UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ANÁLISE DA RELAXAÇÃO DE TENSÃO UNIAXIAL EM VIDROS DE FLUORETOS

USP/IFSC/SBI
8-2-001226

ALEXANDRE MACHADO FERRAZ

Orientador: Prof. Dr. Younès Messaddeq

Dissertação apresentada à Área Interunidades de São Carlos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

São Carlos - 1998

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Ferraz, Alexandre Machado
Análise de relaxação de tensão uniaxial em vidros de fluoretos/Alexandre Machado Ferraz.—São Carlos, 1998.
92 p.

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

Orientador: Prof. Dr. Younès Messaddeq

1. Relaxação de tensão. 2. Vidros de Fluoretos.
I. Título.

Área Interunidades
Ciência e Engenharia de Materiais
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369
CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil
Tel/Fax: (016) 273-9777
E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **ALEXANDRE MACHADO FERRAZ,** APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 31/07/1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. *Younes Messaddeq* (UNESP)

Prof. Dr. *Celso Valentin Santilli* (UNESP)

Prof. Dr. *José Pedro Donoso Gonzalez* (IFSC-USP)

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

À minha noiva
Eliane Araújo,

aos meus pais
Mário e *Terezinha*,

aos meus irmãos
Inês, *Mário* e *Sérgio*,

ao meu cunhado
Ciro,

às minhas cunhadas
Eunice e *Patrícia*,

ao meu sobrinho
Cauli,

a todos familiares

e ao meu irmão
Marcelo in memorian

Aos colegas do Grupo de Materiais Fotônicos do Instituto de Química – UNESP – Araraquara pela amizade e companheirismo com que sempre fui recebido.

Aos colegas do grupo de materiais *Suzana*, *Cristiane*, *Sandra*, *Maurício*, *Silvana*, *Neto* e *Bill* pelo companheirismo demonstrado.

Aos técnicos *Geraldo*, *Paulinho*, *Jorge* e *Simone* pelo suporte técnico prestado.

Aos técnicos do IFSC *Ferro* e *João* do Laboratório de Manutenção Eletrônica; *Carlinhos* e *Mauro* da Oficina Mecânica; *Luiz Antonio* da Oficina de Ótica e *Cássio* do grupo de crescimento de cristais pela disposição e competência com que sempre me atenderam durante o desenvolvimento deste trabalho.

Às *bibliotecárias* das Bibliotecas do IFSC, do IQSC, da EESC, do ICMSC, do CDCC, da UFSCar e Municipal que sempre atenderam com competência e respeito nos momentos que utilizei os respectivos acervos bibliográficos.

Às secretárias *Cristina Márcia Pessa Fonseca* e *Ana Paula Bueno* pela digitação desta e outras versões do trabalho.

Aos serviços prestados pela *Sonia*, *Raul*, *Daniela* e *Gustavo* durante a realização das fotocópias deste trabalho.

Às secretárias *Wladerez* e *Ivani* da seção de alunos; *Isabel*, secretária do grupo de materiais, pelo pronto atendimento com que sempre fui recebido.

À *Silvana* e ao *Mauro* do IQSC pela realização das medidas de espectroscopia na região do infravermelho.

Ao Engº *Marcelo Assunção*, da Microscopia Eletrônica, pela amizade, companheirismo e realização das medidas de microscopia eletrônica.

À minha noiva *Eliane Araújo*, aos meus pais *Mário* e *Terezinha*, aos meus irmãos *Inês*, *Mário* e *Sergio*, ao meu cunhado *Ciro*, às minhas cunhadas *Eunice* e *Patrícia*, ao meu sobrinho *Cauli* e a todos familiares, pelo carinho, amizade, confiança e apoio, durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao suporte financeiro da TELEBRÁS, CAPES E CNPq.

ÍNDICE

ÍNDICE i

LISTA DE FIGURAS iv

LISTA DE TABELAS vi

RESUMO vii

ABSTRACT viii

INTRODUÇÃO 01

CAPÍTULO 1: VIDROS DE FLUORETOS 04

1.1 FORMAÇÃO VÍTREA 04

1.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS 08

1.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS 12

CAPÍTULO 2: ENSAIO DE RELAXAÇÃO DE TENSÃO: COMPORTAMENTO TERMOREOLOGICAMENTE SIMPLES – TRS 15

CAPÍTULO 3: TÉCNICAS E FUNDAMENTOS 18

3.1 PRINCÍPIOS BÁSICOS DA ELIPSOMETRIA 18

3.1.1 Estado de Polarização da Luz Monocromática 18

3.1.2 Estado de Polarizaçào da onda Quase-Monocromática 21

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

3.1.3 Vetor de Jones e Representação de Qualquer Estado de Polarização 22

3.1.4 Parâmetros de Stokes e Matriz Coerência 24

3.1.5 Formalismos de Jones e Muller 27

3.2 ANÁLISE TÉRMICA (DSC) 29

3.3 REFRATOMETRIA 32

CAPÍTULO 4: PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 36

4.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS 36

4.1.1 Síntese dos Vidros de Fluoretos 36

4.1.2 Preparação das Amostras 38

4.1.3 Polimento 39

4.2 MONTAGEM EXPERIMENTAL DO MICROELIPSÔMETRO 39

4.2.1 Descrição do Microelipsômetro através de Matrizes de Müller 45

4.2.2 Aquisição de Dados 51

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES 53

5.1 AMOSTRAS PREPARADAS 53

5.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS 53

5.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS 55

5.3.1 Índice de Refração 55

5.3.2 Espectroscopia de Transmissão na Região do Infravermelho 56

5.3.3 Espessura das Amostras Obtidas 57

5.3.4 Densidade 57

5.4 CALIBRAÇÃO DO MICROELIPSÔMETRO 58

5.4.1 Sinal do Detector Sem Amostra 58

5.4.2 Sinal do Detector Com Amostra 61

5.4.3 Calibração do Sistema 62

5.5 CURVAS DE RELAXAÇÃO DE TENSÕES 65

5.5.1 Medidas feitas no ar 65

5.5.2 Medida feita sob Atmosfera Controlada 69

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura 71

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS 75

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 77

APÊNDICES 81

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1 - Super-resfriamento de um líquido 09

Figura 2 - Espectro de transmissão de diversos materiais 13

Figura 3 - Relaxamento de tensões para materiais viscoelásticos E, módulo de Young; t, tempo; t_o, tempo inicial de medida; ε_o, deformação constante; σ, tensão uniaxial aplicada 16

Figura 4 - Comportamento termoreologicamente simples, ψ, curva de tensão normalizada; T_1, T_2 e T_3, temperaturas do material; ab e cd, intervalos de tempo com o mesmo valor de ψ 17

Figura 5 - Luz elipticamente polarizada 20

Figura 6 - Sistema ótico com um elemento 27

Figura 7 - Sistema ótico com N elementos 28

Figura 8 - Diagrama esquemático de um sistema de DSC 30

Figura 9 - Ângulo limite 34

Figura 10 - Ângulo da luz emergente da prisma 34

Figura 11 - Microelipsômetro desenvolvido para medir a relaxação de tensões uniaxiais em vidros de fluoretos 40

Figura 12 - Aparato experimental para ensaio de relaxação de tensão 41

Figura 13 - Sistema óptico 42

Figura 14 - Fornos cilíndricos para ensaios de relaxação de tensão 44

Figura 15 - Análise Exploratória Diferencial (DSC) 54

Figura 16 - Espectro de transmissão na região do IV 56

Figura 17 - Calibração do Microelipsômetro através da rotação da lâmina $\lambda/4$; R_δ, razão medida sem amostra; θ, ângulo da lâmina $\lambda/4$. 63

Figura 18 - Calibração do Microelipsômetro com o bloco de sílica como amostra; R_δ, razão com amostra no sistema ótico; δ, defasagem. 64

Figura 19 - Relaxação de Tensão no ar: (◆) à 249°C e (■) à 260°C. Amostra A_2 65

Figura 20 - Relaxação de Tensão no ar. Amostra A_1: (▼) 281°C e (◆) 275°C; Amostra A_2: (▲) 270°C 66

Figura 21 - "Master Curve" para o comportamento termoreologicamente simples (TRS) para as temperaturas 260°C, 270°C , 275°C e 281°C 68

Figura 22 - Câmara seca para o ensaio de Relaxação de Tensão 69

Figura 23 - Relaxação da tensão em atmosfera controlada, à 275°C, amostra A_3 70

Figura 24 - Microfotografia de varredura eletrônica, amostra A_4 sobre-aquecimento ("over-shoot") da amostra em 281°C, atmosfera ambiente 72

Figura 25 - Microfotografia de varredura eletrônica, amostra A_1. Após o ensaio de relaxação de tensão à 281°C em atmosfera ambiente 72

Figura 26 - Microfotografia de varredura eletrônica, amostra A_3. Após o ensaio de relaxação de tensão à 275°C em atmosfera controlada 73

LISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela I - Relação entre formação vítrea e energia de dissociação para vidros de fluoretos 07

Tabela II - Melhores composições de vidros fluoroindatos estudados por Messaddeq (1992) 08

Tabela III - Temperaturas características de algumas composições vítreas à base de InF_3 12

Tabela IV - λ de menor dispersão para alguns sistemas vítreos 14

Tabela V - Matérias primas 37

Tabela VI - Grau de Impurezas para o BaF_2 37

Tabela VII - Temperaturas características das amostras preparadas 54

Tabela VIII- Índices de refração das amostras A_1, A_2, A_3 e A_4. Valores com ± 0,001 de precisão 55

Tabela IX - Espessura das Amostras (± 0,01 mm) 57

Tabela X - Massa (g), volume (cm^3) e densidade (g/cm^3) das amostras A_1, A_2, A_3 e A_4 58

RESUMO

O presente trabalho visa o estudo e análise da relaxação de tensão em vidros de fluoroindatos em temperaturas pouco abaixo de *Tg*, temperatura de transição vítrea. Amostras com composição $40InF_3$-$20SrF_2$-$16BaF_2$-$20ZnF_2$-GdF_3-2NaF (mol%) foram preparadas em atmosfera controlada e caracterizadas utilizando-se as técnicas de Calorimetria Diferencial, Microscopia Eletrônica de Varredura, Refratometria, Picnometria e Infra-Vermelho.

A medida da resposta temporal da relaxação de tensão foi realizada por Microelipsometria utilizando um programa de aquisição de dados desenvolvido no presente trabalho, com visualização gráfica e interação com o usuário em tempo real de ensaio. Uma câmara seca, projetada e construída para colocação de um forno cilíndrico em atmosfera controlada, foi utilizada conjuntamente com a adaptação de microelipsômetro.

Durante o processo de relaxação, pequenos sulcos apareceram na superfície do vidro afetando o seu comportamento após um determinado período. Medidas em atmosfera seca mostraram que a umidade é um importante parâmetro no processo de relaxação.

ABSTRACT

Analysis of stress relaxation in fluoroindate Glasses at temperatures slightly lower than the *Tg*, glass transition temperature, have been reported. Glass samples with composition $40InF_3$-$20SrF_2$-$16BaF_2$-$20ZnF_2$-GdF_3-2NaF (mol%) have been prepared under controlled atmosphere and characterized by the following techniques: Differential Scanning Calorimetry, Scanning Electron Microscope, Refractometry, Picnometry and Infra-Red Spectroscopy.

The time response measurement of stress relaxation have been determined by the Microellipsometer technique using a data acquisition program developed in this research, with graphic visualization and interaction with the user at the real time of the experiment. A dry box designed and built for the introduction of a cylindrical forge in controlled atmosphere have been used with a microelipsometer.

During the relaxation process, very small grooves appeared on the glass surface affecting its behaviour after a determined period of time. Measurements in dry atmosphere showed that humidity was an important parameter in the relaxation process.

INTRODUÇÃO

A descoberta de vidros de fluoretos abriu novas perspectivas no desenvolvimento de dispositivos ópticos operando no Infravermelho. Estes vidros tanto apresentam uma boa janela de transmissão no infravermelho médio e um mínimo teórico de perdas ópticas bem abaixo do valor da sílica. Estas propriedades, incentivaram vários pesquisadores a usar estes materiais no infravermelho médio (até 8 μm) (POULAIN, 1992). Sendo crescente o interesse destes materiais para uso em sistemas de comunicação.

Um dos problemas que podem comprometer o uso dos vidros é o surgimento de tensões. Estas podem originar-se na preparação do material devido aos choques térmicos, elementos químicos ou compostos constituintes ou, no caso de fibras óticas, devido às tensões mecânicas ocasionadas durante o puxamento das preformas.

O comportamento mecânico destes materiais tem sido estudado, como a deformação produzida pela tensão versus temperatura e tempo (SCHERER, 1986). Aspectos do comportamento mecânico são conhecidos pelas teorias de elasticidade e viscoelasticidade. A análise da relaxação de

tensão destes materiais em temperaturas levemente abaixo da temperatura de transição vítrea (*Tg*) é de grande importância.

O presente trabalho teve como objetivos caracterizar e analisar, por elipsometria, a relaxação de tensão nestes materiais e desenvolver um equipamento para a realização destes ensaios.

Amostras de composição $40InF_3$ - $20SrF_2$ - $16BaF_2$ - $20ZnF_2$ - $2GdF_3$ - 2NaF (mol %) foram preparadas em atmosfera controlada e caracterizadas, utilizando as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura, picnometria e medida do índice de refração.

Um microelipsômetro já desenvolvido no grupo (BARROS, 1992) foi adaptado para a realização dos ensaios. Em fase de desenvolvimento do equipamento, os primeiros ensaios foram realizados em atmosfera aberta. Calibrou-se o sistema ótico já desenvolvido, projetou-se e construiu-se um novo forno com melhor estabilidade térmica. Desenvolveu-se, ainda, um programa de aquisição de dados com visualização gráfica em tempo real de ensaio. Os ensaios de relaxação de tensão, em atmosfera aberta, mostraram-se críticos para temperaturas próximas de *Tg*, ocorrendo uma cristalização superficial, o que mostrou à necessidade do desenvolvimento de uma câmara seca com gás inerte.

O primeiro capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre os vidros de fluoretos, enquanto o ensaio de relaxação de tensão é abordado no segundo capítulo.

O terceiro capítulo considera os princípios básicos da Elipsometria e descreve as técnicas de Análise Térmica e Refratometria, utilizadas.

No capítulo quatro é apresentado a preparação de amostras e o procedimento experimental, enquanto os resultados e discussões são abordados no capítulo cinco.

CAPÍTULO 1

VIDROS DE FLUORETOS

1.1 – FORMAÇÃO VÍTREA

Ao contrário dos vidros de óxidos, particularmente de silício, que existem como minerais naturais e ocupam posição dominante na ciência dos vidros, os materiais vítreos baseados inteiramente em halogenetos inorgânicos teve um desenvolvimento significativo somente a partir da década de 70.

De modo geral, os vidros de fluoretos podem ser divididos em duas categorias: os que contém BeF_2, chamados de vidros de fluoroberilatos, e aqueles sem BeF_2, conhecidos por vidros de fluoretos de metais pesados. Os vidros baseados em BeF_2 e $ZnCl_2$ são de uso limitado pela extrema higroscopia e toxidade. Estudos sistemáticos por (POULAIN, 1974) em sistemas binários ZrF_4-BaF_2 mostraram a existência de sistema vítreo com a adição de NaF. A partir desta descoberta, várias composições têm sido exploradas por diferentes grupos de pesquisa.

As composições vítreas mais estáveis frente à cristalização compreendem, em geral, sistemas de 4 a 6 componentes. As composições com

base no sistema ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF (ZBLAN) são consideradas as mais estáveis frente à devitrificação.

Um dos princípios direcionadores na investigação de sistemas formadores de vidro tem sido o "princípio da confusão", que relaciona a estabilidade vítrea com o número de componentes vítreos. Isto é, a introdução numa composição vítrea simples de pequenas quantidades de diferentes espécies de fluoretos, aumenta a desordem na rede vítrea.

Assim, quando um sistema vítreo binário A-B é conhecido, espera-se que o ternário A-B-C apresente uma maior região vítrea. A escolha deste terceiro elemento pode, no entanto, ser crítica, conduzindo a sistemas ternários menos estáveis que o binário, por exemplo, a incorporação de oxigênio em vidros fluorozirconatos aumenta a velocidade crítica de resfriamento (MITACHI, 1988) e os ternários ZrF_4 - BaF_2 – MgF_2 e ZrF_4 - BaF_2 - ZnF_2 não são significativamente mais estáveis que o binário ZrF_4 - BaF_2.

O fluoreto de zircônio (ZrF_4) considerado como formador vítreo desta classe de materiais, presente em quantidades de 50-75 mol % nas composições mais estáveis, é incapaz por si próprio de formar vidro, contrariamente aos formadores clássicos como SiO_2 e BeF_2. A adição de um modificador como BaF_2, considerado o mais importante modificador da rede vítrea, papel que lhe é atribuído pelo raio iônico do Ba^{2+} (~ 0,135 nm), análogo ao de F^- (~ 0,136 nm), possibilita, então, a formação vítrea. Outros fluoretos metálicos minoritários que atuam como estabilizadores da rede vítrea (por

exemplo, GaF_3, InF_3) ou como modificadores de algumas das suas propriedades físicas, como a viscosidade e o índice de refração (ZnF_2, CdF_2, PbF_2) são também, por vezes, adicionados.

Um dos primeiros critérios para a formação vítrea, as regras de ZACHARIASEN (1932), nos leva a esperar que apenas dois vidros de halogenetos formariam vidros, os halogenetos BeF_2 e $ZnCl_2$, pois a formação vítrea só ocorreria em sistemas com números de coordenação do formador menor ou igual à 4. SUN (1947), propôs um critério termodinâmico: as ligações de alta energia metal-flúor seriam rompidas com maior dificuldade na fusão; a polimerização e a viscosidade aumentariam com a energia de ligação, resultando em formação da rede e estabilizando estruturas amorfas. O valor da energia média de ligação entre um cátion e o ânion de flúor depende do número de coordenação do cátion e é dado pela razão entre a energia de dissociação da reação:

$$MF_n \rightarrow M(gas) + nF(gas)$$

e o número de coordenação do cátion. Com este critério, BALDWIN (1979) compararam diversos fluoretos e dividiram-nos em formadores, modificadores e intermediários, conforme mostra a Tabela I. Embora outros critérios tenham surgido, eles apresentam falhas e é muito difícil a previsão da formação vítrea em novos sistemas à base de fluoretos.

TABELA I - Relação entre formação vítrea e energia de dissociação para vidros de fluoretos (BALDWIN, 1991)

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

Posterior ao trabalho de Baldwin e Mackenzie, sistemas ternários, quaternários e multicomponente à base de InF_3 têm sido investigados (MESSADDEQ, 1989). A elevada transparência ótica e a alta estabilidade térmica destes sistemas coloca os fluoroindatos como materiais promissores para fabricação de fibras óticas operando à 5 μm. A Tabela II informa algumas das melhores composições, para estabilidade térmica, de vidros fluoroindatos estudados por MESSADDEQ (1990 e 1993). As propriedades óticas e térmicas, baseadas no mesmo estudo, serão apresentadas adiante.

TABELA II - Melhores Composições de Vidros Fluoroindatos Estudados por MESSADDEQ (1990 e 1993)

SIGLAS	InF_3	ZnF_2	SrF_2	BaF_2	MF_n
IZS B Cd	40	20	20	15	5 CdF_2
IZS B Pb	40	20	5	25	10 PbF_2
IZS B C	40	20	20	15	5 CaF_2
IZS B Na	30	30	20	15	5 NaF
IZS B Gd Na	40	20	20	16	2 GdF_3, 2 NaF
IZS B Gd L	40	20	20	17	2 GdF_3, 1 LaF_3

1.2 – PROPRIEDADES TÉRMICAS

O que diferencia o comportamento dos vidros de outros materiais, também, amorfos é a transição vítrea que pode ser compreendida, observando-se

a variação do volume específico, ou entalpia, ou outra variável termodinâmica, como função da temperatura (figura 1).

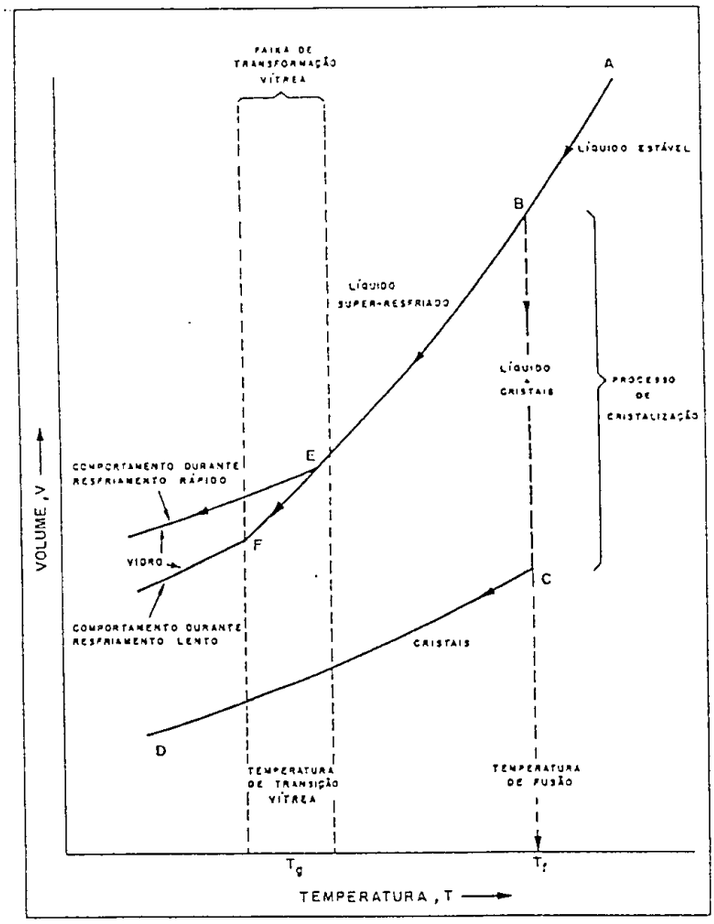


Figura 1 - Super-resfriamento de um líquido (ALVES, 1995).

Do ponto de vista estrutural não existem diferenças significativas entre um sólido amorfo e um líquido. No entanto, no caso de formação de um sólido amorfo ocorre uma mudança de inclinação na curva de volume específico versus temperatura.

A temperatura em que ocorre a mudança de inclinação é denominada temperatura de transição vítrea (*Tg*). Em termos estruturais, pode-se

afirmar que acima da temperatura de transição vítrea ocorrem rearranjos das moléculas enquanto abaixo dela isto não é possível. *Tg* define a temperatura máxima de utilização permitida a um dado sistema, e a sua importância de ordem prática conduziu à utilização dessa temperatura para alguns critérios de estabilidade vítrea. A localização de *Tg*, varia com a taxa de aquecimento ou resfriamento, desta forma torna-se mais apropriado falar em *Tg* como faixa de transição vítrea do que um ponto fixo.

A temperatura de cristalização (*Tx*) é definida como a temperatura da primeira fase cristalina, a formar-se no seio de uma fase homogênea.

O valor de *Tx* corresponde a uma temperatura, à qual a viscosidade do fundido se torna tão baixa que o fenômeno de cristalização se torna possível. Na prática, *Tx* corresponde à temperatura máxima permitida a um sistema vítreo durante o aquecimento que acompanha puxamento de fibras, a partir de preformas ou do fundido, sem que ocorra devitrificação apreciável.

O comportamento de um vidro frente à cristalização pode ser entendido através de ensaios térmicos de DSC/DTA em condições termicamente dinâmicas, com velocidade de aquecimento e resfriamento constantes, onde as transformações físicas dificilmente ocorrerão em condições de equilíbrio termodinâmico; ou em condições isotérmicas, onde é mais provável que as novas fases a precipitarem sejam as de menor energia livre. O resultado de um ensaio de DSC poderá ser condicionado pelo estado de agregação e pela história térmica da amostra, pelas velocidades de varredura do ensaio e ainda pela concepção do

próprio aparelho de DSC/DTA, o que torna, por vezes, difícil a comparação entre valores da literatura.

A viscosidade (η) é uma das propriedades físicas mais importantes dos sistemas formadores de vidro, dando informações sobre a capacidade formadora vítrea e sobre a estabilidade térmica de um dado sistema. No intervalo de temperatura limitado por Tf (temperatura de fusão) e Tg, o conhecimento de η é crítico para a fabricação de vidros por resfriamento a partir do fundido.

Nos vidros de fluoretos, a tendência para cristalizar é elevada, comparativamente a vidros de óxidos de silício, comprometendo o desenvolvimento tecnológico destes vidros. O conceito de estabilidade térmica é, por si só, pouco preciso.

GRILO (1987) observaram ser o parâmetro $(Tx - Tg)/(Tg)$ uma melhor medida para a estabilidade térmica. HRUBY (1972) estabeleceu a razão $(Tx - Tg)/(Tf - Tx)$ como critério de estabilidade vítrea, e SAAD (1987) a relação $(Tma - Tx)(Tma - Tg)/Tg$, onde Tma representa a temperatura do máximo do pico de cristalização. Na tabela III pode-se observar as temperaturas características para alguns sistemas vítreos fluoroindatos.

TABELA III - Temperaturas características de algumas composições vítreas à base de InF_3 (MESSADDEQ, 1990 e 1993)

Composição (% molar)	Tg(°C)	Tx(°C)	Tc(°C)
54 InF_3 - 46 SrF_2	324	353	359
25 InF_3 - 40 ZnF_2 - 35 SrF_2	295	349	355
55 InF_3 - 22,5 SrF_2 - 22,5 BaF_2	324	381	386
55 InF_3 - 40SrF_2 - 5CdF_2	315	353	359
40 InF_3 - 20 ZnF_2 - 20 SrF_2 - 20BaF_2	381	388	397
30 InF_3 - 30 ZnF_2 - 20 SrF_2 - 15BaF_2 – 5NaF	291	380	388
40 InF_3 - 20 ZnF_2 - 20 SrF_2 - 17BaF_2 – 2GdF_3 – 1LaF_3	294	390	410

1.3 – PROPRIEDADES ÓPTICAS

A elevada transparência ótica que se estende desde UV até IV é característica de todos os vidros de fluoretos, o que coloca tais sistemas vítreos como forte alternativa para produção de fibras entre outros novos materiais, como vidros calcogenetos, KRS-5, AgCl ou Al_2O_3. A figura 2 ilustra este ponto de vista (DREXHAGE, 1985).

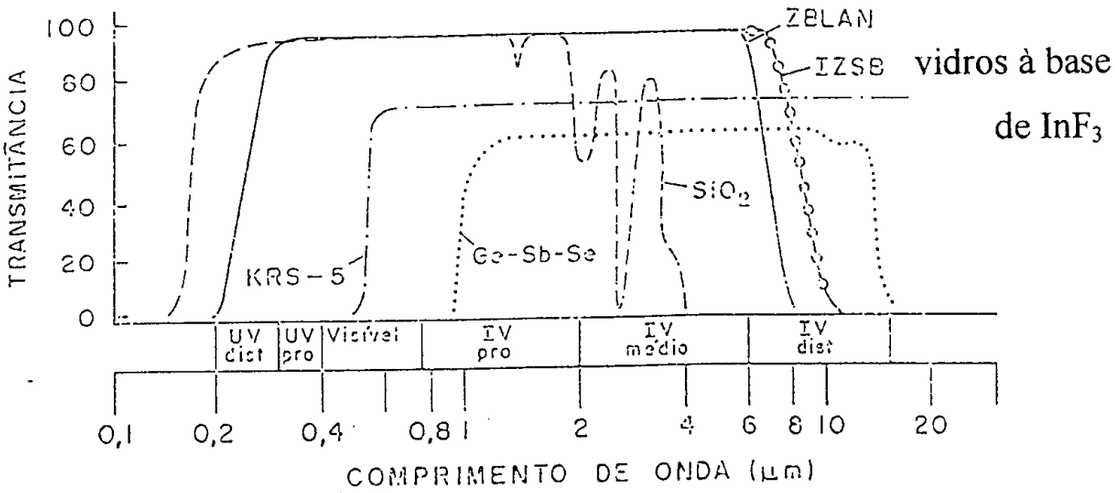


Figura 2 - Espectro de transmissão de diversos materiais (DREXAGE, 1985).

A dispersão do índice de refração pode expressar-se pelo número de Abbé (Vd) dada por:

$$Vd = (n_D - 1)/(n_F - n_C) \tag{1}$$

onde n_F, n_D e n_C são os índices para o azul, amarelo e vermelho, respectivamente 486,1, 589 e 656,3. A Tabela IV ilustra a menor dispersão e o comprimento de onda (λ) correspondente.

TABELA IV- λ de menor dispersão para alguns sistemas vítreos (FRANCE, 1990)

MATERIAL	α_{min} (dB/km)	λ (μm)
As_2S_3	0,33	3,6
SiO_2	0,14	1,6
$Ge\ O_2$	0,06	2,0
ZBLANP	0,013-0,022	2,5
BeF_2	0,005	2,1
$ZnCl_2$	0,0034	4,6
InF_3	400	5,0

CAPÍTULO 2

ENSAIO DE RELAXAÇÃO DE TENSÃO: COMPORTAMENTO TERMOREOLOGICAMENTE SIMPLES - TRS

Para se compreender o ensaio de relaxação de tensão é necessário conhecer os tipos de deformações mecânicas mais simples e não dependentes do tempo, uma vez que outros tipos de deformação mecânica são as combinações destes tipos básicos, a saber, cisalhamento simples, compressão e simples extensão (tração).

Os materiais viscoelásticos têm dependência do tempo para se deformarem e portanto, para estudá-los necessitamos correlacionar: Tensão X Deformação X Tempo, para temperatura constante e para uma história de tensões conhecidas. Isto é, é necessário conhecer quais os tipos de solicitação o corpo sofreu anteriormente, visto que são materiais dependentes do tempo.

Os experimentos que melhor elucidam o comportamento viscoelástico são os de Fluência e Relaxação de Tensões.

Um vidro pode ser tratado como um material viscoelástico (VE) onde a temperatura é o único fator que influencia a viscosidade.

Para materiais cuja taxa de tensão seja newtoniano, a seguinte relação é válida:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{\sigma}{\zeta_o} \tag{2}$$

onde: σ é o valor da tensão no tempo t

ζ_0 é o tempo de relaxação característico para o material cujo valor independe de t

No entanto, o relaxamento de tensões, muitas vezes não segue um comportamento temporal como uma dependência exponencial, tal como mostra a figura 3

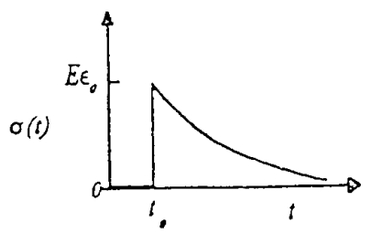


Figura 3 - Relaxamento de tensões para materiais viscoelásticos E, módulo de Young; t, tempo; t_o tempo inicial da medida; ε_o, deformação constante; σ, tensão uniaxial aplicada (SCHERER, 1986).

Kohlrausch propôs que a relaxação de tensões para vidros poderia ser generalizada assumindo que ζ_0 não seja mais constante.

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{\sigma}{\zeta(t)} = -\frac{A_K \sigma}{\zeta_o t^p} \tag{3}$$

onde: p é um parâmetro que determina a velocidade do processo de relaxação.

A_K é uma constante a ser determinada experimentalmente.

A dependência temporal de σ dada pela equação 3 corresponde a:

$$\psi(t) = \frac{\sigma(t)}{\sigma_o} = exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b\right] \tag{4}$$

onde $\psi(t)$ é a curva de relaxação de tensões normalizada para um tempo t; b e τ são parâmetros a serem determinados experimentalmente.

A função ψ pode ainda ser aproximada por uma distribuição de n tempos de relaxação τ_K

$$\psi(t) = exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b\right] \cong \sum_{i=1}^{K} \omega_k \, exp\left(-\frac{t}{\tau_K}\right) \tag{5}$$

onde: ω_K peso para o tempo de relaxação τ_K.

Caso os diversos τ_K possuam a mesma dependência com a temperatura, a relaxação de tensões apresenta um comportamento TRS (figura 4). A principal característica do comportamento TRS é o deslocamento constante no tempo para curvas de relaxação com variação da temperatura.

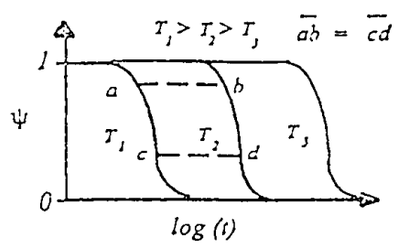


Figura 4 - Comportamento termoreologicamente simples, ψ, curva de tensão normalizada; T_1, T_2 e T_3, temperaturas do material; ab e cd, intervalos de tempo com o mesmo valor de ψ (SCHERER, 1986).

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS E FUNDAMENTOS

3.1 – PRINCÍPIOS BÁSICOS DA ELIPSOMETRIA

Os elipsômetros podem ter como componentes: polarizadores, analisadores, retardadores e moduladores de fase, os quais juntamente com o detector determina o estado de polarização (total ou parcial) da luz medida.

O estado de polarização será determinado se o vetor do Stokes S' = (S_0, S_1, S_2, S_3) correspondente for completamente determinado em uma única medida.

3.1.1 - Estado de Polarização da Luz Monocromática

Para uma onda plana e monocromática propagando-se na direção z, o vetor campo elétrico $\vec{E}$ pode ser decomposto nas componentes ortogonais $\vec{E}_x$ e $\vec{E}_y$, ou seja:

$$\vec{E}(r, t) = \vec{E}_x(z, t) + \vec{E}_y(z, t) \tag{6}$$

de modo que:

$$\vec{E}_x\,(z,\,t) = E_x^0\; e^{i(wt\text{-}Kz+\delta_x)}\vec{x} \tag{7a}$$

$$\vec{E}_y(z,\,t) = E_y^0\; e^{i(wt\text{-}Kz+\delta_x)}\,\vec{y} \tag{7b}$$

onde E_x^0 e E_y^0 são as amplitudes iniciais e δ_x e δ_y são as fases iniciais.

Considerando-se a parte real das equações (7a) e (7b) teremos as seguintes equações paramétricas em *t*:

$$E_x(z,\,t) \;=\; E_x^0\;\; cos(wt - kz + \delta_x) \tag{8a}$$

$$E_y\;(z,\,t) = E_y^0\;\; cos\;\;(wt - kz + \;\delta_y) \tag{8b}$$

de modo que teremos uma elipse onde:

$$\left(\frac{E_x}{E_y^0}\right)^2 + \left(\frac{E_y}{E_y^0}\right)^2 - \frac{2E_xE_y}{E_x^0E_y^0}\;\; cos(\delta) = sen^2(\delta) \tag{9}$$

onde

$$\delta = \delta_y - \delta_x\;,\; E_x = E_x(z,\,t)\; e\; E_y = E_y(z,\,t)$$

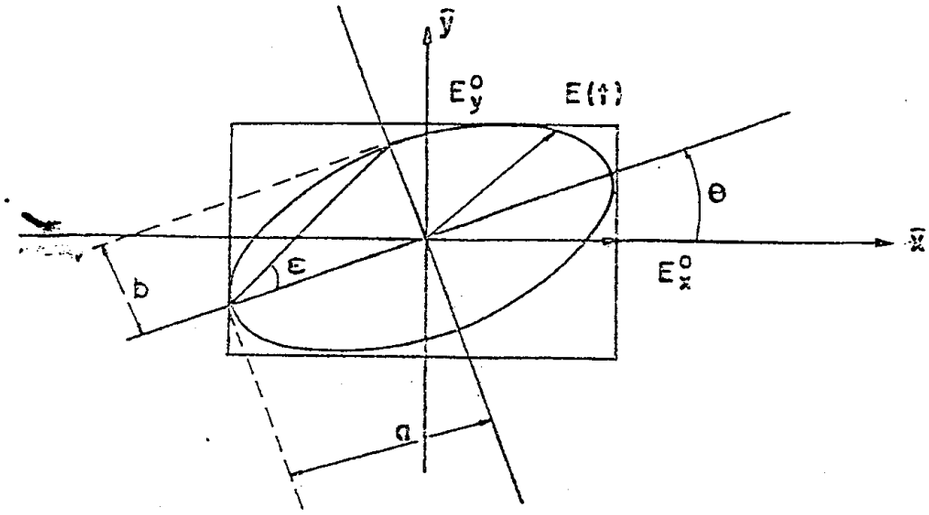


Figura 5 - Luz elipticamente polarizada

Uma onda estritamente monocromática implica na existência de um estado de polarização estacionário e definido. Este estado de polarização poderá ser descrito por E_x^0, E_y^0 e ψ (defasagem relativa) ou pelo azimute θ e a exentricidade $tg\ (\varepsilon)$.

Olhando para a figura 5 e supondo a onda saindo da folha de papel, o vetor campo elétrico poderá girar em sentido horário ou anti-horário, de modo que poderemos ter luz polarizada à esquerda $\delta < 0$ e $tg\ (\varepsilon) = -b/a$ e luz polarizada à direita $\delta > 0$ e $tg\ (\varepsilon) = b/a$.

Dois casos particulares de polarização de grande importância são as polarizações lineares e circulares definidas por:

$\delta = n\pi$ onde $n = 0, 1, 2, \ldots$ para polarização linear

$\delta = \pm\ 90$ e $E_x^0 = E_y^0$ para polarização circular

3.1.2 - Estado de Polarização da Onda Quase-Monocromática

Para uma onda quase-monocromática com largura de banda ΔW e freqüência central W_0, as componentes E_x e E_y do vetor campo elétrico $\vec{E}$ podem ser considerados ondas senoidais com freqüência W_0, cujas amplitudes e fases variam lentamente com o tempo, de modo que para uma onda plana teremos:

$$E_x(t) = E_x^0\ (t)\ cos\ \left(w_0 t + \delta_x(t)\right) \tag{10a}$$

$$E_y(t) = E_y^0(t)\ cos\ \left(w_0 t + \delta_y(t)\right) \tag{10b}$$

Dado um ponto fixo do espaço o vetor campo elétrico $\vec{E}$, em geral, descreve uma trajetória complicada. Tal trajetória será melhor entendida se considerarmos a variação do campo elétrico $\vec{E}$ num intervalo de tempo τ da ordem de $1/\Delta W$ (tempo de coerência).

Agora τ será subdividido por um número N de modo que as amplitudes $E_x^0\ (t)$ e $E_y^0\ (t)$ e fases $\delta_x\ (t)$ e $\delta_y\ (t)$ permanecem constantes durante o intervalo de tempo $\Delta\tau = \tau/N$, sendo assim, as considerações sobre onda monocromática são aplicáveis.

O grau de correlação (coerência) das componentes $E_x\ (t)$ e $E_y\ (t)$ garantirá a existência do estado de polarização para onda quase-monocromática, isto é, a média temporal dada por (MILES, 1970):

$$\left\langle \vec{E}_x\, \vec{E}_y^* \right\rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \left(\vec{E}_x\, \vec{E}_y^* \right) dt \tag{11}$$

num intervalo de tempo T suficientemente longo, de modo que $\left\langle \vec{E}_x \vec{E}_y^* \right\rangle$ independe do intervalo de tempo considerado.

3.1.3 - Vetor de Jones e Representação de Qualquer Estado de Polarização

Para luz monocromática o campo elétrico é representado pela equação:

$$E\ (z,\ t) = E_x^0\ \cos\ (wt - Kz + \delta_x)\ \vec{x} + E_y^0\ \cos\ (wt - Kz + \delta_y)\ \vec{y} \tag{12}$$

eliminando-se as informações espacial e temporal, obtemos uma representação matricial concisa de um estado de polarização, onde:

$$E = \begin{pmatrix} Ex^0 & e^{i\delta_x} \\ Ey^0 & e^{i\delta_y} \end{pmatrix} \tag{13}$$

é chamado vetor Jones,

Simplificando ainda mais a notação, temos:

$$E = \begin{pmatrix} \tilde{E}x \\ \tilde{E}y \end{pmatrix} \qquad \text{onde} \qquad \begin{matrix} \tilde{E}x = Ex^0\, e^{i\delta_x} \\ \tilde{E}y = Ey^0\, e^{i\delta_y} \end{matrix} \tag{14}$$

Através da combinação linear de bases ortonormais podemos representar qualquer vetor Jones, por sua vez, qualquer estado de polarização.

Em termos de bases lineares, teríamos:

$$E_{xy} = \tilde{E}x \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \tilde{E}y \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{15}$$

ou, o mesmo vetor em termos de bases circulares, ficaria:

$$E_{xy} = \widetilde{E}_e \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} + \widetilde{E}_r \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \tag{16}$$

sempre lembrando que $\widetilde{E}_e$ e $\widetilde{E}_r$ são amplitudes complexos.

3.1.4 - Parâmetros Stokes e Matriz Coerência

Os diferentes estados de polarização para ondas monocromáticas ou quase-monocromáticas podem ser representadas pelos seguintes parâmetros:

$$S_0 = \left\langle \widetilde{E}_x^{\,2}(t) \right\rangle + \left\langle \widetilde{E}_y^{\,2}(t) \right\rangle \tag{17a}$$

$$S_1 = \left\langle \widetilde{E}_x^{\,2}(t) \right\rangle - \left\langle \widetilde{E}_y^{\,2}(t) \right\rangle \tag{17b}$$

$$S_2 = 2\left\langle \widetilde{E}_x(t)\, \widetilde{E}_y(t)\, cos\left(\delta_y(t) - \delta_x(t)\right) \right\rangle \tag{17c}$$

$$S_3 = 2\left\langle \widetilde{E}_x(t)\, \widetilde{E}_y(t)\, sen\left(\delta_y(t) - \delta_x(t)\right) \right\rangle \tag{17d}$$

conhecidas por parâmetros de Stokes.

É fácil verificar, a partir das equações (17), que:

$$S_0 = I_x + I_y \tag{18a}$$

$$S_1 = I_x - I_y \tag{18b}$$

$$S_2 = I_{\pi/4} + I_{-\pi/4} \tag{18c}$$

$$S_3 = I_r + I_l \tag{18d}$$

Os quatro parâmetros de Stokes podem definir um vetor num espaço de quatro dimensões, onde:

$$S = (S_0, S_1, S_2, S_3) \tag{19}$$

O grau de polarização P definido como sendo:

$$P = \frac{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}{S_0^2} \tag{20}$$

é um parâmetro de grande importância na representação da onda parcialmente polarizada.

Agora o vetor de Stokes poderá ser melhor representado pelo grau de polarização P e os parâmetros da elipse de polarização θ e ε, onde:

$$S = S_0\,(1,\ P\cos(2\theta)\cos(2\varepsilon),\ P\,sen(2\theta)\cos(2\varepsilon),\ P\,sen(2\varepsilon)) \tag{21}$$

Observando que no caso particular onde $S_0 = ½$ e $P = 1$, o espaço descrito pelo vetor de Stokes, num plano complexo, reduz-se à esfera de Poincaré (AZZAM, 1977).

Um outro método para representar o estado de polarização de uma onda quase-monocromática é o da matriz coerência (AZZAM, 1977), definida como:

$$J = \left\langle E_{xy}(t) \times E_{xy}^{+}(t) \right\rangle$$

onde E_{xy} é o vetor de Jones que representa um determinado estado de polarização.

Os parâmetros de Stokes se relacionam com os elementos da matriz coerência através das seguintes equações:

$$S_0 = J_{xx} + J_{yy} \tag{22a}$$

$$S_1 = J_{xx} - J_{yy} \tag{22b}$$

$$S_2 = J_{xy} + J_{yx} \tag{22c}$$

$$S_3 = i\,(J_{xy} - J_{yx}) \tag{22d}$$

Representando as equações (44) na forma matricial, teremos:

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & i & -i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{xx} \\ J_{xy} \\ J_{yx} \\ J_{yy} \end{pmatrix} \tag{23}$$

numa notação mais concisa

$$S = AJ \tag{24}$$

onde
$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & +i & -i & 0 \end{pmatrix} \tag{25}$$

3.1.5 - Formalismos de Jones e Muller

Consideremos uma onda plana monocromática, incidente num sistema ótica não despolarizante, sendo E_i e E_0 os campos incidentes e emergente respectivamente, temos esquematicamente, conforme a figura 6 abaixo apresentada:

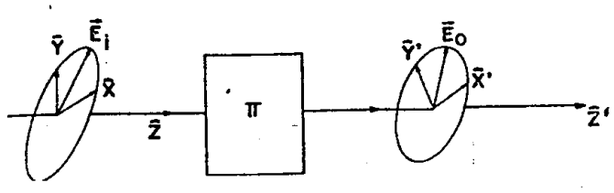


Figura 6 - Sistema ótico com um elemento.

O sistema será representado pela matriz de Jones, matriz T, onde:

$$E_0 = T\,E_i \tag{26}$$

sendo:

$$E_0 = \begin{pmatrix} \tilde{E}_{0x'} \\ \tilde{E}_{0y'} \end{pmatrix} \tag{27a}$$

$$E_i = \begin{pmatrix} \tilde{E}_{ix} \\ \tilde{E}_{iy} \end{pmatrix} \tag{27b}$$

$$T = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \tag{27c}$$

Generalizando-se para um sistema com N dispositivos óticos, verifica-se facilmente que a matriz resultante é o produto dos N matrizes de cada elemento, ou seja:

$$T = T_n T_{n-1} \ldots T_2 T_1 \tag{28}$$

esquematicamente teremos:

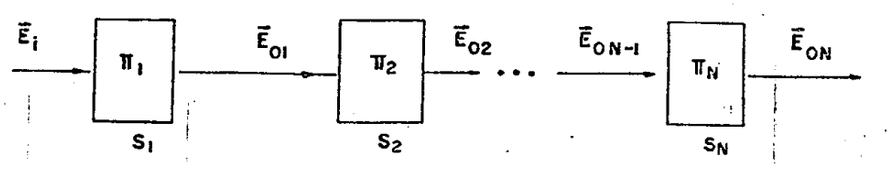


Figura 7 - Sistema ótico com N elementos

Agora consideremos uma luz parcialmente polarizada e quase monocromática se propagando num sistema ótico despolarizante, onde os estados de polarização serão representados pelos vetores de Stokes e os elementos óticos por matrizes (4 x 4), conhecidas por matrizes de Müller.

Para os vetores S^0 e S^1, vetores de Stokes emegentes e incidente num sistema ótico, temos:

$$S^0 = MS \tag{29}$$

onde:

$$M = \langle E(t) \times E_o^*(t) \rangle \tag{30}$$

Utilizando-se a matriz coerência de um estado de polarização qualquer:

$$J = \langle E(t) \times E^*(t) \rangle \tag{31}$$

pode-se obter que:

$$M = A\ (T \times T^*)\ A^{-1} \tag{32}$$

que será a matriz de Müller do elemento ótico considerado e seus elementos deverão ser determinados experimentalmente.

3.2 – ANÁLISE TÉRMICA (DSC)

O comportamento térmico de um material é uma de suas características mais importantes. No caso específico de vidros ou não, esse tipo de medida e a correlação dos resultados desses estudos com os de outras técnicas

pode fornecer um quadro bastante nítido da origem microscópica dos efeitos térmicos observados (WENDLANT, 1986).

As características essenciais de um aparelho de DSC (ou DTA) são mostradas na figura 8.

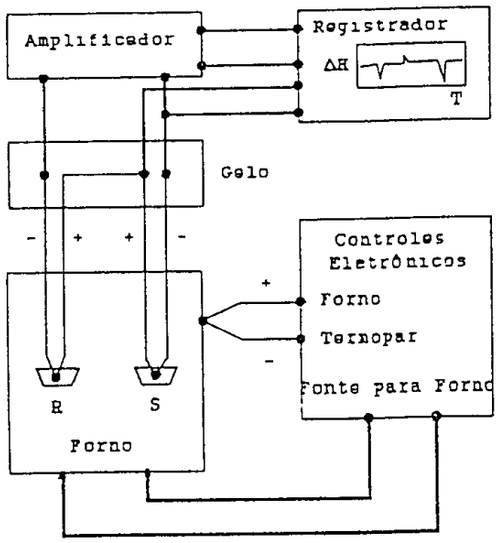


Figura 8 - Diagrama esquemático de um sistema de DSC.

A amostra é colocada na cela *S*, localizada num bloco que pode ser aquecido (ou esfriado) numa taxa programada. Um material de referência, *R*, é colocado numa cela idêntica próxima à cela da amostra num bloco de temperatura uniforme T_r. A referência escolhida deve ser livre de transições no intervalo de temperatura sob investigação.

Quando a amostra passa por uma transição, sua temperatura T_s se diferencia da sua vizinhança. Por exemplo, se o programa é de aquecimento e

ocorre uma transição endotérmica, *e.g.* fusão, T_s fica abaixo da temperatura do programa e da referência e $\Delta T = (T_s - T_r)$ é negativo (método de DTA). O tamanho de ΔT depende tanto das propriedades térmicas do equipamento (como capacidade térmica da cela) como também da amostra, para a qual a condutividade térmica e a mudança na entalpia associada com a transição são importantes. Por essa razão, é difícil extrair medidas quantitativas das propriedades térmicas de uma amostra usando a técnica de DTA, embora a determinação das temperaturas em que ocorrem as transições possam ser bem acuradas.

Medidas mais diretas das propriedades térmicas são possíves usando DSC. Neste método, o aumento na temperatura da amostra é feito de maneira independente do aumento na referência, com o intuito de manter as celas da amostra e referência numa temperatura programada $T_p(t)$. A temperatura de cada cela é medida continuamente e comparada com o valor $T_p(t)$ naquele instante. O aparelho é construído de forma que a potência dispendida para as celas da amostra e referência através dos aquecedores individuais, seja uma função da diferença da temperatura programada, i.e., $W_s(T_s - T_p)$ e $W_r(T_r - T_p)$, respectivamente. A diferença de potência requerida $\{W_s(T_s - T_p) - W_r(T_r - T_p)\}$ é a quantidade plotada (equivalente a ΔH) e pode ser representada em função de T_p, T_r ou T_s.

Dessa maneira, além da informação da temperatura em que ocorre a transição, a técnica de DSC nos fornece um valor da variação de entalpia, transição vítrea, mudanças de fase cristalina e temperatura de fusão ocorridas durante o processo.

A referência utilizada é o próprio ar, ou seja, o recipiente para referência fica vazio. O aparelho, DSC 2910 da TA Instruments, é programado para fazer uma varredura com uma temperatura de estabilização em torno de 30°C com uma taxa, geralmente de 10°C/min.

3.3 - REFRATOMETRIA

O refratômetro Pulfrich PR2 (Carl Zeiss/Jena) tem como princípio de funcionamento a medida do ângulo limite da reflexão total e o desvio (difração) do feixe de luz (figuras 9 e 10). Foram colocadas as amostras em um prisma *V*, sendo que a mesma possuía duas faces planas a 90° com largura máxima de 20 mm. Na colocação da amostra no prisma, é necessário a utilização de um fluído de contato com índice de refração próximo ao da amostra. No aparelho encontraremos as seguintes linhas espectrais:

H_2	-	linha C:	656, 3 nm
He	-	linha d:	587,6 nm
Hg	-	linha e:	546,1 nm
H_2	-	linha F:	486,1 nm
Hg	-	linha g:	435,8 nm
Hg	-	linha h:	404,7 nm
Cd	-	linha C':	643,8 nm
Cd	-	linha F':	480,0 nm
Nc	-	linha D:	589,3 nm

Supondo que o prisma de medida é iluminado com luz difusa, figura 9, teremos:

$$\frac{sen\alpha}{sen\beta} = \frac{N}{n} \tag{33}$$

$\alpha = 90^o \Rightarrow \beta = \beta_G$ (ângulo limite para reflexão total), para γ:

$$cos\gamma = \sqrt{N^2 - n^2} \tag{34}$$

onde N é o índice de refração, conhecido, do prisma.

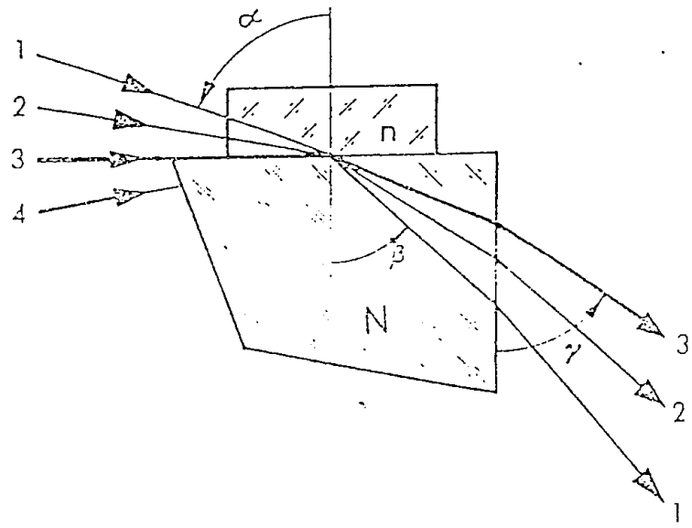


Figura 9 - Ângulo limite.

Reagrupando (34) em função de λ, temos:

$$n_\lambda = \sqrt{N_\lambda{}^2 - cos^2 \gamma} \tag{35}$$

Já o desvio γ da luz emergente (figura 10) observada com o telescópio, torna-se:

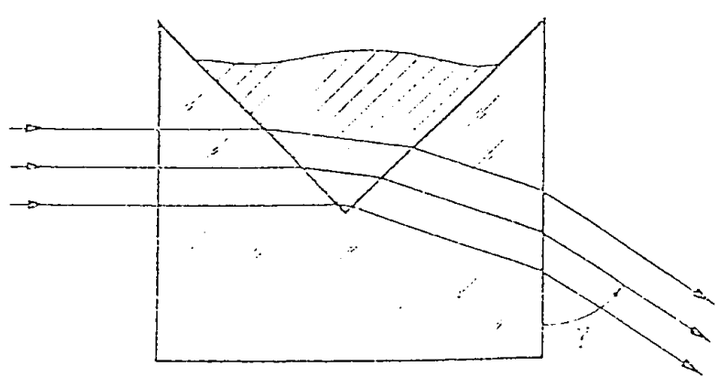


Figura 10 - Ângulo da luz emergente do prisma.

$$\cos\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{1{,}5N^2 - n^2} - \sqrt{n^2 - 0{,}5N^2}\right) \tag{36}$$

e

$$n_\lambda = \sqrt{N^2 - \cos\gamma\ \sqrt{N_\lambda{}^2 - \cos^2\gamma}} \tag{37}$$

sendo que os valores N_λ de todos os prismas de medida foram determinados no ar à 20°C e 760 Torr, não no vácuo.

Para medidas em vidros de fluoretos foi utilizado o prisma *VoF5* onde *V* indica o tipo de prisma utilizado, "*o*" indica o intervalo de medida e *F5* o estado de confecção.

CAPÍTULO 4

PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 – PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

4.1.1 Síntese dos Vidros de Fluoretos

Impurezas responsáveis por bandas de absorção no IV ou por dispersão causada por núcleos percursores de cristalização comprometem o desempenho ótico de vidros de fluoretos, sendo assim, é primordial escolher materiais de partida com alto grau de pureza. Dependendo da aplicação tais níveis devem estar abaixo de 1 ppb, a citar como exemplo, fibras ópticas intercontinentais, enquanto que para elementos ópticos de 1 a 5 ppm..

Devido ao alto grau de hidratação de alguns fluoretos, o manuseio de matérias primas deverá permitir a redução máxima possível em H_2O, pois o grupo OH é bastante indejável por absorver fortemente entre 2-3μm e induzir a cristalização. A tabela V apresenta os óxidos e os fluoretos utilizados, bem como, o fabricante e a pureza dos compostos.

TABELA V - Matérias Primas

COMPOSTO	FABRICANTE	PUREZA
In_2O_3	B.D.H.(1)	grau para fibra óptica
ZnF_2	B.D.H.	grau para fibra óptica
SrF_2	B.D.H.	grau para fibra óptica
BaF_2	B.D.H.	grau para fibra óptica
NaF	B.D.H	grau para fibra óptica
GdF_3	Alfa(2)	99,9%
NH_5F_2	Alfa	_____

(1) B.D.H. Limited - Broom Road, Pocle, BH1 2 4NN, England
(2) Johnson Mattey - distribuidor: Alfa

Óxidos metálicos e fluoretos metálicos se encontram disponíveis com elevado grau de pureza, referente ao teor global das impurezas metálicas sem especificação do teor em óxido de grupo hidróxido. Como exemplo, a tabela VI ilustra o grau de impureza para o BaF_2.

TABELA VI – Grau de Impurezas para BaF_2

Impureza	Grau
Fe	< 0,3 ppm
Ni	< 0,03 ppm
Zr	< 3 ppm
Terras raras	< 0,1 ppm

IPEN — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

4.1.2 Preparação das Amostras

O método utilizado na preparação dos vidros de fluoretos é o da fusão de óxidos metálicos e o agente fluorante NH_5F_2 em excesso. No processo de síntese, a fusão é realizada em cadinhos de Pt, material inerte à reatividade do material fundido.

O fluoreto de índio (In_2O_3) foi obtido por fluoração de In_2O_3 (Preussag) à 400°C durante 1 hora por adição de NH_5F_2 e em seguida levado à 500°C para eliminar o excesso do agente fluorante.

Durante a fabricação de vidros de fluoretos as reações mais críticas são as reações intermediárias com água (COMYNS, 1989), sendo que existem três possíveis reações dos fluoretos com a água:

$$MF_{n(s)} + xH_2O_{(g)} \Leftrightarrow MF_n.H_2O \qquad 150^oC < T$$

$$MF_{n(s)} + xH_2O_{(g)} \Leftrightarrow MF_{(n-x)}(OH)_{x(s)} + xHF_{(g)} \qquad 150^oC < T < 250^oC$$

$$MF_{n(s)} + xH_2O_{(g)} \Leftrightarrow MF_{(n-2x)}O_{x(s)} + 2xHF_{(g)} \qquad T > 600^oC$$

Após a fluoração, a mistura foi levada para uma câmara seca com atmosfera controlada de nitrogênio (≅ 5ppm H_2O) para fusão à 820°C por 2 horas. Depois o líquido vertido num molde pré-aquecido à temperatura de transição vítrea *Tg*.

4.1.3 Polimento

As amostras foram polidas utilizando-se um suporte que assegurava o paralelismo desejado entre as faces. Foram utilizadas lixas de diferentes (granalações) 200, 300, 400, 600, 1000, 2400.

O polimento foi realizado utilizando o fluído DP vermelho para materiais não ferrosos da Struers. Após o polimento as amostras foram limpas com álcool PA e colocadas numa estufa.

4.2 – MONTAGEM EXPERIMENTAL DO MICROELIPSÔMETRO

As tensões em um material podem ser medidas por várias técnicas, tais como, topografia de raio-x, varredura a laser e microelipsometria (DOENER, 1990). Um microelipsômetro desenvolvido a partir de uma montagem proposta originalmente por Shindo (SHINDO, 1983 e 1984) foi inovada com a implementação de uma lâmina $\lambda/4$ que tem o papel de compensar as birrefrigências residuais do sistema (BARROS, 1992 e 1993).

Na figura 11 encontra-se o sistema ótico desenvolvido para medir a relaxação de tensões uniaxiais em vidros de fluoretos. Os eixos x, y, z são os eixos do laboratório e os ângulos de giro dos componentes óticos são medidos em

relação ao eixo x. A luz monocromática de um laser hélio-neônio (Opto-Eletrônica SNB-16, 5 mW), cujo comprimento de onda λ é 632,8 mm, incide sobre um polarizador linear horizontal de quartzo P (B - HaHe) com eixo de transmissão horizontal x.

Um modulador fotoelástico M (Morrue - PEM3 - freqüência de operação: 50,3 KHz) com eixo rápido a 135° gera periodicamente ondas polarizadas circularmente à esquerda e á direita. A lâmina ¼ C (B - Halle) cujo eixo rápido está girado de um angulo θ_c para compensar birrefrigências residuais do sistema. A amostra S tem o papel de retardador linear, cujos eixos principais coincidem com os do laboratório. O analisador A é um polarizador linear de quartzo (B - Halle) com eixo de transmissão à 135° e, finalmente, a luz incide no detector D (fotomultiplicadora RCA - 931A).

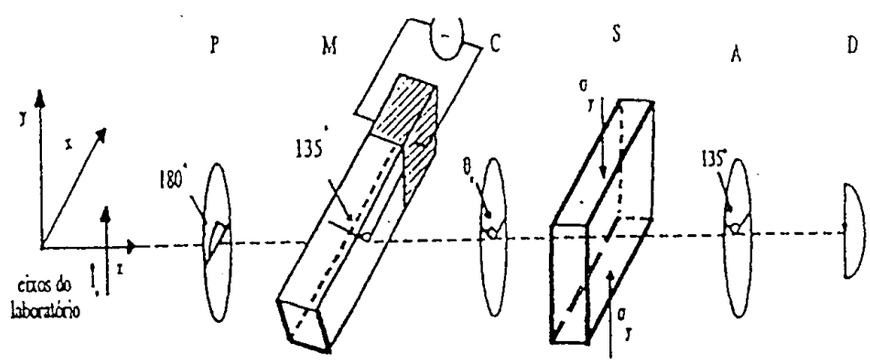


Figura 11 - Microelipsômetro desenvolvido para medir a relaxação de tensões uniaxiais em vidros de fluoretos.

Na configuração descrita do sistema ótico, figura 12, o detector fornece uma voltagem V_{dc} medida por um microamímetro (Microvolt Ammeter Keithley 150B) e uma voltagem ac na freqüência ω_M = 50,3 KHz analisada por um amplificador "lock-in" (Stanford Research System - SR 830).

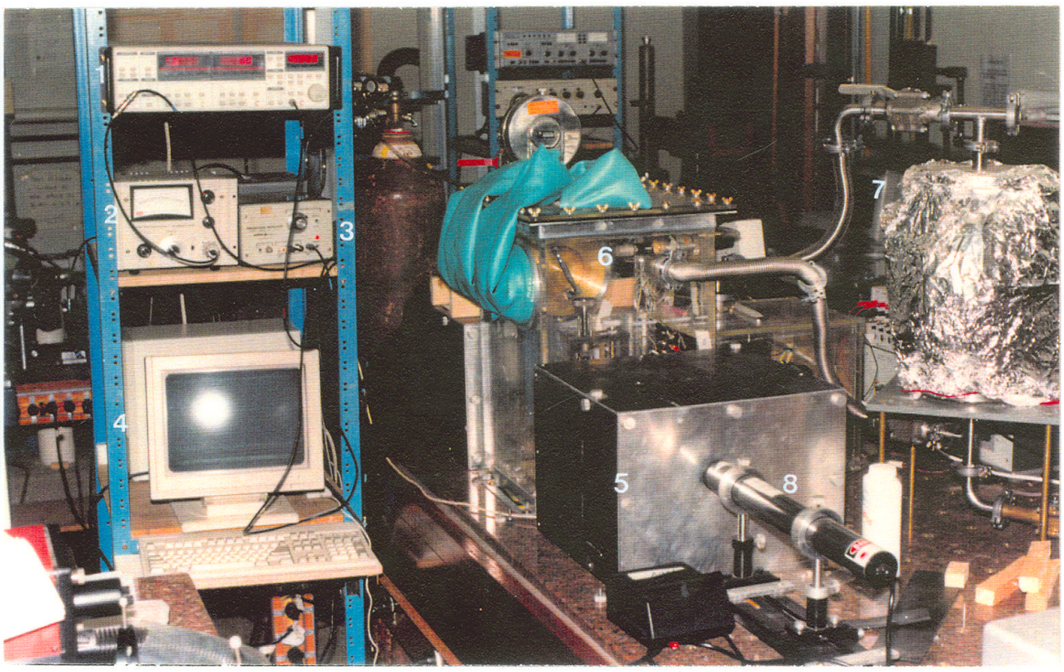


Figura 12 - Aparato experimental para Ensaio de Relaxação de Tensão. "Lock-in"[1], microamperímetro[2], Modulador Fotoelétrico[3], Microcom-putador[4], Caixa Preta[5], Câmara Seca[6], Regenerador Zeólita[7]e Laser[8].

O sistema óptico é montado dentro de duas caixas-pretas, figura 13. Uma após a fonte de luz e antes da amostra, e outra após a amostra. Na frente do detector, há também filtros (Schott Color Filter Glass - NG3), a fim de minimizar a entrada da luz ambiente e diminuir a intensidade da luz do laser. Uma lente divergente com distância focal de 50mm, diâmetro de 22,5mm (vidro BKC BK7)

foi colocada para aumentar a seção de choque da luz do laser sobre a grade da fotomultiplicadora.

A aquisição de dados será tratada num item separado, mais à frente, neste capítulo.

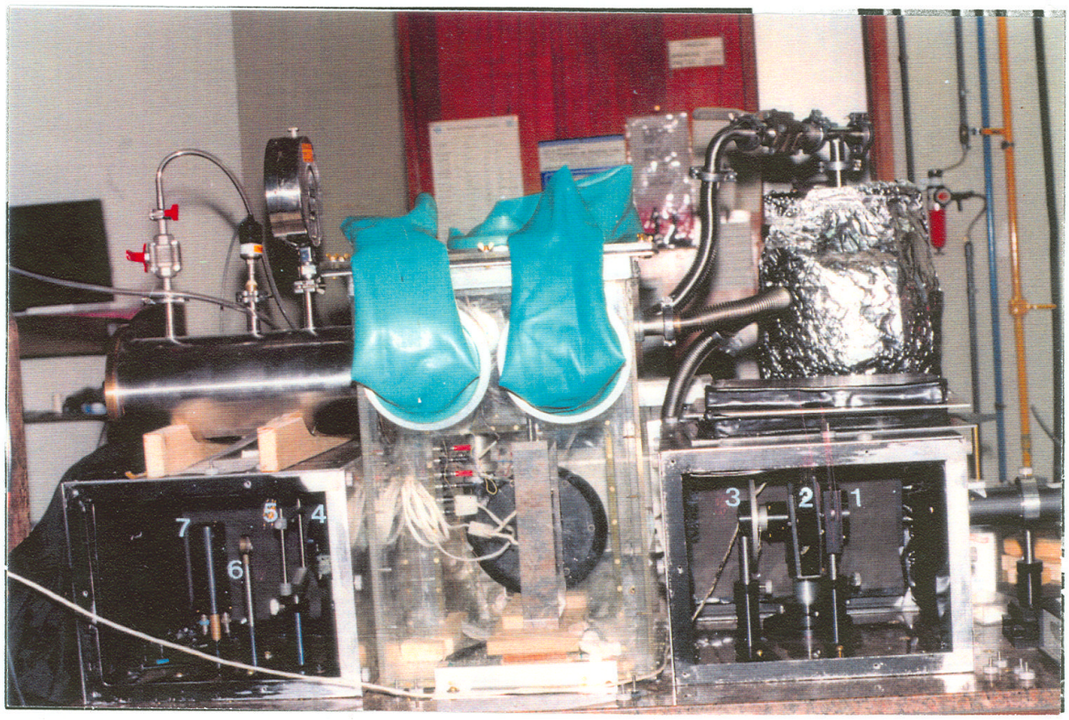
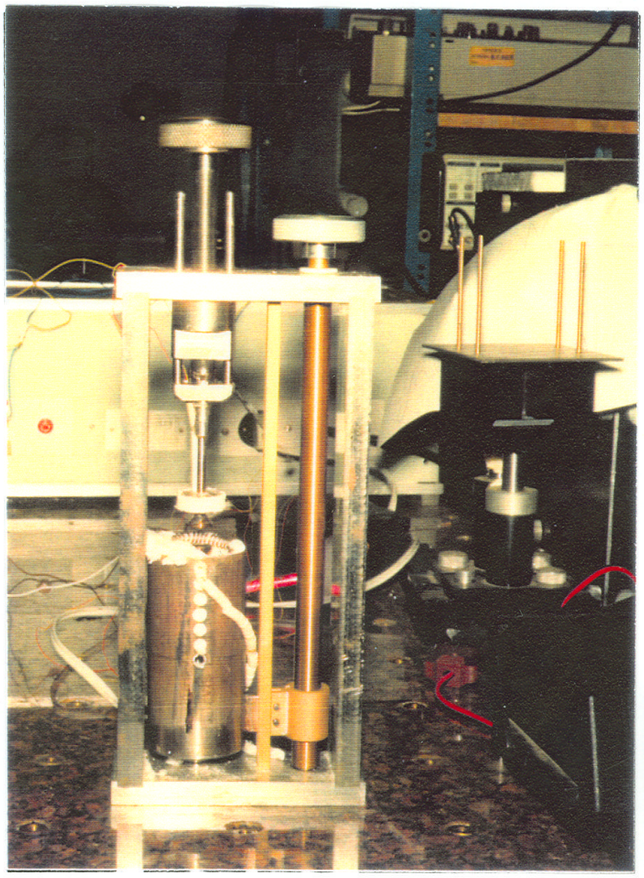


Figura 13 - Sistema Ótico – Na Caixa Preta, da direita, temos Polarizador(1), Modulador(2), lâmina ¼(3). Na Caixa Preta, da esquerda, temos Analisador(4), Suporte para Filtro(5), Lente Divergente(6), Fotomultiplicadora(7).

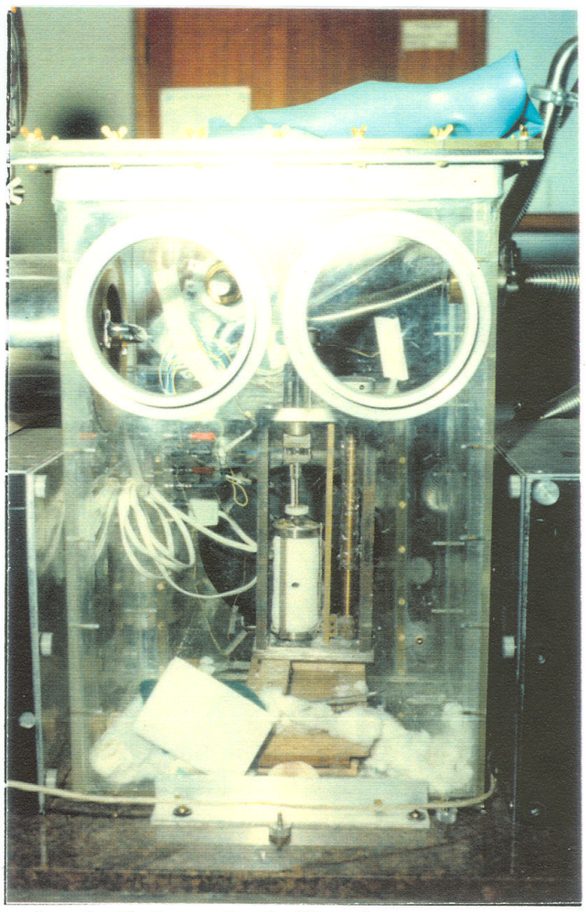
A amostra de dimensões típicas de 3 × 10 × 10mm foi colocada dentro de um forno cilíndrico (figura 14), sendo pressionada por duas hastes metálicas de aço inox. As temperaturas nas extremidades inferior e superior do vidro foram controladas e monitoradas através de dois termopares de cromel-

alumel ligadas a um controlador PID ((ENGRO - SÉRIE 6000D), um registrador (KIPP & ZONEN Delft BV - Modelo BD 93) e um multimetro digital.

Os primeiros ensaios foram realizados em atmosfera aberta verificando-se, logo em seguida, a necessidade do desenvolvimento de uma câmara seca que pode ser visualizada nas figuras 12, 13 e 14.



a) Primeiro Forno para ensaio de Relaxação de Tensão, desenvolvido no Laboratório de Luminescência - FCM/IFSC - USP.



b) Segundo Modelo de um Forno para Ensaio de Relaxação de Tensões, desenvolvido no Laboratório de Luminescência FCM /IFSC - USP.

Figura 14 - Fornos Cilíndricos para Ensaios de Relaxação de Tensões.

4.2.1 Descrição do Microelipsômetro através de Matrizes de Müller

Uma amostra birrefrigerante provoca uma retardação Γ entre dois auto-estados de polarização da luz correspondentes aos eixos x e y. A birrefrigerância consiste na diferença Δn entre os índices de refração associados a estes auto-estados.

Assim sendo, a retardação será dada por:

$$\Gamma = \Delta n d \tag{38}$$

onde d é a espessura da amostra considerada e

$$\Delta n = n_\ell - n_o \tag{39}$$

sendo n_ℓ o índice refração extraordinário e n_o o índice de refração ordinário, onde os eixos extraordinário e ordinário são definidos como eixos principais y e x, respectivamente.

Teremos, então, a defasagem δ definida por:

$$\delta = k\Gamma = \frac{2\pi}{\lambda}(\Delta n d) \tag{40}$$

onde k é o número de onda e λ é o comprimento de onda da luz incidente.

Agora, a retardação provocada por uma tensão aplicada σ será dada no limite elástico pela seguinte relação:

$$\Gamma = c_o \sigma \, d \tag{41}$$

onde c_o é o coeficiente ótico de tensão do material.

O vetor de Stokes para a luz incidente no detector $(\hat{I}_d)$ é obtido a partir das matrizes de Müller para cada componente ótico apresentado na figura 11. Considera-se neste cálculo que a luz do laser esteja inicialmente despolarizada correspondendo a um vetor de Stokes I_o *(1, 0, 0, 0)*. A análise do sistema ótico permite escrever a seguinte relação:

$$\hat{I}_d = D.A(135^o).S_R(\delta).C_R(\theta_C).M_R(\delta_M).P(180^o).\hat{I}_o \tag{42}$$

onde D é a matriz genérica do detector; A é a matriz do analisador; P é a matriz do polarizador; S_R é a matriz da amostra; C_R é a matriz do compensador girado em um ângulo θ_C; M_R é a matriz do modulador fotoelástico.

As matrizes de Müller para cada componente ótico é calculada considerando a rotação do seu eixo ótico. Para um polarizador ideal com orientação θ, a sua correspondente matriz de Müller (AZZAM, 1977), será dada por:

$$M(\theta) = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & \cos 2\theta & sen\,2\theta & 0 \\ \cos 2\theta & \cos^2 2\theta & sen\,2\theta \cos 2\theta & 0 \\ sen\,2\theta & sen\,2\theta \cos 2\theta & sen^2\,2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{43}$$

Desta forma, obtém-se as matrizes de Müller para o polarizador e o analisador de acordo com a seguinte expressão:

$$\hat{P}(180^o) = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{44}$$

$$\hat{A}(135^o) = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{45}$$

Os demais componentes óticos (modulador, lâmina $\lambda/4$ e amostra) são retardadores lineares cujos eixos principais apresentam uma rotação α em relação aos eixos do laboratório. As suas matrizes de Müller são determinadas pela seguinte relação:

$$M_R = R(-\alpha)M(\delta)R(\alpha) \tag{46}$$

onde $R(\alpha)$ é a matriz de rotação, definida por:

$$R(\alpha) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\alpha & sen\, 2\alpha & 0 \\ 0 & -sen\, 2\alpha & \cos 2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{47}$$

A matriz de Müller $M(\delta)$ sem rotação para o retardador linear (AZZAM, 1977) é definida por:

$$M(\delta)=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos\delta & sen\delta \\ 0 & 0 & -sen\delta & \cos\delta \end{bmatrix} \tag{48}$$

A matriz do modulador fotoelástico M_R em um ângulo de 135° é:

$$M_R(\delta_M)=R(-135)M(\delta_M)R(135^o) \tag{49}$$

onde δ_M é a defasagem δ para o modulador fotoelástico.

Substituindo (47) e (48) em (49), temos:

$$M_R(\delta_M)=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos\delta_M & sen\delta_M \\ 0 & 0 & -sen\delta_M & \cos\delta_M \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

desenvolvendo:

$$M_R(\delta_M)=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\delta_M & 0 & sen\delta_M \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -sen\delta_M & 0 & \cos\delta_M \end{bmatrix} \tag{50}$$

A matriz do compensador C_R rotacionado em um ângulo θ_C é:

$$C_R(\theta_C)=R(-\theta_C)\ C\ (\pi/2)\ R(\theta_C) \tag{51}$$

sendo $C(\pi/2)$ a matriz de Müller para a lâmina $\lambda/4$ correspondendo a $\delta=\pi/2$.

Substituindo (44) e (45) em (48), temos:

$$C_R(\theta_C)=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta_C & -sen\,2\theta_C & 0 \\ 0 & sen\,2\theta_C & \cos 2\theta_C & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta_C & sen\,2\theta_C & 0 \\ 0 & -sen\,2\theta_C & \cos 2\theta_C & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

desenvolvendo:

$$C_R(\theta_C)=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 2\theta_C & \cos 2\theta_C\, sen\,2\theta_C & -sen\,2\theta_C \\ 0 & sen\,2\theta_C \cos 2\theta_C & sen^2\, 2\theta_C & \cos 2\theta_C \\ 0 & sen\,2\theta_C & -\cos 2\theta_C & 0 \end{bmatrix} \tag{52}$$

Para a amostra, a matriz é:

$$S_R(\delta_s)=R(-90)\; S(\delta_s)\; R(90) \tag{53}$$

onde $S(\delta_s)$ será definida como a matriz de Müller para a amostra sem rotação.

Substituindo (47) e (48) em (53), temos:

$$S_R(\delta_s)=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos\delta_s & sen\,\delta_s \\ 0 & 0 & -sen\,\delta_s & \cos\delta_s \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$S_R(\delta_s) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos\delta_s & -sen\delta_s \\ 0 & 0 & sen\delta_s & \cos\delta_s \end{bmatrix} \tag{54}$$

Considera-se para o detector uma matriz genérica dada por:

$$D = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} & D_{14} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} & D_{24} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} & D_{34} \\ D_{41} & D_{42} & D_{43} & D_{44} \end{bmatrix} \tag{55}$$

A partir das matrizes de Müller anteriormente colocadas (equações 44, 45, 50, 52, 54 e 55) calcula-se o vetor $\hat{I}_d$ a partir da equação 42 obtendo-se assim a seguinte expressão:

$$\hat{I}_d = \frac{I_o}{4} \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} & D_{14} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} & D_{24} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} & D_{34} \\ D_{41} & D_{42} & D_{43} & D_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 + \mathcal{L} \\ 0 \\ -(1 + \mathcal{L}) \\ 0 \end{bmatrix} \tag{56}$$

onde:

$$\mathcal{L} = \cos\delta \cos 2\theta_C (sen\delta_M - sen 2\theta_C \cos\delta_M) + sen\delta \, sen 2\theta_C \cos\delta_M \tag{57}$$

$$\hat{I}_d = \frac{I_o}{4}(D_{11} - D_{13})(1 + \mathcal{L}) \tag{58}$$

4.2.2 Aquisição de Dados

A aquisição de dados consiste na coleta de dois sinais elétricos V_{dc} e V_{ω_M} fornecidos pela fotomultiplicadora, sendo a tensão aplicada à amostra proporcional a razão entre estes sinais.

Para realização dos ensaios de relaxação de tensão foi desenvolvido, paralelamente ao novo forno e câmara seca, um programa de aquisição em Quick Basic que se constituiu de duas etapas. Na primeira etapa, foi desenvolvido um programa para gerar um arquivo .DAT dos sinais V_{dc} e V_{ω_M} enviados pela fotomultiplicadora; já na segunda etapa, foi desenvolvido um programa com as seguintes características:

- criar um arquivo .DAT, como no 1º programa;
- gerar três gráficos em tempo real de ensaio para V_{dc}, V_{ω_M} e R;
- gravar os gráficos obtidos após aquisição do último sinal enviado;
- interagir com o usuário perguntando, por escrito na tela, qual o intervalo de tempo da coleta de dados e os valores para os respectivos fundo de escala para os eixos V_{dc}, V_{ω_M} e R.

Como decorrência do segundo programa foi desenvolvido um programa auxiliar que recupera os gráficos gravados pelo segundo programa. Todos os programas se encontram no Apêndice.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – AMOSTRAS PREPARADAS

A composição dos vidros a serem obtidos foi $40InF_3$ - $20SrF_2$ - $16BaF_2$ - $20ZnF_2$ - $2GdF_3$ - 2NaF (mol %). Foram preparadas amostras de vidros a partir de uma mistura constituída de In_2O_3, ZnF_2, SrF_2, BaF_2, NaF, GdF_3 e NH_5F_2.

O peso utilizado de NH_5F_2, para cada quantidade de peso final da mistura, foi igual a duas vezes o peso de óxido de índio.

5.2 – PROPRIEDADES TÉRMICAS

A figura 15 mostra uma curva típica de DSC para as quatro amostras preparadas, de composição $40InF_3$ - $20SrF_2$ - $16BaF_2$ - $20ZnF_2$ - $2GdF_3$ - 2NaF, onde são mostradas as temperaturas de transição vítrea (*Tg*), início de cristalização (*Tx*) e máximo do pico de cristalização (*Tc*).

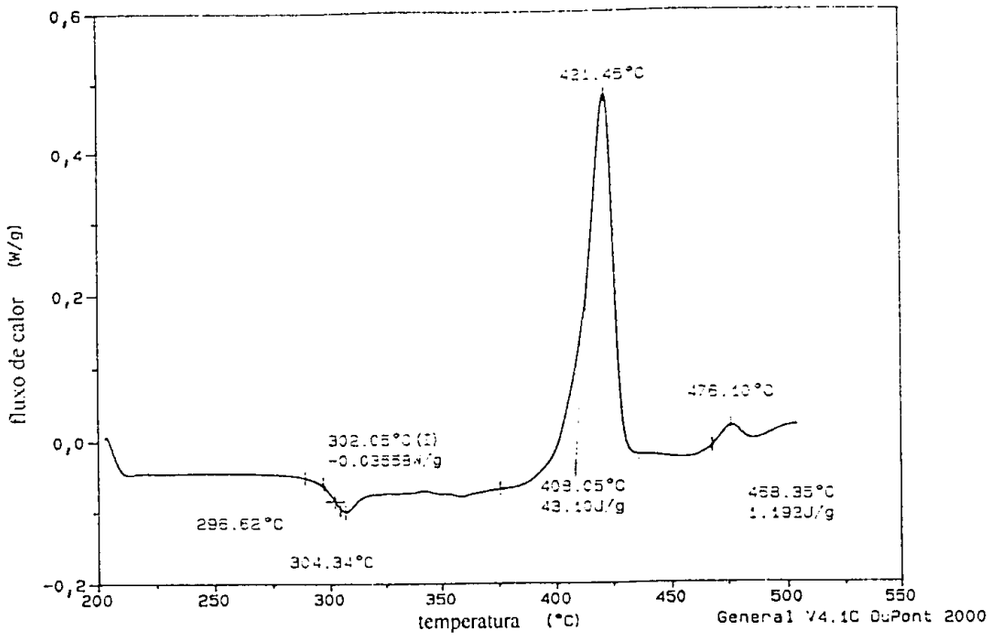


Figura 15 – Análise Exploratória Diferencial (DSC) do Vidro de Composição $40InF_3$ - $20SrF_2$ - $16BaF_2$ - $20ZnF_2$ - $2GdF_3$ - 2NaF.

A tabela VII mostra os valores para *Tg*, *Tx*, *Tc* e (*Tx* - *Tg*) obtidos das curvas de DSC para as amostras preparadas.

TABELA VII - Temperaturas características das amostras preparadas.

Tg (° C)	Tx (° C)	Tc (° C)	(Tx – Tg) (° C)
302 ± 2	407 ± 1	420 ± 2	105 ± 1

O valor (*Tx* - *Tg*) é utilizado como critério de estabilidade térmica em sistemas vítreos (ZARZYCKI, 1982). As composições vítreas apresentam boa estabilidade térmica frente à cristalização.

5.3 – PROPRIEDADES ÓPTICAS

5.3.1 Índice de Refração

A tabela VIII apresenta os índices da retração das amostras A_1, A_2, A_3 e A_4. Os valores foram determinados por refratometria (refratômetro de Pulfrich PR2) para 653,3, 587,6, 546,1, 486,1, 435,8, 404,7mm, sendo que foram realizadas cinco medidas para cada comprimento de onda.

TABELA VIII - Índices de Refração das Amostras A_1, A_2, A_3 e A_4.
Valores ± 0,001 de precisão

Amostras / Linhas Espectrais	A_1	A_2	A_3	A_4
653,3 (H_2 – linha c)	1,492	1,492	1,492	1,492
587,6 (H_c- linha d)	1,494	1,494	1,494	1,494
546,1 (Hg- linha e)	1,496	1,496	1,496	1,496
486,1 (H_2 – linha f)	1,499	1,499	1,499	1,499
435,8 (Hg – linha g)	1,502	1,503	1,503	1,503
404,7 (Hg – linha h)	1,516	1,517	1,516	1,517

A necessidade de medir os índices de refração para todas as amostras foi para mantermos a certeza de que não houve nenhuma mudança das composições vítreas durante o processo de preparação.

Usando a expressão dada pela equação (1), chega-se a $V_d = 70,6$ para o número de Abbé. Sistemas vítreos fluorozirconados, o número de Abbé é da ordem de 70 – 90 e sistemas como BeF_2 tem a menor dispersão como $V_d = 106,8$.

5.3.2 Espectroscopia de Transmissão em Região do Infravermelho

A figura 16 mostra uma curva típica para os espectros de transmissão na região do Infravermelho (IV), para as amostras A_1, A_2, A_3 e A_4 respectivamente, anteriores ao ensaio de relaxação de tensão.

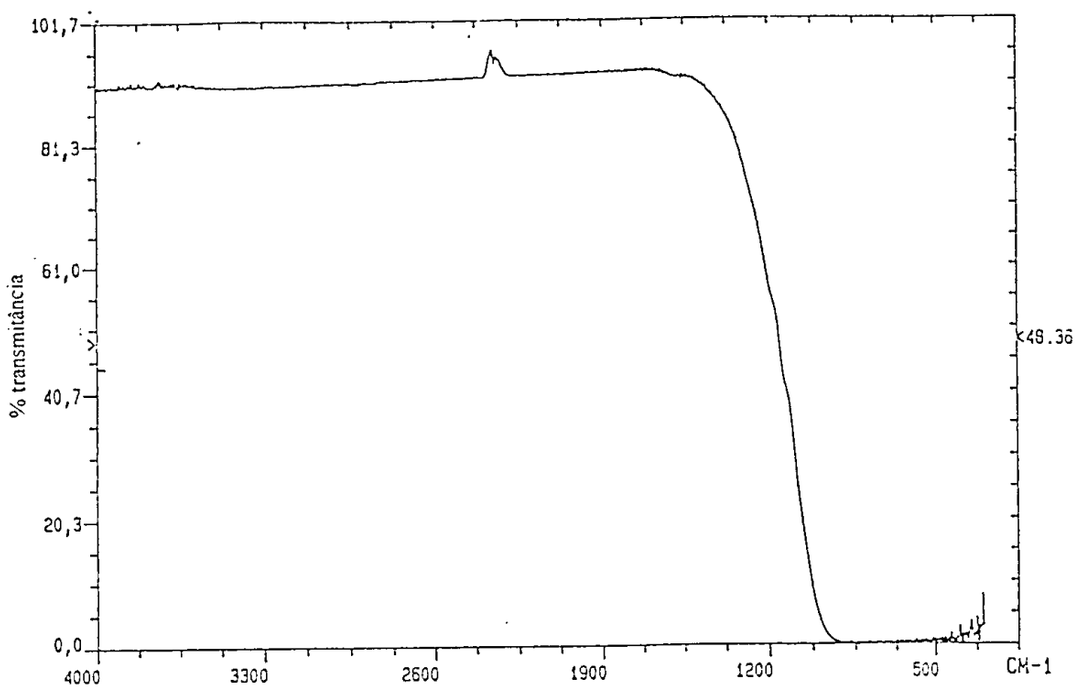


Figura 16 - Espectro de Transmissão na região do IV

As amostras estudadas apresentaram o mesmo comportamento em seus respectivos espectros, bandas localizadas em torno de 2425 cm^{-1} são característicos da molécula de CO_2 da atmosfera.

Podemos observar através de espectros a ausência de bandas de vibração de deformação e estiramento do grupo OH^- da água que aparece geralmente nas regiões de 1600 e 3400 cm^{-1}. Isto mostra que não houve absorção de água durante o processo de preparação. De fato, as amostras foram preparadas em câmara seca sob atmosfera de argônio.

5.3.3 Espessura das Amostras Obtidas

TABELA IX – Espessura das Amostras (± 0,01 mm)

Amostras	d (mm)
A_1	3,91
A_2	3,19
A_3	3,60
A_4	3,42

5.3.4 Densidade

Para o cálculo da densidade as amostras foram pesadas e os volumes foram determinados por piconometria a hélio para um média sobre cinco medidas para cada valor, encontrados na tabela X.

TABELA X - Massa (g), volume (cm^3) e densidade (g/cm^3) das amostras A_1, A_2, A_3 e A_4.

Amostras	Massa ± 0,001 (g)	Volume ± 0,001 (cm^3)	Densidade ± 0,005 (g/cm^3)
A_1	1,262	0,264	4,782
A_2	1,396	0,296	4,716
A_3	1,215	0,250	4,860
A_4	1,397	0,295	4,736

5.4 – CALIBRAÇÃO DO MICROELIPSÔMETRO

5.4.1 Sinal do detector sem amostra

Sem amostra no sistema $(\delta_s=0)$, $\mathcal{L}$, equação 57, depende apenas de θ_C e δ_M de acordo com a seguinte expressão:

$$\mathcal{L} = \cos 2\theta_C \, sen\delta_M - sen 2\theta_C \cos\delta_M \tag{59}$$

$\mathcal{L}$ deve ser expandido em termos da modulação da luz na freqüência ω_M = 50,3 KHz. A defasagem do modulador fotoelástico varia senoidalmente com o tempo a partir da seguinte expressão:

$$\delta_M = \delta_M^0 \, sen\omega_M t + \alpha_o \tag{60}$$

onde α_0 é a defasagem estática do modulador; δ_M^0 é a amplitude do modulador correspondendo a modulação $1/2$ $\left(\delta_M^0 = \pi\right)$ e $1/4\left(\delta_M^0 = \pi/2\right)$.

$$\begin{aligned}\mathcal{L} = cos\left(\delta_M^0\, sen\omega_M t\right)\left(-sen\bar{\delta}\, cos\bar{\delta}\, cos\alpha_0 + sen\bar{\delta}\, sen\alpha_0\right) + \\ + sen\left(\delta_M^0\, sen\omega_M t\right)\left(cos\bar{\delta}\, sen\bar{\delta}\, sen\alpha_0 + sen\bar{\delta}\, cos\alpha_0\right)\end{aligned} \tag{61}$$

Define-se $\bar{\delta}$ como defasagem rotacional do compensador para anular o sinal no detector sendo dada por:

$$\bar{\delta} = 2\left(\theta - \theta_N\right) = \pi/2 - 2\theta_C \tag{62}$$

onde θ é o ângulo de rotação da lâmina $\lambda/4$ medida em relação ao eixo y e θ_N é o ângulo de sinal nulo no detector.

Expande-se $\mathcal{L}$ em termos de ω_M a partir das seguintes expressões:

$$cos\delta_M = cos\left(\delta_M^0\, sen\left(\omega_M t\right)\right) \cong J_o\left(\delta_M^0\right) + 2J_1\left(\delta_M^0\right) cos\left(2\omega_M t\right) \tag{63a}$$

$$sen\delta_M = sen\left(\delta_M^0\, sen\left(\omega_M t\right)\right) \cong 2J_2\left(\delta_M^0\right) sen\left(\omega_M t\right) \tag{63b}$$

sendo J_0, J_1 e J_2 as funções inteiras de Bessel de ordem 0, 1 e 2.

A intensidade da luz no detector (Equação 58) pode ser analisada em termos de modulação na freqüência ω_M através da seguinte expansão:

$$\hat{I}_d = \frac{I_o}{4}(D_{11} - D_{13}) \left[1 + J_o\left(\delta_M^0\right)\left(-sen\bar{\delta}\cos\bar{\delta}\cos\alpha_o + sen\bar{\delta}\, sen\alpha_0\right) + \right.$$
$$\left. + 2J_2\left(\delta_M^0\right) sen\omega_M t\left(\cos\bar{\delta}\, sen\bar{\delta}\, sen\alpha_o + sen\bar{\delta}\cos\alpha_o\right)\right]$$

(64)

Assim sendo, as componentes *dc* e ω_M do sinal emergente do microelipsômetro é dado por:

$$I_{dc} = 1 + J_0\left(\delta_M^0\right) sen\bar{\delta}\left(sen\alpha_0 - \cos\bar{\delta}\cos\alpha_0\right) \tag{65}$$

$$I_{\omega_M} = 2J_2\left(\delta_M^0\right) sen\bar{\delta}\left(\cos\bar{\delta}\, sen\alpha_0 + \cos\alpha_0\right) \tag{66}$$

Estabelece-se a razão $R_{\bar{\delta}}$ entre as componentes V_{dc} e $V(\omega_M)$:

$$R_{\bar{\delta}} = \frac{V(\omega_M)}{V_{dc}} = K_1 \frac{\left(\cos\bar{\delta}\, sen\alpha_0 + \cos\alpha_0\right) sen\bar{\delta}}{1 + J_0\left(\delta_M^0\right) sen\bar{\delta}\left(sen\alpha_0 - \cos\bar{\delta}\cos\alpha_0\right)} \tag{67}$$

onde K_1 é uma constante que deve ser determinada experimentalmente. Esta expressão para $R_{\bar{\delta}}$ é utilizada na compensação das birrefrigências residuais do sistema através da anulação do sinal no detector a partir da rotação da lâmina $\lambda/4$. Pode-se também determinar α_o a partir de $R_{\bar{\delta}}$ desde que a modulação da luz $\left(\delta_M^0 = \pi/2 \;\; ou \; \pi/4\right)$ seja previamente estabelecida.

5.4.2 Sinal do detector com amostra

Com o sinal nulo no detector, $\theta_C = \pi/4$, $\mathcal{L}$,equação 57, é dado por:

$$\mathcal{L} = \cos\delta_s \cos 2\theta_C \left(sen\delta_M - sen\, 2\theta_C \cos\delta_M\right) + sen\delta_s \cos\bar{\delta} \cos\delta_M$$

$$\mathcal{L} = \cos\delta_M\, sen\delta_s = \cos\left(\delta_M^0\, sen\omega_M t + \alpha_0\right) sen\delta_s$$

$$\mathcal{L} = \cos\left(\delta_M^0\, sen\omega_M t\right)\cos\alpha_0\, sen\delta_s - sen\left(\delta_M^O\, sen\omega_M t\right) sen\alpha_0\, sen\delta_s \tag{68}$$

$$\mathcal{L} = J_0 \cos\alpha_0\, sen\delta_s - 2\, J_2\, sen\omega_M t\, sen\alpha_0\, sen\delta_s$$

Substituindo-se (68) em (58) chega-se a seguinte expressão para a intensidade da luz no detector:

$$\hat{I}_d = \frac{I_o}{4}\left(D_{11} - D_{13}\right)\left(1 + J_0 \cos\alpha_o\, sen\delta_s + -2\, J_2\, sen\alpha_0\, sen\delta_s\, sen\omega_M t\right) \tag{69}$$

notando-se as componentes I_{dc} e I_{ω_M} temos a seguinte expressão para R_{δ_s}:

$$R_{\delta_s} = \frac{V(\omega_M)}{V_{dc}} = -K_1\, sen\alpha_0 \frac{sen\delta_s}{1 + J_o\left(\delta_M^0\right)\cos\alpha_0\, sen\delta_s} \tag{70}$$

Aproximando o seno pelo seu argumento, para $\delta < 2{,}5o$, o produto $J_o\left(\delta_M^0\right) cos\alpha_o\, sen\delta_s$ tem um valor menor que 0,01, possibilitando simplificarmos (70) para:

$$R_{\bar{\delta}_s} = K \cdot \delta_s \tag{71}$$

onde

$$K = -K_1\, sen\alpha_0 \tag{72}$$

A calibração do microelipsômetro é realizada a partir da equação 70 com a aplicação de tensões uniaxiais em um material padrão como a sílica cujo coeficiente ótico de tensão é conhecido.

5.4.3 Calibração do Sistema

A calibração do microelipsômetro envolve o ajuste do modulador fotoelástico para atuar como uma lâmina $\lambda/4$ $\left(\delta_M^0 = \pi/2\right)$ medindo a razão $R_{\bar{\delta}}$. O modulador pode funcionar como uma lâmina $\lambda/2$ $\left(\delta_M^0 = \pi\right)$ colocando o controlador de amplitude do modulador na metade do comprimento de onda da luz do laser (λ = *632,8 nm*). O ajuste de parâmetros utilizou a equação (67) considerando o ângulo θ_C no intervalo de 40° a 70° medido em relação ao eixo y da figura 11. Os valores $K_1 = 5{,}3 \pm 0{,}4$ e $\alpha_o = -3{,}4^o \pm 0{,}8^o$ foram obtidos com

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

este ajuste. Considerando estes parâmetros fixados, foi possível simular a curva $R_{\bar{\delta}}$ para defasagem $\pi/2$.

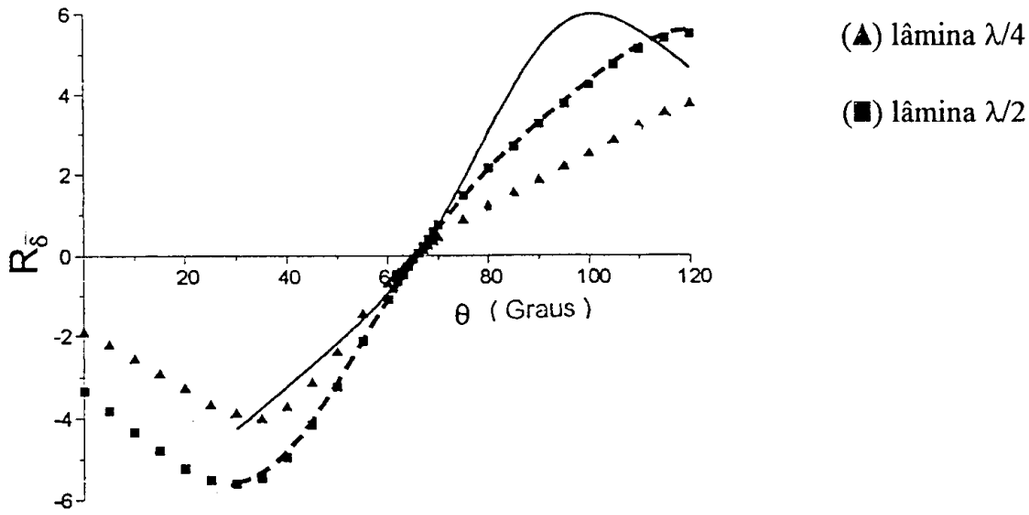


Figura 17 – Calibração do Microelipsômetro através da rotação da lâmina $\lambda/4$; R_{δ}, razão medida sem amostra; θ, ângulo da lâmina $\lambda/4$.

Pode ser notado que para retardação $\lambda/2$ o microelipsômetro pode ser descrito pela formulação dos matrizes de Müller, entretanto, há um comportamento assimétrico para $\lambda/4$ associado com uma distribuição irregular da tensão ao longo do modulador. Este fato não influencia a medida da tensão porque o valor de R para $60^o < \theta < 70^o$ foi praticamente o mesmo para $\lambda/4$ e $\lambda/2$ (BARROS, 1998).

A figura 18 mostra a calibração com $\theta_C = 45^o$ e um bloco de sílica com coeficiente ótico de tensão c_o, em torno de 3,29 x 10^{-12} m^2/N (CERGUA,

1988) e dimensões de 50 x 50 x 7 mm, utilizado como amostra, assim sendo, a defasagem δ em graus de bloco corresponde a $\delta = 3{,}66\ 10^{-4}$ m, sendo m a massa em gramas das placas. O bloco foi tensionado na direção *y*, colocando-se placas de chumbo sobre sua face superior. Foram utilizadas um total de *27 placas* com *220 ± 1g* cada. Chega-se a um valor de *264 ± 3* para *K*, determinado por mínimos quadrados, onde $K = K_1\, sen\alpha_0$ expresso na equação 71.

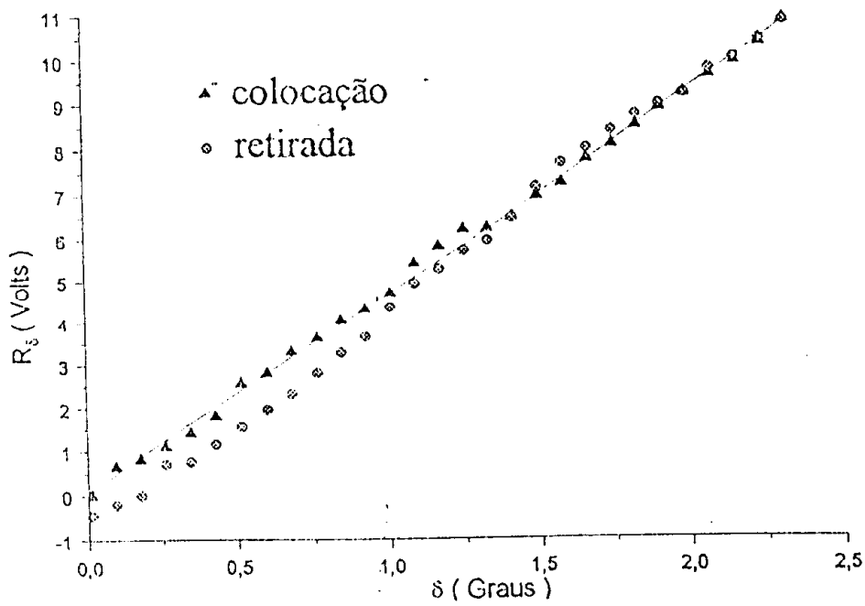


Figura 18 - Calibração do Microelipsômetro com o bloco de sílica como amostra; R_δ, razão com amostra no sistema ótico; δ, defasagem.

5.5 – CURVAS DE RELAXAÇÃO DE TENSÕES

5.5.1 Medidas feitas no ar

Duas amostras A_1 e A_2 foram utilizadas para a determinação de relaxação de tensão em atmosfera ambiente, figuras 19 e 20. A normalização $\psi = 1$, equação 4, foi realizada levando-se em consideração a tensão no momento inicial do ensaio. O valor $\psi = 0$ refere-se ao valor da tensão no vidro antes da realização do ensaio, onde o vidro foi mantido à temperatura de ensaio por 12h anteriores a realização do ensaio e durante toda a medida de relaxação de tensão. O ensaio é realizado de forma que um deslocamento constante é aplicado à amostra, resultando numa tensão de compressão que irá diminuir com o tempo.

As curvas na figura 19 mostram a relaxação de tensão à 260°C e 249°C.

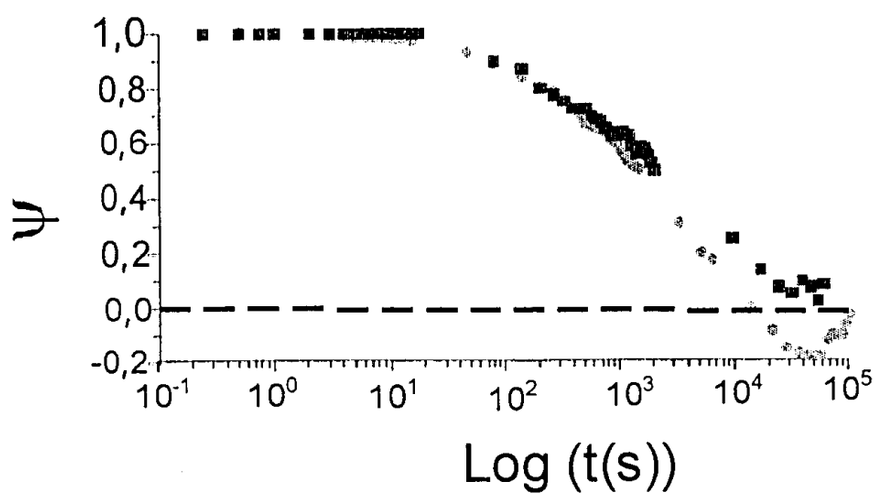


Figura 19 – Relaxação de Tensão no ar: (◆) à 249°C e (■) à 260°C. Amostra A_2.

Não foi observado grandes variações de ψ para estas temperaturas, espera-se que ao se aproximar de *Tg* variações mais significativas de ψ ocorram (SCHERER, 1986).

As curvas na figura 20 mostram a relaxação de tensão à 270°C, 275°C e 281°C.

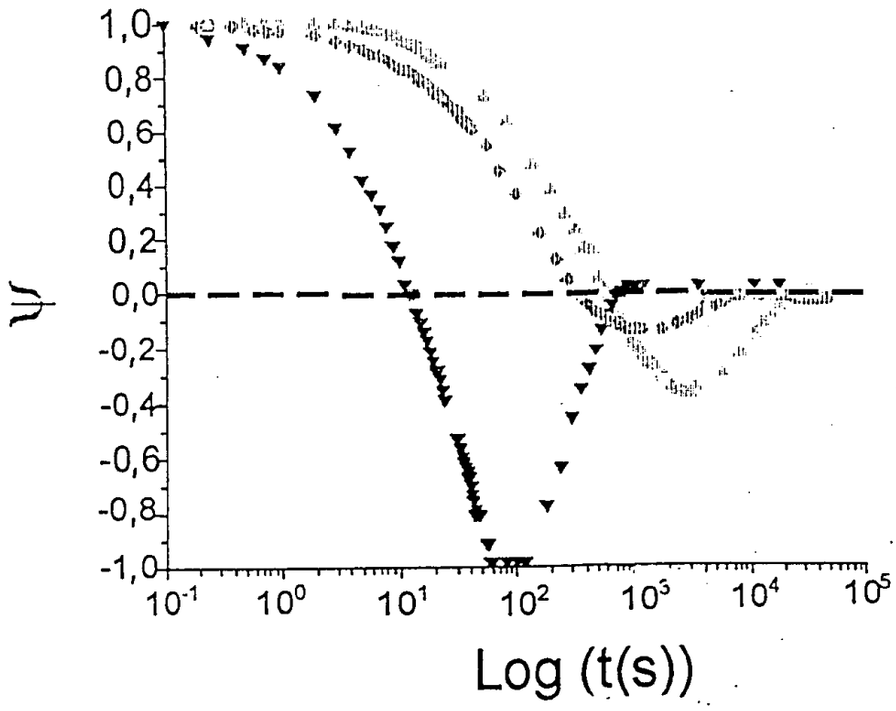


Figura 20 - Relaxação de Tensão no ar. Amostra A_1: (▼) 281°C e (◆) 275°C; Amostra A_2 (▲) 270°C.

Variações mais acentuadas de ψ ocorrem nas temperaturas mais altas de ensaio, temperaturas próximas de *Tg*, como era esperado. Se uma tensão mecânica é aplicada ao vidro, numa região próxima à transição vítrea, uma mudança dependente do tempo da resposta do material resulta. Foi observado

uma variação de ψ indicando um comportamento termoreologicamente simples para $0,1 < \psi < 1$ nas temperaturas 260°C, 270°C, 275°C e 280°C. Este resultado indica que os vidros fluoroindatos mostraram um comportamento viscoelástico, quando a tensão mecânica foi aplicada, entretanto, este comportamento ocorre numa faixa limitada de temperatura e descreve parcialmente a resposta temporal da tensão (BARROS, 1997).

A parte negativa de ψ indica uma resposta dilatacional para tempos longos, que não foi observada em vidros de óxido. Estudos realizados por CORSARO (1974) em B_2O_3 e por KLYUEV (1974) em SiO_2 não mostram resultados semelhantes para tempos longos da resposta temporal destes materiais. Entretanto, a medida da relaxação de tensão em vidros fluoroindatos indicam uma resposta dilatacional. Esta resposta pode ser atribuída a mudanças estruturais na superfície do vidro, por exemplo, devido à incorporação de O_2 e H_2O criando um filme fino na superfície. De fato, mudanças macroscópicas também foram observadas na superfície do vidro, a superfície tornou-se translúcida, indicando que a umidade é um fator importante a ser considerado no processo de relaxação.

As curvas para $0,1 < \psi < 1$ nas temperaturas 260°C, 270°C, 275°C e 281°C podem ser representadas pela "Master Curve", figura 21, para o comportamento termoreologicamente simples (*TRS*) encontrado. O valor $\xi_u = 5,4 \pm 0,3\ s$ foi medido em 281°C, considerando $b = 1$ numa primeira aproximação para a equação 4.

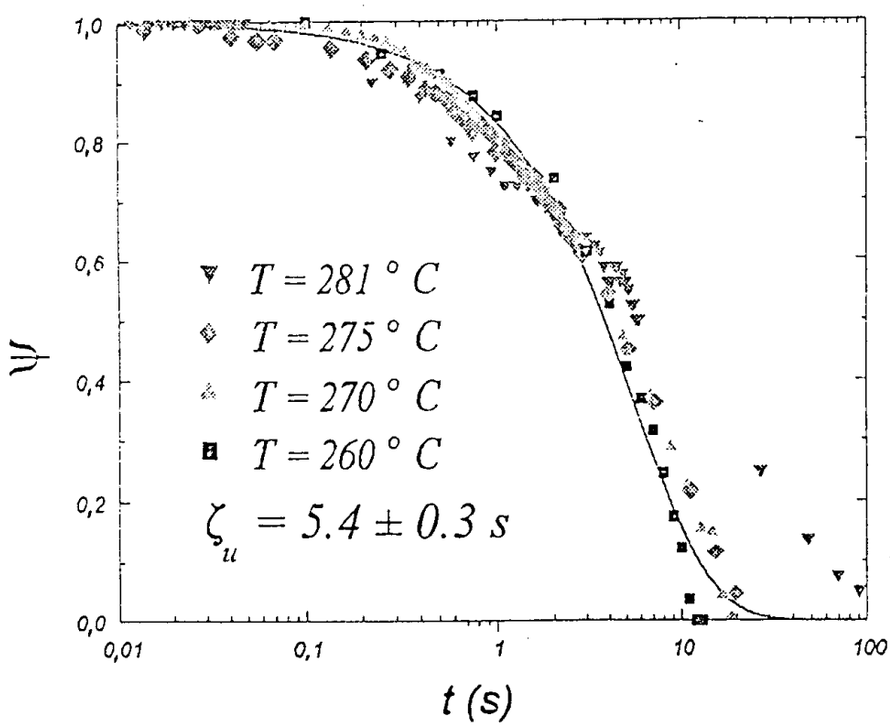


Figura 21 - "Master Curve" para o comportamento termoreologicamente simples (*TRS*) para as temperaturas 260 °C, 270°C, 275°C e 281°C.

O comportamento reológico dos vidros fluoroindatos podem ser não Newtonianos similarmente ao fluxo viscoso de polímeros orgânicos (GUTZOW, 1997). Neste caso, a "Master Curve" pode ser obtida pela aproximação de KOHLRAUSCH (1876) e o comportamento *TRS* pode ser escrito pela equação de Arrhenius ou Leonard-Jones.

SIMMONS (1982) analisaram o comportamento da viscosidade em vidros de soda-lima-silicato e verificaram que um fluxo viscoso Newtoniano é geralmente observado para pequenas taxas de tensão ou deformação aplicada. A viscosidade depende da taxa de deformação e o vidro muda de um material

pseudo-plástico para um comportamento dilatante devido à modificações estruturais.

5.5.2 Medida feita sob atmosfera controlada

Para realização de ensaios sob atmosfera controlada foi construída uma câmara seca, figura 22.

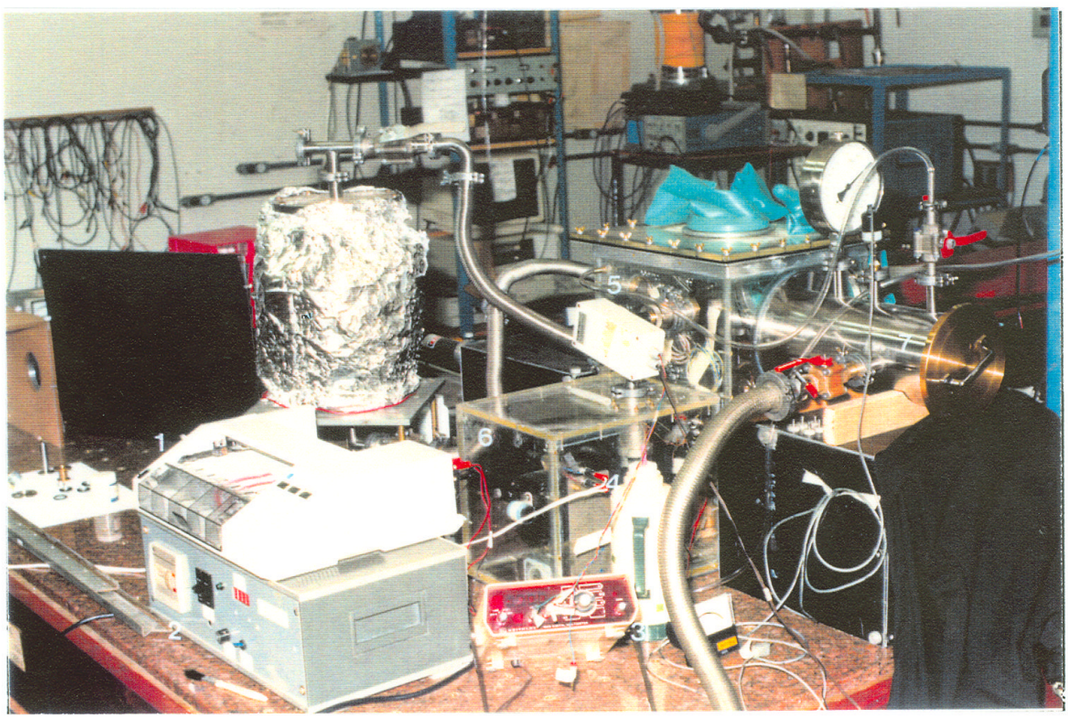


Figura 22 – Câmara seca para o ensaio de Relaxação de Tensão. Registrador(1), Controlador PID(2), Multímetro Digital(3), Referência (°C) para Termopares(4), Câmara Principal(5), Câmara para Ventoinha(6) e Anti-Câmara de Aço Iço(7).

Com esta câmara foi possível realizar o ensaio numa atmosfera com aproximadamente 30 ppm. Durante o ensaio a ventoinha possibilita a circulação do ar através de um recipiente com zeólita que retém a umidade contida na câmara.

A figura 23 mostra o resultado da relaxação de tensão sob atmosfera controlada a uma temperatura de 275°C para amostra A_3.

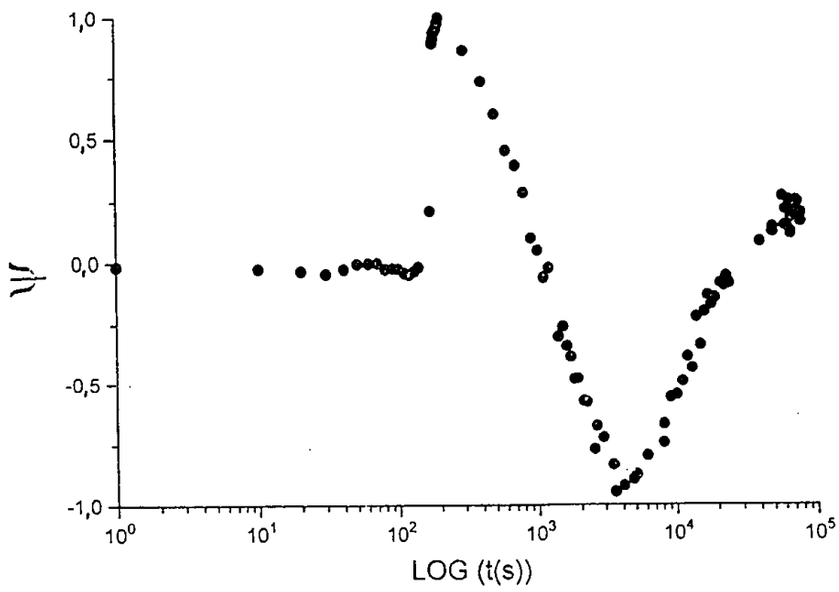


Figura 23 - Relaxação de Tensão sob atmosfera controlada, à 275°C, amostra A_3.

Observa-se uma parte negativa de ψ bastante pronunciada no processo de relaxação de tensão sob atmosfera controlada. Comparando este resultado com os resultados sob atmosfera ambiente, verifica-se que o comportamento dilatacional foi mais acentuado no ensaio realizado sob atmosfera controlada, indicando que a atmosfera é um fator importante no processo de relaxação de tensão.

Outro fato de grande relevânica é ausência de qualquer transformação na superfície, após o ensaio, a superfície permanece transparente; este resultado será melhor discutido no item seguinte.

5.6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As figuras 24, 25 e 26 mostram microfotografias eletrônicas (SEM - ZEISS - 960) da superfície (seção transversal) de três amostras. A figura 24 mostra a superfície da amostra A_4 que estava sendo preparado para o ensaio de relaxação de tensão à 281°C, em atmosfera ambiente. Devido à instabilidade térmica do primeiro forno, a amostra sofreu um sobre-aquecimento ("over shoot"), de aproximadamente 15°C, ocorrendo a perda da transparência na superfície que, observada ao microscópio eletrônico, verificou-se a existência de sulcos em toda a superfície. A figura 25 mostra a superfície da amostra A_1 em 281°C, após a relaxação de tensão, em que o mesmo fenômeno foi observado, ou seja, sulcos perpendiculares a deformação aplicada em toda superfície. A figura 26 mostra a superfície da amostra A_3 após ter sido submetida ao ensaio de relaxação de tensão, à 275°C em atmosfera controlada, de argônio e seca (≅ 30ppm H_2O), não há presença de sulcos na superfície da amostra.

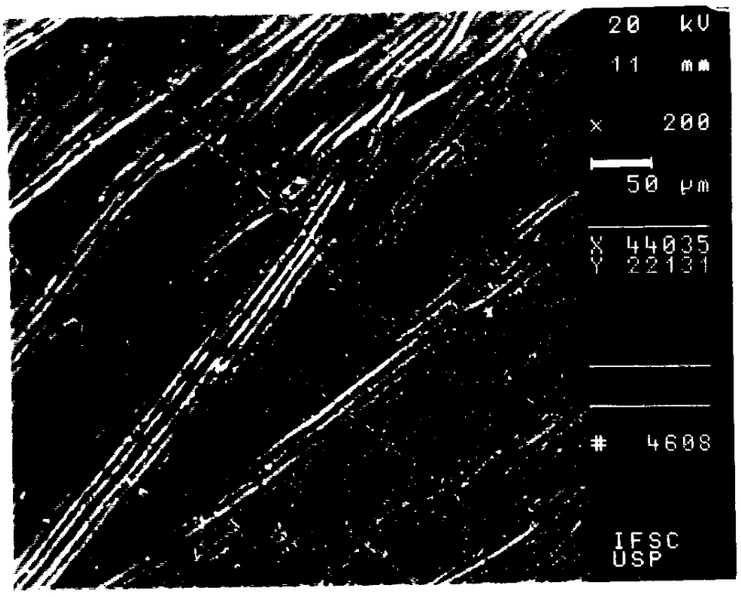


Figura 24 - Microfotografia de varredura eletrônica, amostra A_4; sobre-aquecimento ("over-shoot") da amostra em 281°C, atmosfera ambiente.

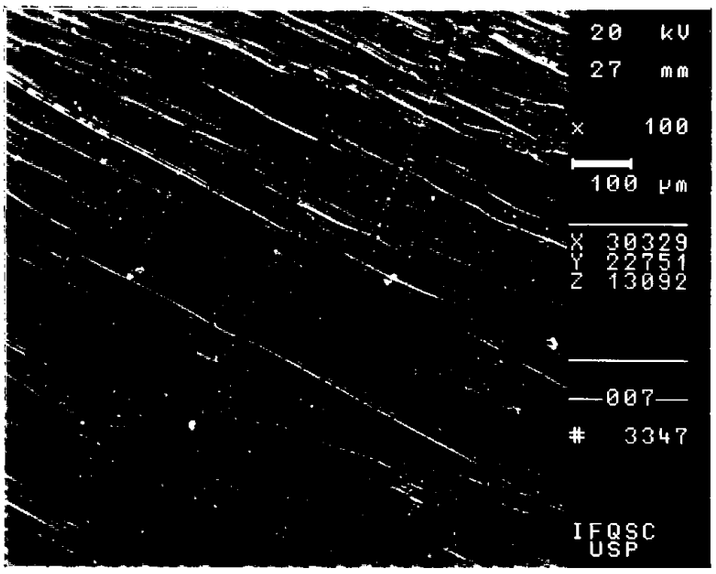


Figura 25 - Microfotografia de varredura eletrônica, amostra A_1. Após o ensaio de relaxação de tensão à 281°C em atmosfera ambiente.

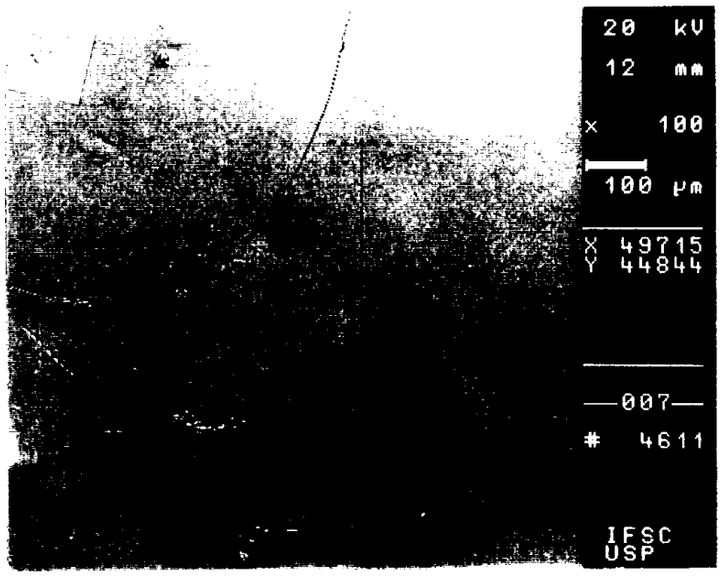


Figura 26 - Microfotografia de varredura eletrônica, amostra A_3. Após o ensaio de relaxação de tensão à 275°C em atmosfera controlada.

As alterações observadas no MEV, mostradas nas figuras 24 e 25, não podem ser associadas ao acabamento superficial, uma vez que as mesmas estavam polidas. O resultado mostra fenômenos superficiais semelhantes para amostras em situações físicas diferentes. Na figura 25 a amostra foi submetida a uma tensão numa temperatura próxima de *Tg*; já na figura 24 a amostra sofreu um aquecimento acima de *Tg*. Este resultado mostra que a tensão aplicada e o diferencial de temperatura são equivalentes, fenômenos de cristalização superficial estão associados a ambos processos.

Os sulcos perpendiculares à deformação aplicada, figuras 24 e 25, são muito similares aos observados por ABE (1976) para

vidros de $Ca(PO_3)_2$. Fenômeno, também, semelhante, já foi observado durante o puxamento de fibras de composição AlF_3 (IQBAL, 1992). Os riscos paralelos à deformação aplicada podem ser relacionados ao início de uma cristalização do vidro, os pontos escuros situados ao longo dos riscos certamente indicam regiões favoráveis a este fenômeno. A ausência de sulcos, na figura 26, indica que a água influencia diretamente a formação destes defeitos.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Os vidros de fluoretos são materiais cuja aplicação em telecomunicações tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. A produção de dispositivos óptico-eletrônicos com estes materiais depende do conhecimento de suas propriedades mecânicas e ópticas. A elipsometria mostrou ser uma técnica bastante eficiente na caracterização do processo de relaxação de tensões uniaxiais em vidros de fluoretos.

O microelipsômetro desenvolvido exibe dois aspectos relevantes:

i) compensação de birrefrigências residuais introduzidas por componentes ópticos não ideais;

ii) ajuste do sistema óptico pela rotação da lâmina $\lambda/4$.

O comportamento de ψ fornece informações sobre as mudanças nas propriedades mecânicas do vidro. As curvas de relaxação indicam um comportamento termoreologicamente simples (*TRS*) num intervalo de $0{,}1 < \psi < 1$, válido para temperaturas entre Tg e $Tg\text{-}40^{o}C$.

Nos ensaios realizados observou-se um comportamento dilatacional indicando um fenômeno de estiramento da superfície.

Determinou-se que o processo de relaxação depende da umidade atmosférica que altera drasticamente a superfície do vidro em temperaturas próximas de *Tg*, resultando na formação de sulcos perpendiculares à aplicação da deformação.

Ensaios em atmosfera controlada são possíveis de realizar com a construção da câmara seca, sendo assim, o estudo da relaxação de tensão em atmosfera controlada poder vir a elucidar os fenômenos aqui comentados. Técnicas experimentais como espalhamento Raman acopladas à técnica elipsométrica elucidariam melhor o fenômeno ocorrido na superfície destes materiais. Uma terceira versão do programa pode ser desenvolvida, envolvendo o controle remoto do "lock-in" via microcomputador levando a uma maior facilidade de operar a realização do ensaio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, Y.; ARAHORI, T. & NARUSE, A. (1976) Journal of American Ceramic Society, **59**, 11-12, p. 487-490.

ALVES CABRAL JÚNIOR, A. (1995) Dissertação de Mestrado – Departamento de Materiais – Universidade Federal de São Carlos.

AZZAN, R. M. e BASHARA, N. M. (1977) Ellipsometry of Polarized Light, North-Holland Publishing Company.

BALDWIN, C.M. e MACKENZIE, J.D. (1979) Journal of American Ceramic Society, **63**, 573.

BARROS, D.A. (1992) Dissertação de Mestrado. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

BARROS, D.A. e AEGERTER, M.A. (1993) Anais do 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica **2**, 2, p. 860-867.

BARROS, D.A.; MACHADO FERRAZ, A.; MESSADDEQ, Y.; AEGERTER, M. A. (1997) Journal of Non Crystalline Solids, **213** e **214**, p. 336-340.

BARROS, D.A.; MACHADO FERRAZ, A.; MESSADDEQ, Y.; AEGERTER, M. A. (1998) Journal of Non Crystalline Solids (submetido).

CERGUA, K. A.; HAYDEN, J. E. e LACOURSE, W. C. (1988) Journal of Non Crystalline Solids, **100**, p. 471-478.

COMYNS, A. E. (1989) Fluoride Glasses, ed. Comyns, A. E., John Wiley & Sons, N.Y.

CORSARO, R. D. (1976) Phys. Chem. Glasses, **17(1)**, 13-22.

DOENER, M. F. e NIX, W. D. (1990) Mechanical Properties of Thin Films on Substrates, SPIE – Optical Thin Film III: New Developments, **1323**, p. 263.

DREXHAGE, M.G. (1985) Heavy-Metal Fluoride Glasses, cap. 4, em Treatise on Materials Science and Technology, **26**, Academic Press.

DREXHAGE, M.G. (1990) Fluoride Glass Optical Fiber, ed. P.W. France et al, CRC Press, Inc., Boca Raton.

GRILO, J. L.; GONÇALVES, M. C.; ALMEIDA, R.M. (1987) Material Science Forum, **299**, p. 19-20.

GUTZOW, A.; DOBREVA, A. & SCHMELZER, J. (1993) Journal of Materials Science, **28**, p. 890-900.

GUTZOW, A.; DOBREVA, A. & SCHMELZER, J. (1993) Journal of Materials Science, **28**, p. 901-908.

HRUBY, A. (1972) Czech. Journal Physics, **B72**, p. 1187.

IQBAL, T.; SHAHRIARI, M.R.; FOY, P. e SIGEL, G.H. (1992) Materials Science and Engineering, **B12**, p. 299-303.

KLYUEV, V. P. e MAZURIN, O. V. (1974) Society Journal Inorganic Material, **10**(6), 953-957.

KOHLRAUSCH, F. (1876) Pogg. Ann. Physics. Chem., **6**, p. 337.

MESSADDEQ, Y.; POULAIN, M. (1989) Material Science Forum, **67-68**, 161.

MESSADDEQ, Y. (1990) Tese de Doutorado, Universidade de Rennes.

MESSADDEQ, Y.; DELBEN, A.; BOSCOLO, M.A.; AEGERTER, M.A., SOUFIANCE, A. (1993) Journal of Non Crystalline Solids, **166**, p. 210-213.

MILES, V. KLEIN, Optics, p. 273.

MITACHI, S. e TICK, P.A . (1988) Material Science Forum, **32-33**, 197.

POULAIN, M.; POULAIN, M.; J. LUCAS and BRUN, P. (1975) Mater. Res. Bull, **10**, 243.

POULAIN, M.; SOUFIANE, A.; MESSADDEQ, Y. e AEGERT, M.A. (1992) Brazilian Journal of Physics, **22**, 3, p. 205-217.

SAAD, M. e POULAIN, M. (1987) Material Science Forum, **11**, p. 19-20.

SCHERER, G.W. (1986) Relaxation in Glass and Composites. John Wiley & Sons, Inc., Capítulos 2, 3, 4 e 5, p. 19-65.

SHINDO, Y. & HANABUSA, H. (1983) Polymer Communications, **24**, p. 240-244.

SHINDO, Y. & TAKIGAURA (1984) Polymer Communications, **25**, p. 378-381.

SIMMONS, J. H.; MOHR, R. K. e MONTROSE, C. J. (1982) Journal Applied Physics, **53**, 4075.

SUN, K. H. (1947) Journal of American Ceramic Society, **30**, 277.

WENDLANT, W.W. (1986) Thermal Analysis. John Wiley & Sons, Inc., 3ª edição.

ZACHARIASEN, W.H. (1932) J. Am. Chem. Soc. **62**, 537.

ZARZICKY, J. (1982) Les Verres et L'etat Vitreux, Masson, Paris.

IFSC — SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

APÊNDICES

A_1 - Programa de Aquisição de Dados com Visualização Gráfica (82-88)

A_2 - Programa para Recuperar a Imagem Gráfica (89)

A_3 - Programa de Aquisição (90-92)

```
CLOSE
ON ERROR GOTO errtrat
OPEN "COM1:1200,N,8,2,ASC,DS0,OP2000" FOR RANDOM AS #1
'
CLS
cr$ = CHR$(13)              'cr$ = carriage return
'==========================> definir comunicacao pela serial  <=========

ins$ = "OUTX0": PUT #1, , ins$: PUT #1, , cr$
dados:
INPUT "arquivo (nome.dat) :"; arq$
      IF arq$ = "" THEN GOTO dados
INPUT "numero de pontos 1 = "; np
      IF np <= 0 THEN GOTO dados
      np = INT(np)
INPUT "tempo entre pontos (s) = "; tr
      IF tr <= 0 THEN GOTO dados
      tr = INT(tr)
INPUT "numero de pontos 2 = "; nps
      IF nps <= 0 THEN GOTO dados
      nps = INT(nps)
INPUT "tempo entre pontos 2 (s) = "; ts
      IF ts <= 0 THEN GOTO dados
      ts = INT(ts)
INPUT "constante de sensibilidade = "; kl

SCREEN 12
       GOSUB tela

       LOCATE 2, 55: PRINT "R (%)"
       LOCATE 20, 55: PRINT "AC & DC (volts) "

       LOCATE 15, 15: PRINT "ADOTAR FUNDO DE ESCALA"
       LOCATE 17, 15: PRINT "          EM VOLTS"
       GOSUB cotas

       LOCATE 2, 55: PRINT "R (%)"
       LOCATE 20, 55: PRINT "AC & DC (volts)"

       LOCATE 1, 1: PRINT " 100"
       LOCATE 3, 1: PRINT " 75"
       LOCATE 5, 1: PRINT " 50"
       LOCATE 7, 1: PRINT " 25"



       LOCATE 10, 1: PRINT "-25"
       LOCATE 12, 1: PRINT "-50"
       LOCATE 14, 1: PRINT "-75"
       LOCATE 16, 1: PRINT "-100"

       pb = pa / 2:
       LOCATE 19, 1: PRINT pa
       LOCATE 21, 1: PRINT pb
       LOCATE 24, 1: PRINT -pb
       LOCATE 26, 1: PRINT -pa
```

```
        LOCATE 28, 1: PRINT "1E00"
        LOCATE 28, 14: PRINT "1E01"
        LOCATE 28, 27: PRINT "1E02"
        LOCATE 28, 39: PRINT "1E03"
        LOCATE 28, 52: PRINT "1E04"
        LOCATE 28, 64: PRINT "1E05"
        LOCATE 28, 77: PRINT "1E06"
        LOCATE 17, 72: PRINT "tempo (s)"
        GOSUB tela

        GOTO finale
tela:

        C = 135: A = 150: D = 235: B = 300: E = 335: F = 435: G = 535: H = 635
        R = 35: S = 8: q = 35: U = 428: Y = 635: v = 428: o = 635: M = 8
        LINE (R, S)-(q, U), 12: LINE (Y, v)-(o, M), 12
        LINE (R, S)-(o, M), 12: LINE (q, U)-(Y, v), 12
        LINE (C, S)-(C, U), 12: LINE (D, S)-(D, U), 12
        LINE (E, S)-(E, U), 12: LINE (F, S)-(F, U), 12
        LINE (G, S)-(G, U), 12: LINE (H, S)-(H, U), 12

        LINE (35, 8)-(35, 248): LINE (635, 8)-(635, 248)
        LINE (35, 278)-(35, 428): LINE (635, 278)-(635, 428)
        LINE (30, 8)-(650, 8)
        LINE (35, 38)-(635, 38), 12: LINE (30, 38)-(35, 38)
        LINE (635, 38)-(650, 38)
        LINE (35, 68)-(635, 68), 12: LINE (30, 68)-(35, 68)
        LINE (635, 68)-(650, 68)
        LINE (35, 98)-(635, 98), 12: LINE (30, 98)-(35, 98)
        LINE (635, 98)-(650, 98)
        LINE (30, 128)-(35, 128): LINE (635, 128)-(650, 128)
        LINE (35, 128)-(635, 128), 12: LINE (35, 158)-(635, 158), 12
        LINE (30, 158)-(35, 158): LINE (635, 158)-(650, 158)
        LINE (35, 188)-(635, 188), 12: LINE (30, 188)-(35, 188)
        LINE (635, 188)-(650, 188)
        LINE (35, 218)-(635, 218), 12: LINE (30, 218)-(35, 218)
        LINE (635, 218)-(650, 218)
        LINE (35, 248)-(635, 248): LINE (30, 248)-(35, 248)
        LINE (635, 248)-(650, 248)
        LINE (35, 278)-(635, 278)
        LINE (35, 293)-(635, 293), 12: LINE (30, 293)-(35, 293)
        LINE (635, 293)-(650, 293)
        LINE (35, 323)-(635, 323), 12: LINE (30, 323)-(35, 323)
        LINE (635, 323)-(650, 323)
        LINE (35, 353)-(635, 353), 12: LINE (30, 353)-(35, 353)
        LINE (635, 353)-(650, 353)
        LINE (35, 383)-(635, 383), 12: LINE (30, 383)-(35, 383)
        LINE (635, 383)-(650, 383)
        LINE (35, 413)-(635, 413), 12: LINE (30, 413)-(35, 413)
        LINE (635, 413)-(650, 413)
        LINE (35, 428)-(635, 428)
        LINE (65.103, S)-(65.103, U), 12: LINE (95.206, S)-(95.206, U), 12
        LINE (112.8151, S)-(112.8151, U), 12
        LINE (125.319, S)-(125.319, U), 12
        LINE (165.103, S)-(165.103, U), 12
        LINE (195.206, S)-(195.206, U), 12
        LINE (212.8151, S)-(212.8151, U), 12
        LINE (225.319, S)-(225.319, U), 12
        LINE (265.103, S)-(265.103, U), 12
        LINE (295.206, S)-(295.206, U), 12
```

```
        LINE (312.8151, S)-(312.8151, U), 12
        LINE (325.319, S)-(325.319, U), 12
        LINE (365.103, S)-(365.103, U), 12
        LINE (395.206, S)-(395.206, U), 12
        LINE (412.8151, S)-(412.8151, U), 12
        LINE (425.319, S)-(425.319, U), 12
        LINE (465.103, S)-(465.103, U), 12
        LINE (495.206, S)-(495.206, U), 12
        LINE (512.8151, S)-(512.8151, U), 12
        LINE (525.319, S)-(525.319, U), 12
        LINE (565.103, S)-(565.103, U), 12
        LINE (595.206, S)-(595.206, U), 12
        LINE (612.8151, S)-(612.8151, U), 12
        LINE (625.319, S)-(625.319, U), 12
RETURN

cotas:
        LOCATE 19, 15: PRINT "     fundo de escala AC & DC"
                       INPUT "                                    "; pa

CLS
RETURN

finale:
'

t = tr: xxx = 35: yya = 353: yyd = 353: yyr = 128

OPEN arq$ + ".dat" FOR OUTPUT AS #2
GOSUB tempo

w1 = 0: w2 = 0
rotina:  FOR W = 1 + w2 TO np + 1

         '============> LOOP PRINCIPAL PARA ENVIO DE COMANDOS <==================
inicio: '------ entrada de comandos e numero de respostas esperadas-------
        'INPUT "comando :"; ains$
        ains$ = "outp?1"
        IF ains$ = "" THEN GOTO envia       '----- repetir anterior se nulo -
        IF ains$ = "fim" OR ains$ = "FIM" THEN GOTO fim

        'INPUT "respostas "; n
        N = 1
        ins$ = ains$
envia: '------ envio do comando -----> comando + CR (CARRIAGE RETURN)
        PUT #1, , ins$: PUT #1, , cr$
resposta:
        resp$ = ""
        FOR i = 1 TO N          ' leitura das respostas
        INPUT #1, valor(i)      ' OBS: se nao existir resposta, ocorrera uma
        NEXT i                  ' espera sem fim ( usar CTRL - BREAK)

         '============> LOOP PRINCIPAL PARA ENVIO DE COMANDOS <==================
inicil: '------ entrada de comandos e numero de respostas esperadas-------
        ains$ = "outp?2"
        IF ains$ = "" THEN GOTO envia       '----- repetir anterior se nulo -
        IF ains$ = "fim" OR ains$ = "FIM" THEN GOTO fim

        'INPUT "respostas "; n
        N = 1
```

```
        ins$ = ains$
envi1: '------ envio do comando -----> comando + CR (CARRIAGE RETURN)
        PUT #1, , ins$: PUT #1, , cr$
respo1:
        resp$ = ""
        FOR i = 1 TO N          ' leitura das respostas
        INPUT #1, valo(i)       ' OBS: se nao existir resposta, ocorrera uma
        NEXT i                  ' espera sem fim ( usar CTRL - BREAK)
        '============> LOOP PRINCIPAL PARA ENVIO DE COMANDOS <==================
inici2: '------ entrada de comandos e numero de respostas esperadas-------
         '------ entrada de dados auxiliar  numero 1 ------------
        ains$ = "oaux?1"
        N = 1
        ins$ = ains$
envi2: '------ envio do comando -----> comando + CR (CARRIAGE RETURN)
        PUT #1, , ins$: PUT #1, , cr$
respo2:
        resp$ = ""
        FOR i = 1 TO N          ' leitura das respostas
        INPUT #1, valorax(i)    ' OBS: se nao existir resposta, ocorrera uma
        NEXT i                  ' espera sem fim ( usar CTRL - BREAK)
         '============> LOOP PRINCIPAL PARA ENVIO DE COMANDOS <==================
inici3: '------ entrada de comandos e numero de respostas esperadas-------
         '------ entrada de dados auxiliar numero 2 ------------
        ains$ = "oaux?2"
        N = 1
        ins$ = ains$
envi3: '------ envio do comando -----> comando + CR (CARRIAGE RETURN)
        PUT #1, , ins$: PUT #1, , cr$
respo3:
        resp$ = ""
        FOR i = 1 TO N          ' leitura das respostas
        INPUT #1, valoax(i)     ' OBS: se nao existir resposta, ocorrera uma
        NEXT i                  ' espera sem fim ( usar CTRL - BREAK)



imprime:
        GOSUB hora
'
'
        FOR i = 1 TO N
        IF W = np + 1 THEN GOTO minus
        GOSUB grafico
        PRINT #2, W + w1 - 1, valor(i), valo(i), valorax(i), valoax(i), t
        NEXT i
        NEXT W


minus:
        IF t = ts THEN GOTO fim
        tp = t * np
        w1 = np - 1
        w2 = 1
        np = nps + 1
        t = ts - tr
        GOSUB hora
        t = ts
        GOTO rotina
```

```
        CLOSE #2

errtrat:
LOCATE 1, 40
        IF ERR = 25 THEN
        PRINT "==== device fault (hardware) ====": RESUME fim
        ELSEIF ERR = 57 THEN
        PRINT "==== device i/o error ====": RESUME inicio
        ELSEIF ERR = 24 THEN
        PRINT "==== device timeout ====": RESUME inicio
        ELSEIF ERR = 68 THEN
        PRINT "==== device unavailabe ====": RESUME fim
        END IF


fim:

CLOSE

DIM cubea(1 TO 10000)

GET (0, 0)-(320, 157), cubea   '1
DEF SEG = VARSEG(cubea(1))
BSAVE arq$ + "a.grh", VARPTR(cubea(1)), 30000
DEF SEG


GET (0, 158)-(320, 307), cubea '2
DEF SEG = VARSEG(cubea(1))
BSAVE arq$ + "b.grh", VARPTR(cubea(1)), 30000
DEF SEG

GET (0, 308)-(320, 445), cubea'3
DEF SEG = VARSEG(cubea(1))
BSAVE arq$ + "c.grh", VARPTR(cubea(1)), 30000
DEF SEG

GET (321, 0)-(637, 157), cubea   '1
DEF SEG = VARSEG(cubea(1))
BSAVE arq$ + "d.grh", VARPTR(cubea(1)), 30000
DEF SEG


GET (321, 158)-(637, 307), cubea '2
DEF SEG = VARSEG(cubea(1))
BSAVE arq$ + "e.grh", VARPTR(cubea(1)), 30000
DEF SEG

GET (321, 308)-(637, 445), cubea'3
DEF SEG = VARSEG(cubea(1))
BSAVE arq$ + "f.grh", VARPTR(cubea(1)), 30000
DEF SEG


END


tempo:
```

```
display:
         REM "LOCATE 10, 10: PRINT TIME$"
teste:
        nm$ = TIME$
        i = 1: sppos = 0
        DO WHILE i > 0
                i = INSTR(sppos + 1, nm$, ":")
                IF i > 0 THEN sppos = i
LOOP
IF sppos = 0 THEN
        PRINT nm$
ELSE
        seg$ = RIGHT$(nm$, LEN(nm$) - sppos)
        hora$ = LEFT$(nm$, sppos - 1)
        LOCATE 11, 10
        atraso = VAL(seg$) + t
        IF atraso >= 60 THEN atraso = atraso - 60
        REM "PRINT hora$; ":"; seg$, " + (t) = "; horas$; ":"; atraso"

        END IF
RETURN


grafico:

SCREEN 12
        xo = (t * W)
        x1 = 35 + (100 * (LOG(xo) / LOG(10)))
        IF t = ts THEN
        xo = (t * W) + tp - t
        x1 = 35 + (100 * (LOG(xo) / LOG(10)))
        END IF

        yac = ((60 / pa) * ((-valorax(i) * 1) * 1) + 353) * kl
        ydc = ((60 / pa) * ((-valoax(i) * 1) * 1) + 353) * kl

        IF valoax(i) = 0 THEN
        yr1 = yyr
        END IF

        IF valoax(i) <> 0 THEN
        yr1 = ((120 / 100) * 10 * ((-valorax(i) / valoax(i)) * 1) + 128) * kl
        END IF

        LINE (xxx, yya)-(x1, yac), 11
        LINE (xxx, yyd)-(x1, ydc), 2
        LINE (xxx, yyr)-(x1, yr1), 11
        xxx = x1: yyr = yr1: yya = yac: yyd = ydc

RETURN


hora:
        nm$ = TIME$
                i = 1: sppos = 0
        DO WHILE i > 0
                i = INSTR(sppos + 1, nm$, ":")
                IF i > 0 THEN sppos = i
```

```
LOOP
IF sppos = 0 THEN
        PRINT nm$
ELSE
        seg$ = RIGHT$(nm$, LEN(nm$) - sppos)
        hora$ = LEFT$(nm$, sppos - 1)
        LOCATE 12, 10
        REM " PRINT hora$; ":"; seg$ "
        IF VAL(seg$) = atraso THEN GOTO acerto
        REM "LOCATE 15, 10: PRINT "          "   "
        END IF
        GOTO hora
        END

acerto:
        atraso = atraso + t
        IF atraso >= 60 THEN atraso = atraso - 60
        LOCATE 11, 10
        REM "PRINT hora$; ":"; seg$, " + (t) = "; horas$; ":"; atraso"

RETURN
```

```
SCREEN 12

DIM cubea(1 TO 10000)

INPUT "arquivo (nome s/ ext) :"; arq$
CLS

DEF SEG = VARSEG(cubea(1))
BLOAD arq$ + "a.grh", VARPTR(cubea(1))
PUT (0, 0), cubea
DEF SEG

DEF SEG = VARSEG(cubea(1))
BLOAD arq$ + "b.grh", VARPTR(cubea(1))
PUT (0, 158), cubea
DEF SEG


DEF SEG = VARSEG(cubea(1))
BLOAD arq$ + "c.grh", VARPTR(cubea(1))
PUT (0, 308), cubea
DEF SEG


DEF SEG = VARSEG(cubea(1))
BLOAD arq$ + "d.grh", VARPTR(cubea(1))
PUT (321, 0), cubea
DEF SEG

DEF SEG = VARSEG(cubea(1))
BLOAD arq$ + "e.grh", VARPTR(cubea(1))
PUT (321, 158), cubea
DEF SEG


DEF SEG = VARSEG(cubea(1))
BLOAD arq$ + "f.grh", VARPTR(cubea(1))
PUT (321, 308), cubea
DEF SEG

END
```

```
CLOSE
ON ERROR GOTO errtrat
OPEN "COM2:1200,N,8,2,ASC,DS0,OP2000" FOR RANDOM AS #1
'
CLS
cr$ = CHR$(13)              'cr$ = carriage return
'===========================> definir comunicacao pela serial  <=========

ins$ = "OUTX0": PUT #1, , ins$: PUT #1, , cr$
dados:
INPUT "arquivo (nome.dat) :"; arq$
      IF arq$ = "" THEN GOTO dados
INPUT "numero de pontos 1 = "; np
      IF np <= 0 THEN GOTO dados
      np = INT(np)
INPUT "tempo entre pontos (s) = "; t
      IF t <= 0 THEN GOTO dados
      t = INT(t)
INPUT "numero de pontos 2 = "; np2
      IF np2 <= 0 THEN GOTO dados
      np2 = INT(np2)
INPUT "tempo entre pontos 2 (s) = "; t2
      IF t2 <= 0 THEN GOTO dados
      t2 = INT(t2)
OPEN "c:\qb\" + arq$ FOR OUTPUT AS #2

GOSUB tempo

rotina:  FOR w = 1 TO np

        '============> LOOP PRINCIPAL PARA ENVIO DE COMANDOS <==================
inicio: '------ entrada de comandos e numero de respostas esperadas-------
       'INPUT "comando :"; ains$
       ains$ = "outp?1"
       IF ains$ = "" THEN GOTO envia      '----- repetir anterior se nulo -
       IF ains$ = "fim" OR ains$ = "FIM" THEN GOTO fim

       'INPUT "respostas "; n
       n = 1
       ins$ = ains$
envia: '------ envio do comando -----> comando + CR (CARRIAGE RETURN)
       PUT #1, , ins$: PUT #1, , cr$
resposta:
       resp$ = ""
       FOR i = 1 TO n          ' leitura das respostas
       INPUT #1, valor(i)      ' OBS: se nao existir resposta, ocorrera uma
       NEXT i                  ' espera sem fim ( usar CTRL - BREAK)

        '============> LOOP PRINCIPAL PARA ENVIO DE COMANDOS <==================
inici1: '------ entrada de comandos e numero de respostas esperadas-------
       ains$ = "outp?2"
       IF ains$ = "" THEN GOTO envia      '----- repetir anterior se nulo -
       IF ains$ = "fim" OR ains$ = "FIM" THEN GOTO fim

       'INPUT "respostas "; n
       n = 1
       ins$ = ains$
envi1: '------ envio do comando -----> comando + CR (CARRIAGE RETURN)
       PUT #1, , ins$: PUT #1, , cr$
```

```
respo1:
        resp$ = ""
        FOR i = 1 TO n          ' leitura das respostas
        INPUT #1, valo(i)      ' OBS: se nao existir resposta, ocorrera uma
        NEXT i                  ' espera sem fim ( usar CTRL - BREAK)
        '============> LOOP PRINCIPAL PARA ENVIO DE COMANDOS <==================
inici2: '------ entrada de comandos e numero de respostas esperadas-------
         '------ entrada de dados auxiliar  numero 1 ------------
        ains$ = "oaux?1"
        n = 1
        ins$ = ains$
envi2: '------ envio do comando -----> comando + CR (CARRIAGE RETURN)
        PUT #1, , ins$: PUT #1, , cr$
respo2:
        resp$ = ""
        FOR i = 1 TO n          ' leitura das respostas
        INPUT #1, valorax(i)      ' OBS: se nao existir resposta, ocorrera uma
        NEXT i                  ' espera sem fim ( usar CTRL - BREAK)
         '============> LOOP PRINCIPAL PARA ENVIO DE COMANDOS <=================
inici3: '------ entrada de comandos e numero de respostas esperadas-------
         '------ entrada de dados auxiliar numero 2 ------------
        ains$ = "oaux?2"
        n = 1
        ins$ = ains$
envi3: '------ envio do comando -----> comando + CR (CARRIAGE RETURN)
        PUT #1, , ins$: PUT #1, , cr$
respo3:
        resp$ = ""
        FOR i = 1 TO n          ' leitura das respostas
        INPUT #1, valoax(i)      ' OBS: se nao existir resposta, ocorrera uma
        NEXT i                  ' espera sem fim ( usar CTRL - BREAK)



imprime:
        FOR i = 1 TO n
        LOCATE 7, 2: PRINT "ponto", "valor x", "valor y", "aux 1", "aux 2"
        LOCATE 8, 2: PRINT w, valor(i), valo(i), valorax(i), valoax(i)
        PRINT #2, w, valor(i), valo(i), valorax(i), valoax(i), t: NEXT i
        GOSUB hora

        NEXT w
        IF t = t2 THEN GOTO fim
        np = np2
        t = t2
        GOTO rotina

        CLOSE #2

errtrat:
LOCATE 1, 40
        IF ERR = 25 THEN
        PRINT "==== device fault (hardware) ====": RESUME fim
        ELSEIF ERR = 57 THEN
        PRINT "==== device i/o error ====": RESUME inicio
        ELSEIF ERR = 24 THEN
        PRINT "==== device timeout ====": RESUME inicio
        ELSEIF ERR = 68 THEN
        PRINT "==== device unavailabe ====": RESUME fim
```

```
        END IF

fim:    CLS
        CLOSE
        END


tempo:
display:
        LOCATE 10, 10: PRINT TIME$
teste:
        nm$ = TIME$
        i = 1: sppos = 0
        DO WHILE i > 0
                i = INSTR(sppos + 1, nm$, ":")
                IF i > 0 THEN sppos = i
LOOP
IF sppos = 0 THEN
        PRINT nm$
ELSE
        seg$ = RIGHT$(nm$, LEN(nm$) - sppos)
        hora$ = LEFT$(nm$, sppos - 1)
        LOCATE 11, 10
        atraso = VAL(seg$) + t
        IF atraso >= 60 THEN atraso = atraso - 60
        PRINT hora$; ":"; seg$, " + (t) = "; horas$; ":"; atraso
        END IF
RETURN

hora:
        nm$ = TIME$
        i = 1: sppos = 0
        DO WHILE i > 0
                i = INSTR(sppos + 1, nm$, ":")
                IF i > 0 THEN sppos = i
LOOP
IF sppos = 0 THEN
        PRINT nm$
ELSE
        seg$ = RIGHT$(nm$, LEN(nm$) - sppos)
        hora$ = LEFT$(nm$, sppos - 1)
        LOCATE 12, 10
        PRINT hora$; ":"; seg$
        IF VAL(seg$) = atraso THEN GOTO acerto
        LOCATE 15, 10: PRINT "          "
        END IF
        GOTO hora
        END

acerto:
        atraso = atraso + t
        IF atraso >= 60 THEN atraso = atraso - 60
        LOCATE 11, 10
        PRINT hora$; ":"; seg$, " + (t) = "; horas$; ":"; atraso
        RETURN
```