text{Ln} \left(\frac{I}{I_0} \right)_{\lambda} = - \epsilon(\lambda) c d. \quad (3.32)$$

Esta lei é geralmente expressa em termos de logaritmos na base 10:

$$\log \left(\frac{I}{I_0} \right)_{\lambda} = - \alpha(\lambda) d, \quad (3.34)$$

onde:

$$\alpha(\lambda) = \gamma(\lambda) \log e \quad (3.35)$$

é denominado coeficiente de extinção.

As medidas experimentais são baseadas nas eqs. (3.32) e (3.34). Dessa forma obtem-se espectros de absorbância, $A = -\log(I/I_0)$, ou de transmitância, $T = (I/I_0)$. Nestes casos deve ser especificada a espessura d da amostra [4].

3.5.2. Os Íons Cromo: Cr^{6+} e Cr^{3+}

O elemento cromo pertence à primeira série dos metais de transição na Tabela Periódica dos elementos. Dissolvido num vidro de sódio-cálcio-silica, pode ocorrer em diversos estados de oxidação, sendo o trivalente, Cr^{+3} , e o hexavalente, Cr^{+6} , os mais comuns. Vidros preparados em condições muito redutoras possuem o íon divalente, Cr^{2+} , não sendo constatada, neste caso, a presença de Cr^{6+} [68]. Mesmo com a introdução de cromo trivalente no vidro, diversos fatores cooperam na sua oxidação para o estado hexavalente, entre os quais podemos mencionar: a pressão parcial de oxigênio na atmosfera do forno, o grau de alcalinidade do material fundido, e a temperatura de fusão [69].

De uma forma geral, quando um elemento multivalente, como no caso do cromo, é dissolvido num fundente óxido formador de vidro, haverá um equilíbrio entre seus dois, ou mais, estados de valência neste solvente. O equilíbrio é atingido através de uma reação de solvólise, onde o fundente participa diretamente no processo de oxidação-redução. Para um elemento multivalente M, a reação de equilíbrio redox pode ser escrita da seguinte forma:

onde x é o número de oxigênios associados com o íon redox oxidado no fundente para formar um oxo-ânion, e n é o número de elétrons transferidos na reação [69].

O cromo (VI) é encontrado na forma de um oxo-ânion, ou seja, o íon cromato: CrO_4^{2-} . A reação (3.36) é então da forma:

com $x = 4$, $m = +6$ e $n = +3$.

O estado de oxidação dos íons cromo depende da pressão parcial de oxigênio na atmosfera do forno [70]. Pressões elevadas aumentam a concentração do íon oxidado às custas dos íons reduzidos. Isto significa que a reação (3.37) é deslocada para a esquerda. A pressão parcial de oxigênio na atmosfera ambiente é de aproximadamente 0.21 bar [71], ou 158 mm de Hg.

A composição do material fundido determina o grau de despolimerização da

estrutura do vidro e, conseqüentemente, a quantidade de íons óxidos introduzidos no material. A despolimerização é obtida com acréscimo de óxidos modificadores, e estes aumentam a basicidade do material fundido, ocorrendo, em conseqüência, o deslocamento da reação (3.37) para a esquerda [69, 72, 73].

A oxidação de espécies multivalentes, através da reação (3.36), é sempre exotérmica, ou seja, para oxidar o íon $M^{(n-n')}$ no material fundido, deve ser retirado calor do sistema, o que é conseguido com a redução da temperatura. Então, a proporção do elemento multivalente oxidado aumenta em temperaturas menores, deslocando a reação para a esquerda [69].

O tempo de fusão também é um fator importante para o estabelecimento do equilíbrio da reação (3.37), como mostrado por Nath e Douglas [32].

Num vidro de composição $3Na_2O \cdot 7SiO_2$ contendo Cr^{6+} , ocorrem bandas de absorção intensas em torno de 370 e 270 nm [74].

O íon Cr^{3+} livre possui níveis de energia como conseqüência da interação intereletrônica dos 3 elétrons nos orbitais 3d. Ao ser incorporado numa matriz cristalina ou vítrea, os níveis de energia do íon livre são desdobrados ("splitting") devido à interação dos elétrons nos orbitais 3d com o campo elétrico dos ânions que passam a circundar o cátion. Esta interação é explicada em termos da teoria do campo ligante. Os íons negativos que formam a primeira camada de coordenação do Cr^{3+} , ou de qualquer outro íon de metal de transição, são denominados ligantes [4, 66, 67, 75].

Num vidro de óxidos, o Cr^{3+} é considerado como sendo circundado por seis oxigênios dispostos numa simetria octaédrica [72, 76]. Tanabe e Sugano [77] calcularam os níveis de energia dos íons dos metais de transição em campos ligantes com simetria octaédrica. Na Figura 33 é mostrado o diagrama de níveis de energia para o íon Cr^{3+} , onde as energias associadas às transições eletrônicas são expressas pela razão E/B , e a intensidade do campo ligante é expressa em termos da razão Δ/B . B é um parâmetro de Racah que mede a intensidade da repulsão intereletrônica dos elétrons nos orbitais 3d, e Δ é a intensidade do campo ligante, que está relacionado com a intensidade do campo cristalino, Dq , através da relação $\Delta = 10 Dq$.

Os parâmetros Dq e B para o Cr^{3+} numa matriz vítrea podem ser determinados a partir da posição dos máximos das bandas no espectro de absorção e utilizando o diagrama da Figura 33.

FIGURA 33. Diagrama de níveis de energia do íon Cr^{3+} num campo ligante octaédrico, determinado por Tanabe e Sugano [77]. Este diagrama foi reproduzido de Wong e Angell [4].

As três bandas de absorção de Cr^{3+} em matrizes vítreas com diferentes composições, observadas na região visível do espectro, são devidas às transições eletrônicas do nível fundamental ${}^4A_2(t_2^3e)$ para os níveis excitados ${}^4T_2(t_2^2e)$, ${}^4T_1(t_2^2e)$ e ${}^2T_1(t_2e^2)$ (ver Fig. 33) [72, 78]. Estas bandas são muito semelhantes de um vidro para outro, verificando-se apenas deslocamentos destas no comprimento de onda como consequência da variação da intensidade do campo cristalino, Dq [78, 79].

3.5.3. O Íon Neodímio

O elemento neodímio pertence à série dos lantanídeos (terras raras) na Tabela Periódica. Os elementos desta série possuem estruturas eletrônicas peculiares: os orbitais 4f incompletos estão localizados internamente aos orbitais 5s e 5p preenchidos.

As transições eletrônicas ocorrem entre os níveis de energia dos orbitais 4f, que são fracamente influenciados pelos ligantes devido ao efeito de blindagem exercido pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p [53]. Dessa forma, a influência do campo ligante é considerada como uma pequena perturbação sobre os níveis dos orbitais 4f.

Incorporados em vidros, a maioria dos íons de terras raras são responsáveis por bandas estreitas nos espectros de absorção ótica. A posição destas bandas é pouco influenciado pela composição da matriz vítrea [80].

Diagramas dos níveis de energia do Nd^{3+} podem ser encontrados nas referências [81-83].

3.5.4. Medidas e Resultados

3.5.4.1. Cr^{3+}

Fizemos medidas de absorção ótica em amostras de vidros 2N1C3S dopados com Cr_2O_3 em função do tratamento térmico. Espectros em função da temperatura foram obtidos apenas para uma amostra sem tratamento térmico. As medidas foram feitos num espectrômetro CARY 17, de duplo feixe.

a) Amostras sem Tratamento Térmico

Na figura 34 estão espectros de amostras do vidro 2N1C3S sem dopantes (vidro #9) e com 1% peso de Cr_2O_3 (vidro #10). O vidro 2N1C3S sem dopantes não apresentam bandas de absorção no intervalo de comprimento de onda da Figura 34, ocorrendo apenas um aumento acentuado da densidade ótica abaixo de 350 nm devido a transferência de cargas provocadas pela radiação ultravioleta [4, 66].

O vidro com cromo, na Figura 34(b), apresenta uma banda com máximo em torno de 650 nm devido às transições eletrônicas nos íons Cr^{3+} [72, 78]. O aumento acentuado da absorbância para comprimentos de onda abaixo de 500 nm é devido aos íons Cr^{6+} [32].

O espectro devido ao Cr^{3+} apresenta pequenas depressões em 647 e 684 nm, sobre a banda de absorção mais larga, centrada em torno de 650 nm. Esta banda larga é atribuída a transições $^4\text{T}_2 \leftarrow ^4\text{A}_2$ [72, 78]. As depressões sobre esta banda são devidos ao efeito de anti-ressonância do tipo Fano [78, 84], que resulta da

FIGURA 34. Espectros de absorção ótica de amostras do vidro 2N1C3S sem tratamentos térmicos: (a) sem dopantes (vidro (#9)), (b) com 1% peso Cr_2O_3 (vidro (#10)). Espessura das amostras: $(3,59 \pm 0,02)$ mm.

interação dos níveis estreitos ${}^2\text{E}$ (t_2^3) e ${}^2\text{T}_1$ (t_2^3) com o nível ${}^4\text{T}_2$ (t_2^2 e), alargado vibracionalmente. As depressões mencionadas são isoenergéticas, ou seja, as energias associadas às transições ${}^2\text{E} \leftarrow {}^4\text{A}_2$ e ${}^2\text{T}_1 \leftarrow {}^4\text{A}_2$ são constantes para pequenas variações da intensidade do corpo ligante Δ , como pode ser constatado a partir dos níveis de energia da Fig. 33. De acordo com este diagrama, aumentando Δ , apenas a energia associada à transição ${}^4\text{T}_2 \leftarrow {}^4\text{A}_2$ sofre aumento. Uma maneira de aumentar Δ é incorporar o íon Cr^{3+} em matrizes vítreas diferentes, cujos ligantes produzam em campo eletrostático mais intenso sobre o íon [84].

A partir da posição no comprimento de onda das depressões no espectro da Fig. 34 e do valor das razões E/B para os níveis ${}^2\text{E}$ e ${}^2\text{T}_1$, obtidos do diagrama da Fig. 33, podemos fazer um cálculo estimativo dos parâmetros Dq e B para o Cr^{3+} . Temos que $\lambda_1({}^2\text{E}) = (684,3 \pm 0,6)$ nm e $\lambda_2({}^2\text{T}_1) = (647,3 \pm 0,5)$ nm; em termos de número de onda, as energias correspondentes são $E_1({}^2\text{E}) = (14614 \pm 13)$ cm^{-1} e $E_2({}^2\text{T}_1) = (15449 \pm 12)$ cm^{-1} . No diagrama da Figura 33 escolhemos um valor de Δ/B de modo que a energia associada ao nível ${}^4\text{T}_2$ esteja entre as energias dos níveis ${}^2\text{E}$ e ${}^2\text{T}_1$. Tomamos, assim, $\Delta/B = (21,5 \pm 0,2)$. Os valores correspondentes de E/B são, respectivamente $E_1({}^2\text{E})/B = (21,4 \pm 0,2)$ e $E_2({}^2\text{T}_1)/B = (22,2 \pm 0,2)$. Dessa maneira, calculamos um valor médio $B = (690 \pm 7)$ cm^{-1} , e a intensidade do campo ligante tem um valor médio $\Delta = 10 Dq = (14835 \pm 290)$ cm^{-1} .

b) Espectros em Função do Tratamento Térmico

Preparamos amostras do vidro #12b (1% peso Cr_2O_3) com tratamentos térmicos em 505°C durante 2, 4 e 5,5 horas. Os espectros destas amostras estão mostrados na Figura 35.

Nota-se um aumento generalizado da absorbância para comprimentos de onda menores com o tempo de tratamento térmico. Este efeito é atribuído ao aumento da quantidade e do tamanho dos núcleos cristalinos em função do tratamento térmico, aumentando a opacidade e o espalhamento da luz incidente nas amostras [85].

Independente deste efeito da opacidade, verifica-se um gradual deslocamento das bandas de absorção para comprimentos de onda menores com o aumento do tempo de tratamento térmico. O motivo deste deslocamento é o aumento da intensidade do campo ligante, Δ , sobre os íons Cr^{3+} .

Podemos calcular a intensidade do campo ligante sobre os íons Cr^{3+} na

FIGURA 35. Espectros de absorção de amostras do vidro 2N1C3S contendo 1% peso de Cr_2O_3 , submetidas a diferentes tempos de tratamentos térmicos em 505°C : (a) sem tratamento térmico; (b) 2 horas; (c) 4 horas; (d) 5,5 horas. Espessura das amostras: $(1,35 \pm 0,01)$ mm; temperatura ambiente.

amostra com tratamento térmico em 505°C durante 5,5 horas, cujo espectro está mostrado na Figura 35 (d). Neste espectro, o comprimento de onda associado à transição ${}^4T_2 \leftarrow {}^4A_2$ é $\lambda = (625 \pm 5)$ nm, de modo que a energia correspondente é $E_3({}^4T_2) = (16\,000 \pm 128)$ cm⁻¹. Empregando o valor de B calculado anteriormente ($B = (690 \pm 7)$ cm⁻¹), temos que $E_3({}^4T_2) / B = (23,2 \pm 0,2)$. O valor correspondente de Δ/B , a partir da Figura 33, é $(22,6 \pm 0,2)$, de onde resulta que $\Delta = 10 Dq = (15\,594 \pm 296)$ cm⁻¹. Este valor é maior que o calculado para a amostra sem tratamento térmico, como era de se esperar, considerando que o campo ligante atuando sobre os íons Cr³⁺ nos núcleos cristalinos seja mais intenso que sobre os íons ainda distribuídos na matriz vítrea.

c) Espectros em Função da Temperatura

Para efetuar medidas de absorção ótica em amostra de vidro 2N1C3S como 1% peso de Cr₂O₃ (#12b) em baixas temperaturas empregamos um criostato de contato térmico da JANIS, com janelas de vidro comum. Para resfriar a amostra empregamos inicialmente nitrogênio líquido, e em seguida utilizamos hélio líquido. Aguardamos em torno de duas horas para que a amostra resfriasse até ~ 20 K. Na Figura 36 estão mostrados os espectros de uma mesma amostra na temperatura ambiente e a 20 K.

O espectro obtido a 20 K mostra um pequeno deslocamento do pico da banda associado à transição ${}^4T_2 \leftarrow {}^4A_2$ para comprimentos de onda menores. Isto significa que a intensidade do campo ligante sobre os íons Cr³⁺ tem um aumento pouco significativo comparado ao aumento desta intensidade para a amostra cujo espectro é mostrado na Fig. 35(d).

3.5.4.2. Cr⁶⁺

Para comprimento de menores de 500 nm, a absorbância dos espectros de absorção das figuras 35 e 36 aumenta acentuadamente devido aos íons Cr⁶⁺. Num vidro de sódio-cálcio-silica, o coeficiente de absorção linear do Cr⁶⁺ é aproximadamente 430 vezes superior ao do Cr³⁺ [75]. Para poder observar as bandas de absorção do Cr⁶⁺ empregando as amostras sem tratamento térmicos das figuras 35 ou 36, suas espessuras devem ser da ordem de 300 μm. Isto é algo tecnicamente muito difícil de ser obtido.

FIGURA 36. Espectros de absorção ótica de uma amostra do vidro 2N1C3S com 1% peso de Cr_2O_3 : (a) temperatura ambiente, (b) ~ 20 K. O espectro (a) foi deslocado para cima de modo a facilitar a visualização. Espessura da amostra: $(3,75 \pm 0,01)$ mm. Amostra sem tratamento térmico.

Preparamos então uma amostra de vidro #6, contendo menos de 0,1% em peso de Cr_2O_3 . O espectro de absorção desta amostra está mostrada na Figura 37(a). Neste espectro ocorre uma banda de absorção com máximo em 363 nm, e uma segunda banda tende a se formar em torno de 250 nm. Este espectro foi corrigido com relação a absorção devida a matriz vítrea no ultravioleta. Não observamos nenhuma banda acima de 500 nm.

O espectro da Fig. 37(b) é de uma solução aquosa contendo Cr^{6+} . A solução foi preparada moendo-se pedaços do vidro #12b em almofariz de ágada, dissolvendo-se o pó em água destilada e aquecendo-a até a ebulição. Resultou uma solução com coloração amarelada, com $\text{pH} = 12,7$. Para obter o espectro desta solução foi empregada uma cubeta de Suprasil, da HELIMA, com caminho ótico de 1 mm. O espectro apresenta duas bandas de absorção, uma com máximo em 372 nm e outra em 273 nm. O espectro foi corrigido em relação ao espectro da cubeta

FIGURA 37. Espectros de absorção ótica dos íons Cr^{6+} : (a) amostra do vidro 2N1C3S com menos de 0,1% peso de Cr_2O_3 (#6), e espessura de $(0,25 \pm 0,01)$ mm; (b) solução resultante da dissolução do vidro #12b, com 1% peso Cr_2O_3 , em água destilada, pH = 12,7, caminho ótico da cubeta: 1 mm. Temperatura ambiente.

contendo água destilada.

3.5.4.3. Nd^{3+}

Um espectro do vidro 2N1C3S contendo 1% peso de Nd_2O_3 (#11) está mostrado na Figura 38. Neste espectro podemos verificar a existência de muitas bandas que são bem mais estreitas que a banda observada para o Cr^{3+} numa mesma matriz vítrea (Figs. 35 e 36).

Sobre as bandas do espectro da Figura 38 identificamos os níveis de energia das correspondentes transições eletrônicas. Esta identificação foi feita

FIGURA 38. Espectro de absorção de um vidro 2N1C3S com 1% peso de Nd_2O_3 (#11), sem tratamento térmico, na temperatura ambiente. Espessura de amostra: $(4,05 \pm 0,01)$ mm.

com base no diagrama de níveis de energia apresentado por Imbusch e Kopelman [83].

Observamos espectros do neodímio em amostras do vidro submetidas a tratamentos térmicos em 505°C durante diversas horas. Não se observou deslocamento de bandas de absorção no comprimento de onda. Como no caso das amostras com cromo (Fig. 35), a absorbância das amostras com neodímio aumenta gradualmente com a diminuição do comprimento de onda. Este aumento é proporcional ao tempo de tratamento térmico, responsável pelo aumento da opacidade das amostras.

Espectros em baixas temperaturas (~ 20 K), em amostra sem tratamento térmico, também não mostraram alterações em relação ao espectro na temperatura ambiente.

Também não se observou alterações nas larguras das bandas em função do tratamento térmico e da temperatura.

3.5.5. Discussão

Incorporados num vidro de óxidos, os íons Cr^{3+} se acomodam em sítios intersticiais com simetria octaédrica e, portanto, com seis oxigênios fazendo coordenação com o íon [72, 79, 86]. Como o vidro possui uma estrutura desordenada, os sítios octaédricos são irregulares, o que é, em parte, responsável pelas bandas de absorção do Cr^{3+} mais largas em vidros que em cristais.

Nestes sítios octaédricos deve ocorrer a neutralização das cargas elétricas. Para isto seriam suficientes três oxigênios não-ponteantes em torno do íon Cr^{3+} . Mas para satisfazer o número de coordenação 6, ainda deve haver três oxigênios ponteantes próximo do íon metálico. Entretanto, não é possível distribuir estes oxigênios nos vértices de um octaédro de modo a produzir um campo ligante simétrico. Isto pode ser mais uma contribuição para aumentar a distorção da simetria octaédrica em torno dos íons metálicos.

Mas a possibilidade do Cr^{3+} estar coordenado por algum oxigênio ponteante é colocada em dúvida por White e Knight [86].

Para que um íon Cr^{3+} ocorra numa estrutura octaédrica com elevada simetria, deveria haver um remanejamento de cargas elétricas em termos de cargas efetivas. Poderia, por exemplo, ocorrer um aumento da carga efetiva do íon metálico e uma diminuição das cargas efetivas dos oxigênios não-ponteantes, de modo a tornar o sítio octaédrico eletricamente neutro.

A ausência de uma simetria esférica da distribuição dos elétrons 3d seria um fator adicional para a distorção do campo octaédrico, pois os ligantes estariam sujeitos a diferentes efeitos de blindagem da carga nuclear do íon metálico. Uma situação deste tipo está esquematizado na Figura 39, onde os ligantes em $\pm z$ estão mais próximos do íon metálico que os ligantes em $\pm x$ e $\pm y$.

Na Tabela 5 são comparados os valores dos parâmetros Dq e B para íons Cr^{3+} no vidro 2N1C3S com dois outros vidros de silicatos. Por esta tabela podemos verificar a concordância dos valores obtidos no presente trabalho com os apresentados na literatura, onde estes parâmetros são determinados a partir de duas ou três bandas dos espectros de absorção do Cr^{3+} .

Como mencionado anteriormente, o parâmetro B de Racah é uma medida da repulsão intereletrônica dos elétrons nos orbitais 3d. Para o Cr^{3+} no vidro

FIGURA 39. Esquemática do corte transversal de uma distribuição não-esférica hipotética dos íons 3d de um íon metálico. Os ligantes em $\pm z$ sentem uma carga efetiva maior do núcleo do íon que os ligantes em $\pm x$ e $\pm y$.

TABELA 5. Comparação entre os valores dos parâmetros Dq e B para o íon Cr^{+3} em diferentes vidros de silicatos, sem tratamentos térmicos e na temperatura ambiente.

composição do vidro (mol %)	Dq (cm^{-1})	B (cm^{-1})	Ref.
33,2 Na_2O ; 16,6 CaO ; 48,8 SiO_2 ; 0,4 Cr_2O_3	1480	690	(^a)
38,5 Na_2O ; 59,5 SiO_2 ; 2,0 Cr_2O_3	1570	650	[79]
14 Na_2O ; 13 CaO ; 73 SiO_2 ; 0,1 Cr_2O_3	1520	750	[78, 84]

(^a) presente trabalho: 2N1C3S + 1% peso Cr_2O_3 .

2N1C3S calculamos $B = 690 \text{ cm}^{-1}$, um valor menor que o calculado para o íon metálico livre, $B = 918 \text{ cm}^{-1}$ [77]. Não é só em vidros que os valores de B são menores que o do íon livre [78], mas em alguns cristais de óxidos o parâmetro B pode ser ainda menor [87]. O valor de B diminui se os orbitais 3d são distendidos radialmente, o que diminui a distância média entre os elétrons destes orbitais e, consequentemente, a repulsão intereletrônica. Esta distensão radial significa um aumento da distância média entre o núcleo do íon e os elétrons d, e é obtida afastando-se os ligantes do íon metálico. Se os ligantes estão suficientemente afastados do íon, estes deixam de ter influência sobre os níveis de energia dos elétrons d, de modo que o íon se encontra, então, no estado livre.

Do ponto de vista de ligações químicas entre íon metálico e ligantes, poderia se deduzir que na medida em que diminui esta distância, a ligação química

passa de iônica para covalente, ou parcialmente covalente, para distâncias muito pequenas. Para estas distâncias pequenas ocorre a deslocalização eletrônica nos ligantes, como proposto por Companion [86], e há uma tendência de superposição dos orbitais dos ligantes com os do íon metálico, resultando em ligações covalentes parciais.

As eletronegatividades dos elementos oxigênio e cromo são, respectivamente, 3,5 e 1,6. O valor absoluto da diferença entre estes valores é 1,9, de modo que uma ligação Cr—O tem um caráter 59% iônico. Os outros 41% são de caráter covalente [89].

Portanto, somos levados a concluir que o parâmetro B de Racah também pode ser considerado como forma de medida do caráter covalente da ligação íon metálico-ligante. Esta possibilidade já havia sido sugerida por Tischer [79].

O parâmetro $\Delta = 10 Dq$, que é uma medida da intensidade do campo ligante que atua sobre o íon metálico, pode ser determinado a partir da distância metal-ligante [72, 79, 86]. Os principais fatores que afetam esta distância são o tamanho e a quantidade de cátions de óxidos modificadores na matriz vítrea. A intensidade do campo ligante para um arranjo octaédrico pode ser calculado de maneira aproximada pela fórmula [72, 79, 90]:

$$\Delta = 10 Dq \approx \frac{5}{3} e q \frac{\langle r^4 \rangle}{R^5} \quad (3.37)$$

onde e é a carga de um elétron, r é a distância entre o núcleo do íon metálico e os elétrons 3d, R é a distância metal-ligante, e q é a soma de q_1 , a carga eletrostática ou momento de dipolo do ligante, e q_2 , a carga induzida, ou momento de dipolo induzido originário da polarização do ligante pela matriz nas vizinhanças.

Na eq (3.37), o parâmetro R sofre variações mais acentuadas. Desprezando as variações dos outros parâmetros da referida equação, e considerando os resultados de $\Delta_1 = 14\,835 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta_2 = 15\,594 \text{ cm}^{-1}$ calculados para amostras sem e com tratamento térmico (505°C, 5,5h), respectivamente, podemos calcular a variação percentual média da distância Cr—O. Calculando a razão entre Δ_1 e Δ_2 , resulta que $R_1 = 1,01 R_2$ ou seja, na amostra com tratamento térmico a distância Cr—O diminui aproximadamente 1% em relação à amostra sem tratamento térmico. É interessante notar que esta variação na distância Cr—O é da mesma ordem de grandeza que a

variação percentual da contração linear de amostras do vidro 2N1C3S sem tratamento térmico para uma com elevado grau de cristalinidade (Tabela 2, Secção 3.1.1).

No espectro de absorção da Fig. 35(d), observamos pequenos aumentos na absorbância próxima de 800 e 920 nm, em comparação com os demais espectros da mesma Figura. Estes aumentos na absorbância podem ser atribuídos a íons Cr^{3+} localizados em sítios onde a intensidade do campo ligante Δ é pequena e o parâmetro B é grande, comparados com os valores para a matriz vítrea. Estes sítios estão localizados, possivelmente na região das interfaces microcristal - matriz vítrea, onde a densidade de massa deve ser menor que a do vidro, como mostrado na Figura 18 (Secção 3.1.2). Então as distâncias $\text{Cr}-\text{O}$ são grandes, diminuindo Δ e aumentando B , de modo que o íon Cr^{3+} pode ser considerado quase livre. Nestas circunstâncias, Δ/B diminui, e há um deslocamento da transição eletrônica ${}^4\text{T}_2 \leftarrow {}^4\text{A}_2$ para energias menores. Como consequência, seria observado um deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda maiores. Portanto, os aumentos das densidades óticas anteriormente referidas são, possivelmente, devido a íons Cr^{3+} quase livres nas regiões da interface cristal-vidro, onde a densidade de massa é menor que da matriz vítrea.

Por outro lado, numa amostra com núcleos cristalinos, e desprezando-se as regiões de baixas densidades de massa nas interfaces microcristal-matriz vítrea, existem regiões amorfas e cristalinas onde os íons Cr^{3+} estão sujeitos a campos ligantes fracos e fortes, respectivamente. Os íons Cr^{3+} incorporados nos núcleos cristalinos estão sujeitos a campos ligantes mais intensos que na matriz vítrea, o que provoca um deslocamento da banda ${}^4\text{T}_2$ para comprimentos de onda menores, como se observa na Figura 35. Este deslocamento é proporcional ao tempo de tratamento térmico numa fixada temperatura, pois o número de núcleos cristalinos aumenta. Assim, um número maior de íon Cr^{3+} são incorporados nos núcleos cristalinos onde Δ é maior que na matriz vítrea.

Outras bandas de absorção devidos ao Cr^{3+} , observadas em outros vidros de silicatos [72, 79], são mascaradas no vidro 2N1C3S devido a intensa absorção dos íons Cr^{6+} abaixo de 550 nm.

As condições de fusão do vidro 2N1C3S dopado com cromo foram suficientemente propícias para provocar a oxidação parcial dos íons Cr^{3+} em Cr^{6+} : pressão parcial de oxigênio elevada e basicidade do material fundido.

As bandas de absorção dos espectros da figura 37, atribuídas aos íons Cr^{6+} , apresentam uma certa semelhança, apesar de uma amostra ser sólida e a outra líquida. Isto nos leva à conclusão de que, ao contrário de que ocorre com os íons Cr^{3+} , as transições eletrônicas associadas aos íons Cr^{6+} são pouco afetadas pelo campo ligante.

Haight et al. [91], Nath et al. [74] e Johnson e McGlynn [92] obtiveram espectros de absorção do Cr^{6+} em soluções aquosas ácidas. Estes espectros, e o que apresentamos na Figura 37(b) são muito semelhantes na forma, com duas bandas de absorção: uma com máximo em torno de 270 nm e outro em 370 nm; em soluções ácidas estas bandas estão deslocadas para comprimentos de ondas menores que nas soluções básicas, e são atribuídas a íons dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [74].

No vidro 2N1C3S os máximos das bandas de absorção do Cr^{6+} estão em 362 nm e em torno de 250 nm. Nath et al. [74] mediram os espectros de absorção do Cr^{6+} em vidros com composição $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$, com os máximos das bandas localizadas em torno de 370 e 270 nm, e atribuem estas bandas, em analogia com cromatos em cristais, aos íons CrO_4^{2-} . Neste caso, o cromo hexavalente é circundado por quatro oxigênios, formando um tetraedro.

Os complexos iônicos CrO_4^{2-} estão isoladamente dissolvidos em vidros de óxidos [93]. Neste caso, o cancelamento do excesso de carga negativa no íon cromato é possivelmente levado a efeito pelos cátions dos óxidos modificadores, como mostrado esquematicamente na Figura 40.

Mais recentemente, Karlsson [94], com base na eletronegatividade dos íons de metais de transição com coordenação tetraédrica, propôs que oxo-complexos, como o CrO_4^{2-} , podem ser incorporados na estrutura do vidro, passando a desempenhar o mesmo papel que os átomos de Si, ou seja, como formador de vidro. Esta situação está mostrada na Figura 41.

Há um consenso, no meio científico, de que o íon Cr^{6+} é coordenado por quatro oxigênios, formando o oxo-complexo cromato, CrO_4^{2-} , e que as bandas de absorção na região ultravioleta são devidas à transferência de cargas entre o ligante e o metal [93]. Por outro lado, persistem muitas dúvidas quanto ao modo como o íon cromato é incorporado em matrizes vítreas, e quanto aos níveis de energia envolvidos nas transições eletrônicas responsáveis pelas bandas de absorção associados ao Cr^{6+} .

Medidas de espectroscopia Raman no vidro 2N1C3S com cromo, que são

FIGURA 40. Esquemática do posicionamento de um íon cromato na matriz vítrea de modo a satisfazer a neutralidade das cargas elétricas.

FIGURA 41. O íon cromato aumentando o grau de polimerização da estrutura de um vidro de silicato [94].

analisadas mais adiante (Secção 3.6.), fornecem algumas informações adicionais quanto à estrutura do íon multivalente nesta matriz vítrea.

Os espectros de absorção do íon Nd^{3+} no vidro 2N1C3S se mostraram insensíveis às alterações produzidas na matriz vítrea através de tratamentos térmicos e da diminuição da temperatura até próximo de 20°K. Este comportamento é atribuído à influência muito pequena dos ligantes sobre os níveis de energia dos elétrons 4f, que são blindados pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p completos e mais externos do íon, como afirmado anteriormente.

Apesar dos números atômicos muito diferentes dos elementos Na e Ca para o Nd, seus raios iônicos são da mesma grandeza, como mostrado na Tabela 2.

Num vidro de sódio-cálcio-silica, são atribuídos números de coordenação 6 e 8 aos íons Na^+ e Ca^{2+} , respectivamente [2]. Como os raios destes íons são comparáveis ao do íon Nd^{3+} , é razoável considerar que o número de coordenação deste íon esteja entre 6 e 9, com base no critério de Goldschmidt (razão entre os raios de cátion e do oxigênio) [1, 2]. Na maioria dos vidros, o número de coordenação é tido como sendo 7 [98, 99].

Da Tab. 6 temos que o caráter da ligação Nd-O é 61% iônica, um valor pouco abaixo do caráter iônico das ligações Na-O e Ca-O. Sob este aspecto, o Nd³⁺ deve ocupar sítios intersticiais na matriz vítrea, do mesmo modo como os íons Na⁺ e Ca²⁺. Portanto, podemos considerar o Nd₂O₃ como sendo um modificador da estrutura de vidros óxidos.

Devido a fraca intensidade do campo ligante sobre o Nd³⁺, é possível que as simetrias dos diversos sítios deste íon no vidro não sejam muito diferentes entre si. Supostamente os ligantes em torno do Nd³⁺ estão dispostos de maneira a formar uma estrutura com simetria muito pouco distorcida, principalmente se considerarmos a densidade das cargas 4f deste íon na ausência de um campo cristalino, como determinado por Sievers [100], e que está reproduzida na Figura 42. Esta densida-

TABELA 6. Algumas características dos íons dos elementos constituintes do vidro 2N1C3S e dos seus dopantes (cromo e neódímio). Z: número atômico; NC: número de coordenação; r_i : raio iônico efetivo; $i - O$: distância da ligação entre o cátion e o oxigênio; χ^o : eletronegatividade do elemento; ci: caráter iônico da ligação cátion-oxigênio [95].

elemento	Z	ion	NC	r_i (Å)	$i - O$ (Å)	χ^o	ci(%)
Si	14	Si ⁴⁺	4	0,26	1,62 ^(a)	1,8	41
Na	11	Na ⁺	6	1,02	2,30	0,9	70
			8	1,16	2,42		
Ca	20	Ca ²⁺	6	1,00	2,38	1,0	67
			8	1,12	2,48		
Cr	24	Cr ³⁺	6	0,62	1,96	1,6	47
		Cr ⁶⁺	4	0,33	1,74		
Nd	60	Nd ³⁺	6	0,983 ^(c)	2,33 ^(b)	1,2	61
			8	1,109 ^(c)	2,46 ^(b)		
O	8	O ²⁻	2	1,35	—	3,5	0
			(6)	(1,40)	—		

^(a) ref. [96];
^(b) calculado empregando ($r_i + r_o$);
^(c) ref. [97].

FIGURA 42. Densidade de cargas 4f do Nd^{3+} na ausência de campo cristalino [100].

de possui uma simetria cilíndrica, de onde supomos que os ligantes estão dispostos em torno do íon numa simetria igualmente cilíndrica que, entretanto, sofre pequenas distorções nos diferentes sítios devido a estrutura desordenada do vidro. Isto se reflete nos espectros de absorção ótica, cujas bandas são mais largas que num cristal.

É apropriado, neste ponto, chamar a atenção para a distribuição das cargas dos orbitais 3d do íon Cr^{3+} , proposta na Figura 39, que apresenta certa semelhança com a Figura 42. A diferença fundamental nestas duas situações está relacionada com o campo ligante. No caso, do Cr^{3+} , o campo ligante tem um efeito mais direto sobre a distribuição dos elétrons 3d, enquanto que para o Nd^{3+} a distribuição dos elétrons 4f está isolada de efeito do campo ligante pelos elétrons nos orbitais 5s e 5p completos e simetricamente esféricos. Consequentemente, os ligantes atuam indiretamente sobre os níveis de energia dos elétrons 4f através de deformações dos orbitais 5s e 5p. Mas mesmo com a diminuição nas distâncias entre o íon Nd^{3+} e os ligantes nas amostras com tratamentos térmicos e em baixas temperaturas, o que aumentaria a interação entre o íon central e os ligantes, não se verificou qualquer alteração nos espectros de absorção ótica destas amostras de vidro. Portanto, os orbitais 5s e 5f não foram suficientemente deformados de modo a afetar os níveis de energia dos elétrons 4f.

Para que as amostras do vidro 2N1C3S dopado com Nd^{3+} sejam, eletricamente neutras através de compensação de cargas, persistem as dúvidas, como no caso do Cr^{3+} , quanto ao tipo de oxigênios — ponteantes ou não-ponteantes — que fazem coordenação com os íons Nd^{3+} . Se apenas oxigênios não-ponteantes tomam parte nesta coordenação com o Nd^{3+} , então haverá 7 ou 8 destes oxigênios com carga formal total -7 ou -8, respectivamente, distribuídos em torno de um íon Nd^{3+} , com carga formal +3. Isto produziria um excesso de cargas negativas no interior do vidro, com cada sítio do cátion contribuindo com 4 ou 5 cargas negativas. Entretanto, os oxigênios não ponteantes com cargas efetivas menores que -1 podem

ser acomodados em torno do íon Nd^{3+} com carga efetiva maior que +3, de forma a haver compensação de cargas e tornar o vidro eletricamente neutro.

3.6. ESPECTROSCOPIAS NO INFRAVERMELHO E RAMAN

Foram obtidos espectros no infravermelho por transmissão e por reflexão, e espectros Raman, em sua grande maioria, que foram comparados por tentar identificar os modos vibracionais moleculares no vidro 2N1C3S.

Espectros Raman polarizados e despolarizados permitiram a distinção entre modos vibracionais simétricos e assimétricos dos constituintes moleculares do vidro.

Comparamos o espectro Raman do vidro 2N1C3S com os espectros de outros vidros de metasilicatos com as seguintes composições: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (NS), $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (CS) e $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (1N2C3S). A comparação entre estes espectros permite que se faça uma avaliação da influência dos íons modificadores, Na^+ e Ca^{2+} , sobre os modos vibracionais das moléculas estruturais nestes vidros de metasilicatos.

Calculamos espectros Raman reduzidos para eliminar as contribuições da temperatura, da quarta potência de frequência da radiação espalhada, e da frequência de vibração molecular dos espectros obtidos experimentalmente para o vidro 2N1C3S.

O vidro 2N1C3S dopado com cromo apresentou o efeito Raman pré-ressonante, enquanto o espectro Raman obtido para o mesmo vidro dopado com neodímio apresenta poucas diferenças em relação ao espectro do vidro hospedeiro.

3.6.1. Resumo Teórico

Os grupos moleculares ou a matriz que constituem o vidro possuem um determinado número de modos de vibração característicos que dependem das massas dos átomos constituintes, das forças interatômicas e da geometria dos arranjos, em suma, da sua estrutura.

As vibrações de uma molécula alteram seu momento de dipolo elétrico, o que leva à absorção de radiação eletromagnética na região de 1 a 100 μm (10^4 a 10^2 cm^{-1}). Este intervalo de frequências está no domínio da espectroscopia infravermelha. Portanto, o estudo de espectros infravermelhos permitem obter algumas informações sobre a estrutura do material.

Tem-se ainda que, quando a radiação eletromagnética atravessa um meio transparente, o campo elétrico desta radiação provoca a vibração da distribuição de cargas eletrônicas. Estes elétrons oscilantes atuam como dipolos irradiadores, espalhando luz com mesma frequência que a radiação incidente. Este efeito é denominado *espalhamento Rayleigh*. Entretanto, se ocorrer um acoplamento entre o tensor das polarizabilidades eletrônicas e os modos vibracionais do meio, a energia dos fótons espalhados pode ser maior ou menor por absorção ou criação, respectivamente, de uma quantidade de energia vibracional. Este é o *efeito Raman* [101]. Os fótons espalhados inelasticamente pelos fônons do material dão origem a espectros com bandas dispostas simetricamente em relação à banda Rayleigh (espalhamento elástico). Estas bandas são denominadas Stokes e anti-Stokes para fótons com menor e maior energia, respectivamente, que a energia do fóton incidente. A interação dos fótons incidentes com fônons do material está mostrada na Figura 43. As regras de seleção para o efeito Raman de primeira ordem (processo no qual é envolvido apenas um fônon) devem satisfazer a conservação de energia e de momentum, ou seja:

$$\omega_i = \omega_f \pm \Omega, \quad (3.38)$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f \pm \vec{K}, \quad (3.39)$$

onde os sinais + e - estão associados com a criação ou a absorção de um fônon, respectivamente.

Na Figura 44 estão mostrados esquematicamente os resultados da interação de fótons incidentes com fônons de uma molécula linear do tipo XY, e os correspondentes fótons espalhados e absorvidos na absorção infravermelha e nos efeitos Rayleigh e Raman. Os níveis $v = 0$ e $v = 1$ representam os níveis de energia vibracional da molécula. A diferença de energia entre os mesmos é $\Delta E_v = \hbar\omega_v$ ($\omega_v = 2\pi\nu_v$). Nos espalhamentos Rayleigh e Raman, a frequência do fóton incidente, ω_i , é maior que a frequência ω_v . Quando o fóton incidente interage com a molécula

FIGURA 43. Espalhamento Raman: um fóton incidente, com frequência ω_i , cria ou observa um fônon com frequência Ω , e é espalhado com frequência ω_s . A criação ou a absorção do fônon resulta em deslocamentos Stokes ou anti-Stokes, respectivamente, do fóton espalhado. (Adaptado da ref. [102].)

no seu estado vibracional fundamental, $\nu = 0$, ela absorve a energia do fóton e é momentaneamente elevada para algum nível virtual de energia, que corresponde à linha tracejada da Fig. 44. Como este nível é instável, a molécula perde imediatamente toda energia e, muito provavelmente retorna ao seu nível vibracional fundamental, emitindo um fóton com mesma frequência que o fóton incidente, dando origem ao espalhamento Rayleigh. Entretanto, pode acontecer que um pequeno número de moléculas no nível instável caia para o nível vibracional excitado, $\nu = 1$. Nestas circunstâncias, o fóton espalhado com frequência ω_s tem menos energia que o fóton incidente, de modo que a diferença de energia é $\hbar\omega_i - \hbar\omega_s = \Delta E = \hbar\omega_\nu$. Esta diferença está associada a alguma banda Stokes no espectro Raman. A correspondente banda anti-Stokes é formada no caso da molécula estar inicialmente no nível vibracional excitado, $\nu = 1$, e sofrer transição para o nível $\nu = 0$, após ter sido levado para o nível instável.

De acordo com a função de distribuição de Boltzmann, a razão entre o número de moléculas no estado $\nu = 1$ e $\nu = 0$, para um modo vibracional com frequência ω_ν , é:

$$\frac{n_1}{n_0} = \exp \left(- \frac{\hbar \omega_\nu}{k_B T} \right) \quad (3.40)$$

FIGURA 44. Esquematização dos mecanismos de interação de fótons com uma molécula linear XY na absorção infravermelha e nos espalhamentos Rayleigh, Raman-Stokes e Raman-anti-Stokes, bem como os níveis de energias vibracionais envolvidos nestes processos. (Adaptado da ref. [101]).

onde $\hbar = h/2\pi$ e h é a constante de Planck, k_B é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta. Aumentando a frequência do modo vibracional, ω_v , o número de moléculas no estado excitado, n_1 , é menor em relação ao número n_0 [101].

Como se pode observar da Fig. 44, os espectros Raman-Stokes e Raman-anti-Stokes abrangem os mesmos intervalos de frequências que a espectroscopia infravermelha. Portanto, a espectroscopia Raman permite, igualmente, determinar as frequências das vibrações características da estrutura do material. Entretanto, como as regras de seleção não são as mesmas para ambas técnicas, certas

vibrações não são observáveis simultaneamente pelos dois métodos espectroscópicos. Mas ambos podem ser complementares [101, 103].

Assim como para cristais, a estrutura do vidro não pode ser obtida diretamente de espectros infravermelho e Raman. É necessário que a estrutura seja conhecida antecipadamente a partir de medidas de EXAFS, difração e espalhamento de raios-X, neutrons e elétrons, por exemplo. Só então é possível atribuir às diferentes bandas dos espectros vibracionais os devidos modos vibracionais.

A análise destes espectros é feita com base na teoria de grupos, que se aplica perfeitamente nos casos de moléculas isoladas ou redes cristalinas tridimensionalmente periódicas.

No caso de estruturas desordenadas, onde se verifica a ausência de periodicidade de longo alcance, a aplicação direta da teoria de grupos é inútil, sendo necessário empregar-se aproximações.

Para um tetraédro de SiO_4 , por exemplo, supõe-se que o mesmo vibre isoladamente do restante da matriz vítrea. De acordo com a teoria de grupos, este tetraédro pertence ao grupo T_d , e possui quatro modos normais de vibração, como mostrado esquematicamente na Figura 45. Todos estes modos são ativos em espectroscopia Raman, enquanto que apenas os modos ν_3 e ν_4 são ativos no infravermelho. Entretanto, pequenas distorções do tetraédro podem produzir bandas de absorção no infravermelho pouco intensas devido aos modos ν_1 e ν_2 . Estas pequenas distorções, muito comuns num vidro, são responsáveis pelo relaxamento das regras de seleção.

Para um vidro de sódio-cálcio-sílica, os íons Na^+ e Ca^{2+} podem aumentar a distorção das moléculas de SiO_4 . A introdução de óxidos de cátions modificadores causam rupturas nas ligações $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ durante a fusão do vidro, aumentando o número de oxigênios não-ponteantes, causando assim a despolimerização do vidro.

Uma das grandes vantagens da espectroscopia Raman sobre a infravermelha é a possibilidade de medidas de números de onda de até $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$, o que corresponde a $\omega_s = 9,5 \times 10^{11} \text{ rad s}^{-1}$, ou $\lambda_s = 2 \text{ mm}$. Espectros Raman de vidros para números de onda próximos de 70 cm^{-1} apresentam uma banda larga, atribuída a fônons de baixas energias, excitados termicamente. Como a intensidade desta banda é proporcional ao fator de população de Bose, tanto para deslocamentos Raman-Stokes como anti-Stokes, ela recebeu a denominação de *pico de boson*, ou *pico de*

Bose [104]. O fator de população de Bose é dada pela expressão:

$$n(\omega, T) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (3.41)$$

Portanto, das eqs. (3.40) e (3.41) temos que a intensidade do espectro Raman de um vidro é dependente da temperatura. A eq. (3.40) indica claramente que as bandas Stokes são mais intensas que as correspondentes bandas anti-Stokes, pois

FIGURA 45. Modos normais de vibração de uma molécula tetraédrica isolada do tipo XY_4 , como p. ex., a molécula de SiO_4 . Os números entre parêntesis indicam o grau de degenerescência do modo vibracional correspondente.

em qualquer temperatura o nível fundamental $\nu = 0$ é mais populado que o nível excitado $\nu = 1$ (Fig. 44). Este efeito é claramente mostrado nos espectros Raman da sílica vítrea, em diferentes temperaturas, obtidos por Hass [105].

A intensidade de um espectro Raman, ou da radiação espalhada inelasticamente, depende de outras variáveis além da temperatura na região atravessada pelo feixe da radiação incidente [103]. A intensidade do espectro com deslocamento Stokes depende: (i) da intensidade da radiação incidente, I_0 ; (ii) do número de moléculas ou centros espalhadores, N , na região da amostra sujeita à radiação incidente; (iii) da quarta potência da frequência da radiação espalhada, $(\omega_i + \omega_s)^4$; (iv) do inverso da frequência de vibração da molécula ou centro espalhador, ω_s^{-1} ; (v) do fator $[n(\omega_s, T) + 1]$; (vi) e da soma das médias espaciais dos quadrados das derivadas dos componentes apropriados do tensor de polarizabilidade, $\overline{(\alpha'_{ij})_s^2}$ [106, 107]. Então, para uma geometria de espalhamento de 90° , e com o vetor de campo elétrico da radiação incidente perpendicular ao plano de espalhamento, como mostrado na Figura 46, a intensidade da radiação espalhada é [106]:

$$\begin{aligned} \perp I(\pi/2) &= \perp I_{\perp}(\pi/2) + \perp I_{\parallel}(\pi/2) = \\ &= \frac{hNI_0}{64\pi^3 c^4 \epsilon_0^2} \frac{(\omega_i - \omega_s)^4}{\omega_s} [n(\omega_s, T) + 1] \left\{ \overline{(\alpha'_{xx})_s^2} + \overline{(\alpha'_{zz})_s^2} \right\} \end{aligned} \quad (3.42)$$

FIGURA 46. Esquema da montagem experimental mais comumente empregada para obtenção de espectros Raman, onde a direção do feixe espalhado é perpendicular à direção do feixe incidente. O plano formado por estas duas direções (y e z) é o plano de espalhamento. Aqui é mostrado que o plano de polarização da radiação incidente, E_x , é perpendicular ao plano de espalhamento.

Para o espectro Raman anti-Stokes, substitui-se na eq. (3.42) o termo $(\omega_i - \omega_s)^4$ por $(\omega_i + \omega_s)^4$, e o termo $[n(\omega_s, T) + 1]$ por $n(\omega_s, T)$. A relação entre a

Frequência angular, ω_s , de uma determinada vibração e o correspondente número de onda, $\tilde{\nu}_s$, é dada pela expressão:

$$\omega_s = 2\pi c \tilde{\nu}_s \quad (3.43)$$

Experimentalmente, para um tipo de polarização p (HH ou HV) de um espectro Raman-Stokes, é medida a intensidade $^pI_{sbs}(\omega_i, \omega_s)$, que é proporcional à intensidade dada pela eq. (3.42). A intensidade reduzida do espectro experimental é dada pela expressão que segue [108, 109]:

$$^pI_{red}(\omega_s) \propto ^pI_{sbs}(\omega_i, \omega_s) \frac{\omega_s}{(\omega_i - \omega_s)^4} \frac{1}{(n(\omega_s, T) + 1)} \quad (3.44)$$

Aqui empregamos o sinal de proporcionalidade uma vez que o segundo membro da eq. (3.44) tem dimensão de $[W/m^2] [1/s^3]$, enquanto que a dimensão para intensidade de radiação eletromagnética, ou irradiância, é $[W/m^2] [101]$.

A intensidade da radiação espalhada inelasticamente por um conjunto de moléculas orientadas aleatoriamente depende da variação da polarizabilidade das mesmas, como mostra a eq. (3.42). A variação da polarizabilidade gera um momento de dipolo induzido na molécula, tornando-a ativa em Raman. Se houver alteração do momento de dipolo, devido à vibração molecular, então esta vibração é ativa no infravermelho [101].

O momento de dipolo é um vetor cuja direção coincide com a linha entre o centro de gravidade dos prótons e o centro de gravidade dos elétrons da molécula. A polarizabilidade é um tensor representado por uma matriz 3x3.

Uma molécula com simetria tetraédrica ou octaédrica gera um momento de dipolo induzido ao sofrer o efeito de um campo elétrico externo. A direção do dipolo induzido será a mesma que a do campo externo, e não depende da orientação da molécula, como mostrado na Figura 47(a). A molécula que apresenta este comportamento é dita *isotrópica*. Para outras moléculas as polarizabilidades podem ser diferentes nas direções x , y e z , resultando que o momento de dipolo induzido pode não ser paralelo ao campo elétrico da radiação incidente, como mostrado na Figura 47(b). Uma molécula com esta característica é dita *anisotrópica*. Numa molécula como esta, a componente E_x , p. ex., do campo elétrico incidente irá induzir

um momento de dipolo que tem uma componente na direção x , mas que também pode ter componentes nas direções y e z [101].

Seja uma molécula livre de SiO_4 , cuja simetria é tetraédrica. Com base no que foi exposto anteriormente sobre os modos vibracionais de uma molécula tetraédrica, o espectro Raman HH da banda associada ao modo ν_1 , simétrico, (Fig. 45) deve ter uma intensidade muito maior que o seu espectro HV. Neste caso a razão de despolarização, $\rho = I_{HV} / I_{HH}$, é muito pequena, ou nula. O espectro é dito *polarizado*. Para um modo vibracional não totalmente simétrico, a razão de despolarização tem valor próximo da unidade, e seu espectro Raman é dito *despolarizado*.

FIGURA 47. Efeito da simetria de uma molécula isotrópica (a) e anisotrópica (b) sobre a polarização da radiação espalhada. (Adaptado da ref. [101].)

Na Figura 44 esquematizamos as transições Raman ocorrendo entre três níveis, sendo dois deles reais e o terceiro, o nível virtual. Se a frequência da radiação incidente, ω_i , estiver próxima ou é igual a uma frequência de absorção particular, ω_e , ocorre o fenômeno de *Raman ressonante*, no qual a intensidade Raman devido aos modos vibracionais da molécula absorvedora será apreciavelmente intensificada na medida em que ω_i se aproxima de ω_e [111, 112]. Na Figura 48 estão esquematizados os efeitos Raman ressonante e pré-ressonante.

FIGURA 48. Esquematização dos efeitos Raman Stokes (a) ordinário, (b) pré-ressonante e (c) ressonante. $\nu_{i1} < \nu_{i2} < \nu_{i3}$ são as frequências dos fótons incidentes.

Albrecht e Hutley [113] desenvolveram uma teoria quântica para a dependência da intensidade vibracional Raman com o comprimento de onda incidente, e aplicaram esta teoria aos resultados do efeito Raman pré-ressonante da p-nitroanilina em solução de benzeno. Deduziram dois fatores de frequência adimensionais, F_A^2 e F_B^2 , que envolvem a frequência de excitação, ν_i . Estes fatores são proporcionais à intensidade da banda Raman para a qual se observa o efeito Raman pré-ressonante. No caso de um único estado eletrônico, com frequência ν_e , estar envolvido no efeito, aplica-se a relação:

$$I \propto F_A^2 = \left(\frac{\nu_s^2 (\nu_e^2 + \nu_i^2)}{(\nu_e^2 - \nu_i^2)^2} \right)^2. \quad (3.45)$$

E considerando o envolvimento de dois estados eletrônicos com frequências ν_e e ν_f , é aplicada a seguinte relação:

$$I \propto F_B^2 = \left(\frac{2\nu_s^2 (\nu_e \nu_f + \nu_i^2)}{(\nu_e^2 - \nu_i^2)(\nu_f^2 - \nu_i^2)} \right)^2, \quad (3.46)$$

onde $\nu_s = \nu_i - \nu_R$ é a frequência da radiação espalhada e $\nu_R = c \tilde{\nu}_R$ é a frequência associada ao deslocamento Raman-Stokes.

3.6.2. Preparação das Amostras

Para obter os espectros Raman, polimos opticamente pelo menos 3 faces de amostras com forma de paralelepípedos tendo dimensões superiores a (1,2 x 2,5 x 3,5) mm³. Foram preparadas amostras do vidro 2N1C3S sem dopantes (#9 e #22), com cromo (#12b e #13) e com neodímio (#11). Algumas amostras foram submetidas a tratamentos térmicos entre 430 e 505°C por tempos de até 400 horas.

Antes do polimento das amostras com tratamentos térmicos, removemos, por esmerilhamento, a cristalização superficial das mesmas.

Amostras em pó e maciças foram empregadas para obter espectros infravermelho.

3.6.3. Montagem Experimental

Para obter os espectros infravermelho por transmissão e reflexão foi empregado o espectrômetro 55XC FT-IR, da NICOLET.

Em transmissão, foram obtidos espectros de amostras em pó, tendo como suporte pastilhas de KBr (MERK). Espectros por reflexão foram obtidos em amostras maciças, com uma face polida, empregando o dispositivo "Diffuse Reflectance Unit 0030-001", do SPETRA TECN INC. (BARNES).

Para obter os espectros Raman empregamos a geometria de 90°, onde a luz espalhada é coletada no espectrômetro perpendicularmente à luz incidente, como mostrado na Figura 49. Empregamos os lasers de argônio modelos 171 ou 2020, da SPECTRA PHYSICS, dos quais usamos principalmente as linhas 4880 e 5145 Å. Para obter os espectros do vidro com cromo, no qual observamos a ocorrência do efeito Raman pré-ressonante, empregamos a maioria das linhas do laser.

A luz espalhada foi analisada por um monocromador de dupla dispersão da

FIGURA 49. Esquema da disposição experimental e diagrama em blocos dos equipamentos e acessórios utilizados para obter os espectros Raman.

SPEX, mod. 1402, com duas redes de difração de 1200 sulcos/mm e "blaze" em 5000 Å. As fendas de entrada, F_e , e de saída, F_s , foram mantidas com aberturas iguais, e na fenda intermediária, F_m , geralmente colocamos o dobro da abertura das fendas F_e e F_s . A maioria dos espectros foram obtidos com $F_e = F_s = 150$ a $200 \mu\text{m}$, e $F_m = 300$ a $400 \mu\text{m}$. Com estas aberturas das fendas a resolução do espectrômetro era aproximadamente 1 cm^{-1} .

O espectrômetro é controlado por um microcomputador CP500 da PROLÓGICA.

A luz que sai da fenda F_s é detectada numa fotomultiplicadora C31034-RF,

refrigerada. O sinal elétrico da fotomultiplicadora é transformado em tensão por um eletrômetro KEITHLEY, mod. 610C, e medido por um sistema eletrônico de interfaceamento com memória multicanal, com saída analógica e digital.

Os espectros Raman são armazenados em disquetes, e podem ser traçados tanto numa impressora AMÉLIA como num registrador HP, mod. 7100B.

3.6.4. Medidas e Resultados

3.6.4.1. Espectros Infravermelhos e Raman Ordinários

Denominamos de espectros Raman ordinários àqueles espectros obtidos sem o emprego de polarizador na entrada do espectrômetro (Fig. 49). Assim medimos a intensidade da luz espalhada com componentes do vetor de polarização em todas as direções perpendiculares à mesma, apesar da luz incidente na amostra estar polarizada na direção x.

a) O Vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$

A Figura 50 mostra um espectro do vidro 2N1C3S, no qual observamos bandas com máximos em $\tilde{\nu} = 70, 625, 856$ e 978 cm^{-1} . Em 1030 cm^{-1} ocorre um "ombro", e em 334 cm^{-1} há uma banda de baixa intensidade.

A banda Stokes em 70 cm^{-1} e a anti-Stokes em 66 cm^{-1} são os picos de boson.

Pode-se notar que as bandas entre 550 e 1200 cm^{-1} não são simétricas em relação aos máximos. Isto indica que elas resultam de uma superposição de bandas. Fizemos a deconvolução das bandas neste intervalo de frequência empregando curvas gaussianas dadas pela equação:

$$I(\tilde{\nu}) = \frac{A}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{\sigma} \right)^2 \right], \quad (3.47)$$

onde $\tilde{\nu}_0$ é a frequência onde ocorre o máximo de $I(\tilde{\nu})$, σ é a meia largura na altura em que ocorrem os pontos de inflexão, e A é, além da área sob a curva, também um parâmetro de magnificação definido como sendo:

$$A = \sigma \sqrt{2\pi} I_{max} \quad (3.48)$$

Uma gaussiana dada pela eq. (3.48) está traçada na Figura 51. Os cálculos para a deconvolução foram executados numa calculadora HEWLETT-PACKARD, mod. 15C, e o ajuste foi feito por tentativas.

Na Figura 52(a) estão traçadas as gaussianas individuais, I_i ($i = 1, \dots, 6$), e a soma das mesmas. Os parâmetros de ajuste destas gaussianas estão na Tabela 7.

FIGURA 50. Espectro Raman ordinário do vidro 2N1C3S, sem dopantes (#9), e sem tratamento térmico. $\lambda_i = 4880 \text{ \AA}$; velocidade de varredura: $0,58 \text{ \AA/s}$; $F_e = F_s = 250 \text{ }\mu\text{m}$, $F_{*} = 400 \text{ }\mu\text{m}$.

FIGURA 51. Gráfico de uma gaussiana dada pela eq. (3.47), onde estão definidos os parâmetros $\tilde{\nu}_0$, σ e A .

Na Figura 52(b) comparamos o espectro resultante da soma das gaussianas com o espectro obtido experimentalmente. Como ambas curvas são praticamente coincidentes, concluímos que gaussianas ajustam muito bem os espectros experimentais.

As seis gaussianas empregadas para ajustar o espectro indicam que entre 550 e 1200 cm^{-1} devem existir pelo menos seis modos vibracionais característicos da estrutura do vidro 2N1C3S.

TABELA 7. Parâmetros das gaussianas I_i empregados na eq. (3.47) para ajustar o espectro Raman experimental (Fig. 52).

I_i	$\tilde{\nu}_{0,i}$ (cm^{-1})	σ_i (cm^{-1})	A_i (u. a.)
I_1	625	26	278,8
I_2	660	50	348,9
I_3	860	20	129,0
I_4	920	22	119,5
I_5	975	23	409,8
I_6	1030	45	442,9

FIGURA 52. Deconvolução das bandas Raman entre 550 e 1200 cm^{-1} (Fig. 50), em gaussianas. (a) Gaussianas individuais e soma das mesmas; (b) comparação entre a soma das gaussianas e o espectro experimental.

Tentamos fazer o ajuste do espectro empregando lorentzianas da forma:

$$I(\tilde{\nu}) = \frac{A\sigma}{\pi} \left[1 + \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{\sigma} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (3.49)$$

mas este não se mostrou tão apropriado quanto as gaussianas.

Na Figura 53 comparamos os espectros de transmissão e reflexão no infravermelho com o espectro Raman.

Como pode ser observado na Figura 53, o ombro em 1030 cm^{-1} e as bandas em 960 e 628 cm^{-1} do espectro Raman possuem bandas correspondentes nos espectros infravermelho. Apenas a banda Raman em 980 cm^{-1} não possui uma banda nítida no infravermelho. Isto indica que esta banda, a mais intensa do espectro Raman, é devido a um modo vibracional com elevada simetria, o que o torna inativo no infravermelho. Podemos, portanto, atribuí-la inicialmente ao modo ν_1 , ou seja, estiramento simétrico dos tetraédros SiO_4 (ver Fig. 45).

FIGURA 53. Comparação entre os espectros infravermelho de (a) transmissão e (b) reflexão, e (c) o espectro Raman ordinário do vidro ZN1C3S sem dopantes (#22).

b) Tratamento Térmicos

Na Figura 54 estão espectros Raman de amostras do vidro 2N1C3S sem dopantes (#8), submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico em 505°C. Todos espectros foram obtidos com radiação incidente passando pelo volume das amostras, mesmo naquelas muito opacas.

A intensidade da luz espalhada aumenta com o tempo de tratamento térmico devido ao aumento da opacidade e da fração de volume cristalizado das amostras. Isto causa o alargamento da linha Rayleigh, e as bandas devidas à estrutura do vidro têm sua intensidade reduzida.

Estes espectros não permitem observar bandas Raman que pudessem ser correlacionadas com modos vibracionais da fase cristalina das amostras.

c) Metasilicatos de Sódio e Cálcio

Os vidros de metasilicatos de metais alcalinos (A) e/ou alcalino terrosos (T) têm a seguinte composição molar:

com $0 \leq x \leq 1$, ou seja, a razão molar entre os óxidos dos íons modificadores, A_2O e TO , e a sílica é igual à unidade.

Na Figura 55 comparamos os espectros de metasilicatos de sódio e cálcio com as seguintes composições molares e respectivas abreviações:

Os espectros dos vidros NS e CS foram obtidos de Brawer [114] e de Tsunawaki et al. [115], respectivamente.

Todos os espectros da Fig. 55 foram normalizados em relação à banda em 980 cm^{-1} , e a intensidade foi tomada igual a zero para frequências acima de 1200 cm^{-1} .

A banda mais intensa, em 980 cm^{-1} , é alargada com o aumento da concentração

FIGURA 54. Espectros Raman ordinários de amostras do vidro 2N1C3S, sem dopantes, submetidas a diferentes tempos de tratamentos térmicos em 505°C. $\lambda_i = 4880 \text{ Å}$. Estes espectros são lineares no comprimento de onda, e suas intensidades não foram normalizadas.

de CaO, pois o ombro em 1030 cm^{-1} também aumenta de intensidade.

As bandas em 980 cm^{-1} não apresentam um deslocamento perceptível na frequência com a variação da composição em comparação com as bandas em 860 e 650 cm^{-1} . Estas bandas não apenas se deslocam para frequências maiores como também têm suas intensidades aumentadas na medida em que se acrescenta CaO ao vidro. Em 380 cm^{-1} ocorre outra banda que aumenta de intensidade para maiores concentrações de CaO, mas seu deslocamento na frequência é irregular pois inicialmente se desloca para frequências menores até a composição 1N2C3S, e para o vidro CS o deslocamento é para frequências maiores.

As alterações sofridas pelos espectros dos vidros de metasilicatos estão nitidamente relacionadas com o aumento da concentração de CaO e a redução da concentração de Na_2O .

FIGURA 55. Espectros Raman de vidros de metasilicatos de sódio e cálcio: (a) NS [114], (b) 2N1C3S, (c) 1N2C3S, (d) CS [115]. Normalizados em relação à banda em 980 cm^{-1} .

d) Cromo e Neodímio

Na Figura 56 estão mostrados espectros Raman do vidro 2N1C3S sem dopantes (#9), com 1% peso de Cr_2O_3 (#12b) e com 1% peso de Nd_2O_3 (#11). Todos espectros foram normalizados em relação à intensidade da banda em 630 cm^{-1} .

O espectro do vidro com cromo (Fig. 56(b)) apresenta uma banda intensa e estreita em 850 cm^{-1} , e outra banda menos intensa em 350 cm^{-1} . As demais bandas continuam com a mesma forma que as bandas do vidro sem dopantes.

A principal diferença do espectro do vidro com neodímio em relação ao espectro do vidro sem dopante ocorre em frequências abaixo de 600 cm^{-1} , onde a

FIGURA 56. Espectros Raman de vidros 2N1C3S (a) sem dopantes, (b) com cromo e (c) com neodímio. Temperatura ambiente; $\lambda_i = 4880\text{ Å}$.

intensidade do espectro aumenta mais acentuadamente, principalmente na região do pico de boson.

Calculamos as diferenças entre os espectros dos vidros com dopantes e do vidro sem dopantes. Os espectros resultantes estão mostrados nas Figuras 57 e 58.

O espectro da Figura 57 é muito semelhante ao espectro Raman de uma solução aquosa de K_2CrO_4 0,1 M, pH = 11 [93, 116], e as bandas são atribuídas a modos vibracionais dos tetraedros isolados de CrO_4^{2-} . Devido à banda em 850 cm^{-1} ser

FIGURA 57. Resultado da subtração do espectro Raman do vidro 2N1C3S com cromo pelo espectro do vidro sem dopantes.

muito estreita, como ocorre para a maioria das soluções contendo ion cromato, o modo vibracional é considerado como sendo localizado.

As bandas próximo de 850 e 380 cm^{-1} do espectro do cromo (Fig. 57) são devidas à superposição de bandas atribuídas aos modos vibracionais característicos de uma molécula com simetria tetraédrica. Estes modos estão representados na Figura 45. Empregando gaussianas, dadas pela eq. (3.47), fizemos a deconvolução das bandas, e encontramos bandas com máximos em 355, 390, 850 e 890 cm^{-1} . Estas frequências correspondem aos modos ν_2 , ν_4 , ν_1 e ν_3 , respectivamente, do ion cromato [92, 93, 117, 118].

Fizemos tentativas para obter espectros Raman da solução resultante da dissolução de pó do vidro #12b, com cromo, em água destilada. É a mesma solução empregada para obter o espectro de absorção da Fig. 37(b). Entretanto, não observamos nenhuma banda desta solução pois, possivelmente ocorre a dissociação das moléculas de CrO_4^{2-} devido a elevada intensidade da radiação incidente. Para

FIGURA 58. Resultado da subtração do espectro Raman do vidro 2N1035 com **neodímio** pelo espectro do vidro sem dopantes.

obter espectros Raman de soluções contendo moléculas fotodissociáveis, é apropriado empregar um dispositivo rotatório, como descrito por Kiefer e Bernstein [119].

A curva resultante para o neodímio, na Fig. 58, indica um aumento linear da intensidade para frequências abaixo de 800 cm^{-1} . É possível que este comportamento esteja relacionado com sensível aumento da temperatura da amostra

ao longo do feixe, apesar da absorbância para $\lambda_i = 4880 \text{ \AA}$ ser baixa (Fig. 38).

Abaixo de 800 cm^{-1} determinamos a seguinte equação de reta:

$$\Delta I(\tilde{\nu}) = - 2,47 \times 10^{-3} \tilde{\nu} + 2,11 \quad (3.50)$$

Medimos também os espectros infravermelho por transmissão e reflexão de amostras destes vidros, mas os espectros obtidos são muito semelhantes aos espectros do vidro sem dopantes, mostrados na Fig. 53 (a) e (b).

3.6.4.2. Espectros Reduzidos

Determinamos os espectros reduzidos na frequência e na temperatura do espectro Raman ordinário do vidro 2N1C3S , mostrados na Figura 59.

Empregamos a eq. (3.44), e calculamos o espectro reduzido na temperatura pela equação:

$$I_{red_1} \propto \left[1 - \exp \left(- \frac{h c \tilde{\nu}_*}{k_B T} \right) \right] I_{obs} \quad (3.51)$$

O espectro reduzido na frequência foi calculada pela equação:

$$I_{red_2} \propto \frac{\tilde{\nu}_*}{(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_*)^4} I_{obs} \quad (3.52)$$

e o espectro reduzido na temperatura e na frequência foi determinado pela eq. (3.44).

As intensidades dos espectros reduzidos calculados foram normalizados em relação à intensidade da banda em 980 cm^{-1} do espectro ordinário (Fig. 59(a)).

Os espectros reduzidos diminuem consideravelmente a intensidade Raman em frequências baixas, onde ocorre o pico de boson, que tem sua intensidade praticamente reduzida a zero na Fig. 59(d).

FIGURA 59. Espectros Raman reduzidos (b) na temperatura, (c) na frequência, (d) na temperatura e frequência do espectro ordinário (a) do vidro 2N1C3S. $\lambda_i = 4880 \text{ \AA}$, $T = 295 \text{ K}$.

3.6.4.3. Espectros Polarizados

Medimos os espectros polarizados para amostras do vidro 2N1C3S dopados com cromo (#12b) e neodímio (#11), e estão mostrados nas Figuras 60 e 61, respectivamente.

Os espectros de ambas amostras são polarizados, pois as intensidades nos espectros HV são consideravelmente reduzidas em comparação aos espectros HH. As vibrações que originam estas bandas possuem, portanto, uma elevada simetria.

No espectro do vidro com cromo, na Fig. 60, observa-se que as bandas

FIGURA 60. Espectros polarizados do vidro 2N1C3S dopado com cromo: (a) HH, (b) HV. $\lambda_i = 4880 \text{ \AA}$. Amostra sem tratamento térmico.

devidas ao CrO_4^{2-} em 390 e 850 cm^{-1} são polarizadas pois praticamente não se observam vestígios das mesmas no espectro HV. Em 355 cm^{-1} ocorre a banda menos polarizada do espectro, e poderia ser associada ao modo ν_2 (flexão simétrica). A banda em 890 cm^{-1} também é pouco polarizada, e poderia ser responsável por esta banda o modo ν_3 (estiramento assimétrico). Podemos, tentivamente atribuir a banda em 850 cm^{-1} ao modo ν_1 (estiramento simétrico). Estas associações concordam com aquelas feitas anteriormente na Seção 3.6.4.1 (d).

Também no vidro com neodímio temos que a maior parte do espectro (Fig. 61) é polarizada, sendo que o pico de boson é menos polarizado.

FIGURA 61. Espectros polarizados do vidro 2N1C3S dopado com neodímio: (a) espectro ordinário; (b) HH, (c) HV. $\lambda_i = 4880 \text{ \AA}$. Amostra sem tratamento térmico.

3.6.4.4. Efeito Raman Pré-ressonante do Íon CrO_4^{2-}

No espectro (b) da Figura 56 foram observadas alterações em relação ao espectro do vidro 2N1C3S, como consequência da dopagem com Cr_2O_3 . As novas bandas foram atribuídas aos modos vibracionais do íon CrO_4^{2-} .

Verificamos que, obtendo-se espectros da mesma amostra empregando-se radiação incidente com frequências diferentes, a intensidade relativa da banda em 850 cm^{-1} é alterada. Foi possível, assim, associar este fenômeno ao efeito Raman pré-ressonante.

Na Figura 62 estão mostrados espectros do vidro com cromo para diferentes frequências da radiação incidente, e na Figura 63 estão indicadas as posições das linhas do laser de Ar^+ em relação ao espectro de absorção da amostra.

Medimos a intensidade relativa da banda em 850 cm^{-1} em relação à banda em 630 cm^{-1} , que é uma banda do vidro, e supusemos que sua intensidade não se altera com a variação do comprimento de onda da radiação incidente. Os valores assim determinados são representados por pontos no gráfico da Figura 64.

As bandas de absorção do íon CrO_4^{2-} ocorrem nas frequências $\tilde{\nu}_e = (27\,548 \pm 150)\text{ cm}^{-1}$ e $\tilde{\nu}_g = (40\,000 \pm 2\,400)\text{ cm}^{-1}$, que correspondem aos comprimentos de onda $\lambda_e = (363 \pm 2)\text{ nm}$ e $\lambda_g = (250 \pm 15)\text{ nm}$ (Fig. 37(a)). Empregamos estas frequências para calcular os fatores de frequência, F_A^2 e F_g^2 , dadas pelas eqs. (3.45) e (3.46). Na Figura 64, F_A^2 e F_g^2 estão representados por curvas tracejada e cheia, respectivamente, normalizada para $\lambda_i = 4880\text{ Å}$ onde $F_A^2 = F_g^2 = 1$.

De ambas curvas, é a de F_g^2 que fornece o melhor ajuste dos pontos experimentais. Portanto, a teoria desenvolvida por Albrecht e Hutley [113] é perfeitamente apropriada para descrever o efeito Raman pré-ressonante de íons cromato dissolvidos numa matriz vítrea.

FIGURA 62. Espectros Raman ordinários do vidro 2N1C3S com cromo (#12b) para comprimentos de onda diferentes da radiação incidente. Velocidade de varredura: $0,58 \text{ \AA/s}$; $F_e = F_s = 150 \text{ a } 300 \text{ }\mu\text{m}$, $F_r = 300 \text{ a } 600 \text{ }\mu\text{m}$.

FIGURA 63. Posição das linhas visíveis do laser de Ar^+ em relação ao espectro de absorção de uma amostra do vidro 2N1C3S com cromo (#12b), com espessura de $(0,41 \pm 0,01)$ mm. No quadro menor, o espectro (a) é de uma amostra com menos de 0.1% de cromo (Fig. 37(a)), e o espectro (b) é de uma amostra com 1% de cromo (#12b) e espessura de $(2,88 \pm 0,01)$ mm.

FIGURA 64. Intensidade relativa das bandas Raman em 850 cm^{-1} , devidas ao CrO_4^{2-} , em função do comprimento de onda de radiação incidente, λ_i , na amostra de vidro 2N1C3S com cromo. Os pontos com barras de erro são resultados das medidas das intensidades nos espectros da Fig. 62. A curva cheia é o resultado do cálculo de F_g^2 (eq. (3.46)), e a curva tracejada é resultado do cálculo de F_A^2 (eq. (3.45)). As curvas e pontos experimentais foram normalizados de modo que a intensidade relativa seja igual à unidade em $\lambda_i = 4880\text{ Å}$.

3.6.5. Discussão

Na literatura são apresentados diversos trabalhos que tentam identificar os modos vibracionais em materiais vítreos que dão origem às bandas nos espectros Raman e infravermelho. Há um interesse crescente em tentar obter espectros de frequências a partir de cálculos baseados em modelos estruturais, a

exemplo do trabalho pioneiro de Ball et al. [120] em vidros de sílica, germânia e berila, cujos resultados concordam com espectros no infravermelho. Mas este tipo de trabalho é muito difícil de ser realizado pois além de exigir cuidados especiais na sua elaboração, não pode dispensar o uso de computador para efetuar os cálculos necessários. Outras tentativas para identificar estas bandas se baseiam em medidas feitas em vidros cuja composição é alterada gradualmente desde um vidro cuja estrutura seja conhecida, como no caso da sílica [105, 121-123]. Outra possibilidade é fazer a comparação entre o espectro do vidro e os espectros de materiais cristalinos polimorfos cuja estrutura também seja conhecida [124].

Determinamos que as bandas Raman do vidro 2N1C3S para frequências acima de 550 cm^{-1} podem ser decompostas em gaussianas (Fig. 52). Poderia se tentar atribuir as quatro bandas em frequências maiores (I_7 a I_9) aos modos vibracionais fundamentais dos tetraédros de sílica (Fig. 45), que são as unidades estruturais básicas de vidros de silicatos alcalinos e alcalino-terrosos. Entretanto, restam as duas bandas em frequências menores (I_1 e I_2 da Fig. 52). Mas, se levarmos em consideração que os oxigênios das ligações Si—O—Si também têm frequências de vibração características, poderíamos afirmar que estas ligações dão origem às bandas I_1 e I_2 .

Certamente ocorre que as bandas Raman e de infravermelho resultam de combinações de vibrações distorcidas dos modos fundamentais. Tomemos como exemplo dois tetraedros de sílica ligados por um oxigênio comum localizado nos vértices. Este é um oxigênio ponteante. Suponhamos que ambos tetraedros vibrem no modo ν_1 (estiramento simétrico). Os ângulos das ligações Si—O—Si num vidro de silicato, varia em torno de 135° [122]. Se as vibrações de ambos tetraedros estiverem em fase, como mostrado na Figura 65(a), o oxigênio ponteante oscilará de forma tal que seu deslocamento seja perpendicular à linha entre os átomos de silício. Assim, o que deveria ser uma vibração de estiramento simétrico dos tetraédros acaba sendo uma vibração de dobramento das ligações Si—O—Si. E se as vibrações de estiramento simétrico dos tetraedros estiverem defasadas de π , o oxigênio ponteante oscilará de modo que seu deslocamento seja paralelo à linha entre os átomos de silício, resultando numa vibração semelhante à de estiramento das ligações Si—O—Si, como mostrado na Figura 65(b).

Portanto, num vidro de sílica dificilmente observaremos algum modo vibracional puro, como aqueles mostrados na Fig. 45. A ocorrência de um tal modo é dificultada pela distribuição das distâncias e dos ângulos das ligações

FIGURA 65. Modos de estiramento simétrico de dois tetraedros de sílica ligados por um oxigênio ponteante. (a) Vibrações em fase dos tetraedros resulta numa vibração de dobramento das ligações do oxigênio. (b) Vibrações defasadas de π resultam numa vibração semelhante à de estiramento das ligações do oxigênio.

interatômicas, cujos valores mais prováveis dependem da composição do vidro.

Na medida em que são acrescentados íons de óxidos modificadores a um vidro de silicato, há um aumento do número médio de oxigênios não-ponteantes (NBO) por tetraedro de sílica. Este número pode ser calculado pela relação:

$$\bar{n}(\text{NBO}) = \frac{200}{C(\text{Si})} - 2, \quad (3.53)$$

onde $C(\text{Si})$ é a porcentagem molar de sílica na composição do vidro. Com a adição de íons modificadores há uma despolimerização da estrutura Si-O. Para um metasilicato, onde $C(\text{Si}) = 50\%$, vamos ter em média 2 oxigênios não-ponteantes por tetraedro de sílica. Mas em metasilicatos podemos também encontrar tetraedros com 1, 3, 4 e nenhum oxigênio não-ponteante. Cada um destes tetraedros faz parte de unidades estruturais com frequências e modos de vibração características [125], como mostrado na Tabela 8.

Podemos tentar analisar se existe alguma correspondência entre o grau de polimerização do vidro, a alteração da distância das ligações silício-oxigênio como consequência da variação da concentração de modificadores, e a mudança da força destas ligações. Dessa forma, esperamos chegar aos resultados que concordam com os apresentados na Tabela 8.

TABELA 8. Frequências Raman de diferentes unidades estruturais devido ao número de oxigênios não-ponteantes (NBO) por tetraedro de sílica [125].

NBO Si	unidade estrutural	frequência (cm^{-1})	modo vibracional
0	SiO_2	1065, 1200	estiramento assimétrico
1	$\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$	1050 a 1100	estiramento simétrico
2	SiO_3^{2-}	950 a 970	estiramento simétrico
3	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	905 a 920	estiramento simétrico
4	SiO_4^{4-}	850 a 870	estiramento simétrico

As distâncias silício-oxigênio em cristais de metasilicatos de sódio, constituídos de cadeias paralelas de $(\text{SiO}_3^{2-})_n$, são [42]:

$$\text{Si} - \text{O}^- = 1,592 \text{ \AA} ; \quad \text{Si} - \text{O} = 1,672 \text{ \AA}.$$

Em cristais de α -disilicato de sódio estas distâncias são menores [126]:

$$\text{Si} - \text{O}^- = 1,578 \text{ \AA} ; \quad \text{Si} - \text{O} = 1,630 \text{ \AA}.$$

Isto indica que as ligações silício-oxigênio são intensificadas com o aumento da polimerização da estrutura do cristal. Além disso, um estudo de ESCA em vidros de silicatos alcalinos, realizados por Brückner et al. [127], mostrou que as ligações $\text{Si}-\text{O}^-$ são mais fortes que as ligações $\text{Si}-\text{O}$, e que as ligações $\text{Si}-\text{O}^-$ tornam-se mais fortes com a diminuição da concentração de óxidos alcalinos. Então estas ligações em unidades estruturais de ortosilicatos, com 4 NBO/Si, são mais fracas que em unidades estruturais típicas de disilicatos, com 1 NBO/Si. Considerando que no vidro 2N1C3S coexistem as unidades estruturais indicadas na Tabela 8, então teremos uma distribuição de comprimentos das ligações $\text{Si}-\text{O}^-$ e $\text{Si}-\text{O}$, bem como uma distribuição de constantes de força destas ligações. Aumentando a constante de força, aumenta a frequência de vibração das ligações silício-oxigênio. Portanto, concluímos que as bandas Raman em alta frequência podem ser atribuídas a vibrações próximas de estiramento (Fig. 65) destas ligações em tetraedros de sílica com 1, 2, 3 e 4 oxigênios não-ponteantes. As vibrações destes tetraedros

estão associados, respectivamente, às bandas I_5 (1030 cm^{-1}), I_5 (975 cm^{-1}), I_4 (920 cm^{-1}) e I_3 (860 cm^{-1}) (Fig. 52(a) e Tab. 7).

As bandas I_1 (625 cm^{-1}) e I_2 (660 cm^{-1}), na Fig. 52(a), podem ser devidas a estiramento e dobramento das ligações Si—O—Si [122], como mostrado na Fig. 65, sendo também possível que sejam uma combinação de diversos modos vibracionais não resolvidos no espectro [125, 128].

Verificamos, a partir dos espectros Raman de metasilicatos de sódio e cálcio (Fig. 55), que a estrutura destes vidros se mantém substancialmente inalterada com a variação da proporção de Na_2O e CaO , pois a forma dos espectros é muito parecida, como verificado anteriormente por Brawer e White [128].

O sódio é um cátion monovalente, enquanto o cálcio é divalente. Além disso, a massa atômica do cálcio é praticamente o dobro da massa atômica de sódio, enquanto que os seus raios iônicos são quase os mesmos (Tab. 6). O sódio é coordenado por aproximadamente 5 oxigênios distanciados próximos de $2,3\text{ \AA}$ [129], e o cálcio é coordenado por 7 a 9 oxigênios a uma distância em torno de $2,4\text{ \AA}$ (ver Tab. 6), sendo alguns espremidos para distâncias maiores [129, 130].

Para os quatro vidros de metasilicatos, da Fig. 55, temos a mesma concentração de oxigênios não-ponteantes. Mas a vibração destes oxigênios é afetada pelo tipo de íon modificador ao qual estão ligados ionicamente. Apesar das diferenças entre os íons Na^+ e Ca^{2+} , nos vidros de metasilicatos estes íons mostram ter propriedades semelhantes, considerando a similaridade dos seus espectros Raman. Em consequência, pode-se afirmar que estes íons modificadores são grosseiramente equivalentes.

As bandas Raman acima de 500 cm^{-1} são atribuídas às vibrações do esqueleto de sílica, sendo muito pequeno a influência das vibrações dos íons modificadores [122, 125]. Entretanto, são estas pequenas influências as causas das pequenas alterações dos espectros Raman dos metasilicatos da Fig. 55. As intensidades das bandas destes espectros aumentam com a concentração de cálcio. Portanto, este íon deve ser o responsável pelo aumento da variação da polarizabilidade das ligações Si—O⁻ durante a execução das vibrações normais. O deslocamento das bandas para frequências maiores é devido ao aumento da constante de força das ligações Si—O, causada pela presença do cálcio.

O aumento das intensidades da banda em 650 cm^{-1} e das bandas vizinhas à banda em 980 cm^{-1} (Fig. 53) é acompanhado por um alargamento destas bandas com o

aumento da concentração de cálcio. O espectro Raman do metasilicato de sódio cristalino apresenta bandas mais estreitas que o correspondente material vítreo como consequência do elevado grau de ordem no cristal [124]. Fazendo analogia destes espectros com os da Fig. 55, temos que a estrutura do vidro de metasilicato de sódio (NS) é mais ordenada que a do metasilicato de cálcio. O grau de ordem diminui com o aumento da concentração de Ca^{2+} pelo fato deste íon ter uma intensidade de campo maior que a do Na^+ [128], de modo que a distorção das cadeias $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ é maior no vidro de metasilicato de cálcio (CS).

As bandas em torno de 350 cm^{-1} dos espectros dos vidros de metasilicatos (Fig. 55) podem ser atribuídas às vibrações das ligações entre os cátions modificadores e os oxigênios não ponteantes [114, 115, 131].

Devido ao fato do íon neodímio não alterar consideravelmente o espectro Raman do vidro 2N1C3S em frequências elevadas (Fig. 56), podemos extrapolar os resultados dos espectros polarizados da Fig. 61 para o vidro matriz. Assim, as bandas do vidro 2N1C3S são polarizadas, com grau de despolarização, ρ , muito baixo. Isto significa que as bandas do espectro deste vidro são devidas a modos vibracionais de elevada simetria, podendo os mesmos serem atribuídos aos modos de estiramento das ligações Si-O.

Em frequências abaixo de 500 cm^{-1} no espectro do vidro 2N1C3S (Fig. 50) ocorre uma banda larga e assimétrica com máximo em torno de 70 cm^{-1} . Este é o pico de boson, que é despolarizado [122, 123]. Calculamos os espectros reduzidos na frequência e na temperatura (Fig. 59) e verificamos que a intensidade do pico de boson é reduzida praticamente a zero. Temos então que este pico é devido a modos acústicos associados às vibrações da rede de sílica e dos íons modificadores, e também devido a população de fônons térmicos. Quanto a esta última contribuição, deve-se lembrar que, com a diminuição da temperatura de uma amostra de vidro, a intensidade destes picos é reduzida principalmente para deslocamentos de frequência Raman-anti-Stokes [105].

O vidro 2N1C3S dopado com óxido de cromo (III) apresentou uma banda intensa em 850 cm^{-1} com um ombro em 890 cm^{-1} , e outras bandas menos intensas em frequências mais baixas (Figs. 56 e 57). Estas bandas são atribuídas a complexos CrO_4^{2-} , com simetria tetraédrica, e já haviam sido observadas tanto em soluções aquosas como em vidros de óxidos [93, 116, 132]. Possivelmente o efeito Raman pré-ressonante devido aos íons cromato tivesse sido observado em amostras de solução

aquosa [116], mas não encontramos referências na literatura mencionando a observação deste efeito em vidros.

O efeito pré-ressonante devido ao íon cromo não se mostrou linearmente dependente da densidade ótica. Possivelmente esta ausência de linearidade seja devida ao próprio aumento da absorbância com a diminuição do comprimento de onda (Fig. 63). As amostras do vidro absorvem muita luz de modo que a intensidade da luz espalhada diminui ao longo da amostra. A altura da fenda de entrada do espectrômetro é de aproximadamente 1,5 cm e a altura do feixe da luz espalhada é maior. Dessa forma, o espectrômetro mede a intensidade integrada da radiação espalhada, que é menor para amostras mais absorvedoras.

Outro efeito associado à absorção ótica é o aquecimento da amostra na região pela qual passa o feixe incidente. Este aquecimento tende a aumentar a população de fônons térmicos, aumentando a intensidade do pico de boson. Deixamos de calcular os espectros reduzidos para amostras do vidro com cromo e neodímio pois seria necessário determinar o perfil de temperatura a longo do feixe do laser no interior das amostras.

Tentamos observar a contribuição dos íons de cromo e de neodímio no vidro 2N1C3S para os espectros infravermelhos. Havíamos empregado amostras em pó e maciças com polimento ótico. Amostras em pó foram suportadas em pastilhas de KBr para medidas por transmissão, e amostras maciças por reflexão. Para ambas amostras dopadas obtivemos espectros semelhantes ao espectro da matriz 2N1C3S. A explicação mais aceitável para a não observação de bandas no infravermelho devido a estes dopantes é que suas concentrações são muito baixas. No caso das pastilhas de KBr, empregamos uma quantidade muito pequena dos vidros pulverizados. E nas medidas de reflexão, onde são medidos modos vibracionais até uma profundidade de 0,25 a 25 μm [133], a concentração dos dopantes é igualmente pequena. Entretanto, ligações Cr—O e Cr—O—Cr apresentam modos vibracionais ativos tanto em Raman como no infravermelho [134].

CAPÍTULO 4

CONCLUSÃO

As diversas medidas realizadas em amostras vítreas, parcialmente cristalinas e policristalinas com composição $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (2N1C3S) foram de suma importância no sentido de nos familiarizarmos com as diversas propriedades e características deste material. Consideramos como sendo a característica mais interessante do vidro 2N1C3S a possibilidade de torná-lo um material vitro-cerâmico ou um material policristalino, de maneira gradativa, submetendo-o a tratamentos térmicos controlados. Esta gradual transformação de fase vidro $\rightarrow$ cristal altera, também de forma gradual, diversas de suas propriedades mecânicas e óticas.

Densidade. A densidade do vidro 2N1C3S aumenta com o tempo de tratamento térmico numa determinada temperatura. Este aumento de densidade está relacionado com a formação de núcleos cristalinos no seu volume, cuja densidade é maior que a da matriz vítrea. Simultaneamente ocorre a contração volumétrica do material.

Com base nestes resultados, levantamos a hipótese da existência de microtensões e microfissuras na região da interface núcleo cristalino-matriz vítrea, e que poderia explicar parcialmente alguns resultados obtidos em medidas ultrasônicas e de absorção ótica.

Difração de Raios-X. Espectros de difração de raios-X, efetuados em amostras com diferentes frações de volume cristalizado, mostraram que os picos de difração são mais intensos e em maior número com o aumento destas frações volumétricas e, conseqüentemente, do grau de cristalinidade.

O difratograma de uma amostra policristalina (Fig. 20) não apresenta vestígios da existência de fase amorfa, o que é um indício de que os cristais têm a

mesma composição da matriz vítrea. Mas caso haja vestígios de fase amorfa, a sua fração em volume é tão pequena que não se manifesta nos difratogramas, e muito menos ao microscópio ótico.

Concluimos que a estrutura cristalina responsável pelos picos nos difratogramas certamente não possui simetria cúbica, pois esta simetria não permite indexar todos picos de reflexão. Portanto, a estrutura cristalina deve ter uma simetria mais baixa, como ocorre com cristais de metasilicatos de sódio e de cálcio.

Os difratogramas e as micrografias não permitem afirmar se os núcleos são monocristais. Esta informação é importante para o estudo da distribuição das microtensões nas interfaces núcleo-vidro, cuja hipótese foi levantada neste trabalho. Se os núcleos forem policristalinos, a distribuição destas microtensões em torno dos núcleos é mais homogênea. Caso contrário, esta distribuição deve ter um certo grau de anisotropia, considerando serem os cristais formados por cadeias de tetraedros de sílica interligadas por íons modificadores (Fig. 21).

Análises térmicas (DSC). Análises térmicas, empregando a técnica de calorimetria exploratória de varredura (DSC), permitiram a determinação da temperatura de transição vítrea para taxas de aquecimento diferentes. Isto possibilitou o cálculo da entalpia de ativação para a transição vítrea, $\Delta H_g \approx 78$ kcal mol⁻¹. A partir de apenas dois picos de exotermas de cristalização calculamos a entalpia de ativação para cristalização volumétrica, $\Delta H_c \approx 69$ kcal mol⁻¹. Estes valores são menores que os calculados por Kalinina et al. [29], em intervalos de temperaturas próximos das entalpias de ativação para nucleação não-estacionária, $\Delta H_{t_{st}} = 146$ kcal mol⁻¹, para crescimento de cristais, $\Delta H_u = 102$ kcal mol⁻¹ e para escoamento viscoso $\Delta H_\eta = 197$ kcal mol⁻¹. Não temos explicações para estas diferenças tão grandes entre os valores que calculamos e os apresentados por Kalinina et al. [29]. Esperávamos pelo menos ter obtido $\Delta H_c \approx \Delta H_u$. Além disso, de acordo com diversos trabalhos publicados (ver Secção 3.3.4.), as entalpias de ativação para escoamento viscoso, para a transição vítrea e para a cristalização são da mesma ordem de grandeza, conforme o intervalo de temperatura. Com base no fato de que todos os fenômenos que ocorrem abaixo de T_g , como a transição vítrea, a nucleação e o crescimento dos núcleos, estão de alguma forma relacionados com a viscosidade, como mostrado no Cap. 1, então também estão relacionados com a entalpia de ativação para escoamento viscoso. A temperatura de transição vítrea

indica a temperatura na qual o vidro passa a apresentar uma maior mobilidade atômica e molecular devido a diminuição da viscosidade. Na nucleação cristalina, que geralmente ocorre acima de T_g , a viscosidade é menor ainda, permitindo o deslocamento de átomos e a reorientação de moléculas para formar os embriões precursores dos núcleos cristalinos. E o crescimento dos núcleos tem lugar em temperaturas mais elevadas que a temperatura em que ocorre a taxa de nucleação mínima (Fig. 6), onde a viscosidade é menor ainda, permitindo uma maior difusão de átomos e moléculas no sentido vidro $\rightarrow$ núcleo, na interface de ambas fases. Estas colocações nos levam a concluir que as entalpias de ativação para a transição vítrea, ΔH_g , e para a cristalização, ΔH_c , devem ter a mesma ordem de grandeza que a entalpia de ativação para o escoamento viscoso, ΔH_η . Isto nos leva a questionar sobre a causa da diferença apreciável entre os valores de $\Delta H_{t_{st}}$, ΔH_c e ΔH_η para o vidro 2N1C3S, apresentados por Kalinina et al. [29]. Ainda não temos a resposta para esta questão.

As duas curvas exotermas de cristalização da Fig. 22 apresentam "ombros" em temperaturas pouco abaixo das temperaturas em que ocorrem os máximos. Estes ombros podem ser o indicio de formação de novas fases cristalinas, como 1N2C3S e NS (Fig. 10), em temperaturas elevadas. A existência destas fases cristalinas poderão ser confirmadas através de difratometria de raios-X. Outra possibilidade é a ocorrência de aumento da cristalização superficial nas amostras.

Ultrassom. Medidas ultrasônicas em amostras amorfa, parcialmente cristalina e policristalina com composição 2N1C3S mostraram que as velocidades de propagação de ondas elásticas longitudinal e transversal aumentam com a densidade (Fig. 30). Comportamento semelhante foi observado por Anderson [136] em sílica amorfa e nas suas diversas fases cristalinas polimorfas. A partir destas velocidades, e das densidades, verificamos que os módulos de Young e de cisalhamento aumentam com a densidade, enquanto o módulo de compressibilidade e o coeficiente de Poisson tendem a diminuir (Fig. 31). Em princípio, estes resultados se mostram paradoxais pois esperávamos que com o aumento dos módulos de Young e de cisalhamento houvesse, da mesma forma, um aumento do módulo de compressibilidade. Tentamos justificar o comportamento observado para estes módulos elásticos em termos da possível ocorrência de microtensões e microfissuras [34-36] que se formam no interior do material na medida em que aumenta o número de microcristais por unidade de volume do material.

Estas medidas ultrasônicas preliminares mostraram que é possível determinar-se o grau de cristalinidade de materiais vitro-cerâmicos, visto que este parâmetro é proporcional à densidade (eq. (3.3)). A técnica, além de não-destrutiva, pode ser empregada em escala industrial no controle de qualidade de peças deste tipo de material [65].

Absorção ótica. Os íons cromo e neodímio alteram substancialmente as propriedades óticas do vidro 2N103S, como observado nos espectros de absorção (Figs. 34, 37 e 38). As propriedades do íon Cr^{3+} dependem do campo ligante formado pelos oxigênios não-ponteantes que o circundam. Por outro lado, as transições eletrônicas dos íons Cr^{6+} e Nd^{3+} são muito fracamente influenciadas pelo campo ligante. Os íons Cr^{3+} e Cr^{6+} ocorrem simultaneamente na matriz vítrea como consequência das condições oxidantes durante a fabricação do vidro. Os espectros de absorção do Cr^{6+} em vidro ou em solução aquosa alcalina são muito semelhantes (Fig. 37), indicando que as transições eletrônicas responsáveis pelas bandas de absorção não são afetadas pelo ambiente circundante do íon, e são devidas, possivelmente, à transferência de carga entre o íon central e os ligantes. As transições eletrônicas nos níveis 4f do Nd^{3+} são blindadas pelos elétrons nos orbitais mais externos 5s e 5p, e seus níveis de energia não são alterados com a variação do campo ligante no vidro 2N103S. Observamos pequenas alterações no espectro do Cr^{3+} em amostras submetidas tratamentos térmicos e em baixas temperaturas (~ 20 K). Em temperaturas suficientemente baixas, a estrutura do vidro tende a se tornar mais compacta, com menor volume específico (Secção 1.2.), de modo que as distâncias Cr — O diminuem, aumentando a intensidade do campo ligante sobre o Cr^{3+} . A banda de absorção em 650 nm, devida à transição ${}^4T_2 \leftarrow {}^4A_2$, desloca-se então para comprimentos de ondas menores (Fig. 36). O mesmo raciocínio é aplicado para explicar o deslocamento da banda relativa à transição ${}^4T_2 \leftarrow {}^4A_2$ do Cr^{3+} em amostras com diferentes tempos de tratamento térmico em 505 °C (Fig. 35), pois parte dos íons são incorporados aos núcleos cristalinos, cujo campo ligante é mais intenso que na matriz vítrea. Os demais íons permanecem na matriz vítrea ou estão localizados nas regiões de interface núcleo — vidro, onde supusemos ser a densidade menor que a do vidro (Secção 3.1.2.). Nestas regiões de baixas densidades as distâncias Cr—O são maiores, diminuindo a influência dos ligantes sobre as transições eletrônicas, que são deslocadas para energias menores. Os "ombros" próximos de 740 e 880 nm, observados no espectro da amostra com

tratamento térmico em 505 °C durante 5,5 horas (espectro (d) da Fig. 35) são, possivelmente, devido aos íons Cr^{3+} nestas regiões de baixas densidades. Como esta amostra possui um número grande de núcleos cristalinos, visto a sua elevada opacidade, podemos considerar que a fração em volume de regiões com baixa densidade seja suficientemente grande, de modo que nela possam estar distribuídos um número elevado de íons que possibilitem a ocorrência dos ombros no seu espectro de absorção.

A partir de possíveis distorções na distribuição da nuvem eletrônica sobre o íon Cr^{3+} , concluímos que este íon é coordenado por seis oxigênios não-ponteantes (sítio com simetria octaédrica distorcida) se as cargas efetivas dos ligantes e do íon metálico tiverem valores de modo a haver neutralização de cargas elétricas locais, tornando, assim, todo o vidro eletricamente neutro. A mesma idéia foi aplicada para Nd^{3+} , cuja coordenação é devida a 6 a 8 oxigênios não-ponteantes, e poderia ser também extendida aos íons modificadores, Na^+ e Ca^{2+} , cuja coordenação é maior que 5 oxigênios não-ponteantes (Tab. 6).

Possivelmente os íons Cr^{3+} e Nd^{3+} sejam agentes nucleantes no vidro 2N1C3S pois amostras submetidas a tratamentos térmicos prolongados em temperaturas onde a taxa de nucleação é baixa, p. ex. 450 °C (Fig. 12), não apresentaram uma cristalização superficial tão acentuada quanto a do vidro sem dopantes (Fig. 32). Então, em princípio, é possível fazer com que todos os íons Cr^{3+} e Nd^{3+} sejam incorporados aos núcleos cristalinos com tratamentos térmicos apropriados.

Espectroscopias no infravermelho e Raman. Espectros Raman e infravermelho fornecem diretamente informações sobre as frequências dos modos vibracionais no material. Entretanto, estas técnicas não permitem determinar de maneira imediata quais são estes modos normais de vibração. Para um material amorfo, como o vidro, a dificuldade é maior devido a ausência de simetria de translação da sua estrutura, verificada apenas em cristais. Então, a partir do prévio conhecimento de alguns aspectos da estrutura do material vítreo, como a geometria das unidades estruturais, a maneira como elas estão interligadas, e também dos modos normais de vibração destas unidades, é possível tentar definir os modos responsáveis pelas bandas nos espectros infravermelho e Raman. Foi assim que procedemos neste trabalho com relação ao vidro 2N1C3S, ou seja, conhecemos algumas características da estrutura deste vidro e sabemos que as unidades estruturais responsáveis pelas bandas em frequências elevadas nos espectros infravermelho e Raman são

devidas, essencialmente, a tetraedros de sílica, cujos modos normais de vibração são conhecidos (Fig. 45). Verificamos, entretanto, que os modos vibracionais de um tetraedro de sílica isolado sofre um certo grau de deformação na medida em que estas unidades são interligadas para formar o vidro (Fig. 65). Foi então necessário introduzir pequenas distorções nos modos vibracionais do tetraedro de sílica de modo a ajustá-los à estrutura do vidro em questão.

A introdução de íons modificadores numa estrutura vítrea altera tanto a estrutura como as frequências das vibrações, sendo inclusive possível o desaparecimento e a criação de novos modos vibracionais [123].

No espectro Raman do vidro 2N1C3S verificamos que as bandas acima de 800 cm^{-1} podem ser decompostas em quatro bandas com forma de gaussiana (Fig. 52), e foi possível associar cada uma destas bandas a vibrações de estiramento das ligações silício-oxigênio em tetraedros de sílica com 1 a 4 oxigênios não-ponteantes. A banda Raman com máximo em 625 cm^{-1} foi decomposta em duas bandas com forma de gaussianas (Fig. 52) às quais atribuímos vibrações longitudinais e transversais dos oxigênios nas ligações Si-O-Si.

As pequenas diferenças nos espectros Raman de vidros de metasilicatos de sódio e cálcio (Fig. 55) são atribuídas às variações nas concentrações de sódio e cálcio, podendo ambos íons modificadores serem considerados equivalentes, apesar de terem características físico-químicas diversas.

O estudo comparativo de espectros Raman de vidros cuja composição é modificada gradativamente fornece mais alternativas para determinação dos fatores que influem nas frequências das vibrações dos átomos constituintes, e para tentar identificar os modos vibracionais. Neste sentido, foi possível obter informações mais precisas com relação à contribuição dos íons cromo e neodímio para o espectro do vidro 2N1C3S (Figs. 57 e 58). E com o estudo comparativo dos espectros Raman de uma amostra do vidro 2N1C3S com cromo, para diferentes comprimentos de onda de excitação, foi possível observar a ocorrência do efeito Raman pré-ressonante devido aos íons cromato (Fig. 62). Do espectro de absorção ótica deste complexo iônico dissolvido no vidro 2N1C3S podemos prever a ocorrência do efeito Raman ressonante se a amostra for excitada com a linha 3638 Å do laser de Ar^+ , que praticamente coincide com o máximo de uma banda de absorção. O efeito Raman ressonante é conhecido para amostras policristalinas de K_2CrO_4 [136, 137].

Possivelmente devido ao arranjo experimental empregado, não foi possível obter espectros Raman de amostras de vidro $2\text{NiO} \cdot 3\text{S}$ contendo núcleos cristalinos. Esperávamos obter bandas estreitas, características de uma estrutura cristalina [124], superpostas às bandas mais largas da matriz vítrea. Mas para medir estas bandas deve ser encontrado um posicionamento apropriado da amostra em relação ao feixe incidente e ao espectrômetro.

Considerações Finais. Os resultados das medidas experimentais realizadas no vidro $2\text{NiO} \cdot 3\text{S}$, sem e com tratamento térmico, sem e com dopantes, foram satisfatórios no sentido de terem possibilitado uma melhor compreensão dos fenômenos e efeitos — óticos, mecânicos, térmicos, vibracionais — que podem ocorrer neste material. O emprego de outras técnicas experimentais permitirão obter novos resultados que poderão confirmar, refutar ou reforçar as conclusões que apresentamos no presente trabalho. Dentre as diversas técnicas possíveis, gostaríamos de mencionar: ressonância paramagnética eletrônica (EPR), espectroscopia Mössbauer [138], luminescência, espectroscopia resolvida no tempo, e estreitamento de linha de fluorescência. Resultados de outras medidas viriam aumentar nossos conhecimentos sobre as propriedades destes materiais. Podemos mencionar medidas de dureza, de viscosidade em função da temperatura e isotérmica [34], microanálises químicas, e mesmo novas medidas de DSC, ou DTA, para tentar determinar curvas de nucleação cristalina [139], e ainda determinar a energia de ativação para o crescimento de cristais partir de três ou mais picos de cristalização.

APÊNDICE A

ESPECTROS RAMAN EM FREQUÊNCIAS MUITO BAIXAS DEVIDO A MODOS VIBRACIONAIS SUPERFICIAIS EM MICROCRISTAIS

Em 1985, Boukenter et al. [140] publicaram um trabalho mostrando a ocorrência de pequenas bandas em frequências abaixo de 10 cm^{-1} nos espectros Raman de vidro de cordierita contendo microcristais. Estas bandas foram atribuídas a modos vibracionais esferoidal e torsional na superfície dos microcristais [57].

Sendo D o diâmetro, e v_l e v_t as velocidades acústicas longitudinal e transversal, respectivamente, nos microcristais, as frequências dos modos esferoidal, $\tilde{\nu}_{\text{max}}^s$, e torcional, $\tilde{\nu}_{\text{max}}^t$, são dadas pelas expressões:

$$\tilde{\nu}_{\text{max}}^s \approx \frac{0,7 v_l}{D \cdot c} , \quad (\text{A.1})$$

e

$$\tilde{\nu}_{\text{max}}^t \approx \frac{0,85 v_t}{D \cdot c} , \quad (\text{A.2})$$

onde c é a velocidade da luz. Portanto, estas equações fornecem as frequências dos máximos das bandas para polarização HH e HV, respectivamente, dos espectros Raman.

Segundo as eqs. (A.1) e (A.2), estas bandas se deslocam para frequências menores com o aumento do diâmetro dos microcristais, o que foi observado por Duval et al. [57].

Após estas publicações surgiram outros trabalhos sobre o mesmo efeito em diversos vidros contendo microcristais [58, 59, 141-143] e em aerogéis de sílica [144]. Além disto, espectros Raman em frequências muito baixas estão sendo usados

para estudar propriedades fractais em aerogéis de sílica [145], polímeros [146] e partículas coloidais [147].

A técnica se mostrou atrativa no sentido de ser um método alternativo para determinar o tamanho médio dos microcristais no vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ (2N1C3S), já que as bandas Raman em frequências muito baixas são, geralmente, devidas a partículas menores de 700 Å, difíceis de serem medidas, mesmo com microscopia eletrônica. Segundo as eqs. (A.1) e (A.2), os únicos parâmetros necessários são as velocidades acústicas e as frequências dos máximos das bandas.

Realizamos então medidas ultrasônicas em amostras totalmente cristalizadas do vidro 2N1C3S para determinar v_l e v_t (Secção 3.4.4). E também preparamos amostras do vidro submetendo-as a tratamentos térmicos entre 430 e 455°C durante 50 a 400 horas, para medidas de espectroscopia Raman em frequências muito baixas.

Para $v_t = 3610$ m/s (ver Tab. 3), e supondo microcristais com diâmetro de 300 Å, a banda Raman deve estar próximo de $\tilde{\nu}_{\text{RDX}}^T = 3,4$ cm^{-1} . Tentativas para obter espectros até 3 cm^{-1} foram efetuadas no Departamento de Física da UFCe, em Fortaleza, pelo Prof. Dr. Rui M. Almeida, no Centro de Física Molecular do Instituto Superior Técnico, em Lisboa (Portugal) e pelos Profs. Dr. B. Champagnon e G. Boulon, na Universidade de Lyon I, em Villeurbanne (França). Os resultados não foram satisfatórios, apesar da qualidade excepcional dos equipamentos empregados.

Podemos apontar algumas causas para estas medidas mal sucedidas:

- 1) Núcleos cristalinos com diâmetros inadequados.
- 2) Número reduzido de núcleos.
- 3) Diferença pequena entre os módulos elásticos dos núcleos e da matriz vítrea (ver Secç. 3.4.4).

Núcleos cristalinos menores que o comprimento de onda da radiação incidente, λ_i , não produzem espalhamento de luz, e núcleos muito grandes têm frequências vibracionais superficiais muito próximas da linha Rayleigh.

Se o número de núcleos com tamanho da ordem de λ_i é muito pequeno, a intensidade Raman será igualmente pequena.

Em todos trabalhos mencionados acima ocorre que as partículas cristalinas, ou poros nos aerogéis, apresentam módulos elásticos que contrastam com os da matriz vítrea. No caso da cordierita, os microcristais têm a composição do espinélio MgCr_2O_4 — MgAl_2O_4 , que são muito mais duros que o vidro circundante

modificado [57]. Geralmente ocorre também uma considerável variação na composição dos microcristais em comparação com a do vidro. Estes parecem ser os principais requisitos para observar as bandas Raman em frequências muito baixas devido a modos vibracionais superficiais em microcristalitos. Os microcristais no vidro ZN1039 não preenchem completamente estes requisitos, pois as composições de ambas fases podem ser consideradas iguais (Seção 3.2.3).

Reconhecemos serem ainda necessário estudos relacionados com a definição de outras condições para ocorrência das referidas bandas. Entre elas podemos questionar sobre a influência do acoplamento elasto-mecânico entre microcristalitos e matriz vítrea, o que consiste num problema de interface.

APÊNDICE B

PROCEDIMENTOS NA FABRICAÇÃO DOS VIDROS,
SUAS COLORAÇÕES E AS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS
A QUE FORAM SUBMETIDOS

Aqui descrevemos alguns detalhes da fabricação dos vidros com composição $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (2N1C3) utilizados neste trabalho.

Todos os reagentes tinham grau de pureza nominal acima de 98%.

Para preparar a maioria dos vidros empregamos sílica na forma de areia para vidraria (AB 90BTF), produzida pela Mineração Jundú S. A. A principal impureza desta areia é o ferro, presente numa quantidade próxima de 0,02%. O teor de ferro foi reduzido através de lavagem da areia em solução de ácido clorídrico (50% em volume em um litro de água). O recipiente empregado foi um becker de Pirax com capacidade para 2000ml. A solução ácida contendo a areia foi aquecida até uma temperatura de 90°C durante aproximadamente 2 horas, e agitada manualmente empregando-se um bastão de vidro. Posteriormente, a areia foi lavada sucessivamente em água destilada para eliminação do ácido. A presença de íons cloro podia ser constatada deixando-se cair algumas gotas de solução de nitrato de prata na água usada, que adquiria assim uma coloração leitosa. Após a eliminação do ácido, a areia foi secada em estufa a 80°C durante 1 a 2 dias, e então armazenada em frasco hermético para evitar a contaminação.

Geralmente preparamos entre 50 e 150 g de cada vidro relacionado na Tabela 1. Em alguns casos preparamos entre 300 e 400 g de vidro.

Em seguida apresentamos algumas particularidades na preparação dos vidros, suas colorações finais e as técnicas experimentais a que foram submetidas amostras dos mesmos. O procedimento geral para a fusão dos vidros está descrita na Seção 2.2.

Vidro #1: Puro

Vertido sobre chapa de ferro e prensado com disco de aço para resfriamento rápido.

Coloração: levemente esverdeada.

Técnica experimental: difratometria de raios-X em amostras com diferentes tratamentos térmicos (Fig. 19).

Vidro #6: HNO_3 ; cromo

Antes de fundir os reagentes, adicionamos ácido nítrico à mistura, no cadinho de platina. Usamos 1 ml de ácido para cada 250 g de reagentes. Com isto, esperávamos que o ácido, após volatilizado e decomposto no forno, acima de 800°C , capturasse impurezas óticas, como o ferro, eliminando-as dos reagentes na forma de nitratos.

O vidro foi vertido sobre chapa de ferro e prensado com disco de aço.

Coloração: amarelo-esverdeada.

Portanto, esta coloração é um indicio de que o ácido nítrico não desempenhou o papel desejado, pelo menos neste caso. Esperávamos que todos os vidros puros fossem incolores.

À uma pequena quantidade do vidro no cadinho adicionamos um pouco de óxido de cromo. Homogeneizamos o vidro refundindo-o após algumas vertidas sobre chapa de ferro.

Coloração: amarelo-esverdeada intensa.

Técnica experimental: absorção ótica (para verificar a posição das bandas de absorção do Cr^{+6} , como mostrado na Fig. 37).

Vidro #8: Puro

O vidro foi vertido em água contida num tubo de PVC, com diâmetro de 4" e 80 cm de comprimento. O resfriamento brusco provocava fragmentação no vidro, de modo que podíamos homogeneizá-lo melhor, além da agitação mecânica durante a fusão. Algumas desvantagens deste processo de resfriamento: tempo longo gasto na recuperação dos pedaços de vidro, e possível alteração na composição do vidro devido à lixiviação pela água.

Coloração: incolor.

Técnica experimental: espectroscopia Raman em amostras com diferentes tratamentos térmicos (Fig. 54).

Vidro #9: Puro

Vertido sobre chapa de ferro e prensado com disco de aço.

Coloração: incolor.

Técnicas experimentais: absorção ótica (Fig. 9), e espectroscopia Raman (figs. 50 e 56).

Vidro #10: Cromo

Adicionamos aos reagentes de partida 1% em peso do material resultante da calcinação de nitrato de cromo em cadinho de alumina 99% a 130°C durante 2 horas. Supusemos que o material resultante é o óxido de cromo (III).

Coloração: verde intenso.

Técnica experimental: absorção ótica (Fig. 34).

Vidro #11: Neodímio

Em relação à quantidade de vidro a ser obtida, adicionamos 1% em peso de Nd_2O_3 aos reagentes de partida.

O vidro foi vertido sobre chapa de ferro e prensado com disco de aço para resfriamento rápido.

Coloração: róseo-azulado.

Técnicas experimentais: absorção ótica (Fig. 38), espectroscopia Raman (figs. 56 e 61) e densidade de massa (Tab. 2).

Vidro #12b: Cromo

Empregamos 1% em peso de óxido de cromo resultante da calcinação do nitrato de cromo (ver vidro #10). Verificamos que o material resultante desta calcinação era higroscópico, o que é característico do óxido de cromo (VI). Possivelmente a calcinação não tenha sido completada, ou ocorreu a oxidação de Cr^{3+} para Cr^{6+} .

O vidro foi vertido sobre chapa de ferro e prensado com disco de aço.

Coloração: verde intenso.

Técnicas experimentais: absorção ótica (figs. 35 e 36), e espectroscopias no infravermelho e Raman (figs. 56, 60 e 62).

Vidro #13: Cromo

O cromo foi adicionado aos reagentes de partida na forma de nitrato, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Ao colocar a mistura no forno esperávamos que ocorresse uma reação de decomposição do tipo:

Adicionamos 5,27% em peso do nitrato de modo a resultar em 1,0% em peso de óxido de cromo (III).

O vidro foi vertido sobre chapa de ferro e prensado com disco de aço.

Coloração: verde intenso.

Técnica experimental: densidade de massa (Tab. 2).

Vidro #22: Puro

Este vidro foi fundido com areia não lavada, e vertido tanto sobre chapa de ferro como também em moldes padrões para resfriamento livre (figs. 15 e 16).

Coloração: amarela-esverdeada fraca.

Técnicas experimentais: ultrassom (Tab. 3), DSC (figs. 22 e 23), espectroscopias no infravermelho e Raman (Fig. 53), densidade de massa (Tab. 2) e difratometria de raios-X (Fig. 20).

APÊNDICE C

ANÁLISE QUÍMICA DO VIDRO 2N1C3S

Foi determinada a composição do vidro #22, moído, através de análise química empregando diferentes técnicas experimentais. A fórmula química do vidro é $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (2N1C3S).

Na Tabela 9 estão indicadas as concentrações teóricas e as medidas dos óxidos constituintes do vidro.

TABELA 9. Concentrações dos óxidos constituintes do vidro 2N1C3S (#22) obtidas experimentalmente, e comparadas com os valores teóricos, em porcentagem de peso.

óxidos	composição teórica	composição experimental
Na_2O	34,43	34,84 ^(a)
CaO	15,35	15,54 ^(b)
Si_2O	50,22	48,01 ^(c)
TOTAL	100,00	98,34

^(a) fotometria de chama;

^(b) titulometria com EDTA;

^(c) gravimetria.

Estes resultados foram obtidos no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos (São Carlos, SP).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZARZYCKI, J. — Les verres et l'état vitreux, Paris, Masson, 1982.
2. RAWSON, H. — Inorganic glass-forming systems, London, Academic Press, 1967.
3. Materials Advisory Board, Nat. Acad. Sci. Res. Council MAB-243 (1968).
4. WONG, J & ANGELL, C. A. — Glass-structure by spectroscopy, New York, Marcel Dekker, 1976.
5. EABCOCK, C. L. — Silicate glass technology methods, New York, John Wiley & Sons, 1977.
6. SCHOLZE, H. — Le verre — nature, structure et propriétés, 2 ed., Paris, Institut du Verre, 1980.
7. STRNAD, Z. — Glass-ceramic materials (Glass Science and Technology, vol. 8), Amsterdam, Elsevier, 1986.
8. WEINBERG, M. C.; UHLMANN, D. R.; ZANOTTO, E. D. — *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 2054 (1989).
9. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. — Introduction to ceramics, 2 ed., New York, John Wiley & Sons, 1976.
10. FRENKEL, J. — The kinetic theory of liquids, Oxford, Clarendon Press, 1946.
11. STANWORTH, J. E. — Physical properties of glass, Oxford, Clarendon Press, 1950.
12. STAVELEY, L. A. K. — In: The vitreous states, Glass Delegacy of the University of Sheffield, p. 85-90, 1955.
13. TURNBULL, D. — In: SEITZ, F. & TURNBULL, D., ed. Solid state physics. New York, Academic Press, v. 3, p. 226-306, 1956.
14. TURNBULL, D. & COHEN, M. H. — *J. Chem. Phys.* **29**, 1049 (1956).
15. TURNBULL, D. & COHEN, M. H. — In: MACKENZIE, J. D. ed. Modern aspects of the vitreous state, London, Butterworths, v.1, 1960.
16. TURNBULL, D. — *Contemp. Phys.* **10**, 473 (1969).
17. UHLMANN, D. R. — *J. Phys. Colloq.* **C9 43**, C9-175 (1982).
18. SCHIFFNER, U. & PANNHORST, W. — *Glastech. Ber.* **60**, 211 (1987).
19. TURNBULL, D. & FISHER, J. C. — *J. Chem. Phys.* **17**, 71 (1949).
20. MEYER, E. — *J. Cryst. Growth* **74**, 425 (1986).
21. MEYER, E. — *J. Non-Cryst. Solids* **102**, 148 (1988).

22. MEYER, E. — *J. Non-Cryst. Solids* **107**, 163 (1989).
23. ZANOTTO, E. D. — *J. Non-Cryst. Solids* **89**, 361 (1987).
24. HAMMEL, J. J. — *J. Chem. Phys.* **46**, 2234 (1967).
25. JAMES, P. F. — *Phys. Chem. Glasses* **15**, 95 (1974).
26. FOKIN, V. M.; KALININA, A. M.; FILIPOVICH, V. N. — *Sov. J. Glass Phys. Chem.* **6**, 100 (1980).
27. KASHCHIEV, D. — *Surf. Sci.* **14**, 209 (1969).
28. MOIR, G. K. & GLASSER, F. P. — *Phys. Chem. Glasses* **15**, 6 (1974).
29. KALININA, A. M.; FILIPOVICH, V. N.; FOKIN, V. M. — *J. Non-Cryst. Solids* **38&39**, 723 (1980).
30. FOKIN, V. M.; KALININA, A. M.; FILIPOVICH, V. N. — *J. Cryst. Growth* **52**, 115 (1981).
31. FOX, K. E.; FURUKAWA, T.; WHITE, W. B. — *Phys. Chem. Glasses* **23**, 169 (1982).
32. NATH, P. & DOUGLAS, P. W. — *Phys. Chem. Glasses* **6**, 197 (1965).
33. WEAST, R. C. ed. — *CRC handbook of chemistry*. 65ed. Boca Raton, CRC Press. p. F-10, 1984-1985.
34. McMILLAN, P. W. — In: "Advances in nucleation and crystallization in glasses", Columbus, Ohio, Am. Ceram. Soc., p. 224-50, 1971.
35. McMILLAN, P. W. — *Glass Technol.* **15**, 5 (1974).
36. SCHERER, G. W. — *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 59 (1983).
37. BERRY, L. G. ed. — *Powder diffraction file (inorganic volume)*, JCPDS, 1983.
38. McCLUNE, W. F. ed. — *Powder diffraction file - search manual - Hanawalt methods, inorganic*, JCPDS, 1983.
39. WYCKOFF, R. W. G. & MOREY, G. W. — *Am. J. Sci.* **12**, 419 (1926).
40. KRÖGER, C. & BLÖMER, J. — *Z. anorg. allg. Chem.* **280**, 51 (1955).
41. NBS Mono. 25, Sec. 10, 48 (1972).
42. McDONALD, W. S. & CRUICKSHANK, D. W. J. — *Acta Cryst.* **22**, 37 (1967).
43. GRUND, A. & PIZY, M. M. — *Acta Cryst.* **5**, 837 (1952).
44. KASAP, S. O. & YANNAKOPOULOS, S. — *J. Mater. Res.* **4**, 893 (1989).
45. MARTENS, R. M. — *Kalorimetrische Untersuchung der kinetischen Parameter in Glastransformations-Bereich bei Gläsern im System Diopsid-Anorthit-Albit und bei einem NBS-710-Standardglass. Frankfurter Geowissenschaftliche Arbeiten, Serie C — Mineralogie, Band 4; Frankfurt, Johann Wolfgang Goethe — Universität, 1985.*
46. MATUSITA, K. & SAKKA, S. — *J. Non-Cryst. Solids* **38&39**, 741 (1980).
47. MAHADEVAN, S.; GIRIDHAR, A.; SINGH, A. K. — *J. Non-Cryst. Solids* **88**, 11 (1986).
48. BANSAL, N. P. & HYATT, M. J. — *J. Mater. Res.* **4**, 1257 (1989).

49. BANSAL, N. P.; BRUCE, A. J.; DOREMUS, R. H.; MOYNIHAN, C. T. — *J. Non-Cryst. Solids* **70**, 379 (1985).
50. MOYNIHAN, C. T.; EASTEAL, A. J.; WILDER, J.; TUCKER, J. — *J. Phys. Chem.* **78**, 2673 (1974).
51. DeBOLT, M. A.; EASTEAL, A. J.; MACEDO, P. B.; MOYNIHAN, C. T. — *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, 16 (1976).
52. KASAP, S. O. & JUHASZ, C. — *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **81**, 811 (1985).
53. DOREMUS, R. — *Glass science*, New York, John Wiley & Sons, 1973.
54. TATSUMISAGO, M.; ANGELL, C. A.; AKAMATSU, Y.; TSUBOI, S.; TOHGE, N.; MINAMI, T. — *Appl. Phys. Lett.* **55**, 600 (1989).
55. KOMATSU, T.; OHKI, T.; MATSUITA, K.; YAMASHITA, T. — *J. Ceram. Soc. Jpn.* **97**, 247 (1989).
56. MOYNIHAN, C. T.; CHUNG, K. -H.; GAVIN, D. L.; BRUCE, A. J.; GBOGI, E. O.; BOULOS, M. — *Metallic halide optical glasses: synthesis and characterization of IR transmitting fluoride glasses*, RADC — TR — 82 — 264 final technical report; Washington, Catholic University of America, 1982.
57. DUVAL, E.; BOUKENTER, A.; CHAMPAGNON, B. — *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2052 (1986).
58. OVSYUK, N. N.; GOROKHOV, E. B.; GRISHCHENKO, V. V.; SHEBANIN, A. P. — *JEPT Lett.* **47**, 298 (1988).
59. MALINOVSKY, V. K.; NOVIKOV, V. N.; SOKOLOV, A. P.; DODONOV, V. G. — *Solid State Commun.* **67**, 725 (1988).
60. VAN VLACK, L. H. — *Princípios de ciência dos materiais*, São Paulo, Edgard Blücher, 1970.
61. LANDAU, L. D. & LIFSHITZ, E. M. — *Theory of elasticity*, London, Pergamon Press, 1959.
62. SNEDDON, I. N. & BERRY, D. S. — "The classical theory of elasticity". In: FLÜGGE, S. ed., *Handbuch der physik*, Berlin, Springer Verlag. v. 6, 1958.
63. TRUELL, R.; ELBAUM, C.; CHICK, B. B. — *Ultrasonic methods in solid state physics*, New York, Academic Press, 1969.
64. GRIMVALL, G. — *Thermophysical properties of materials*, Amsterdam, North-Holland, 1986.
65. ZIEMATH, E. C.; AEGERTER, M. A.; EIRAS, J. A. — *Determinação do grau de cristalinidade em vitro-cerâmicas através de medidas ultrasônicas*. (Aceito para publicação nas Anais do 34^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1990).
66. FANDERLICK, I. — *Optical properties of glass* (Glass Science and Technology, v. 5), Amsterdam, Elsevier, 1983.

67. RAWSON, H. — Properties and application of glass (Glass Science and Technology, v. 3), Amsterdam, Elsevier, 1980.
68. PAUL, A. — *Phys. Chem. Glasses* 15, 91 (1974).
69. SCHREIBER, H. D. — *J. Non-Cryst. Solids* 84, 129 (1986).
70. IWAMOTO, N. & MAKINO, Y. — *J. Non-Cryst. Solids* 41, 257 (1980).
71. SCHAEFFER, H. A.; FREY, T.; LÖH, I.; BAUCKE, F. G. K. — *J. Non-Cryst. Solids* 49, 179 (1982).
72. BAMFORD, C. R. — *Phys. Chem. Glasses* 3, 189 (1962).
73. BROWN, R. K. — *J. Am. Ceram. Soc.* 70, C-129 (1987).
74. NATH, P.; PAUL, A.; DOUGLAS, R. W. — *Phys. Chem. Glasses* 6, 203 (1965).
75. BAMFORD, C. R. — Colour generation and control in glass (Glass Science and Technology, v. 2), Amsterdam, Elsevier, 1977.
76. BATES, T. — Modern aspects of the vitreous state, v. 2, c. 5, London, Butterworths, 1962.
77. TANABE, Y. & SUGANO, S. — *J. Phys. Soc. Jpn.* 9, 753, 766 (1954).
78. ANDREWS, L. J.; LEMPICKI, A.; MCCOLLUM, B. C. — *J. Chem. Phys.* 74, 5526 (1981).
79. TISHER, R. E. — *J. Chem. Phys.* 48, 4291 (1968).
80. SIEGEL Jr., G. H. — "Optical absorption of glasses". In: TOMAZAWA, M. & DOREMUS, R. H. eds. Treatise on materials science and technology, New York, Academic Press, v. 12, p. 5, 1977.
81. CARLSON, E. H. & DIEKE, G. H. — *J. Chem. Phys.* 34, 1602 (1961).
82. CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. — *J. Chem. Phys.* 49, 4424 (1968).
83. IMBUSCH, G. F. & KOPELMAN, R. — "Optical spectroscopy of electronic centers in solids." In: YEN, W. M. & SELZER, P. M. eds. Laser spectroscopy of solids, Berlin, Springer Verlag, 1981.
84. LEMPICKI, A.; ANDREWS, L.; NETTEL, S. J.; MCCOLLUM, B. C.; SOLOMON, E. I. — *Phys. Rev. Lett.* 44, 1234 (1980).
85. MAURER, R. D. — In: All-Union Conf. in the glassy state, 4, Leningrad, Proc. PORAI-KOSHITS, E. A., ed. The structure of glass, New York, Consultant Bureau, v. 6 pt. I, p. 111-113, 1966.
86. WHITE, W. B. & KNIGHT, D. — *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 61, 283 (1986).
87. WOOD, D. L.; FERGUSON, J.; KNOX, K.; DILLON, Jr., J. F. — *J. Chem. Phys.* 39, 890 (1963).
88. COMPANION, A. L. — *Ligação química*, São Paulo, Edgard Blücher, 1970.
89. As eletronegatividades dos elementos e o caráter iônico da ligação entre átomos são fornecidos em Tabelas Periódicas dos Elementos mais

- completas como a da Sargent-Welch Sci. Co., Chicago.
90. ILSE, F. E. & HARTMANN, H. — *Z. Phys. Chem.* **197**, 239 (1951).
 91. HAIGHT Jr., G. P.; RICHARDSON, D. C.; COBURN, N. H. — *Inorg. Chem.* **3**, 1777 (1964).
 92. JOHNSON, L. W. & McGLYNN, S. P. — *Chem. Phys. Lett.* **7**, 618 (1970).
 93. BRAWER, S. A. & WHITE, W. B. — *Mat. Res. Bull.* **12**, 281 (1977).
 94. KARLSSON, K. H. — *Glastech. Ber.* **62**, 110 (1989).
 95. VOLF, M. B. — *Chemical approach to glass*, Amsterdam, Elsevier, 1984.
 96. MOZZI, R. L. & WARREN, B. E. — *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 164 (1969).
 97. SHANNON, R. D. — *Acta Crystallogr.* **32**, 751 (1976).
 98. MACKOVČIAK, S.; PATOFLÍČER, J.; PÁTEK, K. — *Phys. Stat. Sol.* **11**, 401 (1965).
 99. POPE, E. J. A. & MACKENZIE, J. D. — *J. Non-Cryst. Solids* **106**, 236 (1989).
 100. SIEVERS, J. — *Z. Phys. B* **45**, 289 (1982).
 101. COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. — *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, 2 ed., New York, Academic Press, 1975.
 102. KITTEL, C. — *Introdução à física do estado sólido*, 5 ed., Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978.
 103. KRISHNAN, R. S. — In: ANDERSON, ed. *The Raman effect*. New York, Marcel Dekker, p. 1, 1971.
 104. MALINOVSKY, V. K. & SOKOLOV, A. P. — *Solid State Commun.* **57**, 757 (1986).
 105. HASS, M. — *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 415 (1970).
 106. LONG, D. A. — *Raman spectroscopy*, London, McGraw-Hill, 1977.
 107. CHANTRY, G. W. — "Polarization theory of the Raman effect". In: ANDERSON, A. ed. *The Raman effect*. New York, Marcel Dekker, p. 49, 1971.
 108. GALEENER, F. L.; LEADBETTER, A. J.; STRINGFELLOW, M. W. — *Phys. Rev. B* **27**, 1052 (1983).
 109. ALMEIDA, R. M. — *J. Non-Cryst. Solids* **106**, 347 (1988).
 110. HECHT, E. & ZAJAK, A. — *Optics*. Reading, MA (USA), Addison-Wesley, 1974.
 111. BEHRINGER, J. — "Observed resonance Raman spectra." In: SZYMANSKI, H. A. ed. *Raman spectroscopy: theory and practice*. New York, Plenum Press, p. 168-223, 1967.
 112. BERNSTEIN, H. J. — "Resonance Raman spectroscopy". In: MATHIEU, J. P. ed. — *International Conference Raman Spectroscopy*, 3. Proc. London, Heyde & Son, p. 305-316, 1973.
 113. ALBRECHT, A. C. & HUTLEY, M. C. — *J. Chem. Phys.* **55**, 4438 (1971).
 114. BRAWER, S. A. — *Phys. Rev. B* **11**, 3173 (1975).

115. TSUNAWAKI, Y.; IWAMOTO, N.; HATTORI, T.; MITSUISHI, A. — *J. Non-Cryst. Solids* **44**, 369 (1981).
116. MICHEL, G. & MACHIROUX, R. — *J. Raman Spectrosc.* **14**, 22 (1988).
117. STAMMREICH, H.; BASSI, D.; SALA, O. — *Spectrochim. Acta* **12**, 403 (1958).
118. MÜLLER, A.; BARAN, E. J.; HENDRA, P. J. — *Spectrochim. Acta A* **25**, 1654 (1969).
119. KEIFER, W. & BERNSTEIN, H. J. — *Appl. Spectrosc.* **25**, 500 (1971).
120. BELL, R. J.; BIRD, N. F.; DEAN, P. — *J. Phys. C* **1**, 239 (1968).
121. ETCHEPARE, J. — *Spectrochim. Acta A* **26**, 2147 (1970).
122. FURUKAWA, T.; FOX, K. E.; WHITE, W. B. — *J. Chem. Phys.* **75**, 3226 (1981).
123. MUKHITDINOVA, I. A. & YANUSH, O. V. — *Sov. J. Glass Phys. Chem.* **15**, 29 (1989).
124. BRAUER, S. A. & WHITE, W. B. — *J. Chem. Phys.* **63**, 2421 (1975).
125. VIRGO, D.; MYSEN, B. D.; KUSHIRO, I. — *Science* **208**, 1371 (1980).
126. PANT, A. K. & CRICKSHANK, D. W. J. — *Acta Cryst. B* **24**, 13 (1968).
127. BRÜCKNER, R.; CHUN, H. U.; GORETZKI, H. — *Glastech. Ber.* **51**, 1 (1978).
128. BRAUER, S. A. & WHITE, W. B. — *J. Non-Cryst. Solids* **23**, 261 (1977).
129. GREAVES, G. N. — *J. Non-Cryst. Solids* **71**, 203 (1985).
130. GREAVES, G. N. — In: International Conference, Frascati - Italy - EXAFS and Near Edge Structures. 1982. Proc. Berlin, Springer Verlag, p. 248-255, 1983.
131. GAN FUXI; HUANG GUOSONG; CHEN SHIZHENG. — *J. Non-Cryst. Solids* **52**, 203 (1982).
132. NELSON, C.; FURUKAWA, T.; WHITE, W. B. — *Mater. Res. Bull.* **18**, 959 (1983).
133. GERVAIS, F.; BLIN, A.; MASSIOT, D.; COUTURES, J. P.; CHOPINET, M. H.; NAUDIN, F. — *J. Non-Cryst. Solids* **89**, 384 (1987).
134. BROWN, D. A.; CUNNINGHAM, D.; GLASS, W. K. — *Spectrochim. Acta A* **24**, 965 (1968).
135. ANDERSON, O. L. — "Determination and some uses of isotropic elastic constantes of polycrystalline aggregates using single-crystal data". In: MASSON, W. P. ed. Physical acoustic. New York, Academic Press, v. 3, pt. B, p. 43-95, 1965.
136. BERNSTEIN, H. J. — In: Advances in Raman spectroscopy, London, Heyde & Son, p. 305-316, 1973.
139. KIEFER, W. & BERNSTEIN, H. J. — In: Advances in Raman spectroscopy, London, Heyde & Son, p. 317-324, 1973.
138. ARAÚJO, M. A.; MOREIRA, J. E.; AEGERTER, M. A.; ZIEMATH, E. C. — Vidros impurificados com íons de ferro, estudados pela espectroscopia

Mössbauer. VII Encontro de Físicos do Nordeste, Natal (RN), out. 1989.

139. RAY, C. S. & DAY, D. E. — *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 439 (1990).
140. BOUKENTER, A.; CHAMPAGNON, B.; DUVAL, E.; WRIGHT, A. F. — *J. Phys. Colloq.* **C8** **46**, C8-443 (1985).
141. CHAMPAGNON, B.; BOUKENTER, A.; DUVAL, E.; MAI, C.; VIGIER, G.; RODEK, E. — *J. Non-Cryst. Solids* **94**, 216 (1987).
142. MALINOVSKI, V. K.; NOVIKOV, V. N.; SOKOLOV, A. P. — *Sov. Phys. Solid State* **29**, 1990 (1987).
143. OVSYUK, N. N.; KRIVOPUTSKAYA, L. M.; SHEBANIN, A. P. — *JETP Lett.* **48**, 678 (1988).
144. ROUSSET, J. L.; DUVAL, E.; BOUKENTER, A.; CHAMPAGNON, B.; MONTEIL, A.; SERUGHETTI, J.; DUMAS, J. — *J. Non-Cryst. Solids* **107**, 27 (1988).
144. SAUVAJOL, J. L.; PELOUS, J.; WOIGNIER, T.; VACHER, R. — *Rev. Phys. Appl. Colloq.* **C4** **24**, C4-167 (1989).
146. BAGRYANSKI, V. A.; MALINOVSKI, V. K.; NOVIKOV, V. N.; PUSHCHAEVA, L. M.; SOKOLOV, A. P. — *Sov. Phys. Solid State* **30**, 1361 (1988).
147. DUVAL, E.; MARIOTTO, G.; MONTAGNA, M.; PILLA, O.; VILIANI, G.; BARLAND, M. — *Europhys. Lett.* **3**, 333 (1987).